



**UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES  
UNIVERSITAIRES**

## 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 bibliothèque : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)  
*(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)*

## 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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

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

## Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université de Lorraine**

en Physique par

**Alix VALDENAIRE**

---

# Étude de l'insertion de dopants dans des nano-objets semi-conducteurs du groupe IV : de l'hyperdopage aux alliages lamellaires

---

soutenue publiquement le **29 Novembre 2022** à Nancy devant le jury composé de :

<b>M. Jérôme Plain</b> Professeur à l'Université de Technologie de Troyes - L2N, Troyes	Rapporteur
<b>M. Bruno Masenelli</b> Professeur à l'INSA - INL, Lyon	Rapporteur
<b>Mme. Caroline Bonafos</b> Directrice de recherche au CNRS - CEMES, Toulouse	Présidente du jury
<b>M. Aotmane En Naciri</b> Professeur à l'Université de Lorraine - LCP-A2MC, Metz	Examineur
<b>M. Hervé Rinnert</b> Professeur à l'Université de Lorraine - IJL, Nancy	Directeur de thèse
<b>M. Mathieu Stoffel</b> Maître de Conférences à l'Université de Lorraine - IJL, Nancy	Codirecteur de thèse



# Table des matières

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Étude bibliographique</b>	<b>5</b>
1. Contexte . . . . .	7
1.1. Propriétés optiques du silicium et du germanium massif . . . . .	7
1.2. Propriétés optiques du silicium nanocristallin . . . . .	9
1.3. Dopage de nanocristaux de silicium avec du phosphore . . . . .	10
1.3.1. Auto-purification dans les nanocristaux . . . . .	10
1.3.2. Localisation des dopants dans des nc-Si en matrice de SiO <sub>2</sub> . . . . .	11
1.3.3. Limite de solubilité . . . . .	13
1.4. Photoluminescence de nc-Si dopés au phosphore . . . . .	13
2. Hyperdopage de nc-Si avec du phosphore : vers des propriétés plasmoniques . . . . .	14
2.1. Un peu d'histoire . . . . .	14
2.2. Détermination de la fonction diélectrique . . . . .	15
2.2.1. Propagation d'une onde dans un milieu diélectrique isotrope . . . . .	15
2.2.2. Modèle de Drude dans un milieu métallique . . . . .	16
2.2.3. Termes de pertes . . . . .	17
2.3. Plasmon de surface localisé . . . . .	19
2.3.1. Plasmon de surface propagatif et plasmon de surface localisé . . . . .	19
2.3.2. Approximation quasi-statique et théorie de Mie pour une particule sphérique . . . . .	20
2.4. Matériaux plasmoniques et applications . . . . .	24
2.4.1. Applications . . . . .	25
2.5. Résonance de plasmons de surface localisés dans les nc-Si dopés P : état de l'art . . . . .	26
2.5.1. Calculs théoriques . . . . .	26
2.5.2. Résultats expérimentaux . . . . .	27
3. État de l'art des matériaux SiP et GeP . . . . .	32
3.1. SiP et GeP massif . . . . .	32
3.1.1. Thermodynamique . . . . .	32
3.1.2. Synthèse des composés SiP et GeP . . . . .	34
3.1.3. Cristallographie des composés SiP et GeP . . . . .	37
3.1.4. Caractérisations et propriétés . . . . .	39
3.1.5. Structure de bande . . . . .	41
3.2. SiP et GeP 2D . . . . .	41
3.2.1. Modifications de la structure de bande . . . . .	41

3.2.2.	Cristallographie des composés 2D . . . . .	42
3.2.3.	Exfoliation . . . . .	43
3.3.	Applications . . . . .	44
4.	Objectifs de la thèse . . . . .	47
<b>2</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>49</b>
1.	Elaboration . . . . .	50
1.1.	Evaporateur sous ultra-vide . . . . .	50
1.2.	Cellule à décomposition de GaP . . . . .	51
1.3.	Four à recuit rapide . . . . .	53
2.	Four tubulaire et expérience de thermodésorption . . . . .	54
2.1.	Principe et descriptif . . . . .	54
2.2.	Processus de désorption . . . . .	55
2.3.	Processus de diffusion . . . . .	56
3.	Spectrométrie vibrationnelle et d'absorption . . . . .	57
3.1.	Raman . . . . .	57
3.2.	FTIR . . . . .	58
3.3.	Calculs . . . . .	59
4.	Microscopie électronique en transmission . . . . .	59
4.1.	Préparation de lames minces par FIB . . . . .	59
4.2.	Microscopie électronique en transmission . . . . .	61
4.3.	Microscopie électronique à balayage en transmission . . . . .	62
4.3.1.	Imagerie STEM . . . . .	62
4.3.2.	Spectroscopie à dispersion d'énergie des photons X . . . . .	63
4.3.3.	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons . . . . .	64
4.4.	Microscopie électronique en transmission filtrée en énergie . . . . .	65
4.5.	Dispositif expérimental . . . . .	66
5.	Diffraction des rayons X . . . . .	67
6.	Spectroscopie de photoélectrons X . . . . .	67
7.	Photoluminescence . . . . .	68
8.	Exfoliation . . . . .	69
8.1.	Exfoliation mécanique . . . . .	69
8.2.	Exfoliation en phase liquide . . . . .	70
<b>3</b>	<b>Propriétés plasmoniques de nc-Si dopés P formés dans des multicouches SiO/SiO<sub>2</sub></b>	<b>71</b>
1.	Introduction . . . . .	72
2.	Analyse structurale et chimique des échantillons . . . . .	73
2.1.	Élaboration et composition chimique des multicouches dopées . . . . .	73
2.2.	Effet du dopage sur la taille des nanoparticules . . . . .	77
2.3.	Localisation du phosphore . . . . .	81
3.	Propriétés optiques . . . . .	83
3.1.	Émission radiative des nanoparticules de silicium . . . . .	83
3.2.	Mise en évidence des résonances de plasmons de surface localisés . . . . .	87

3.3.	Modélisation des spectres . . . . .	90
3.3.1.	Simulation des interférences . . . . .	90
3.3.2.	Simulation des résonances de plasmons de surface localisés . . . . .	96
4.	Conclusions . . . . .	104
<b>4</b>	<b>Élaboration de couches minces de SiP</b>	<b>107</b>
1.	Introduction . . . . .	108
2.	Stabilité des couches minces de Si :P . . . . .	108
2.1.	Co-évaporation de Si et P et traitements thermiques . . . . .	108
2.2.	Analyse chimique . . . . .	109
2.2.1.	Diffusion du phosphore dans le substrat . . . . .	109
2.2.2.	Mise en évidence de la désorption du phosphore . . . . .	111
2.3.	Mise en oeuvre de couches barrières de SiO <sub>2</sub> . . . . .	112
2.3.1.	Effet d'une barrière de SiO <sub>2</sub> contre la diffusion du phosphore . . . . .	112
2.3.2.	Effet d'une barrière de SiO <sub>2</sub> contre la désorption du phosphore . . . . .	114
2.3.3.	Formation de bulles . . . . .	115
3.	Mise en évidence du composé SiP . . . . .	116
3.1.	Caractérisation chimique . . . . .	116
3.2.	Suivi de la cristallisation par traitements thermiques . . . . .	118
3.3.	Étude microstructurale du matériau biphasé . . . . .	123
3.3.1.	Optimisation des conditions de recuit . . . . .	123
3.3.2.	Optimisation de la taille des grains . . . . .	127
3.4.	Mise en évidence de la structure lamellaire . . . . .	131
4.	Tentatives d'exfoliation . . . . .	133
4.1.	Préparation des échantillons . . . . .	133
4.2.	Tentative d'exfoliation des couches minces et limitations . . . . .	136
5.	Conclusions . . . . .	139
<b>5</b>	<b>Élaboration de couches minces de GeP</b>	<b>141</b>
1.	Introduction . . . . .	142
2.	Mise en évidence de GeP cristallin . . . . .	142
2.1.	Elaboration de films minces de Ge :P . . . . .	142
2.2.	Influence de la concentration en phosphore sur la formation de GeP . . . . .	144
2.2.1.	Étude de la cristallisation de la couche mince . . . . .	145
2.2.2.	Étude chimique et structurale . . . . .	147
2.2.3.	Discussion . . . . .	150
2.3.	Cristallisation de la phase monoclinique de GeP . . . . .	152
2.3.1.	Influence de la température de recuit sur la cristallisation de GeP . . . . .	152
2.3.2.	Stabilité des couches minces de GeP . . . . .	156
3.	Étude structurale et tentatives d'exfoliation . . . . .	163
3.1.	Étude structurale . . . . .	163
3.1.1.	Analyse microstructurale . . . . .	163
3.1.2.	Mise en évidence de la structure lamellaire de GeP . . . . .	164
3.2.	Tentatives d'exfoliation . . . . .	165

4. Conclusions . . . . .	166
<b>Conclusion Générale</b>	<b>169</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>173</b>

# Liste des abréviations

ADF	Champ sombre annulaire
BF	Champ clair
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DRX	Diffraction des rayons X
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie des photons X
EELS	Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons
EFTEM	Microscopie électronique en transmission filtrée en énergie
FIB	Faisceau d'ion focalisé
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HAADF	Champ sombre annulaire aux grands angles
HF	Acide fluorhydrique
HRTEM	Microscopie électronique en transmission en haute résolution
IR	Infrarouge
KOH	Hydroxyde de potassium
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
nc-Si	Nanocristaux de silicium
PL	Photoluminescence
RPSL	Résonance de plasmons de surface localisés
RTA	Four à recuit rapide
SAT	Sonde atomique tomographique
STEM	Microscopie électronique en transmission à balayage
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X



# Introduction Générale

L'accroissement considérable de l'utilisation du numérique et du digital impose le développement de nouvelles technologies et de nouveaux matériaux afin de répondre à la demande en traitements, transferts et stockage de données. L'optique et la photonique possèdent un fort potentiel pour répondre à cette demande, en limitant le coût énergétique. Ces innovations ne peuvent en effet s'affranchir des enjeux énergétiques et de développement durable. Il est essentiel de développer des nouveaux matériaux et dispositifs en s'appuyant sur des éléments non toxiques, abondants et recyclables. La microélectronique utilise l'élément silicium comme matériau de base. Il s'agit d'un semi-conducteur bien adapté à la manipulation des électrons permettant notamment la réalisation de composants électroniques. De plus, le silicium est un élément abondant sur terre, non toxique, sa purification est bien maîtrisée et il est peu coûteux. Cependant, le silicium est un mauvais émetteur de lumière parce qu'il possède un gap indirect. L'interaction rayonnement matière, qu'il s'agisse de l'émission ou de l'absorption, impose que la transition soit assistée par des phonons pour respecter la règle de conservation de la quantité de mouvement. Les propriétés optiques du silicium, découlant de sa structure électronique et de cette règle de conservation, sont donc dégradées pour le matériau massif. De ce fait, le silicium n'est pas utilisé pour des applications dans l'optoélectronique en tant qu'émetteur optique. Le germanium, élément de la même colonne atomique et aux propriétés similaires, plus rare et plus coûteux, est lui aussi un semi-conducteur à gap indirect qui ne présente pas de propriétés d'émissions optiques.

Le contexte de ce travail de thèse est l'exploitation de ces éléments fondamentaux de la microélectronique pour viser des applications en optoélectronique. Il est alors nécessaire de développer des stratégies pour obtenir des propriétés d'émission ou d'absorption de la lumière à partir de ces matériaux. Différentes stratégies ont déjà été exploitées pour atteindre cet objectif. La réduction de la taille, du matériau massif vers la dimension nanométrique, conduit à une relaxation forte de la règle de sélection sur la quantité de mouvement en raison du confinement de la fonction d'onde électronique. La structure électronique du nanocristal permet alors l'émission de photons avec un rendement de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui du matériau massif. De nombreuses études, lancées en 1990 par la découverte du silicium poreux, ont ainsi permis d'obtenir de l'émission lumineuse dans le domaine visible/proche infrarouge à partir de silicium. Le matériau conserve néanmoins une plus faible efficacité radiative comparée aux semi-conducteurs à gap direct et très peu d'applications ont vu le jour. Une autre stratégie consiste à associer d'autres éléments chimiques aux nanocristaux de silicium, tels que les ions de terres rares, en vue de favoriser un transfert énergétique. Les nanocristaux de silicium, caractérisés par une forte absorption de lumière, peuvent transmettre l'énergie aux ions suite à une recombinaison non radiative des paires électrons trous formées. Une limite forte à ces

propriétés d'émission optique est l'impossibilité d'injecter des porteurs libres, les nanocristaux étant systématiquement insérés dans des matrices diélectriques, ce qui limite les applications aux amplificateurs optiques.

Le contexte de cette thèse est l'exploitation de ces matériaux silicium et germanium en suivant deux stratégies qui ont très récemment vu le jour. Elles sont décrites ci-dessous.

Des résonances de plasmons de surface localisés (RPSL) correspondent à des oscillations collectives d'électrons libres confinés dans une nanoparticule soumise à un champ électromagnétique. Les propriétés plasmoniques des nanoparticules ont tout d'abord été étudiées dans les métaux. En effet, les nanoparticules de métaux nobles tels que l'or et l'argent présentent des résonances de plasmon. L'interaction d'une onde électromagnétique avec la forte densité de porteurs de charges libres de ces matériaux induit un mouvement collectif des porteurs de charges qui a pour effet d'exalter l'absorption du matériau. L'énergie d'absorption correspond à la fréquence de résonance du plasmon de surface localisé et dépend de la densité des porteurs de charges libres dans le matériau, de la forme des nanoparticules et du milieu environnant. Compte tenu de leur forte densité électronique, les nanostructures métalliques absorbent majoritairement dans le visible/UV. Même si la modification de la taille et de la forme des nanoparticules à l'échelle du micromètre permet de créer des modes d'absorption dans le domaine infrarouge, l'énergie des transitions interbandes dans les métaux rentrent en compétition avec l'énergie des RPSL limitant leur durée de vie. Pour répondre aux besoins d'étendre les propriétés des RPSL dans le domaine de l'infrarouge, de nombreux matériaux avec des concentrations en porteurs de charges libres plus faibles ont été étudiés tels que les composés intermétalliques (siliciures et germaniures), mais aussi les oxydes semi-conducteurs et les nitrures de métaux de transitions. L'utilisation des semi-conducteurs pour l'obtention de propriétés plasmoniques présente plusieurs intérêts. L'énergie d'absorption des RPSL varie avec la concentration en dopants et celle-ci peut être ajustée par le dopage. Ainsi, des nanocristaux de semi-conducteurs tels que la famille des semi-conducteurs des groupes II-VI ou encore l'oxyde d'indium-étain (ITO) sont de bons candidats pour des applications dans le domaine de l'infrarouge. La compatibilité des nanocristaux de silicium dopé au bore et au phosphore avec la technologie de la microélectronique et leur RPSL dans le domaine de l'infrarouge les rendent prometteurs. Malgré la thermodynamique qui ne favorise pas l'insertion des dopants dans des objets nanométriques, l'expérience démontre le contraire. L'équipe de Kortshagen *et al.* observent des résonances de plasmons de surface localisés dans des nanocristaux de silicium (nc-Si) dopés au phosphore synthétisés par méthode de plasma non thermique et utilisant un flux de phosphine  $\text{PH}_3$  pour doper au phosphore. Les nc-Si réalisés par cette méthode sont autoportés et sensibles à l'oxydation et à l'environnement chimique. L'équipe de Pi *et al.* réalise des calculs théoriques sur des nc-Si de 4 nm et ils montrent que des RPSL peuvent être obtenues pour une concentration d'au moins 10 atomes de phosphore. Pi synthétise des nc-Si dopés au bore et au phosphore par méthode de plasma non thermique. Bubenov *et al.* synthétisent des nc-Si par dépôt chimique en phase vapeur induite par laser dopés au phosphore et les RPSL sont simulées avec un modèle cœur/coquille Si/SiO<sub>2</sub>. Plus récemment, Poumirol *et al.* ont fabriqué des nanodisques de silicium hyperdopés au phosphore par lithographie électronique et Zhang *et al.* élaborent des nc-Si par implantation de silicium et de phosphore à faible énergie dans une matrice de silice et par recuit dans un four à recuit rapide.

---

Les nc-Si obtenus sont donc insérés en matrice de  $\text{SiO}_2$  et ne sont plus sensibles aux problèmes d'oxydation. Si l'obtention de nanoparticules autoportées est un atout pour des applications telles que la thérapie photodynamique ou la thérapie par hyperthermie, leur utilisation est rendue difficile dans le domaine de la microélectronique. Dans ce travail de thèse, les nc-Si dopés seront élaborés en matrice de  $\text{SiO}_2$ . Pour cela, des multicouches  $\text{SiO}/\text{SiO}_2$  dopées avec du phosphore seront élaborées par évaporation sous ultravide. Les multicouches sont recuites afin de former des nc-Si par séparation de phase. Ce système de multicouche peut permettre le contrôle de la taille des nanoparticules élaborées. En effet, la dimension des nc-Si est contrôlée par l'épaisseur des couches de  $\text{SiO}$ . La matrice de silice permet aussi de protéger les particules de l'oxydation et de les rendre insensibles à l'environnement chimique.

Les matériaux bidimensionnels (2D) ont aujourd'hui et depuis une quinzaine d'années un intérêt croissant en raison de leurs propriétés électriques, optoélectroniques et thermiques remarquables. Ces propriétés remarquables sont liées à une structure électronique qui peut devenir très différente de celle du massif en raison de l'absence de la périodicité dans la troisième dimension. En effet, c'est en 2004 que des monofeuillets de graphène ont été exfoliés pour la première fois à partir de graphite par Andre Geim et Konstantin Novoselov qui leur a d'ailleurs valu le prix Nobel de physique en 2010. Ces couches 2D de graphène présentent entre autres une très grande mobilité et une bonne stabilité à l'air. Cependant, le graphène possède une structure de bande de semi-conducteur à gap nul ce qui interdit les propriétés optiques. Le graphène trouve alors des applications dans de nombreux domaines tels que l'électronique, que ce soit dans la fabrication de nouvelles générations de transistors ou d'électrodes transparentes, dans les matériaux ainsi que dans secteur de l'énergie. De plus, la faible épaisseur des matériaux 2D les rend transparents et souples. Dans la même famille de matériaux du groupe IV que le graphène, le silicène et le germanène ont été synthétisés sous forme 2D. Ce sont des matériaux semi-métalliques ne présentant pas de gap intrinsèque. De ce fait, ces matériaux sont de très mauvais émetteurs de lumière. Contrairement aux matériaux 2D du groupe IV, les semi-conducteurs 2D du groupe V présentent un gap direct comme c'est le cas du phosphorène avec un gap de 0.39 eV pour le matériau massif et de 1.52 eV pour le matériau 2D [1]. De plus, ces matériaux présentent une grande mobilité et possèdent une forte anisotropie dans le plan. Cependant, malgré leurs propriétés remarquables, les applications restent limitées en raison de leur instabilité à l'air. Une famille de matériaux lamellaires à partir des éléments des groupes IV et V tel que SiP, SiAs, GeP et GeAs semble prometteurs pour l'obtention de nouveaux matériaux 2D. Les modélisations théoriques suggèrent que le composé SiP est un semi-conducteur à gap indirect lorsqu'il est sous forme massive et que le gap devient direct sous forme 2D [2]. Ainsi, le SiP est potentiellement un matériau à base de silicium et de phosphore (éléments de la microélectronique) permettant l'émission de lumière (dans le bleu). Même si la structure de bande du composé GeP est modifiée sous forme bidimensionnelle, les calculs montrent que le gap reste toujours indirect. Les propriétés d'anisotropie de ces deux composés, SiP et GeP, sous forme massive ou 2D, les rendent intéressants pour des applications en tant que photodétecteur sensible à la polarisation et pour des applications dans l'optoélectronique souple et transparente. Le principal intérêt de l'étude de matériaux lamellaires est la possibilité d'exfolier ces matériaux et d'obtenir des matériaux 2D. Les composés SiP et GeP étant des composés lamellaires, des études théoriques montrent que l'énergie d'exfoliation

des composés SiP et GeP est comparable à celle du graphite voire inférieure. Ils présentent une haute stabilité et sont théoriquement exfoliable mécaniquement. La synthèse des composés SiP et GeP massifs peut être réalisée par plusieurs techniques avec la diffusion de phosphore à une interface Si/SiO<sub>2</sub> ou par transport en phase vapeur sous ampoule scellée. Cependant, ces techniques de croissance ne sont pas adaptées à la technologie de la microélectronique. Des travaux d'élaboration de couches minces ont été réalisés au cours de la thèse de Sébastien Geiskopf [3] et montrent la présence de cristaux de l'ordre de la centaine de nanomètres. On se propose, dans ce travail de thèse, d'élaborer des couches minces par évaporation sous ultravide, de SiP et de GeP. Cette méthode d'élaboration à l'avantage de pouvoir être compatible avec l'industrie de la microélectronique. Les couches minces seront ensuite recuites dans un four à recuit rapide. L'exfoliation des composés (notamment pour le GeP) a été réalisée mais jamais le monofeuillet n'a été obtenu dans la littérature. On se propose donc d'élaborer des couches minces de SiP et de GeP et de les exfolier afin de pouvoir mesurer les propriétés optiques des feuillets 2D.

Dans un premier chapitre, le contexte de ce travail sera présenté. Dans une première partie, une étude bibliographique sera menée sur les nc-Si et sur les résonances de plasmons de surface localisés dans des nc-Si fortement dopés avec du phosphore. Dans une deuxième partie, on s'intéressera plus particulièrement aux connaissances relatives aux matériaux SiP et GeP qui ont la propriété d'être lamellaires.

Le deuxième chapitre sera dédié à la présentation des techniques expérimentales. On décrira notamment la méthode utilisée pour l'élaboration de nos couches minces, les traitements thermiques ainsi que les techniques de caractérisation structurales, vibrationnelles et optiques.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude des nc-Si formés dans des multicouches SiO/SiO<sub>2</sub> fortement dopées avec du phosphore. On montrera que le phosphore est préférentiellement localisé dans les nc-Si. Les mesures d'absorption permettront de mettre en évidence une résonance de plasmon de surface localisée. Les résultats expérimentaux seront complétés par des simulations basées sur la théorie de Mie. Ces dernières permettent de reproduire correctement les résultats expérimentaux. En particulier, le taux d'activation ainsi que la mobilité des porteurs sont obtenues. Les résultats seront discutés par rapport à la littérature.

Le quatrième chapitre s'intéressera aux couches minces de Si :P. Les conditions expérimentales permettant d'obtenir le composé SiP seront déterminées. Nous montrerons la coexistence de grains de Si et de SiP dans les couches minces. Enfin, les premiers essais d'exfoliation de ce matériau seront présentés.

Le dernier chapitre s'inscrit dans la continuité du chapitre précédent mais sera focalisé sur l'étude des couches minces de Ge :P. Les conditions expérimentales permettant d'obtenir le composé GeP seront précisées. La stabilité de ce matériau en température sera plus particulièrement discutée. Enfin, les premiers essais d'exfoliation de ce matériau seront présentés.

# Chapitre 1

## Étude bibliographique

### Sommaire

---

1.	Contexte . . . . .	7
1.1.	Propriétés optiques du silicium et du germanium massif . . . . .	7
1.2.	Propriétés optiques du silicium nanocristallin . . . . .	9
1.3.	Dopage de nanocristaux de silicium avec du phosphore . . . . .	10
1.3.1.	Auto-purification dans les nanocristaux . . . . .	10
1.3.2.	Localisation des dopants dans des nc-Si en matrice de SiO <sub>2</sub> . . . . .	11
1.3.3.	Limite de solubilité . . . . .	13
1.4.	Photoluminescence de nc-Si dopés au phosphore . . . . .	13
2.	Hyperdopage de nc-Si avec du phosphore : vers des propriétés plasmoniques . . . . .	14
2.1.	Un peu d'histoire . . . . .	14
2.2.	Détermination de la fonction diélectrique . . . . .	15
2.2.1.	Propagation d'une onde dans un milieu diélectrique isotrope . . . . .	15
2.2.2.	Modèle de Drude dans un milieu métallique . . . . .	16
2.2.3.	Termes de pertes . . . . .	17
2.3.	Plasmon de surface localisé . . . . .	19
2.3.1.	Plasmon de surface propagatif et plasmon de surface localisé . . . . .	19
2.3.2.	Approximation quasi-statique et théorie de Mie pour une particule sphérique . . . . .	20
2.4.	Matériaux plasmoniques et applications . . . . .	24
2.4.1.	Applications . . . . .	25
2.5.	Résonance de plasmons de surface localisés dans les nc-Si dopés P : état de l'art . . . . .	26
2.5.1.	Calculs théoriques . . . . .	26
2.5.2.	Résultats expérimentaux . . . . .	27
3.	État de l'art des matériaux SiP et GeP . . . . .	32
3.1.	SiP et GeP massif . . . . .	32
3.1.1.	Thermodynamique . . . . .	32
3.1.2.	Synthèse des composés SiP et GeP . . . . .	34
3.1.3.	Cristallographie des composés SiP et GeP . . . . .	37

3.1.4.	Caractérisations et propriétés . . . . .	39
3.1.5.	Structure de bande . . . . .	41
3.2.	SiP et GeP 2D . . . . .	41
3.2.1.	Modifications de la structure de bande . . . . .	41
3.2.2.	Cristallographie des composés 2D . . . . .	42
3.2.3.	Exfoliation . . . . .	43
3.3.	Applications . . . . .	44
4.	Objectifs de la thèse . . . . .	47

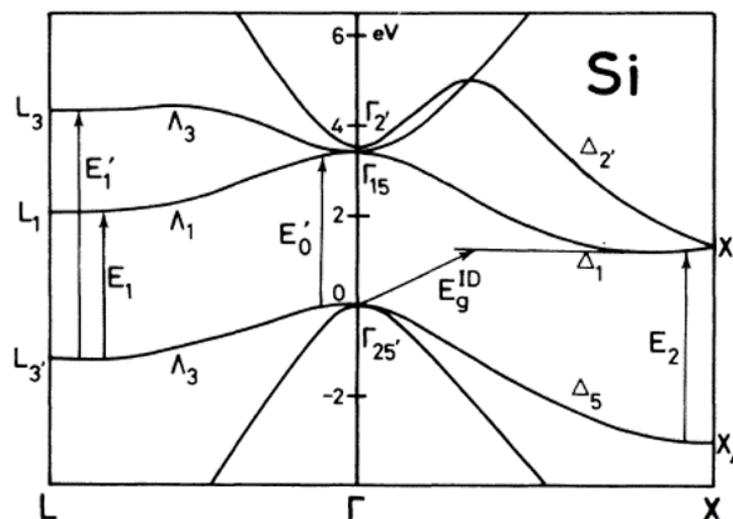
---

# 1. Contexte

## 1.1. Propriétés optiques du silicium et du germanium massif

Les semi-conducteurs sont une famille de matériaux caractérisés par une structure de bande dont la bande de valence, remplie en électrons, et la bande de conduction, vide, sont séparées par une bande interdite (appelée « gap » en anglais). À la différence d'un isolant où l'énergie de cette bande interdite est grande, celle d'un semi-conducteur est généralement comprise entre 0,5 et 3 eV ce qui permet à des électrons de la bande de valence de passer dans la bande de conduction après avoir reçu de l'énergie, sous forme thermique ou par un rayonnement électromagnétique. Les propriétés optiques des semi-conducteurs diffèrent selon qu'ils possèdent un gap direct, comme c'est le cas des composés III-V GaAs ou InAs, ou un gap indirect comme pour le silicium et le germanium.

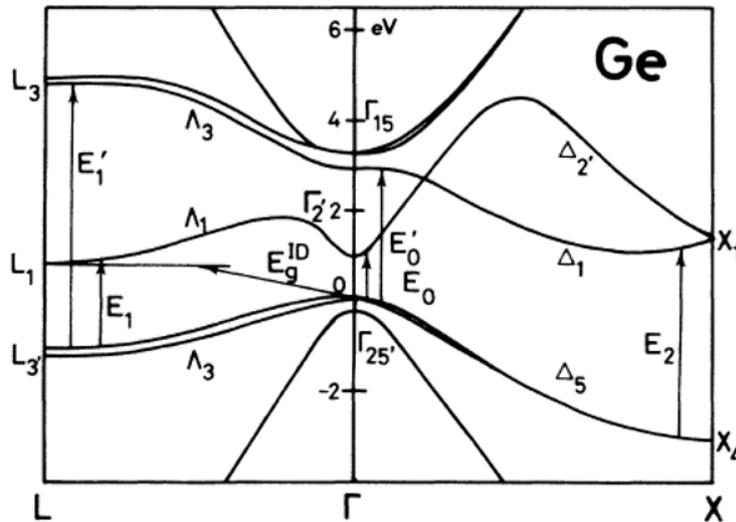
Le silicium cristallin est un semi-conducteur à gap indirect comme le montre sa structure de bande selon deux directions de haute symétrie sur la figure 1.1. Le maximum de la bande de valence se situe au point  $\Gamma$  qui est le centre de la zone de Brillouin tandis que le minimum de la bande de conduction se situe proche du point  $X$  qui est la limite de la première zone de Brillouin dans la direction  $[100]$  appelée direction  $\Delta$ . La symétrie octaédrique par la structure cubique du silicium rend équivalentes les six directions  $(100)$ ,  $(\bar{1}00)$ ,  $(010)$ ,  $(0\bar{1}0)$ ,  $(001)$ ,  $(00\bar{1})$  qui sont tous des minima équivalents. Le silicium est un semi-conducteur multivallée qui est caractérisé par six vallées. Le gap  $E_g^{ID}$  correspond à la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Dans le cas du silicium, celui-ci est indirect avec une énergie de 1,12 eV à 300K [4].



**Figure 1.1** : Structure de bande du silicium cristallin selon deux directions de haute symétrie du centre vers le bord de la première zone de Brillouin incluant plusieurs transitions interbandes [5].

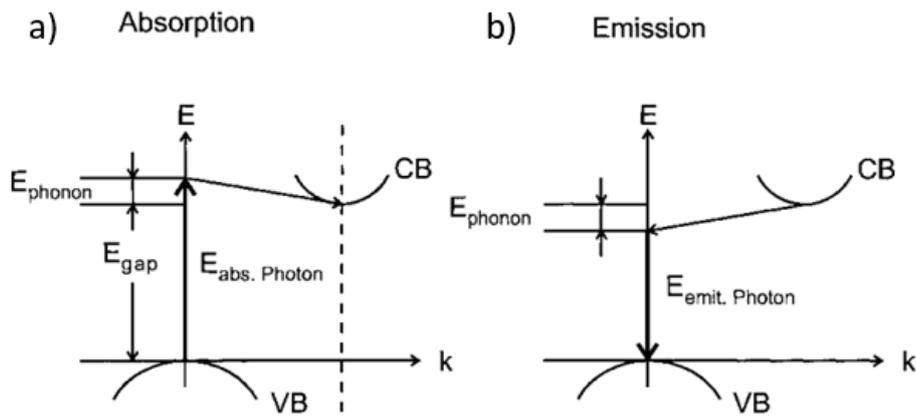
D'autres transitions interbandes sont possibles dans le silicium et jouent un rôle important dans la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ . La transition  $E_1$  se trouve dans la direction  $\Gamma L$  appelée direction  $\Lambda$  dans la première zone de Brillouin et s'effectue entre la bande de valence nommée  $\Lambda_3$  et la bande de conduction  $\Lambda_1$  avec une énergie de 3,36 eV à 300K [6]. La transition la plus prononcée après  $E_1$  est appelée  $E_2$  et se situe proche du point  $X$  entre les bandes  $\Delta_5$  et  $\Delta_1$  avec une énergie de 4,4 eV à 300K [7].

Le germanium possède une structure électronique proche de celle du silicium car il adopte la même structure cristallographique. La figure 1.2 montre la structure de bande du germanium cristallin selon les directions de hautes symétries [100] et [111]. Le maximum de la bande de valence se situe au point  $\Gamma$  tandis que le minimum de la bande de conduction se situe proche du point  $L$  dans la direction  $\Lambda$ . De même que le silicium, le germanium est un semi-conducteur multivallée à huit vallées. La valeur du gap indirect  $E_g^{ID}$  du germanium est de 0,67 eV à 300K [4].



**Figure 1.2** : Structure de bande du germanium cristallin selon deux directions de symétrie incluant plusieurs transitions interbandes [5].

Lorsque le maximum de la bande de valence se trouve à un point différent dans l'espace des vecteurs d'onde  $\vec{k}$  que le minimum de la bande de conduction, le gap est dit indirect. Dans ce cas, les transitions électroniques sont assistées par des phonons afin de satisfaire la conservation de la quantité de mouvement. Lors du processus d'absorption, visible sur la figure 1.3 a), l'électron doit absorber une énergie  $E_{abs.Photon}$  égale à l'énergie du gap  $E_{gap}$  plus l'énergie d'un phonon  $E_{phonon}$ . Ce phonon est de faible énergie mais avec une quantité de mouvement importante. Ainsi, l'énergie absorbée par l'électron est supérieure à la valeur du gap afin de pouvoir émettre un phonon pour que l'électron puisse atteindre le minimum de la bande de conduction. De la même façon, lors de l'émission d'un photon représentée sur la figure 1.3 b), un phonon de faible énergie et de grande quantité de mouvement est émis afin de que l'électron se positionne au centre de la zone de Brillouin, puis un photon est émis avec une énergie  $E_{emit.Photon}$  inférieure à l'énergie du gap. La probabilité que la recombinaison se fasse de manière radiative est très faible, de  $10^{-6}$  à température ambiante, ce qui fait du silicium cristallin massif un très mauvais émetteur de lumière.



**Figure 1.3** : Transitions optiques possibles dans une structure de bande à gap indirect dans le cas de a) l'absorption et b) l'émission [8].

## 1.2. Propriétés optiques du silicium nanocristallin

Une des solutions pour pouvoir avoir de l'émission optique avec un matériau à base de silicium est l'utilisation des nanocristaux de silicium.

Pour des particules de silicium de taille inférieure au rayon de Bohr excitonique (rayon de 5 nm pour le silicium), le confinement des porteurs de charges modifie la probabilité de recombinaison radiative. D'après la relation d'incertitude d'Heisenberg, le confinement spatial des porteurs de charges va entraîner l'élargissement de leur fonction d'onde dans l'espace des vecteurs d'ondes. Le recouvrement des fonctions d'onde électroniques des états de bande de valence et de bande de conduction va donc autoriser des transitions « quasi-directes » qui ne nécessitent pas la participation d'un phonon [3, 9].

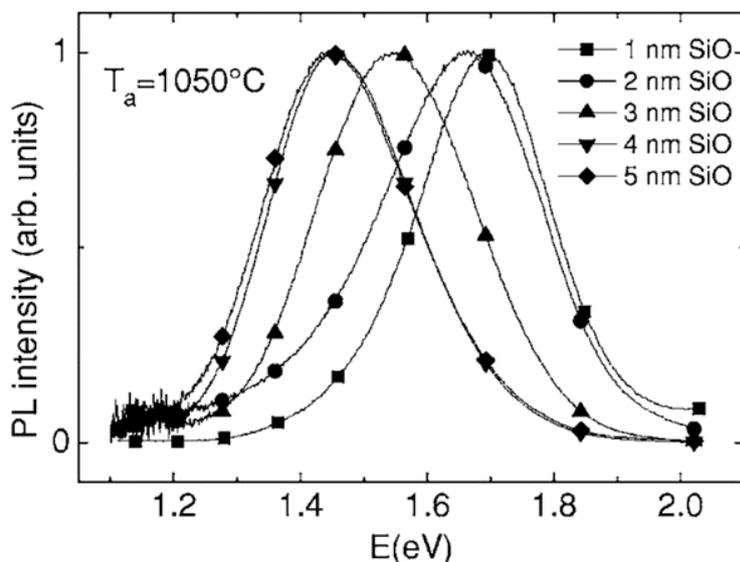
La nanoparticule confinée peut être modélisée simplement comme une particule sphérique placée dans un puits de potentiel infini. L'énergie de confinement  $E_{confinement}$  s'écrit

$$E_{confinement} = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \frac{4\pi}{d^2} \quad (1.1)$$

Où  $m_e^*$  est la masse effective des électrons,  $m_h^*$  la masse effective des trous et  $d$  le diamètre de la nanoparticule. L'énergie du gap de la nanoparticule s'écrit

$$E = E_{confinement} + E_{massif} \quad (1.2)$$

Avec  $E_{massif}$  l'énergie du gap indirect du silicium massif. L'énergie de confinement peut aussi être modélisée par un modèle plus complet avec  $E_{confinement}$  proportionnel à  $1/d^{1.3}$  [10]. Plus la particule devient petite, plus l'énergie de confinement est grande augmentant ainsi l'énergie de transition. L'augmentation de l'énergie entraîne un décalage de la luminescence du silicium massif de l'infrarouge vers le visible comme le montre la figure 1.4 qui représente des spectres de photoluminescence de multicouches SiO/SiO<sub>2</sub> contenant des nc-Si avec des tailles comprises entre 1 nm à 5 nm.



**Figure 1.4** : Spectres de photoluminescence normalisés de multicouches recuites à 1050°C pour différentes épaisseurs de couches de SiO [11].

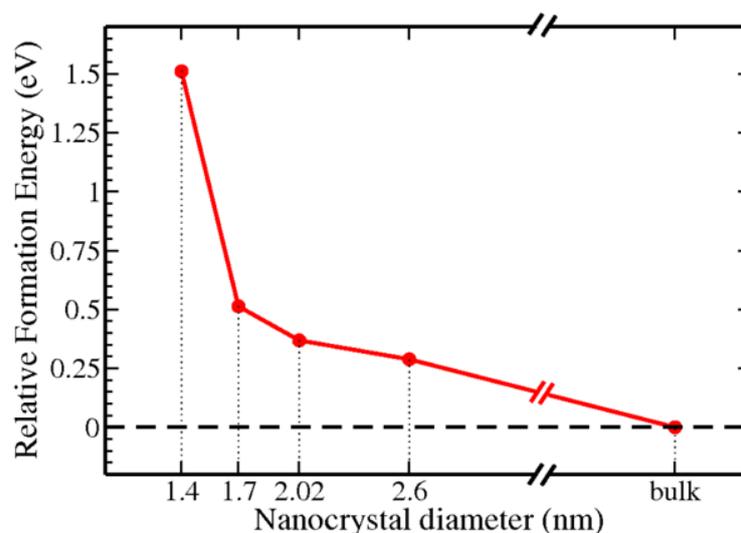
### 1.3. Dopage de nanocristaux de silicium avec du phosphore

Le dopage permet de modifier les propriétés électriques des semi-conducteurs en modifiant la densité de porteurs de charges libres. Le silicium peut être dopé soit avec des éléments accepteurs d'électrons tels que les éléments de la colonne III comme le bore, soit avec des éléments donneurs d'électrons tels que les éléments de la colonne V comme le phosphore. Le dopage du silicium massif est bien maîtrisé ce qui contribue à en faire le matériau de base de la microélectronique. Cependant, la question concernant le dopage des nanocristaux de silicium est étudiée depuis deux décennies et soulève un grand nombre de problématiques autour de l'insertion des dopants dans les nanoparticules. Les problématiques de la localisation des dopants, de leur activation électrique, ou encore de leur limite de solubilité ne sont pas tranchées dans la communauté.

Dans le cas de cette thèse, on s'intéresse à l'insertion de phosphore dans les nc-Si. Cette partie résumera quelques points seulement et sera non exhaustive. Plus d'informations pourront être trouvées dans les travaux de Peregó *et al.* [12] et dans la bibliographie de la thèse de Fatme Trad [9].

#### 1.3.1. Auto-purification dans les nanocristaux

Les effets liés à la présence d'impuretés dans des nc-Si peuvent être différents de ceux présents dans le matériau massif en raison de la taille réduite du système. La figure 1.5 montre l'énergie de formation d'une impureté de Mn en site substitutionnel dans un nanocristal de CdSe. Lorsque la taille du nanocristal diminue, l'énergie à fournir pour insérer le dopant en site substitutionnel augmente. La thermodynamique ne semble donc pas favoriser le dopage de petites nanoparticules. Dans ce cas, les dopants sont principalement localisés à l'extérieur des nanoparticules, conduisant ainsi à un mécanisme d'auto-purification [13].



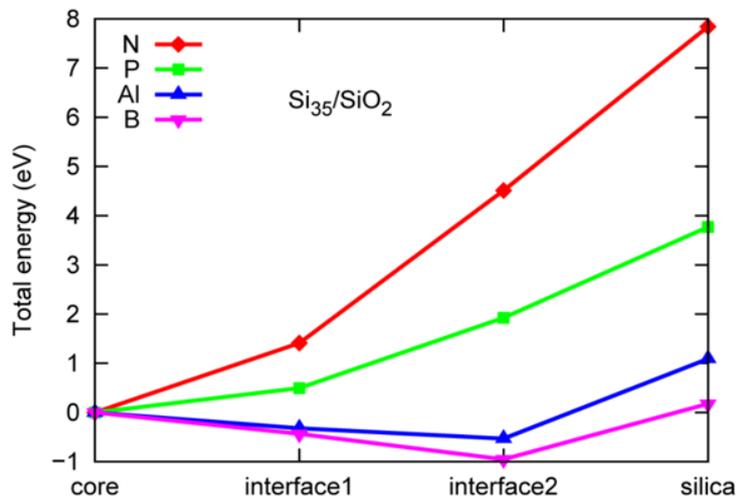
**Figure 1.5** : Variation de l'énergie de formation d'une impureté de Mn en site substitutionnel dans un nanocristal de CdSe en fonction du diamètre du nanocristal [13].

Cependant, ce papier a fait l'objet d'un commentaire indiquant que l'énergie de formation pourrait être indépendante de la taille des microcristaux en utilisant une autre méthode de calcul [14].

### 1.3.2. Localisation des dopants dans des nc-Si en matrice de SiO<sub>2</sub>

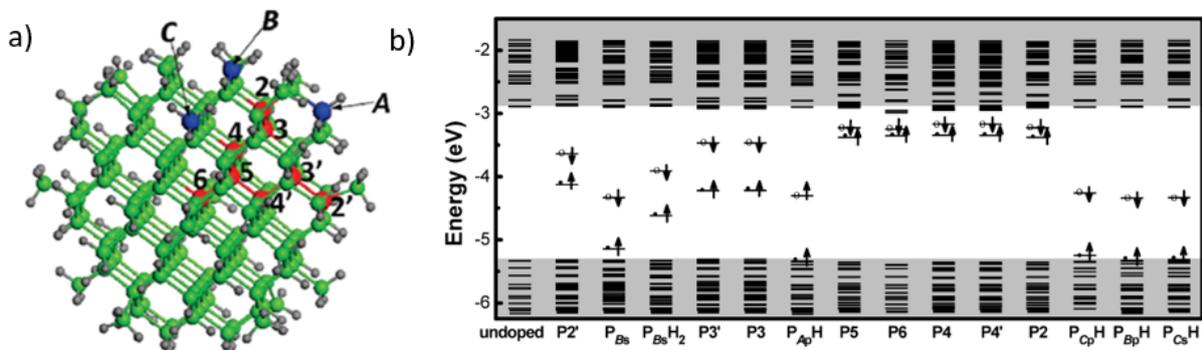
Plusieurs études théoriques portent sur la localisation des dopants dans les nc-Si. Les nanoparticules de silicium modélisées sont passivées par de l'hydrogène afin de simuler l'effet de la matrice. Les calculs effectués par Cantele *et al.* sur des nanoparticules de tailles allant de 0,52 nm à 1,2 nm montrent que l'énergie de formation nécessaire à l'insertion de bore et de phosphore en site substitutionnel diminue d'autant plus que le site est proche de la surface. La plus grande stabilité de ces sites est due à une plus grande relaxation du réseau à proximité de la surface [15]. Ces résultats sont corroborés par d'autres études [13, 16, 17].

La figure 1.6 montre les résultats du calcul de l'énergie totale d'un nc-Si dopé constitué de 35 atomes insérés dans une matrice de SiO<sub>2</sub> en fonction de la position du dopant [18, 19]. Dans le cas du phosphore, représenté par la courbe verte, l'énergie est proche de 4 eV lorsque le phosphore se situe dans la silice et diminue lorsqu'il se place à l'interface de la nanoparticule (les termes interface 1 et 2 correspondent respectivement au dopant faisant 1 et 2 liaisons avec de l'oxygène). Finalement, l'énergie est minimisée lorsque le phosphore est inséré en site substitutionnel au centre du cristal. Dans le cas du bore représenté par la courbe en magenta, la position pour laquelle le bore minimise son énergie est située à l'interface nanocristal/silice [15, 20]. Des études expérimentales montrent le positionnement du phosphore à l'intérieur des nc-Si mais pas de localisation préférentielle a été observée pour le bore [9, 21-23]. Ainsi, le choix de prendre le phosphore comme dopant des nc-Si se justifie par son positionnement dans le cœur des nc-Si. De plus, la différence d'énergie entre le site de substitution au centre du nanocristal et la silice montre que la silice forme une barrière de diffusion pour le phosphore [18, 19].



**Figure 1.6** : Énergie totale d'un nanocristal de  $Si_{35}$  inséré dans une matrice de  $SiO_2$  et dopé avec du B, Al, N et P en fonction de la position du dopant [18].

Des modélisations théoriques montrent par ailleurs que les dopants ne contribuent pas tous de la même façon aux propriétés électroniques de la nanoparticule suivant leur position dans la structure du silicium. La figure 1.7 a) représente une nanoparticule de silicium de 2,2 nm représentée en vert et passivée par des atomes d'hydrogène en gris. Le silicium en site A, B et C est passivé par 1, 2 et 3 atomes d'hydrogène respectivement. Les sites numérotés (2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 6) sont des sites de substitution pouvant être occupés par le phosphore.



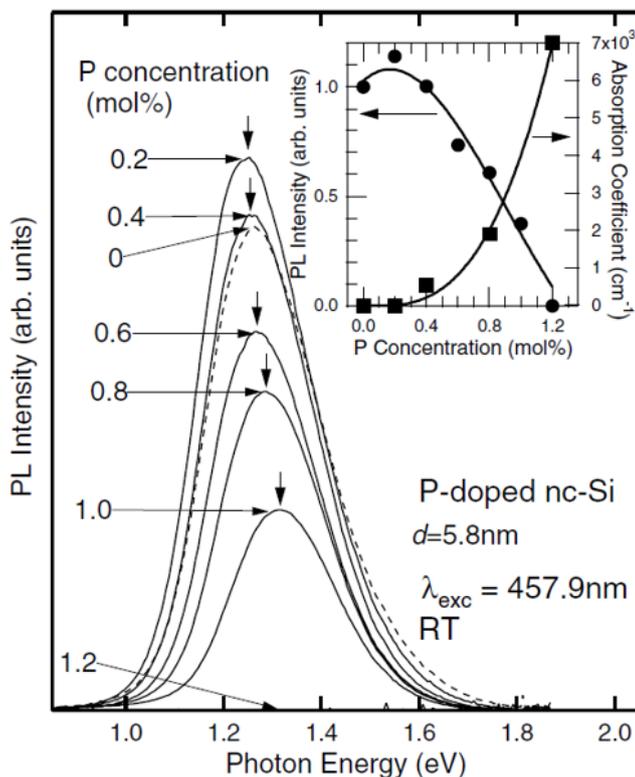
**Figure 1.7** : a) Modèle d'un nc-Si de 2,2 nm de diamètre passivé par des atomes d'hydrogène en gris. En rouge sont représentées les positions des atomes de P en site substitutionnel. b) Diagramme de niveau d'énergie pour le nc-Si non dopé et dopé au phosphore suivant les sites de substitution occupés [24].

La figure 1.7 b) montre les diagrammes des niveaux d'énergie calculés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en anglais : *Density Functional Theory*) pour un nanocristal non dopé et dopé suivant les sites de substitution. Lorsque le phosphore est localisé sur des sites proches de la surface ( $P_{Bs}$ ,  $P_{Bs}H_2$ ,  $P_{Ap}H$ ,  $P_{Cp}H$ ,  $P_{Bp}H$  et  $P_{Cs}H$ ), les niveaux d'énergie du phosphore localisé dans la bande interdite se trouvent dans des états profonds tandis que pour les sites de substitution proches du centre de la nanoparticule (P2, P2' P3, P3', P4, P4', P5 et P6), les états sont plus proches du bas de la bande de conduction. En effet, l'environnement chimique de l'atome de phosphore situé au cœur du nc-Si ressemble à celui du silicium massif et lorsque le site du phosphore se rapproche de la surface, son environnement chimique est modifié [24].

### 1.3.3. Limite de solubilité

La limite de solubilité d'un dopant dans un cristal correspond à la concentration maximale pouvant être atteinte avant formation de précipités. Des expériences de diffusion de phosphore dans un tube en quartz placé dans un four ont été menées. La limite de solubilité du phosphore dans le silicium cristallin massif a été mesurée pour des températures de 600°C à 1400°C. Le seuil de solubilité du phosphore correspond à la concentration à partir de laquelle le composé SiP est observé à l'interface entre le substrat de silicium et le film d'oxyde. Celle-ci peut atteindre 2,4% à 1180°C [25]. Le diagramme de phase du système silicium-phosphore, qui sera étudié dans la partie 3.1.1., reprend ces résultats [25-27]. D'après l'état de nos connaissances, aucun résultat n'existe sur le seuil de solubilité dans les nc-Si. Contrairement au cas du massif, l'environnement en matrice, notamment d'oxyde, pourrait jouer un rôle sur la composition chimique limite en dopant des nano-objets.

### 1.4. Photoluminescence de nc-Si dopés au phosphore



**Figure 1.8** : Spectres de photoluminescence de nc-Si dopés au phosphore dispersés dans une matrice de verre phosphosilicatée en fonction de la concentration de phosphore [28].

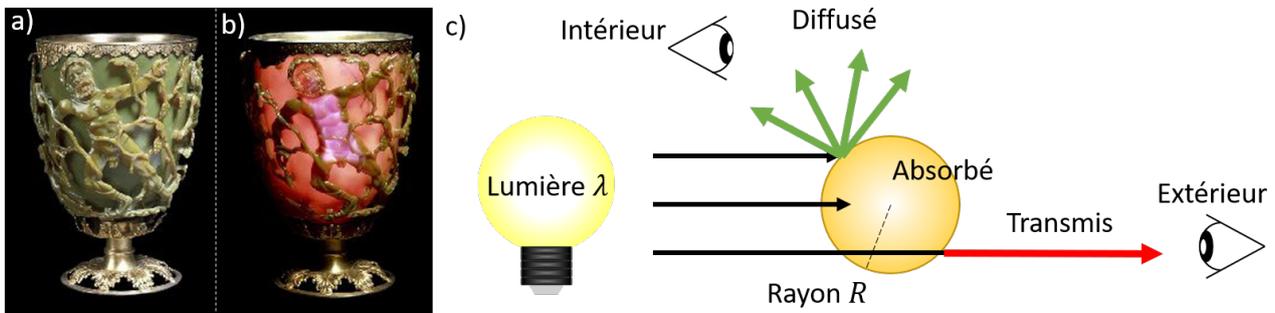
De très nombreuses études sont reportées sur les propriétés de luminescence des nc-Si dopés au phosphore. Le dopage des nc-Si modifie les propriétés de luminescence. De nombreux travaux reportent une augmentation de l'intensité de la luminescence pour de faibles dopages puis une diminution de l'intensité à plus forts dopages [28-31]. C'est le cas pour des nc-Si de taille de l'ordre de 5 nm [28] (figure 1.8). L'interprétation généralement admise est que pour de faibles concentrations, le phosphore va passer les états électroniques de surface des nc-Si. La densité

de défauts susceptible de piéger des porteurs de charges est ainsi réduite. Il en résulte une augmentation de l'intensité de photoluminescence. Pour de plus fortes concentrations, le phosphore va générer des porteurs de charges libres. L'effet Auger peut alors expliquer la diminution puis la perte de la photoluminescence [28-35]. De plus, le phosphore peut se placer en site interstitiel et ainsi générer des défauts non radiatifs contribuant ainsi à la perte de photoluminescence [29].

## 2. Hyperdopage de nc-Si avec du phosphore : vers des propriétés plasmoniques

### 2.1. Un peu d'histoire

La résonance de plasmons de surface localisée (RPSL) est un phénomène physique activement étudié depuis deux décennies, mais observé et utilisé dans de nombreux objets depuis deux millénaires. Un des exemples les plus connus est l'utilisation de nanoparticules d'or et d'argent de taille allant de 50 à 70 nm insérées dans la coupe de Lycurgue fabriquée pendant l'Empire romain au 4<sup>ème</sup> siècle. La particularité de cet objet est sa couleur qui diffère suivant la position de l'observateur. L'observateur peut percevoir la lumière en transmission lorsque l'éclairage provient de l'intérieur (figure 1.9 a)) ou il peut percevoir la lumière en réflexion lorsque l'éclairage provient de l'extérieur de la coupe (figure 1.9 b)). Ce type de matériau est souvent utilisé dans l'art ainsi que pour les verres colorés utilisés dans les vitraux des monuments religieux où les couleurs apparaissent plus nettement à l'intérieur qu'à l'extérieur. Ce n'est qu'à la fin du XIX<sup>ème</sup> début XX<sup>ème</sup> siècle que le bagage scientifique permet de comprendre les propriétés optiques de tels matériaux.



**Figure 1.9 :** Coupe de Lycurgue éclairée a) de l'extérieur et b) de l'intérieur. c) Schéma explicatif de la différence de couleur produite par la présence de nanoparticules plasmoniques.

La différence de couleur de la coupe observée en fonction de la position de la source est liée à la présence de particules métalliques de taille nanométrique dans les verres. Considérons une particule éclairée par de la lumière comme le montre la figure 1.9 c).

- Dans le cas où la source de lumière est placée à l'extérieur. L'observateur voit la lumière réfléchi provenant de la diffusion. La diffusion étant proportionnelle à  $R^6/\lambda^4$ , des particules petites devant la longueur d'onde diffuseront les courtes longueurs d'ondes soit le vert (figure 1.9 a)).

- Dans le cas où la source est placée à l'intérieur. L'observateur voit uniquement la lumière transmise et donc le résultat de l'absorption. L'absorption étant proportionnel à  $R^3/\lambda$ , les particules petites devant la longueur d'onde absorberont les courtes longueurs d'ondes. Le signal transmis visible par l'observateur sera dans le rouge (figure 1.9 b)).

Les propriétés d'absorption et de diffusion induites par les nanoparticules présentes dans la coupe de Lycurgue sont dues aux résonances de plasmons de surface localisées.

## 2.2. Détermination de la fonction diélectrique

### 2.2.1. Propagation d'une onde dans un milieu diélectrique isotrope

La réponse optique d'un système dépend fortement de la fréquence  $\omega$  de l'onde électromagnétique. Les propriétés de dispersion peuvent être décrites par la permittivité diélectrique du milieu. Avant de déterminer son expression, les equations fondamentales de l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière sont rappelées. Les equations de Maxwell dans un milieu conducteur, linéaire, homogène et isotrope s'écrivent

$$\text{div } \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1.3)$$

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.4)$$

$$\text{div } \vec{B} = 0 \quad (1.5)$$

$$\text{rot } \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (1.6)$$

avec  $\vec{E}$  le champ électrique et  $\vec{B}$  l'induction magnétique,  $\rho$  et  $\vec{j}$  les densités volumiques de charges et de courants,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide. Dans le cas d'un milieu diélectrique, les charges sont liées et les densités volumiques de charges libres  $\rho_{libres}$  et de courants libres  $\vec{j}_{libres}$  sont nulles.

La résolution des équations de Maxwell fait apparaître le déplacement électrique  $\vec{D}_{liees}$  et le champ magnétique  $\vec{H}_{liees}$  définis tel que

$$\vec{D}_{liees} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_{liees} \quad (1.7)$$

$$\vec{H}_{liees} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \quad (1.8)$$

avec  $\vec{M}$  l'aimantation induite et  $\vec{P}_{liees}$  la polarisation induite par le champ électrique. En effet, le champ électrique a pour effet de déplacer les charges liées autour de leurs positions d'équilibre et génère dans le milieu un moment dipolaire qui donne lieu à une polarisation  $\vec{P}_{liees}$  qui est proportionnelle au champ électrique  $\vec{E}$  et définie par

$$\vec{P}_{liees} = \epsilon_0 \chi_{liees} \vec{E} \quad (1.9)$$

avec  $\chi_{liees}$  la susceptibilité électrique des charges liées. A partir des equations (1.7) et (1.9), la relation linéaire entre  $\vec{D}$  et  $\vec{E}$  est obtenue

$$\vec{D}_{liees} = \epsilon_0(1 + \chi_{liees}) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (1.10)$$

avec  $\epsilon_r$  la constante diélectrique du matériau normée par rapport à celle du vide aussi appelée la permittivité relative et  $\epsilon_r = (1 + \chi_{liees})$ .

### 2.2.2. Modèle de Drude dans un milieu métallique

La théorie classique du modèle de Drude rend compte du déplacement des porteurs libres sous l'influence d'un champ électrique. Ici, on se place dans le cas d'un matériau métallique non magnétique sans charges liées et avec des porteurs de charges indépendants et libres. Les porteurs de charges sont assimilés à des oscillateurs harmoniques soumis à une force de frottement mais sans force de rappel. La force de frottement représente les interactions entre les charges. Le champ électrique met en mouvement les charges à travers la force de Coulomb. L'équation de mouvement du modèle de Drude s'écrit

$$m^* \ddot{x} + b \dot{x} = -e \vec{E} \quad (1.11)$$

avec  $m^*$  la masse effective des porteurs,  $b$  une constante d'amortissement,  $e$  la charge élémentaire et  $x$  le déplacement de l'oscillateur autour de sa position d'équilibre.

En régime harmonique, on suppose que le champ électrique externe oscillant avec une fréquence  $\omega$  s'écrit  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$  et en choisissant  $x(t) = \exp(-i\omega t)$  la solution à l'équation (1.11) s'écrit

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m^* (\omega^2 + i\Gamma\omega)} \vec{E}_0 \quad (1.12)$$

avec  $\Gamma = b/m^*$  le taux de collision. Le dipôle induit par un seul porteur est  $\vec{p} = -e \vec{x}$ . Pour  $N$  porteurs par unité de volume, le vecteur polarisation  $\vec{P}$  est égale à

$$\vec{P} = N \vec{p} = -Ne \vec{x} = -\frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \vec{E} \quad (1.13)$$

où  $\omega_p^2$  est la fréquence plasma de volume et qui peut être écrite en fonction de la densité de porteurs présents dans la particule comme

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m^* \epsilon_0} \quad (1.14)$$

Le taux de collision  $\Gamma$  (équivalent au taux de relaxation électronique par la relation  $\tau = 1/\Gamma$ ).  $\Gamma$  est inversement proportionnel à la mobilité des porteurs de charges  $\mu$

$$\mu = \frac{e}{m^* \Gamma} \quad (1.15)$$

Par analogie avec le développement de l'équation (1.9) dans le cas des charges liées, un développement similaire permet d'obtenir  $\vec{P}_{libres} = \epsilon_0 \chi_{libres} \vec{E}$  dans le cas des charges libres.  $\epsilon_{libres}$

correspondant à la permittivité diélectrique des porteurs libres et s'écrit  $\varepsilon_{libres} = (1 + \chi_{libres})$ . Ainsi, l'équation (1.13) s'écrit

$$\varepsilon_{libres}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (1.16)$$

La permittivité diélectrique obtenue (équation (1.16)) est développée pour un gaz d'électrons libres. Dans le cas où les électrons liés sont pris en compte, ces dernières donnent lieu à une polarisation résiduelle  $\vec{P}_{liees} = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)\vec{E}$  avec  $\varepsilon_\infty$  la constante diélectrique à haute fréquence. Ainsi la polarisation total  $\vec{P} = \vec{P}_{liees} + \vec{P}_{libres}$  permet de déterminer la permittivité diélectrique relative totale qui s'écrit

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (1.17)$$

La fonction diélectrique est une fonction complexe et peut s'écrire sous la forme

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.18)$$

avec la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  qui décrit principalement la polarisation du milieu et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  qui est liée aux phénomènes de dissipation d'énergie autrement dit d'absorption et d'émission. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  s'écrivent alors

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} = \varepsilon_\infty - \frac{Ne^2}{m^*\varepsilon_0(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (1.19)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (1.20)$$

La réponse optique du milieu au champ électromagnétique peut aussi être décrite par l'indice complexe du milieu  $n(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$  avec  $n(\omega)$  l'indice de réfraction décrivant la propagation de l'onde et  $k(\omega)$  le coefficient d'extinction décrivant l'absorption de l'onde dans le milieu. L'indice complexe est relié à la fonction diélectrique par l'expression

$$\varepsilon(\omega) = n^2(\omega) \quad (1.21)$$

### 2.2.3. Termes de pertes

#### Transitions interbandes dans le silicium

Jusqu'à maintenant, la fonction diélectrique du matériau considère uniquement les électrons libres dans le modèle de Drude et la polarisation résiduelle donnée par les électrons liés. Cependant, certains matériaux possèdent des transitions interbandes à des énergies proches de l'énergie d'excitation des électrons libres. La fonction diélectrique du matériau conducteur est alors donnée par la somme des contributions des électrons libres et des transitions interbandes. Dans le cas du silicium, la transition interbande de plus faible énergie<sup>i</sup> correspond approximativement au gap indirect avec une énergie  $E_g^{ID}$  de 1,11eV [36] comme le montre la courbe verte pleine

i. La structure de bande du silicium montre d'autres transitions interbandes de plus hautes énergies avec les transitions  $E_1$  et  $E_2$  d'énergies 3,3 eV et 4,4 eV respectivement [4].

de la figure 1.10. Les RPSL qui nous intéressent dans les semi-conducteurs sont de l'ordre de la centaine de meV, en effet les RPSL dans les nc-Si<sup>ii</sup> sont attendues autour d'une énergie de 0,25 eV. L'absence de recouvrement des énergies de RPSL et des transitions interbandes permet de négliger leur contribution qui affecte peu la fonction diélectrique du silicium dans le domaine du moyen infrarouge.

### Diffusion des porteurs libres et transitions intrabandes dans le silicium

La partie imaginaire de la fonction diélectrique caractérise les phénomènes d'absorption et d'émission et est reliée au taux d'amortissement.  $\Gamma$  traduit l'amortissement de l'oscillation, il emporte différents termes. Les mécanismes entraînant des pertes d'énergies des électrons dans les systèmes plasmoniques sont nombreux, il y notamment la diffusion liée à l'interaction électron-électron  $\Gamma_{e-e}$  (ou trou-trou dans le cas du dopage de type-p), l'interaction d'un électron avec un phonon acoustique ou optique  $\Gamma_{e-ph}$ , l'interaction des électrons avec des défauts d'impuretés ionisées  $\Gamma_{e-i}$  ou encore de la diffusion à la surface de la particule  $\Gamma_s$ . D'autres mécanismes peuvent être liés aux matériaux utilisés comme la diffusion liée à des transitions interbandes  $\Gamma_{ib}$  ou encore à la morphologie de la nanoparticule. La règle de Matthiessen permet d'additionner les différents mécanismes de pertes (équation (1.22)).

$$\Gamma = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-ph} + \Gamma_{e-i} + \Gamma_s + \Gamma_{ib} + \dots \quad (1.22)$$

L'absorption des porteurs de charges libres dans l'infrarouge croît en  $\lambda^p$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde du photon et  $p$  dépendant des différents modes de diffusion.  $p$  prend une valeur égale à 2 dans le cas de l'interaction électron-électron,  $p=1,5$  pour l'interaction d'un électron avec un phonon acoustique et  $p=2,5$  pour un phonon optique. Les interactions des électrons avec les impuretés dans les semi-conducteurs peuvent représenter une source de diffusion importante et l'absorption est décrite en  $\lambda^3$  ou  $\lambda^{3,5}$  selon les approximations théoriques effectuées [30]. L'interaction des électrons avec le réseau est fortement dépendante de la température et devient importante seulement à haute température [37, 38].

La courbe rouge dans la figure 1.10 correspond à la somme de l'absorption des photons via des transitions interbandes présentes à partir d'approximativement 1 eV et de l'absorption des transitions intrabandes (transitions à l'intérieur des bandes de conduction et à l'intérieur des bandes de valences) liée aux porteurs de charges libres. Les transitions intrabandes dans le silicium (courbes en pointillés verts<sup>iii</sup> et bleues<sup>iv</sup> sur la figure 1.10) sont fortement présentes à faible énergie et diminuent avec l'augmentation de l'énergie des photons. Dans la plage d'intérêt pour les RPSL, autour de 0,25 eV, l'absorption associée à ces transitions intrabandes est de plus faible intensité. De plus, l'absorption augmente avec le nombre de porteurs de charges libres (figure 1.10). Sousa *et al.* ont regardé les effets de la taille des nanoparticules de silicium sur les transitions intrabandes. Pour des particules de 10 nm, l'énergie des transitions intrabandes est de l'ordre de 0,1 eV indiquant que la structure de bande n'est pas un continuum mais avec des bandes espacées en énergies impliquant le confinement quantique. L'énergie des transitions

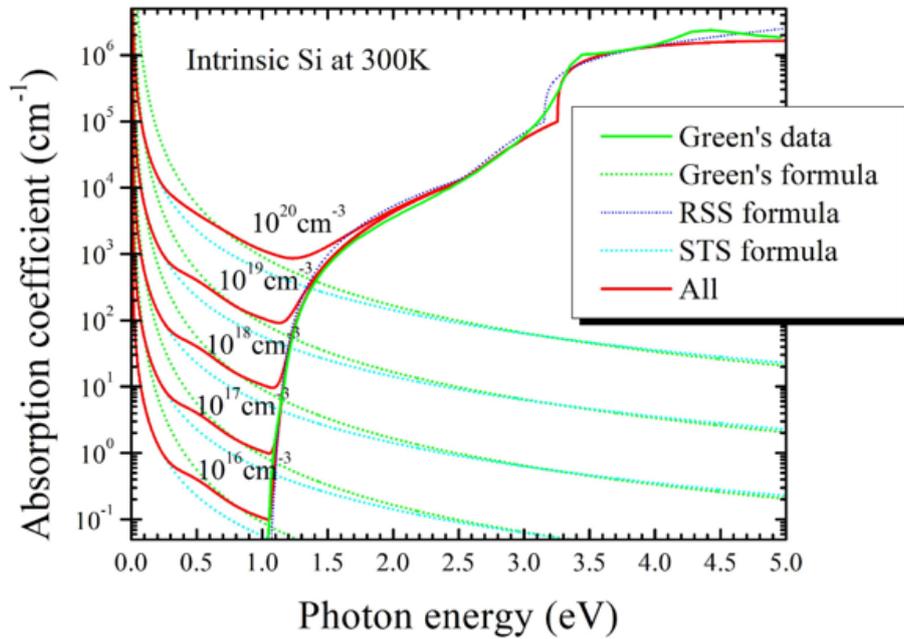
---

ii. Voir partie 2.5.

iii. Courbe nommée "Green's formula" dans la légende de la figure 1.10.

iv. Courbe nommée "STS formula" dans la légende de la figure 1.10.

intrabandes augmente avec la diminution de la taille des particules avec des énergies de transition de l'ordre de 0,3 eV pour des particules de 5 nm [39] interférant donc avec la gamme d'énergie des RPSL dans les nc-Si. Ceci pourrait expliquer l'impossibilité d'observer des RPSL dans les très petits nc-Si.



**Figure 1.10** : Coefficient d'absorption du silicium pour différentes densités de porteurs de charges. Les courbes rouges sont la somme de l'absorption des photons via des transitions interbandes et de l'absorption liée aux transitions intrabandes des porteurs libres calculées par Tsai [40]. La courbe verte pleine correspond à l'absorption interbande. Les courbes pointillées vertes et bleues correspondent respectivement à de l'absorption en  $\lambda^3$  et  $\lambda^2$  respectivement [36].

### Effet de la taille des nc-Si

Le terme d'amortissement noté  $\Gamma_s$  est lié à la diffusion des électrons à la surface de la nanoparticule et dépend de sa dimension. Dans le cas d'une nanoparticule de dimension inférieure à la longueur de diffusion des porteurs dans le matériau, ces derniers vont rentrer en collision avec la surface de la particule entraînant un amortissement des porteurs libres. L'amortissement s'écrit en fonction du diamètre  $D$  de la particule, d'une constante  $A$  dépendante de la forme de la particule généralement proche de l'unité et  $v_F$  la vitesse de Fermi comme [37]

$$\Gamma_s = \frac{Av_F}{D} \quad (1.23)$$

## 2.3. Plasmon de surface localisé

### 2.3.1. Plasmon de surface propagatif et plasmon de surface localisé

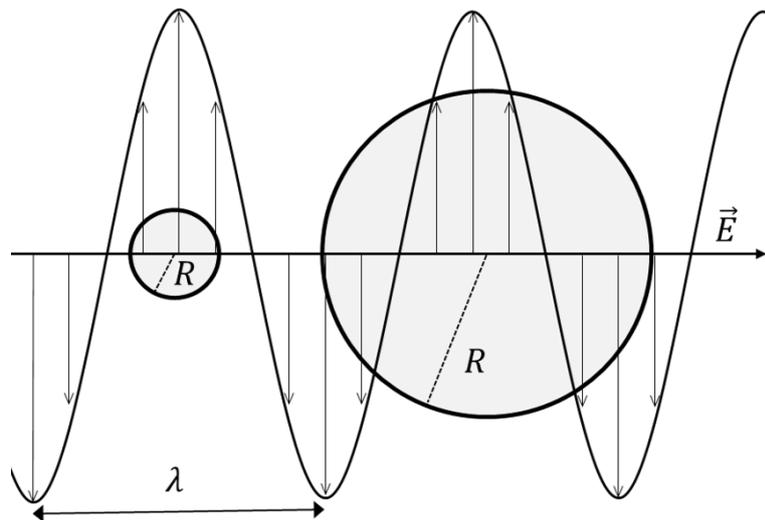
Des oscillations collectives d'électrons, appelées plasmon de surface, à l'interface entre un métal et un diélectrique ont été mises en évidence par Powell et Swan lors de mesures de pertes d'énergie d'électrons [41]. Ces oscillations de plasmon correspondent à la réponse

des porteurs libres à la surface d'un conducteur soumis à un champ électromagnétique. Les plasmons de surface se propagent parallèlement à l'interface du matériau conducteur et du diélectrique et sont évanescents perpendiculairement, on parle de plasmons de surface propagatifs.

Dans le cas de nanoparticules ayant une surface courbée, les plasmons de surface deviennent non-propagatifs et sont appelés plasmons de surface localisés. La surface courbée des nanoparticules donne lieu à une force de rappel sur les électrons de conduction, par l'intermédiaire de la répulsion entre les charges positives (structure du cristal) et négatives (électrons libres décalés par l'onde électromagnétique) dans la nanoparticule. Une grande densité de porteurs dans la nanoparticule entraîne une forte polarisabilité qui accroît la force des oscillations des porteurs. Dans le cas où la fréquence de l'excitation est égale à la fréquence des oscillations des électrons, un phénomène de résonance entraîne une exaltation du champ à l'intérieur et à la périphérie de la particule. Ce phénomène de résonance est appelé résonance de plasmons de surface localisés (RPSL).

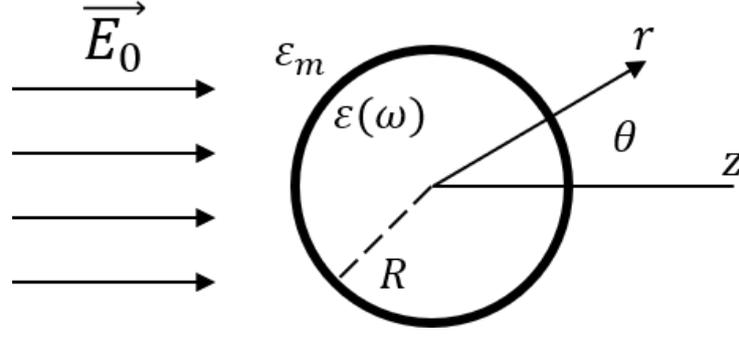
### 2.3.2. Approximation quasi-statique et théorie de Mie pour une particule sphérique

La réponse d'une particule conductrice à un champ électromagnétique est résolue analytiquement à partir des équations de Maxwell par Mie en 1908 [42]. Dans le cas d'une particule petite devant la longueur d'onde, le champ  $\vec{E}$  ressentit en tout point de la particule peut être considéré comme constant comme le montre la figure 1.11. Ainsi, l'approximation quasi-statique peut être utilisée, pour des petites particules, afin de rendre compte des phénomènes d'absorption et de diffusion d'une onde électromagnétique par la particule.



**Figure 1.11** : Schéma décrivant l'approximation quasi-statique, la particule avec  $R \ll \lambda$  voit un champ constant contrairement à la particule  $R \gg \lambda$ .

Dans cette partie, les principales équations permettant de rendre compte de l'interaction du champ électromagnétique avec une nanoparticule dans le cas de l'approximation quasi-statique seront rappelées. Les calculs sont détaillés dans la référence [43].



**Figure 1.12** : Schéma d'une nanoparticule de rayon  $R$  soumise à un champ électromagnétique.

Soit une particule sphérique, homogène et isotrope de rayon  $R$  dans un milieu environnant isotrope, non absorbant et non dispersif de constante diélectrique  $\epsilon_m$ . La particule est soumise à un champ électrique statique uniforme  $\vec{E}_0$  et sa réponse diélectrique est décrite par la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ . Les calculs sont effectués dans le cas où le centre de la sphère coïncide avec l'origine du repère.

En considérant une particule petite devant la longueur d'onde de l'excitation  $R \ll \lambda$ , l'approximation quasi-statique permet de simplifier le problème de l'interaction d'une onde électromagnétique avec la particule en considérant un champ électrostatique. En régime stationnaire, le potentiel électrique  $\phi$  vérifie l'équation de Laplace  $\nabla^2 \phi = 0$  avec le champ électrostatique  $\vec{E}_0 = -\overrightarrow{\text{grad}}\phi$ . Le potentiel électrique est traité séparément à l'intérieur et à l'extérieur de la particule.

$$\nabla^2 \phi_{int} = 0 \quad (1.24)$$

$$\nabla^2 \phi_{ext} = 0 \quad (1.25)$$

Les potentiels à l'intérieur et à l'extérieur de la particule obtenus après développement et application des conditions aux limites sont

$$\phi_{int} = -E_0 r \cos \theta + \left( \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right) E_0 r \cos \theta = - \left( \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right) E_0 r \cos \theta \quad (1.26)$$

$$\phi_{ext} = -E_0 r \cos \theta + R^3 \left( \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right) E_0 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (1.27)$$

L'expression du potentiel extérieur  $\phi_{ext}$  montre qu'à l'extérieur de la particule, le potentiel appliqué (terme de gauche) est superposé à un potentiel provenant du dipôle induit localisé au centre de la particule (terme de droite). Le dipôle  $\vec{p}$  est introduit dans l'équation (1.27).

$$\phi_{ext} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3} \quad (1.28)$$

Avec

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0 \quad (1.29)$$

Le dipôle induit par le champ appliqué/incident est proportionnel à ce champ avec un facteur de proportionnalité  $\alpha$  qui représente la polarisabilité complexe de la particule.

$$\vec{p} = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\vec{E}_0 \quad (1.30)$$

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (1.31)$$

L'équation précédente (1.31) est obtenue dans le cas où la particule est soumise à un champ électrostatique et est équivalente à un dipôle idéal. Dans le cas d'une lumière réelle, on suppose que la lumière est une onde plane  $\vec{E}_0(r,t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$  qui induit un dipôle oscillant avec un moment dipolaire  $p = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha(\omega) \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$ . Ainsi, la fonction diélectrique de la particule dépend de la fréquence du champ appliqué.

$$\alpha(\omega) = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (1.32)$$

Le dipôle soumis à un champ électrostatique perd de l'énergie. Ces pertes d'énergies se font soit de manière non radiatives liées à l'absorption de l'onde électromagnétique qui dissipe l'énergie sous forme de chaleur soit de manière radiatives avec la diffusion dans toutes les directions de l'onde électromagnétique. La diminution du flux de photon de l'onde incidente est définie comme le phénomène d'extinction et peut être décrite par la section efficace d'extinction  $\sigma_{ext}$  comme

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \quad (1.33)$$

Avec les sections efficaces d'absorption  $\sigma_{abs}$  et de diffusion  $\sigma_{diff}$ . En se plaçant dans le cas de l'approximation dipolaire électrique<sup>v</sup>, la théorie de Mie dans le cas d'une particule petite devant la longueur d'onde de l'excitation permet de définir les sections efficaces qui sont

$$\sigma_{abs} = k \text{Im}[\alpha(\omega)] = 4\pi k R^3 \text{Im} \left[ \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right] \quad (1.34)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha(\omega)|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 R^6 \left| \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad (1.35)$$

Avec  $k = 2\pi n / \lambda = \omega \sqrt{\varepsilon_m} / c$

Pour des particules très petites devant la longueur d'onde,  $R^3 / \lambda^4 \ll 1$ , la section efficace de diffusion est très faible dans le cas de l'approximation quasi-statique [44]. La section efficace d'extinction se résume donc à la section efficace d'absorption. La théorie de Mie définit la section efficace d'extinction comme

$$\sigma_{ext} \simeq \sigma_{abs} = k \text{Im}[\alpha(\omega)] \quad (1.36)$$

Dans le cas des petites particules de taille  $R \ll \lambda$ , on retrouve le résultat obtenu pour la coupe de Lycurgue, avec une absorption qui domine comme le montre l'équation (1.37). Lorsque  $R$  augmente, la diffusion devient prépondérante.

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{abs}} \propto (kR)^3 \propto \left( \frac{R}{\lambda} \right)^3 \quad (1.37)$$

v. Plus de détails sur le développement de l'approximation dipolaire est disponible dans la thèse de Lermusiaux L. [42].

## Conditions de résonance

Un phénomène de résonance entraînant une augmentation de la polarisabilité a lieu dans la nanoparticule pour une certaine fréquence de résonance lorsque  $|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m|$  est nul ou minimal. Considérons  $\varepsilon_m$  constant et en écrivant  $\varepsilon(\omega)$  sous forme complexe. L'expression s'écrit

$$|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m| = |\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m + i\varepsilon_2(\omega)| \quad (1.38)$$

En considérant  $\varepsilon_2(\omega)$ , qui correspond aux phénomènes de dissipation de l'énergie, suffisamment faible pour être négligé, la condition de résonance est donnée par

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m \quad (1.39)$$

La fréquence vérifiant l'équation (1.39) s'appelle la fréquence de Fröhlich [44]. Cette relation montre l'importance de la constante diélectrique du milieu environnant la nanoparticule sur la fréquence de résonance. Cette fréquence a un impact sur la polarisabilité de la nanoparticule ainsi que sur les sections efficaces d'absorption et de diffusion qui seront exaltées. La modification des propriétés d'absorption du matériau en fonction du milieu environnant est le principe de base des capteurs à RPSL.

A partir des équations (1.19) et (1.39), la fréquence de résonance peut s'écrire

$$\omega_{sp} = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m^* (\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m)} - \Gamma^2} \quad (1.40)$$

La condition de résonance,  $\varepsilon_2(\omega)$  suffisamment faible, implique un  $\Gamma$  faible

$$\omega_{sp} \simeq \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m^* (\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m)}} \quad (1.41)$$

L'équation 1.41 est l'expression de la fonction diélectrique obtenue avec le modèle de Drude qui montre que la fréquence de résonance dépend aussi de la fréquence plasma qui est directement reliée à la concentration de porteurs de charges  $N$  et à la constante diélectrique à haute fréquence  $\varepsilon_\infty$ . La nature du matériau composant la nanoparticule induit donc directement les propriétés de résonance du plasmon.

## Limitations du modèle

L'approximation utilisée précédemment pour définir la polarisabilité de la nanoparticule est valable pour des particules très petites devant la longueur d'onde. Les calculs montrent que cette approximation est raisonnable pour des particules sphériques ou ellipsoïdes jusqu'à des dimensions de 100 nm soumises à un champ électromagnétique dans le visible ou le proche infrarouge [43]. Pour des particules plus larges, un modèle électrodynamique plus rigoureux qui donne les expressions analytiques de l'absorption et de la diffusion d'une onde électromagnétique par une sphère est requis (théorie de Mie par exemple) [42]. Dans le cas de particules plus larges, le comportement des porteurs libres en surface de la particule devient plus complexe et l'onde électromagnétique excitatrice ne peut plus être considérée comme constante dans la particule.

De ce fait, l'approximation dipolaire n'est plus correcte et les résonances multipolaires doivent être prises en compte.

Le modèle précédent est développé pour une nanoparticule sphérique et n'est plus valable pour traiter le cas des particules de forme ellipsoïde ou encore cylindrique. En effet, dans ce cas, de nouveaux modes d'oscillations des porteurs de charges apparaissent, ce qui donne lieu à de nouvelles fréquences de résonances [42].

## 2.4. Matériaux plasmoniques et applications

Le comportement métallique d'un matériau est nécessaire pour qu'il ait des propriétés plasmoniques. De plus, la quantité de porteurs libres doit être suffisamment importante pour que la partie réelle de sa fonction diélectrique soit négative et égale à  $-2\epsilon_m$ .

### Les métaux

Les métaux sont des matériaux qui sont caractérisés par une forte densité de charges libres. Cependant, la plupart des métaux présentent des pertes liées aux transitions intrabandes assez importantes diminuant les propriétés plasmoniques. Certains métaux présentent tout de même des propriétés intéressantes comme c'est le cas de l'argent et de l'or qui sont les métaux présentant les pertes liées aux transitions intrabandes les plus faibles. L'argent possède les pertes les plus faibles dans le visible et le proche infrarouge mais il se dégrade assez vite en raison de l'oxydation. L'or est le deuxième matériau en termes de pertes et contrairement à l'argent est chimiquement stable. Ces deux éléments sont largement utilisés dans les différentes applications plasmoniques cependant l'or et l'argent ne sont pas compatibles avec la technologie de la microélectronique du silicium. D'autres matériaux peuvent être de potentiels candidats comme le cuivre présentant une très bonne conductivité, mais qui s'oxyde très facilement. Les RPSL de films de nickel peuvent être couplées à de la luminescence chimique. La partie réelle de la fonction diélectrique de l'aluminium est négative et fait de lui un matériau plasmonique dans le bleu et l'ultra-violet. Cependant, des problèmes d'oxydation rendent compliquée la fabrication de ce matériau. Les métaux alcalins tels que le sodium et le potassium présentent de très faibles pertes, mais sont très réactifs à l'air et à l'eau [45].

### Les alliages métalliques

Dans le but d'améliorer les fortes performances plasmoniques des métaux nobles, leurs transitions intrabandes peuvent être décalées dans une autre partie du spectre en fabriquant des alliages ou des composés intermétalliques par l'ajout d'autres éléments. La nouvelle structure de bande obtenue dépend de la concentration de chaque élément constituant l'alliage. C'est ce qui est appelé « l'ingénierie de bande ». Les alliages peuvent se faire en ajoutant des métaux de transitions bivalents tels que le zinc ou le cadmium dans des métaux nobles, tandis que les composés intermétalliques sont fabriqués en combinant des métaux alcalins dans des métaux nobles. Des composés intermétalliques tels que les siliciures et les germaniures présentent des RPSL dans le domaine de l'infrarouge [45].

## Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs fortement dopés peuvent avoir des propriétés optiques similaires aux métaux, avec une partie réelle de la fonction diélectrique négative. Contrairement aux métaux qui ont une densité de porteurs fixe, en modifiant la quantité de dopants dans les semi-conducteurs, le nombre de porteurs de charges libres peut être contrôlé. Cela permet de guider la fréquence de résonance et de décaler la bande d'absorption dans le proche infrarouge. La quantité minimale de porteurs de charges libres dans les semi-conducteurs pour une fréquence donnée  $\omega = \omega_c$  peut être déterminée à partir du modèle de Drude en utilisant la relation suivante  $\varepsilon_1(\omega) < 0$ . La fréquence plasma et le nombre de porteurs de charges libres s'écrivent

$$\omega_p^2 > \varepsilon_\infty(\omega_c^2 + \Gamma^2) \quad (1.42)$$

$$N > \frac{\varepsilon_0 m^*}{e^2} \varepsilon_\infty(\omega_c^2 + \Gamma^2) \quad (1.43)$$

Pour satisfaire l'inégalité (1.43), il faut que la quantité de porteurs de charges libres soit suffisamment importante pour garantir une partie réelle de la fonction diélectrique négative. Il est donc nécessaire de doper fortement les semi-conducteurs. Plus le nombre de porteurs de charges libres est grand et plus la fréquence plasmon se situe vers les petites longueurs d'onde soit vers le visible. Cependant, la limite de solubilité d'un dopant dans un semi-conducteur ainsi que son activation sont des défis lors de l'élaboration des matériaux. De plus, il faut garder une grande mobilité des porteurs de charges libres.

Différentes familles de semi-conducteurs peuvent générer des RPSL dans des nanoparticules. Il y a notamment le chalcogénure de cuivre, le silicium dopé au bore et au phosphore, les oxydes semi-conducteurs et les nitrures de métaux de transitions [45].

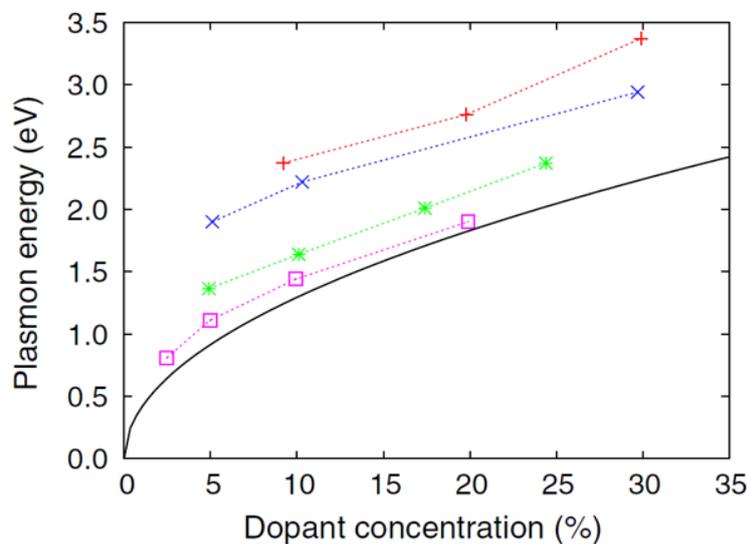
### 2.4.1. Applications

Les matériaux plasmoniques sont utilisés dans de nombreux domaines d'application. Des nanoparticules plasmoniques sont intégrées à des céramiques et des verres afin d'obtenir des verres colorés très exploités dans l'art. La diversité des nanoparticules métalliques en termes de taille et de forme permet une très grande variété de couleurs [46]. Toujours en utilisant les couleurs offertes par les nanoparticules, elles sont utilisées dans l'ingénierie de la sécurité notamment pour les cartes d'identité ou encore les billets. La coloration s'effectue à une très petite échelle et les couleurs observées en réflexion ou en transmission sont caractéristiques des nanoparticules. En utilisant des particules de forme particulière, la réflexion peut dépendre de la polarisation de la lumière [47]. Un autre champ d'application est le domaine de la santé dans lequel les nanoparticules sont utilisées pour les diagnostics en tant que capteur lié à leur forte sensibilité à l'environnement. Le pic de résonance du plasmon se décale en présence de la substance à analyser sur la surface fonctionnalisée de la particule [48, 49]. Dans le domaine de la santé, les nanoparticules sont utilisées aussi pour la thérapie. L'absorption du rayonnement génère de la chaleur qui est utilisée pour traiter des tumeurs cancéreuses [50]. Les nanoparticules plasmoniques peuvent être utilisées pour contrôler et améliorer l'émission de lumière par couplage avec des puits quantiques ou des

molécules fluorescentes. Ge *et al.* montrent que le temps de vie diminue pour des puits quantiques proches de nanocubes d'or [51]. Tandis que Kinkhabwala *et al.* montrent une exaltation de l'intensité d'émission de molécules aux abords de nanoparticules d'or d'un facteur de 1800 [52]. Avec des couches minces de cellules solaires d'une épaisseur petite devant  $\lambda$ , l'absorption est faible limitant leur rendement. L'insertion de nanoparticules peut permettre de convertir la lumière incidente en champ proche (champ à l'extérieur de la nanoparticule généré par la RPSL) et ainsi générer des paires électron-trou dans le semi-conducteur de manière plus efficace [53]. Ce type de procédé peut avoir des applications pour la détection de lumière ainsi que la conversion de la lumière en électricité. Un domaine d'application est le transfert d'énergie chimique ou les particules sont utilisées pour induire de la photochimie et de la photophysique locale. Des électrons chauds associés à un champ optique à l'échelle nanométrique peuvent déclencher des réactions chimiques locales [54], ils peuvent aussi induire des mouvements mécaniques de nanomoteurs optiques moléculaires [55] ou encore servir de catalyseurs [56, 57]. Les nanoparticules plasmoniques peuvent aussi être utilisées pour le traitement optique de l'information via la création de source de photons. La taille des dispositifs est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, mais avec des vitesses d'opération supérieure au gigahertz [58].

## 2.5. Résonance de plasmons de surface localisés dans les nc-Si dopés P : état de l'art

### 2.5.1. Calculs théoriques



**Figure 1.13** : Energie du plasmon en fonction de la concentration de phosphore dans des nc-Si de diamètres : 1,8 nm, 2,2 nm, 3,2 nm et 4,0 nm. La courbe pleine représente l'énergie des RPSL prédite par l'équation 1.41 avec  $m^* = 0,3 m_0$ ,  $\epsilon = 11,7$  et  $\epsilon_m = 1$  [59].

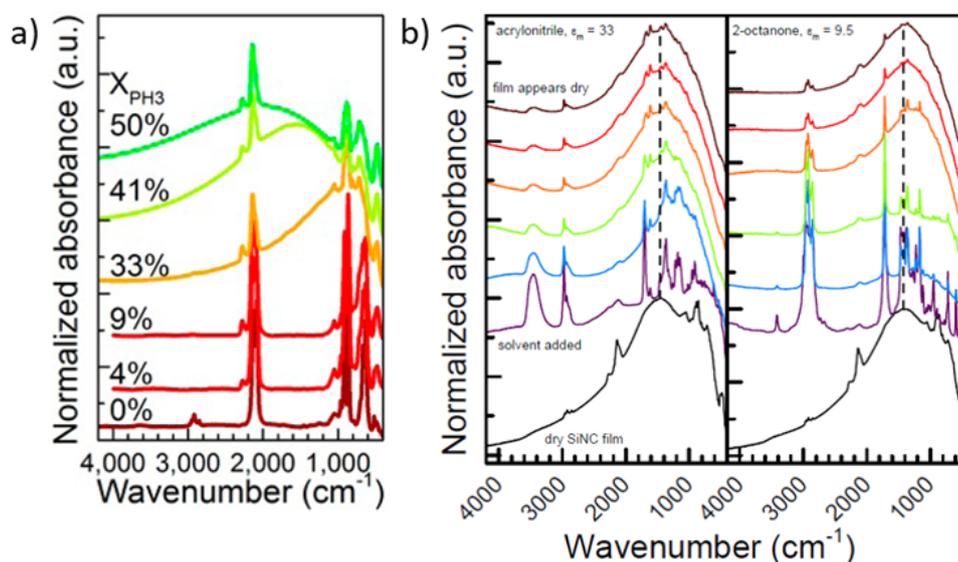
Pi *et al.* utilisent la méthode des liaisons fortes pour modéliser des RPSL dans des nc-Si hyperdopés avec du phosphore jusqu'à 30% inséré en sites substitutionnels [59]. La figure 1.13 montre l'énergie des RPSL pour différents diamètres de nc-Si en fonction de la concentration de dopants. Les calculs montrent que des RPSL apparaissent pour une concentration supérieure à 10

atomes de phosphore dans un nanocrystal de silicium d'environ 4 nm. De plus, l'énergie des RPSL étant proportionnelle à  $\sqrt{N}$  avec  $N$  la densité de porteurs de charges libres, elle augmente avec la quantité de dopants et induit un décalage de la bande d'absorption des RPSL vers le visible. L'énergie des RPSL de nanoparticules est calculée avec le modèle de Drude à partir de l'équation 1.41 avec  $m^*=0,3 m_0$ ,  $\epsilon_\infty=11,7$  (valeur du silicium massif) et  $\epsilon_m=1$  et est représenté par la courbe en trait plein sur la figure 1.13. L'étude démontre aussi que les nanocristaux de silicium contenant des défauts profonds ne donnent pas lieu à des oscillations collectives d'électrons.

### 2.5.2. Résultats expérimentaux

Très peu d'équipes ont synthétisé des nc-Si présentant des RPSL. L'ensemble des résultats est présenté dans cette partie.

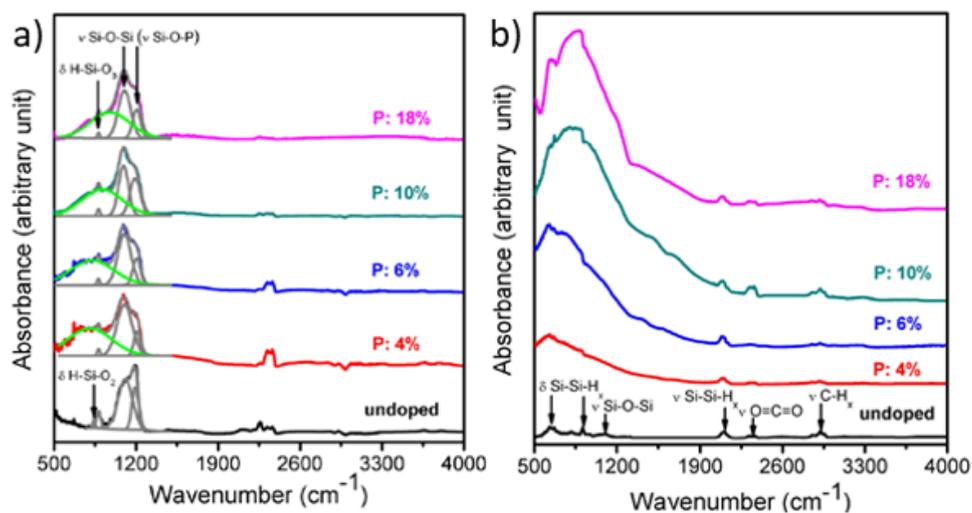
La première mention de l'obtention d'une résonance de plasmons de surface localisés dans des nc-Si dopés au phosphore de manière expérimentale est faite par l'équipe de Kortshagen *et al.* en 2013. Rowe *et al.* synthétisent des nc-Si autoportés en utilisant une méthode de plasma non thermique [60]. Cette méthode conduit à des nanocristaux non protégés par une matrice, donc sensibles à l'oxydation et à l'environnement chimique. La phosphine ( $\text{PH}_3$ ) est ajoutée dans le gaz de silane ( $\text{SiH}_4$ ) pour doper des nc-Si dont la taille est compris entre 3,9 nm et 10,4 nm de diamètre. En contrôlant le flux de phosphine, la concentration de phosphore est modifiée. Lorsque la concentration de dopant dans les nc-Si augmente, la taille moyenne des nc-Si diminue. Les nanoparticules deviennent de plus en plus maclées provoquant un élargissement de la bande d'absorption des RPSL en diffusant les porteurs de charges [61] [62]. En comparant des mesures SEM-EDX de la concentration en phosphore dans des nc-Si entourés d'une coquille amorphe de 1 nm et dans le cœur de silicium uniquement (où la coquille est enlevée), les résultats montrent que les impuretés de phosphore sont localisées à 60-90% au niveau de la surface/interface dans le cas des nc-Si autoportés [61] [63].



**Figure 1.14** : a) Spectres FTIR normalisés de nc-Si dopés au phosphore pour différentes concentrations de phosphine  $X_{\text{PH}_3}$ . b) Spectres FTIR pour des films de Si-nc dopés au phosphore dans des solvants de constantes diélectriques différentes [61].

La figure 1.14 a) représente les spectres FTIR des nc-Si dopés au phosphore pour différentes concentrations de phosphine. Hormis les pics fins d'origine vibrationnelle correspondant aux liaisons Si-H, les auteurs observent une bande large attribuée aux RPSL. Celle-ci se décale vers les plus grands nombres d'ondes à mesure que la concentration de  $\text{PH}_3$  augmente. De plus, un décalage en énergie est observé lorsque l'environnement chimique de la nanoparticule est modifié. En effet, la figure 1.14 b) représente les spectres FTIR pour des nc-Si dispersés dans des solvants de constantes diélectriques différentes [61]. Rowe *et al.* observent les RPSL juste après la synthèse des nc-Si et conserve les échantillons sous vide. Afin de comprendre l'influence de l'oxydation sur la surface des nc-Si et sur l'activation des dopants, Kramer *et al.* synthétisent de la même façon des nc-Si de 8 nm et réalisent des oxydations post-synthèse [64]. Après 4h00, ils observent la disparition des RPSL. L'oxydation réduit le nombre de porteurs de charges libres de nc-Si dopés au phosphore. Kramer obtient cependant la restauration des RPSL en réalisant des recuits à basse température permettant de passiver ainsi les défauts avec de l'hydrogène.

L'équipe de Pi *et al.* a aussi travaillé sur les RPSL dans les nc-Si. Zhou *et al.* synthétisent des nc-Si dopés au phosphore de diamètre moyen 14 nm, en utilisant la méthode de plasma non thermique, avec une concentration de dopant variant de 4% à 18% mesurée par titrage chimique [62]. Les problèmes de sensibilité de la bande d'absorption des RPSL à l'oxydation (similaires aux relevés de Kramer) sont encore observés après synthèse des nc-Si mais Zhou pense que la densité de défauts à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> est réduite après un long temps d'exposition à l'air. Les échantillons sont donc laissés à l'air pendant 330 jours et des RPSL sont observées. La figure 1.15 a) montre les spectres FTIR de nc-Si non dopés et dopés avec du phosphore. La fréquence des RPSL se décale vers de plus grands nombres d'ondes lorsque la concentration en phosphore croît de 4% à 18%. Les bandes d'absorption des plasmons sont observées au pied des modes vibrationnels des liaisons Si-O-Si et Si-O-P. Après une attaque chimique sous vapeur d'acide fluorhydrique (HF), les RPSL sont observées sans les modes vibrationnels comme le montre la figure 1.15 b). Il faut noter que les RPSL ont lieu à basse fréquence, au voisinage de 850 cm<sup>-1</sup>.



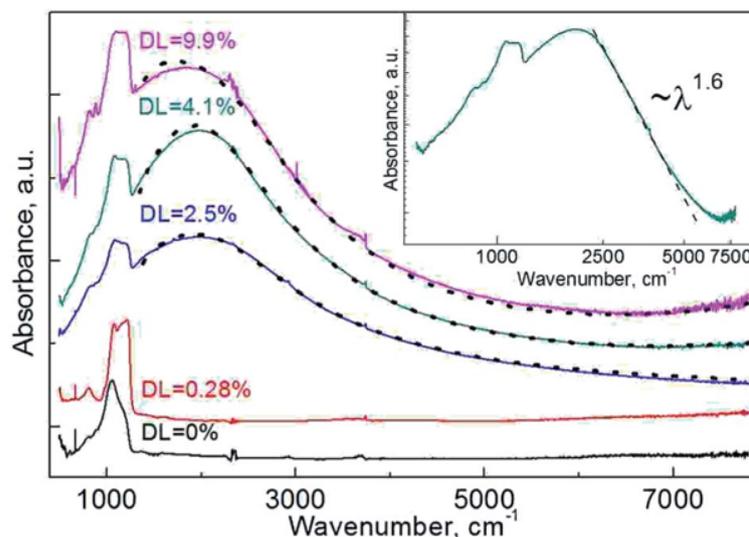
**Figure 1.15 :** Spectres FTIR pour des nc-Si non dopés et dopés avec différentes concentrations de phosphore a) tel quel b) après attaque chimique aux vapeurs d'acide fluoridrique sous atmosphère d'hydrogène [62].

Les bandes d'absorption induites par les RPSL sont simulées avec l'expression de l'absorption de Mie où la fonction diélectrique est donnée par le modèle de Drude. Dans le cas où les nc-Si ont une coquille de silice, la constante diélectrique à haute fréquence  $\epsilon_\infty$  est décrite par une constante diélectrique effective définie par les rayons et les constantes diélectriques du cœur de Si et de la coquille de silice [62]. À partir de la valeur de  $\Gamma$  obtenue, la mobilité est calculée en utilisant l'équation (1.16) tandis que la fréquence du plasma massif  $\omega_p$  est reliée à la quantité de porteurs de charges libres via l'équation (1.18). Les valeurs obtenues par Zhou *et al.* sont résumées dans le tableau 1.1.

$C_p$ (at.%)	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ )	$N$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Taux d'activation (%)
4	362	$1,8 \times 10^{-19}$	0,9
6	383	$1,8 \times 10^{-19}$	$0,3 < \eta < 0,9$
10	407	$2,0 \times 10^{-19}$	$0,3 < \eta < 0,9$
18	425	$2,7 \times 10^{-19}$	0,3

**Tableau 1.1** : Mobilité  $\mu$  et quantité de porteurs libres  $N$  obtenues par la simulation de l'absorption des RPSL pour différentes concentrations de phosphore dans les nc-Si d'après Zhou *et al.* [62].

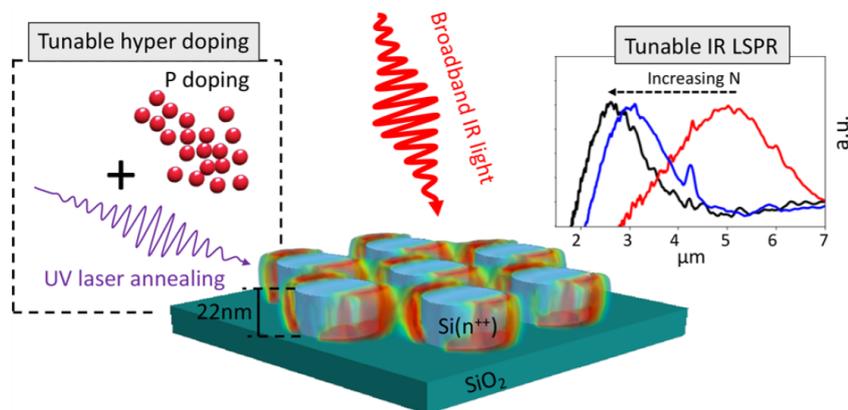
La mobilité des électrons augmente avec l'augmentation de la concentration en dopant. Cette augmentation est expliquée par une plus grande concentration de phosphore au niveau de la surface de la nanoparticule lorsque la concentration en phosphore augmente dans la nanoparticule. Les électrons de surface n'étant pas ionisés, ils sont donc plus électronégatifs que les atomes de silicium et peuvent retarder le mouvement des électrons proche de la surface ce qui rend la diffusion des électrons sur la surface du nc-Si moins efficace. Zhou *et al.* calculent l'efficacité de l'activation du phosphore à partir de la fréquence de plasma massif et obtiennent des valeurs de 0,3% à 0,9% pour des concentrations de phosphore de 18% et 4% respectivement. Le taux d'activation diminue lorsque la concentration en phosphore augmente.



**Figure 1.16** : Spectres FTIR de nc-Si dopés avec différentes concentrations en phosphore. Les courbes en traits pointillés sont les simulations [38].

Bubenov *et al.* synthétisent des nc-Si par méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD en anglais : *Chemical Vapor Deposition*) induite par laser utilisant un précurseur de silane [38]. Les particules de silicium sont ensuite placées dans une ampoule avec du phosphore puis recuites à 900°C pendant 2,5 heures. Le phosphore est donc inséré par diffusion. Les particules ont des tailles de 15 à 30 nm avec différentes concentrations de phosphore et présentent une structure cœur/coquille Si/SiO<sub>2</sub>. Des mesures de spectroscopie de masse par plasma à couplage inductif donnent des concentrations en phosphore de 0,126% à 9,9%. Des RPSL sont observées pour des nc-Si à partir d'une concentration en phosphore de 2,5% (1,1%) dans toute la particule (uniquement dans le cœur de Si) comme le montre la figure 1.16 avec les spectres FTIR pour différentes concentrations de phosphore. Les spectres sont simulés avec un modèle cœur/coquille à partir de la théorie de Mie. Les quantités de porteurs de charges libres obtenus par les simulations sont autour de  $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  avec une efficacité d'activation de dopant qui pourrait atteindre 34%. Des mesures d'absorption des RPSL sont effectuées en fonction de la température et montrent une dépendance de la fréquence du plasmon et de sa forme induisant des interactions électron-phonon dans les nc-Si et une modification du terme d'amortissement  $\Gamma$ .

Dans le cadre du projet ANR DONNA, Poumirol *et al.* ont réalisé en 2021 des nanodisques de silicium par gravure de substrat SOI comme le montre la figure 1.17. Les nanodisques sont dopés de façon homogène avec de fortes concentrations en dopants allant de  $10^{20}$  jusque  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  par implantation ionique suivi d'un recuit d'activation (recuits thermiques par laser pulsé). Les temps de recuits sont réduits à quelques dizaines de nanosecondes afin de faire fondre le silicium et de se placer dans des conditions hors équilibre. Ceci permet de cristalliser le silicium avec de fortes concentrations en dopant actifs dépassant le seuil de solubilité du phosphore dans le silicium et avec des taux d'activation allant jusqu'à  $70 \pm 10\%$ . Des mesures FTIR permettent d'observer des bandes plasmoniques allant de 2,5 à 5  $\mu\text{m}$  suivant la concentration de porteurs de charges libres. Les valeurs des simulations des spectres sont résumées dans le tableau 1.2. Le temps de diffusion  $\tau$ , étant proportionnel à la mobilité des porteurs, indique que ceux-ci diminuent avec l'augmentation de la concentration de porteurs de charges libres  $N$ .

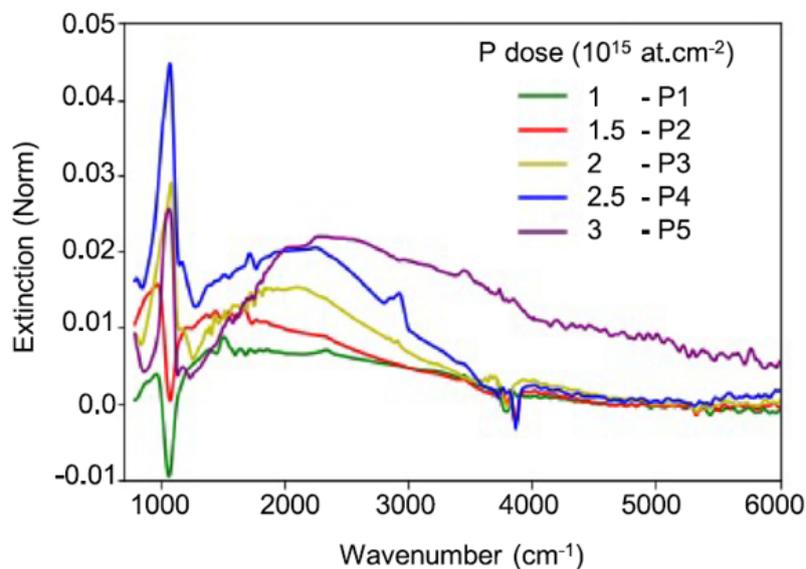


**Figure 1.17** : Nanodisque de silicium sur substrat SOI dopé au phosphore par laser pulsé obtenu par Poumirol *et al.* Bandes d'absorption des RPSL se décalent avec la densité de porteurs de charges libres [65].

$C_p$ nominale ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\tau$ (fs)	Taux d'activation (%)
$9 \times 10^{20}$ (1,8 at.%)	$3,5-3,05 \times 10^{20}$	6,15-9,22	$70 \pm 10$
$3,6 \times 10^{21}$ (7,2 at.%)	$9,2-7,3 \times 10^{20}$	4,27-5,64	$46 \pm 10$
$6,6 \times 10^{21}$ (12,5 at.%)	$1,4-1,1 \times 10^{21}$	3,33-4,61	$40 \pm 9$
$9 \times 10^{21}$ (18 at.%)	$1,6-0,84 \times 10^{21}$	2,82-3,92	$32 \pm 15$

**Tableau 1.2** : Résumé des grandeurs physiques obtenues par la simulation des spectres des RPSL [65].

Enfin, Zhang *et al.* en 2022 ont élaboré des nc-Si en matrice de  $\text{SiO}_2$  [66]. Pour cela, du silicium est implanté dans une couche de 200 nm de silice thermique sur un substrat de silicium. L'échantillon est ensuite recuit dans un four RTA à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 1 minute afin de former des nc-Si de diamètre compris entre 5,2 et 11 nm. Ensuite, le phosphore est à son tour implanté. La couche mince est alors recuite afin d'activer les dopants dans les nc-Si. Un dernier recuit sous forming gaz est réalisé afin de passiver les liaisons pendantes à l'interface nc-Si/ matrice. Les concentrations en phosphore mesurées par sonde atomique tomographique sont comprises entre  $3,2 \times 10^{21}$  et  $6,3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Des mesures FTIR (figure 1.18) ont été réalisées et des courbes d'extinction montrent la présence de RPSL pour des longueurs d'ondes comprises entre 4 et  $7 \mu\text{m}$ . La mobilité obtenue suite à la simulation des bandes des RPSL n'est pas monotone et diminue pour de fortes concentrations en phosphore. Ils montrent que le taux de collision augmente dans les petites particules, pour les plus fortes concentrations en dopants, probablement à cause d'agrégats de phosphore.



**Figure 1.18** : Spectres d'extinction mesurés en FTIR avec la présence de bandes plasmoniques pour différentes concentrations en phosphore dans les nc-Si. [66].

## 3. État de l'art des matériaux SiP et GeP

Les composés de la famille IV-V ont été peu étudiés. Ils ont cependant suscité un regain d'intérêt car ces matériaux sont lamellaires et donc potentiellement exfoliables. On se propose ici, d'étudier deux d'entre eux, le SiP et le GeP.

La famille de composés binaires d'éléments du groupe IV, avec le silicium et le germanium, et du groupe V, avec le phosphore et l'arsenic, forme des matériaux lamellaires tels que SiP, GeP, SiAs et GeAs [67]. Ces matériaux lamellaires possèdent des liaisons fortes dans le plan tandis que les liaisons entre les lamelles sont des liaisons de type Van der Waals et donc beaucoup plus faibles. Ainsi par exfoliation, des plans de ces matériaux peuvent être détachés. En raison de leur structure, ces matériaux présentent une forte anisotropie dans le plan. Lors du passage du composé massif au composé 2D, de nouvelles propriétés électriques, optoélectroniques et thermiques, différentes de celles du matériau massif correspondant, apparaissent. Ainsi, ces matériaux présentent un intérêt pour de potentielles applications.

Ces matériaux présentent de plus un intérêt environnemental. Dans le cas du silicium, du germanium et du phosphore, les éléments sont abondants et les procédés d'extraction sont bien connus. De plus, ces trois éléments ne sont pas toxiques.

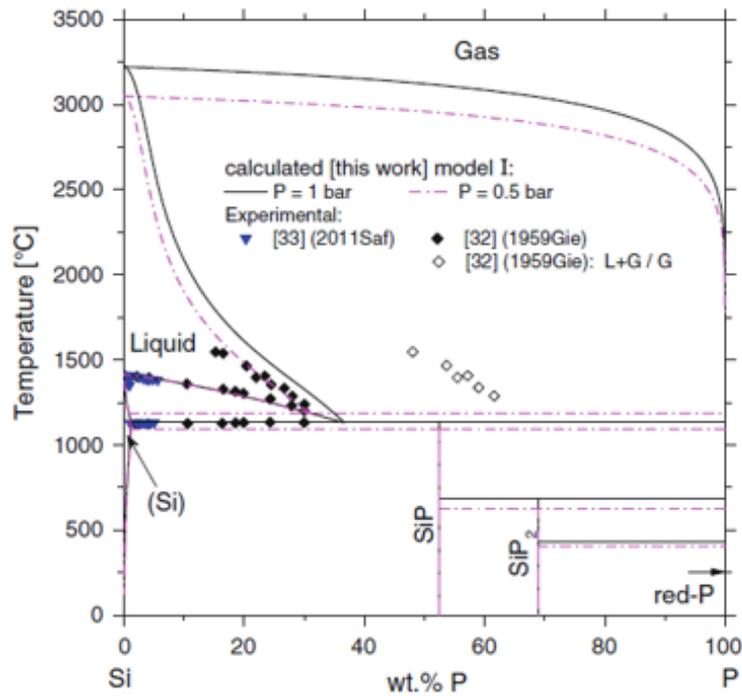
Les travaux de recherche portant sur les matériaux SiP et GeP sont évoqués dans cette partie. En raison des nombreuses similitudes entre ces deux composés synthétisés, structure et propriétés, l'état de l'art des matériaux SiP et GeP se fera en parallèle.

### 3.1. SiP et GeP massif

#### 3.1.1. Thermodynamique

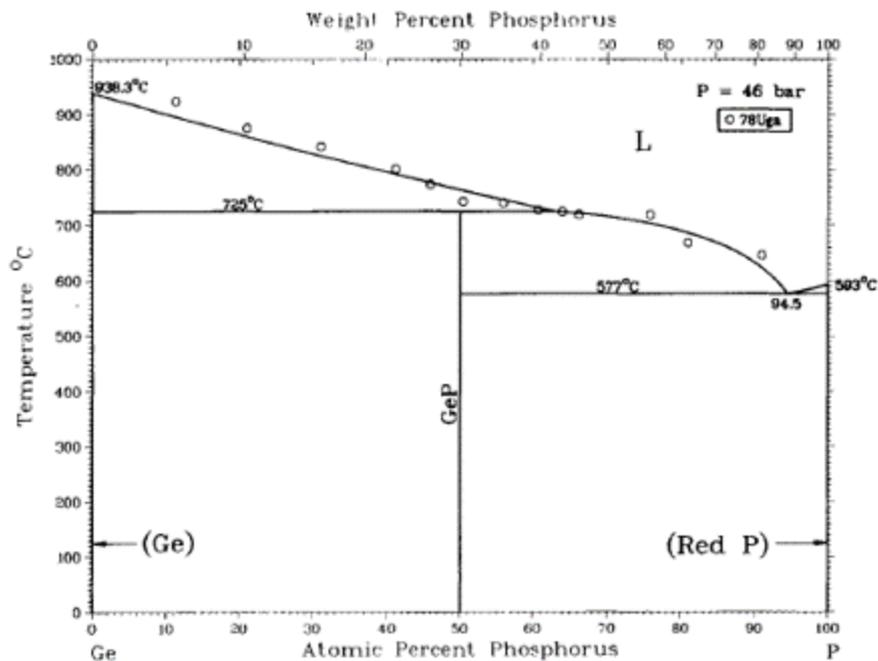
##### Système silicium-phosphore

Une première version du diagramme de phase de Si :P est obtenue par Vogel *et al.* donnant la température eutectique de liquéfaction de SiP qui est de 1131°C [26]. Olesinski *et al.* ont reproduit ce diagramme en incluant la solubilité du phosphore dans le silicium [25]. La figure 1.19 montre le diagramme de phase théorique obtenu par Liang et Schmid-Fetzer [68]. Les résultats expérimentaux sont reportés sur le diagramme de phase. Le composé SiP coexiste avec le silicium pour des concentrations en phosphore comprises entre 0 et 50%. Le composé SiP<sub>2</sub> se forme pour une concentration supérieure à 50% de phosphore en coexistence avec le SiP jusqu'à 70%. Au-delà, le composé SiP<sub>2</sub> coexiste avec du phosphore pur. Une étude menée sur les différents composés à base de silicium et de phosphore décrits dans la littérature montre que seuls les composés SiP et SiP<sub>2</sub> sont reportés sur les diagrammes de phase à l'équilibre [69].



**Figure 1.19** : Diagramme de phase du système silicium-phosphore calculé à une pression de 1 bar [68].

### Système germanium-phosphore



**Figure 1.20** : Diagramme de phase du système germanium-phosphore calculé pour une pression de 46 bar [70].

La figure 1.20 montre le diagramme de phase du système germanium-phosphore obtenu par Olesinski *et al.* en 1985 à une pression de 46 bar [70]. Aucun diagramme de phase du système germanium phosphore à pression atmosphérique n'a été trouvé dans la littérature. Pour une concentration en phosphore inférieure à 50%, le germanium coexiste avec du GeP. Puis, au-delà

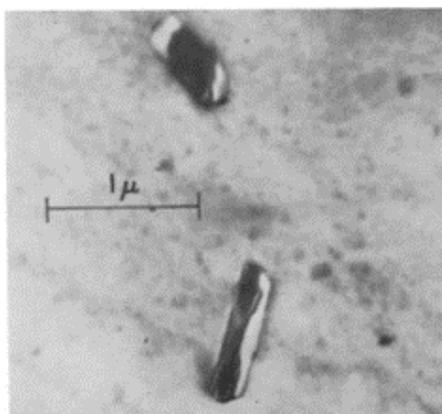
de 50% de phosphore, le GeP coexiste avec du phosphore pur. Les points obtenus par Ugai *et al.* en 1978 sont tracés sur le diagramme de phase. Le composé GeP semble être le seul composé stable aux conditions de pression et température ambiante d'après Olesinski. D'autres phases peuvent cependant être observées telles que le GeP<sub>3</sub> ou encore le GeP<sub>5</sub> [71]. La température de décomposition du GeP obtenue par ce diagramme est de 577°C. Le GeP se décompose en germanium pur et en phosphore gazeux au-delà de 540°C [72] ou de 560°C [73].

### 3.1.2. Synthèse des composés SiP et GeP

Plusieurs travaux relatent la synthèse des matériaux SiP et GeP dans la littérature. Dans cette partie, les différentes méthodes de synthèse de ces matériaux seront relatées de façon chronologique.

Le premier papier pouvant évoquer le composé SiP est publié en 1938 par Biltz *et al.* qui affirment que le silicium est capable de former une liaison avec le phosphore. Un an après, Zumbush *et al.* évoquent le composé GeP [72, 74].

Dans les années soixante, l'existence d'un composé SiP dans le système silicium-phosphore est reportée par plusieurs auteurs et est notamment suggérée par Kooi en 1964 qui a étudié la diffusion du phosphore dans le silicium. Il observe une surconcentration de phosphore dans le silicium à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> [75]. Après diffusion du phosphore dans du silicium cristallin, des observations en microscopie électronique en transmission mettent en évidence des particules en forme de bâtonnets de taille voisine du micron, à proximité de l'interface Si/SiO<sub>2</sub> comme le montre la figure 1.21 [76, 77].

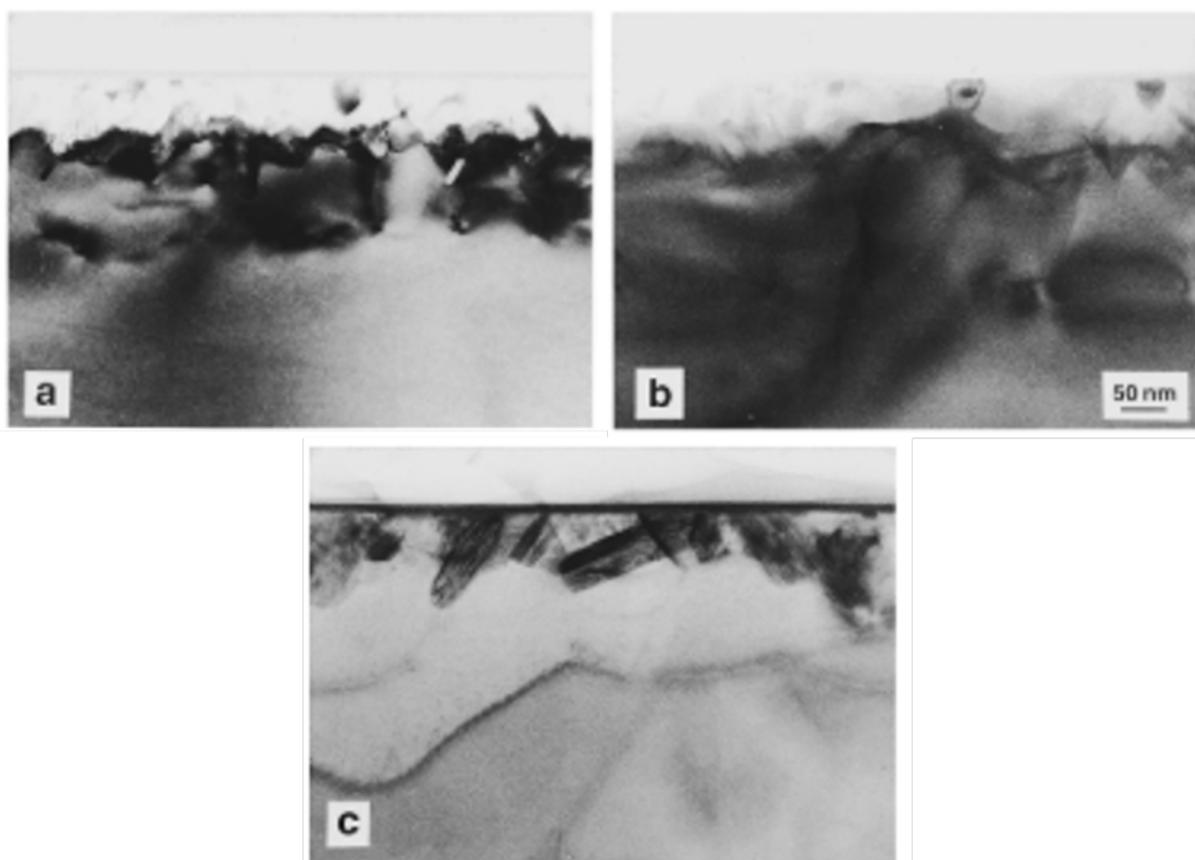


**Figure 1.21** : Image MET de cristaux de SiP [76].

Suite à l'observation de ces objets, Beck et Stickler ont synthétisé un monocristal de SiP qui a été caractérisé par diffraction de rayon X (DRX) [77]. La synthèse du composé SiP a été réalisée par transport chimique en phase vapeur (CVT en anglais : *Chemical Vapor Transport*). Wadsten *et al.* utilisent la même technique pour élaborer en 1967 les composés SiP et GeP [78]. Dans un tube de silice sous vide scellé, l'élément du groupe IV (Si ou Ge) et du phosphore rouge sont placés à chaque extrémité. Ce tube est placé dans un four et un

gradient de température est appliqué sur le tube. A l'extrémité où est déposé l'élément du groupe IV, la température du germanium est de 900°C . Dans le cas du silicium, la température est de 1180°C et 1100°C respectivement suivant les auteurs Beck et Wadsten. La température basse du tube où est placé le phosphore est un peu au-dessus du point de condensation de ce dernier d'après Wadsten pour GeP. Cette température dans le cas du SiP est de 400°C d'après Beck et de 450°C d'après Wadsten. Le composé GeP se forme dans la région à basse température et le composé SiP se développe dans la région à 900°C du tube. Beck et Stickler obtiennent après plusieurs semaines de réaction de fins rubans de SiP de  $2 \times 0,5 \times 0,001 \text{ mm}^3$  attachés sur le tube. Wadsten récupère après 24 heures de synthèse de très fines fibres de plusieurs millimètres de longs et de très fines plaques de plusieurs  $\text{mm}^2$  de SiP ainsi que des cristaux en forme d'aiguille pouvant mesurer plusieurs dixièmes de millimètres de long pour le GeP.

En 1970, Donohue *et al.* font réagir du germanium et du phosphore dans une cellule haute pression sous 15-65 kbars à des températures de 600-1300°C et obtiennent 3 phases différentes dans le système germanium-phosphore :  $\text{GeP}_5$ ,  $\text{GeP}_3$  et GeP. La phase de GeP obtenue possède une structure tétragonale [71].



**Figure 1.22 :** Images MET BF de substrats de silicium après implantation de phosphore et a) recuit à 850°C pendant 4 heures. b) recuit à 900°C pendant 3 heures. c) recuit à 1000°C pendant 30 minutes [79].

En déposant du phosphore sur des substrats de silicium à des températures comprises entre 900°C et 1100°C , Armigliato *et al.* obtiennent des cristaux de SiP de structure orthorhombique à l'échelle du micromètre [80-82]. En 1984, Bourret *et al.* réalisent des expériences similaires

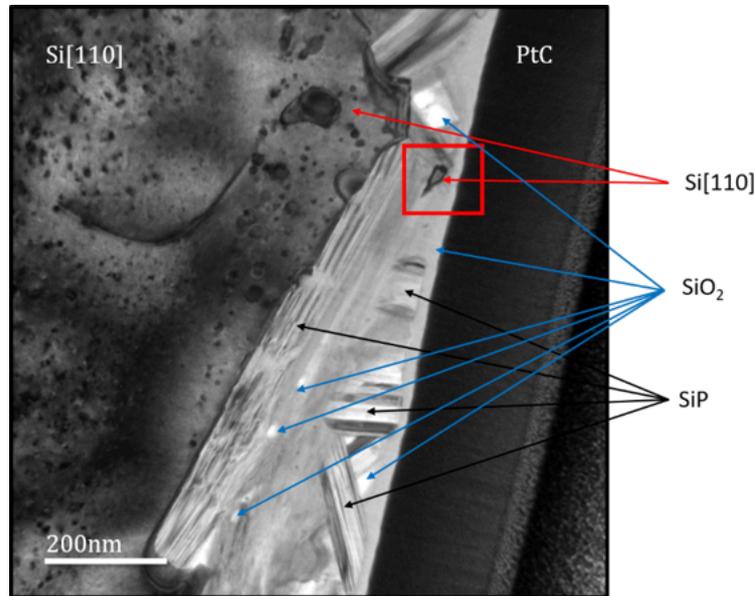
et obtiennent des cristaux de SiP à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> [83]. Les cristaux de SiP sont alignés selon le plan [111] du silicium et ont une structure monoclinique avec une phase mineure de SiP orthorhombique. En 1996, Solmi *et al.* synthétisent des cristaux de SiP monoclinique (parfois orthorhombique) par implantation de phosphore dans des substrats de silicium suivi de recuits [79]. Des images TEM sur la figure 1.22 montrent que les températures de recuit plus élevées (900°C puis 1000°C) favorisent la croissance des précipités de SiP. Les cristaux de SiP sont situés à la surface de l'échantillon lors d'un recuit à 1000°C pendant 30 minutes comme le montre la figure 1.22 c). Les substrats de silicium après implantation de phosphore sont recuits successivement à différentes températures (800°C pendant 4 heures, puis 1 heure à 800°C et 900°C et enfin 15 min à 1000°C) sous atmosphère d'azote avec 10% d'oxygène afin de réduire l'exo-diffusion du phosphore pendant les traitements thermiques.

En 2015, Lee *et al.* synthétisent du GeP par réaction à l'état solide. Dans une ampoule sous vide, du phosphore, du germanium et du bismuth (comme agent de transport) sont placés et chauffés jusqu'à 1223 K pendant 96 heures puis suivi de différentes rampes et paliers de températures [84]. Des cristaux de GeP en forme de plaque noire sont ainsi obtenus. Afin de contourner les problèmes de stœchiométrie durant la croissance des cristaux par CVT, Barreteau *et al.* ont élaboré dans une cellule sous pression des germes de SiP et de GeP puis les ont ajoutés dans l'ampoule (comprenant déjà les deux éléments purs et l'agent de transport) [67]. Barreteau obtient des cristaux de GeP et de SiP de l'ordre du millimètre. Les cristaux de GeP obtenus sont plutôt de bonne qualité contrairement aux cristaux de SiP orthorhombique qui sont très petits et fragiles. En 2017, Li *et al.* synthétisent sous ampoule scellée contenant du silicium, du phosphore et de l'étain (utilisé comme agent de transport) des cristaux de SiP [85]. Tout comme Barreteau *et al.* [67], ces auteurs placent dans l'ampoule un germe de SiP afin d'améliorer la qualité cristalline. Les cristaux obtenus ont une forme d'aiguilles ou alors de rubans plus ou moins larges et de bonne qualité. La méthode de synthèse de GeP utilisée par Li est celle décrite par Barreteau et Lee [67, 84]. Cette méthode est notamment utilisée par Guo *et al.* [86], Li *et al.* [87] et Wang *et al.* [88]. Kim *et al.* synthétisent du GeP massif par méthode de croissance en phase fondue (*melt-growth method* en anglais) en utilisant des réactifs de poudre de germanium et de phosphore à l'état solide dans un tube de quartz sous vide [89].

En 2020, Wen *et al.*, synthétisent du SiP sous forme d'ilots par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) assisté par I<sub>2</sub> [90]. Pour cela, Wen utilise la méthode de croissance ensemencée. Des petits cristaux de SiP ont été synthétisés par CVT en diminuant lentement la température de réaction. Ces cristaux sont alors utilisés comme précurseurs et placés dans une ampoule avec de la poudre de SiP et de l'étain comme agent de transport. Après recuit à 1100-1130°C pendant 40-50 heures, la poudre de SiP est complètement fondue et les cristaux de SiP le sont partiellement. En refroidissant très doucement, des cristaux massifs de bonne qualité sont obtenus. En modifiant la rampe de température, la morphologie et la taille des cristaux de SiP changent. Des cristaux en forme d'aiguille sont obtenus pour une vitesse de 5-7°C .h<sup>-1</sup> et en forme de feuille pour 0,5-1°C .h<sup>-1</sup>.

En 2019, Sébastien Geiskopf, élabore, au cours de sa thèse à l'IJL, des couches minces contenant des cristaux de SiP par co-évaporation sous ultravide de silicium et de phosphore sur un

substrat de silicium (100) [3]. Le silicium est évaporé à l'aide d'un canon à électron tandis que le phosphore est évaporé à l'aide d'une cellule à décomposition de GaP. Les échantillons sont ensuite recuits jusqu'à 1100°C pendant 5 minutes dans un four à recuit rapide. Il obtient ainsi des cristaux de SiP orthorhombique, de taille voisine d'une centaine de nanomètre. L'image MET BF de la couche mince sur la figure 1.23 montre un grand cristal de SiP de taille voisine du micron qui contraste avec des cristaux de plus petites tailles.



**Figure 1.23** : Image MET BF d'une couche mince contenant des cristaux de SiP réalisée lors de la thèse de Sébastien Geiskopf [3].

La littérature montre qu'il est possible d'obtenir des cristaux massifs de SiP et de GeP. Cependant, en couche mince, nous observons la coexistence de grains de SiP avec du silicium. Les grains de SiP sont polycristallins avec des tailles de l'ordre du micron. Les résultats obtenus par Sébastien Geiskopf ne permettent pas d'obtenir de grands cristaux de SiP qui peuvent être exfoliés. L'approche utilisée par Sébastien Geiskopf nécessite d'être développée pour aboutir à la réalisation de couches minces de SiP exfoliable.

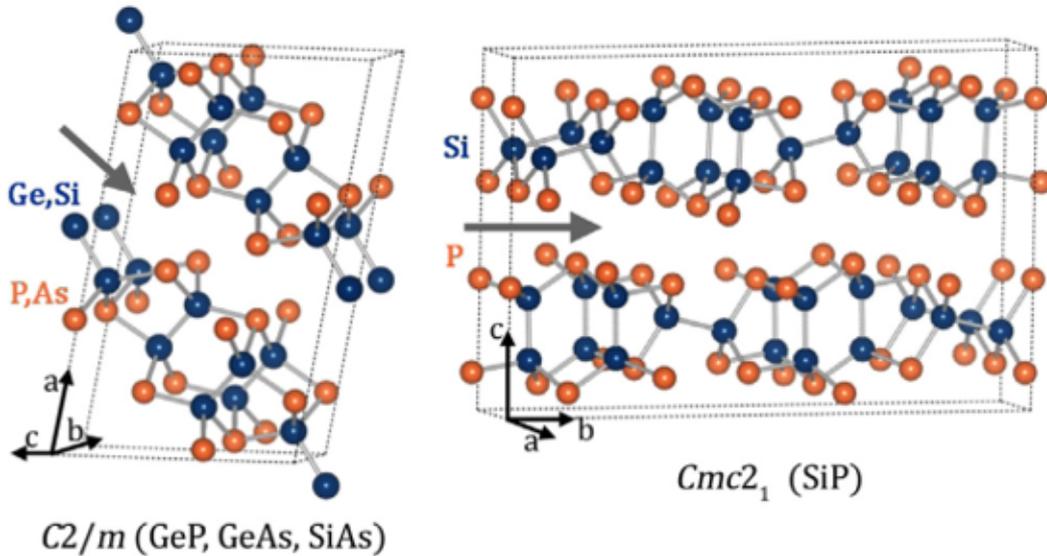
### 3.1.3. Cristallographie des composés SiP et GeP

Les mailles élémentaires de SiP et de GeP sont représentées sur la figure 1.24. Le composé SiP a le plus souvent une structure orthorhombique de groupe d'espace  $Cmc2_1$ . Le composé GeP quant à lui, a toujours une structure monoclinique de groupe d'espace  $C2/m$ . La différence entre les deux structures vient de l'empilement des feuillets. Dans le cas du GeP, les feuillets sont empilés les uns sur les autres<sup>vi</sup> tandis que pour le SiP, un feuillet sur deux subit une rotation de 180° suivant l'axe c. Cependant, le SiP massif avec une structure monoclinique est également mentionné dans la littérature. Les liaisons dans le plan des feuillets sont covalentes et les liaisons entre les feuillets sont des liaisons de type Van der Waals. Ainsi, les composés SiP et GeP massifs

vi. Les feuillets de GeP sont décalés pour que les atomes de phosphore présents à l'extérieur du motif soient en quinconce. En prenant plusieurs mailles, on voit que les feuillets sont tous empilés dans le même sens.

sont des matériaux lamellaires.

Les mailles sont constituées de 12 atomes de phosphore positionnés en périphérie de 12 atomes de silicium ou de germanium positionnés au centre. Les paramètres de mailles mesurés, par DRX, et calculés dans la littérature sont résumés dans le tableau 1.3.



**Figure 1.24** : Structure cristallographique de SiP orthorhombique de groupe d'espace  $Cmc2_1$  et de GeP monoclinique de groupe d'espace  $C2/m$  [67].

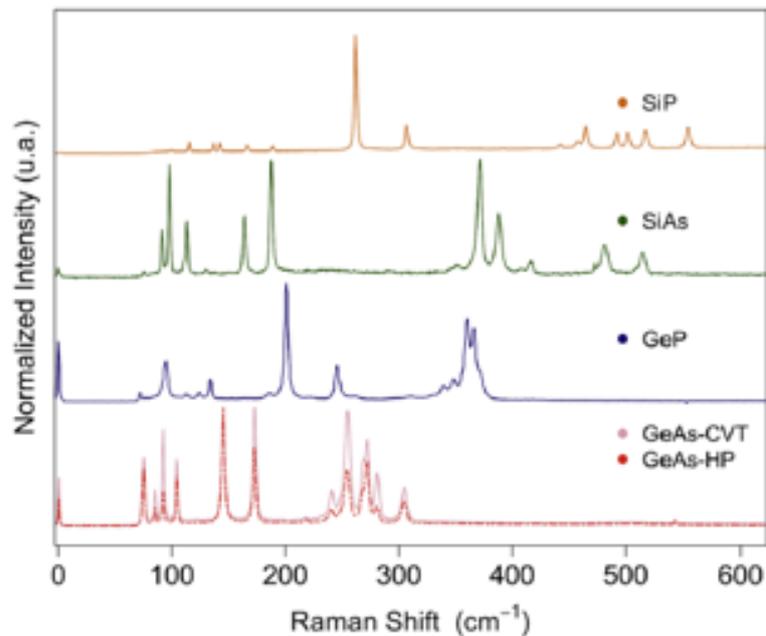
Composé	Groupe d'espace	Paramètres de mailles	Références
SiP	Orthorhombique $Cmc2_1$		Calc [2, 91]
	Orthorhombique	$a=6,80$ $b=10,25$ $c=8,25$	Exp [77]
	Orthorhombique	$a=6,90$ $b=9,40$ $c=7,68$	Exp [76]
	Orthorhombique $Cmc2_1$		Exp [67]
	Monoclinique $Cm$	$a=20,49$ $b=3,512$ $c=9,16$	Exp [83]
	Cubique F-43m		Calc [92]
GeP	Monoclinique $C2/m$	$a=15,05$ $b=3,68$ $c=9,17$ $\beta=99,9$	Calc [93, 94]
	Orthorhombique $C2/m$	$a=15,14$ $b=3,638$ $c=9,19$ $\beta=101,1$	Exp [78, 89]
	Tétragonal $I4/m$	$a=3,544$ $c=5,581$	Exp [71]
	Monoclinique $C2/m$	$a=15,1948$ $b=3,6337$ $c=9,1941$ $\beta=101,239$	Exp [84, 95, 96]
	Monoclinique $C2/m$		Exp [67]
-		$a=15,86$ $b=3,70$ $c=9,33$ $\beta=100,78$	Calc [97]

**Tableau 1.3** : Structures des composés massifs de SiP et GeP répertoriés dans la littérature. Les lignes grisées correspondent aux résultats obtenus expérimentalement.

### 3.1.4. Caractérisations et propriétés

#### Caractérisation vibrationnelle

Les modes vibrationnels du composé SiP ont été identifiés en spectroscopie de diffusion Raman comme le montre la figure 1.25 [67, 85]. Li *et al.* ont calculé les modes Raman et les ont comparé au spectre expérimental. 31 modes Raman ont été obtenus mais seulement 17 ont pu être observés expérimentalement par Li. Les positions des modes vibrationnels calculés et mesurés sont résumées dans le tableau 1.5. En raison de la faible interaction électron-phonon, certains modes ne peuvent pas être observés expérimentalement. Les modes vibrationnels Raman expérimentaux ont été assignés aux modes Raman actifs  $A_1$  (vibration dans le plan des feuillets) et  $A_2$  (vibrations hors du plan des feuillets) suivant le type de déplacement des atomes dans la maille.



**Figure 1.25 :** Spectres Raman des composés SiP, SiAs, GeP et GeAs mesurés par Barreteau *et al.* [67].

Comme pour le SiP, la signature vibrationnelle Raman du composé GeP massif a été mesurée expérimentalement par Barreteau *et al.* comme le montre la figure 1.25 [67]. Cette signature est confirmée par différents auteurs [87-89, 97-99]. Les fréquences expérimentales mesurées par Li *et al.* sont représentées sur le tableau 1.4 [97].

$\omega_{exp}$ (cm <sup>-1</sup> )	71	79	96	114	125	135	203	248	313	333	342	351	364	370	375
Modes Raman	Ag	Bg	Bg	Bg	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Bg	Ag	Bg	Ag	Ag

**Tableau 1.4 :** Résumé des modes vibrationnels expérimentaux de GeP obtenu par Li *et al.* [97].

PBE-GCA ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{exp}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modes Raman
0	-	A <sub>1</sub>
15,0	-	A <sub>2</sub>
16,4	-	A <sub>1</sub>
98,6	106	A <sub>1</sub>
108,0	113	A <sub>2</sub>
116,6	-	A <sub>1</sub>
132,8	-	A <sub>1</sub>
139,9	132	A <sub>2</sub>
160,1	162	A <sub>1</sub>
161,8	140	A <sub>2</sub>
180,7	171	A <sub>1</sub>
220,9	188	A <sub>1</sub>
235,1	231	A <sub>1</sub>
248,9	-	A <sub>1</sub>
280,1	261	A <sub>1</sub>
297,8	305	A <sub>1</sub>
348,6	-	A <sub>1</sub>
379,0	-	A <sub>1</sub>
390,9	-	A <sub>1</sub>
429,3	-	A <sub>2</sub>
442,8	-	A <sub>1</sub>
445,0	-	A <sub>2</sub>
449,4	443	A <sub>2</sub>
455,2	-	A <sub>1</sub>
472,0	-	A <sub>1</sub>
476,1	-	A <sub>1</sub>
484,3	-	A <sub>1</sub>
488,1	-	A <sub>1</sub>
496,3	491	A <sub>1</sub>
523,2	516	A <sub>1</sub>
537,4	553	A <sub>1</sub>

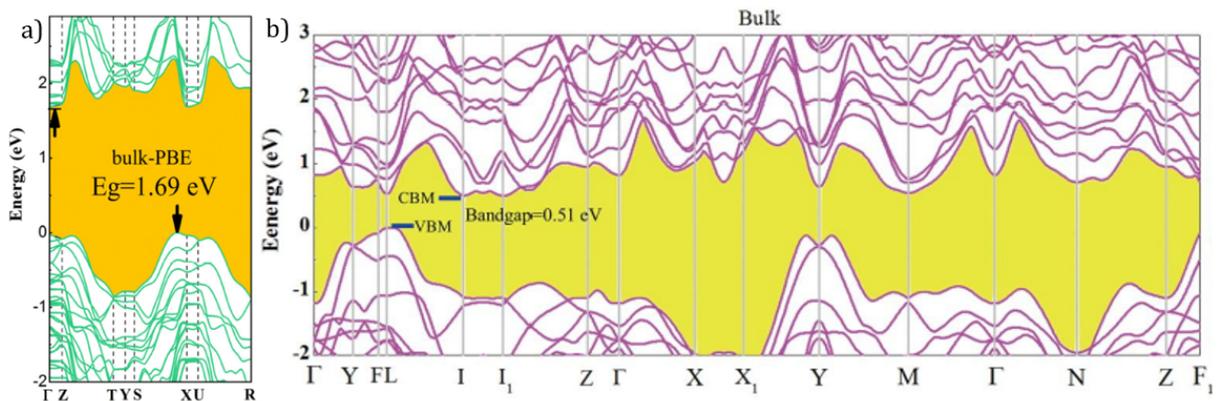
**Tableau 1.5** : Modes Raman de SiP calculés et mesurés par Li [100].

### Propriétés d'anisotropie

Les composés lamellaires SiP et GeP possèdent une forte anisotropie dans le plan en raison de l'arrangement atomique dans le plan. Des mesures de spectroscopie Raman polarisée résolue en angle (ARPRS en anglais : *Angle-Resolved Polarized Raman Spectroscopy*) ont été réalisées par Li *et al.* sur le composé SiP. L'orientation du cristal de SiP et les modes vibrationnels anisotropes de SiP ont été déterminés expérimentalements et théoriquements [100]. De la même manière, Li *et al.* ont réalisé des expériences d'ARPRS sur le composé GeP [97]. Pour chacun des deux composés SiP et GeP, les modes vibrationnels Raman ont une pério-

licité en intensité en fonction de l'état de polarisation du faisceau. Cette modification de l'excitation des modes vibrationnels démontre clairement le caractère anisotrope des deux composés. Les propriétés d'anisotropies peuvent également être mises en évidence par l'application de contraintes sur des monofeuillets montrant une réponse mécanique fortement anisotrope [101].

### 3.1.5. Structure de bande



**Figure 1.26** : Structure de bande des composés a) SiP massif [2] et b) GeP massif [97].

Les propriétés électroniques et la structure de bande des composés SiP et GeP ont récemment été étudiées. La figure 1.26 a) montre la structure de bande du SiP massif qui est caractérisée par un gap indirect d'une valeur de 1,69 eV [2]. La figure 1.26 b) montre la structure de bande du GeP massif qui possède un gap indirect de 0,51 eV [97]. Les calculs utilisent la DFT et la fonctionnelle PBE. En réalisant une mesure d'absorption UV-Visible, Li *et al.* obtiennent un gap optique de 1,7 eV pour le SiP [85].

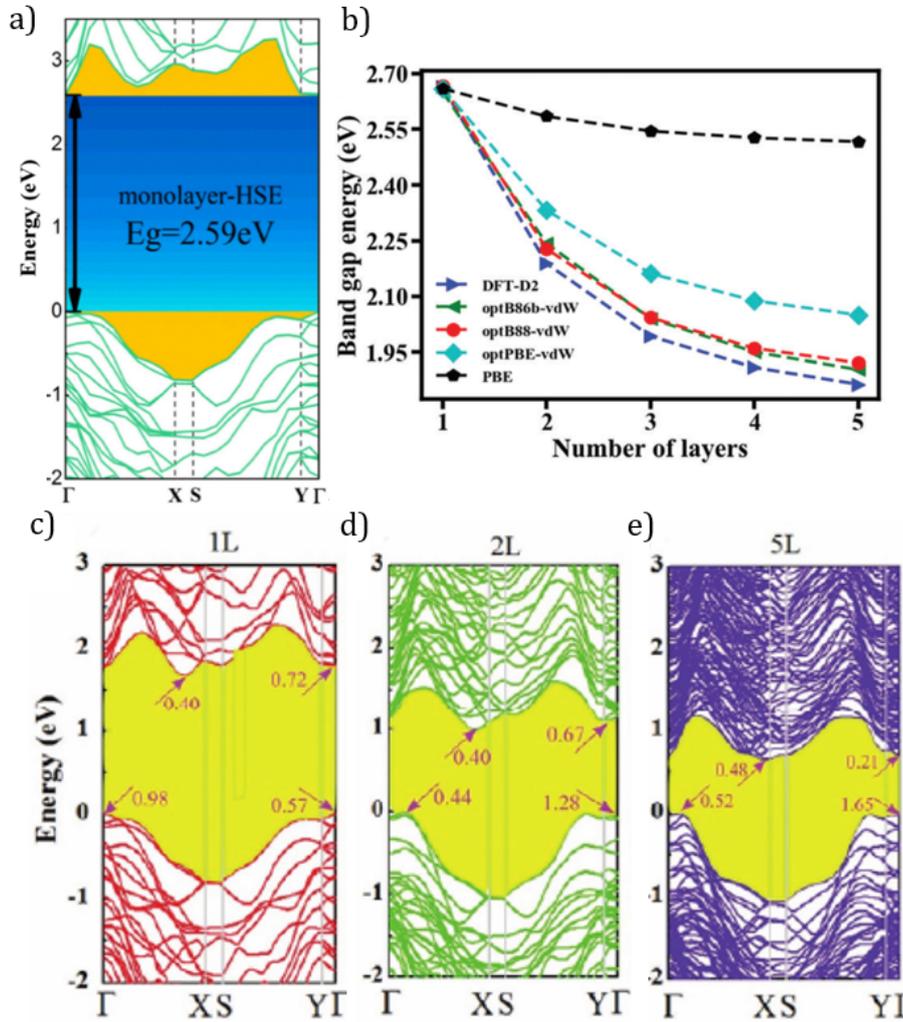
## 3.2. SiP et GeP 2D

### 3.2.1. Modifications de la structure de bande

La structure de bande est modifiée lorsque le matériau massif devient bidimensionnel. En 2017, Zhang *et al.* calculent la structure de bande du SiP massif et sous forme de monofeuillet [2] (figure 1.27 a)). Dans le cas d'un monofeuillet de SiP, le gap est direct avec une valeur de 2,59 eV correspondant à de l'émission optique dans le visible proche du bleu. D'autres auteurs ont obtenu des résultats similaires [91, 92, 101-105]. Le confinement des porteurs de charges conduit à une augmentation du gap lorsque le nombre de feuillets diminue (figure 1.27 b) [91].

Dans le cas du composé GeP, Li *et al.* réalisent des calculs ab initio de la structure de bande pour le matériau massif et pour 1 à 5 feuillets [97]. Dans le cas d'une monocouche de GeP, la structure de bande est modifiée, mais le gap reste indirect avec une énergie de 1,68 eV. Les structures de bandes de GeP pour un, deux et cinq monofeuillets montrent une dépendance de la structure de bande et donc du gap en fonction du nombre de couches de GeP (1.27 (c-e)).

D'autres auteurs ont calculé la structure de bande de GeP 2D et ont obtenu un gap indirect avec des énergies similaires à celles de Li variant de de 1,58 eV à 1,62 eV [101, 102, 106-109]. Des calculs sont aussi réalisés avec la fonctionnelle HSE06 et donne des valeurs de 2,31 eV [93, 108, 110] et 2,48 eV [111]. Kim *et al.* ont calculé les structures de bande pour 1, 2, 3 et 4 feuillets de GeP et obtiennent respectivement un gap de 2,306 eV, 1,660 eV, 1,47 eV et 1,39 eV [89].



**Figure 1.27 :** a) Structure de bande du composé SiP 2D calculée par Zhang *et al.* [2]. b) Calcul de l'énergie du gap en fonction du nombre de feuillets de SiP [91]. Structure de bande du composé GeP dans le cas (c) d'un monofeuillet (d) de deux feuillets (e) de cinq feuillets d'après Li *et al.* [97].

### 3.2.2. Cristallographie des composés 2D

Les études réalisées sur la cristallographie des matériaux 2D sont théoriques. Le tableau 1.6 résume les résultats répertoriés dans la littérature. En effet, le GeP et le SiP 2D n'ont jamais été obtenus sous forme bidimensionnelle. Les calculs effectués sur la structure du composé SiP 2D montrent différentes phases possibles. De plus, la relaxation des positions atomiques lorsque le composé massif devient 2D modifie les paramètres de mailles des composés. En effet, Shen *et al.* calculent les paramètres de mailles de GeP dans le cas de 1, 2 et 5 monofeuillets et montrent leurs variations avec le nombre de feuillets (tableau 1.6) [96]. On remarquera que la phase monoclinique

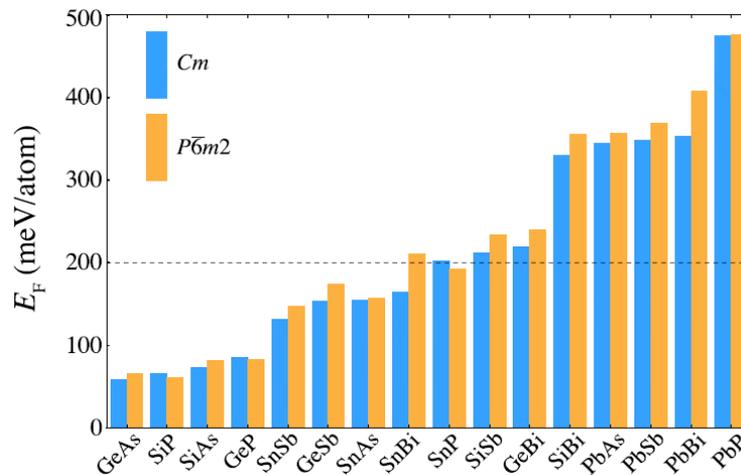
est principalement déterminée. La structure du GeP est toujours monoclinique.

Composé	Groupe d'espace	Paramètres de mailles	Références
SiP	Hexagonal $P\bar{6}m2$		Calc [101]
	Monoclinique $C2/m$	a=3,521 b=20,479	Calc [102]
	Monoclinique $C2/m$		Calc [103]
	Orthorhombique $Cmc2_1$	a=3,519 b=20,449	Calc [104]
	Monoclinique $C2/m$	a=3,53b=20,54	Calc [105]
GeP	Monoclinique $C2/m$	a=3,648 b=21,246 beta=100,18	Calc [104]
	Monoclinique $C2/m$	1L : a=3,66 b=24,48	
	Monoclinique $C2/m$	2L : a=3,68 b=21,63	Calc [96]
	Monoclinique $C2/m$	5L : a=3,70 b=21,75	
	Monoclinique $C2/m$	a=3,66 b=21,51	Calc [105]

**Tableau 1.6** : Structures du composé 2D de SiP et GeP répertoriées dans la littérature. Les notations 1L, 2L et 5L indiquent respectivement 1 monofeuillet, 2 feuillets et 5 feuillets.

### 3.2.3. Exfoliation

#### Théorie



**Figure 1.28** : Energie de formation de différents composés 2D du groupe IV-V [112].

Les composés SiP et GeP massifs ont une structure lamellaire [67]. Les liaisons dans le plan sont des liaisons covalentes tandis que les feuillets sont reliés entre eux par des liaisons de type Van der Waals qui sont beaucoup plus faibles. Zhang *et al.* ont calculé l'énergie de cohésion de SiP et trouvent une valeur de 4,21 eV/atome. Celle-ci peut être comparée aux valeurs de 7,95 eV/atome dans le cas du graphène et de 3,71 eV/atome dans le cas du silicène montrant que la monofeuillet est très stable [2]. La stabilité thermique a aussi été montrée par Cheng [102]. Cette stabilité du matériau permet a priori au composé massif d'être exfolié. L'énergie d'exfoliation du composé SiP a été calculée et est de 0,26 J.m<sup>-2</sup> ou 0,235 J.m<sup>-2</sup> ce qui est plus faible que l'énergie d'exfoliation du graphite qui est de 0,32 J.m<sup>-2</sup> [101, 102, 113]. L'énergie d'exfoliation

du GeP est comparable à celle du graphite et est de  $0,34 \text{ J.m}^{-2}$  ou encore  $0,39 \text{ J.m}^{-2}$  [101, 114]. Ashton *et al.* ont calculé l'énergie de formation pour différents composés du groupe IV-V [112]. L'énergie de formation est la différence d'énergie par atome entre le matériau 2D et sa forme 3D. Cette énergie peut être conceptualisée comme étant l'énergie nécessaire à l'exfoliation. Les composés SiP et GeP possèdent les énergies les plus faibles de cette famille de matériaux (figure 1.28). D'après les modélisations théoriques, les plans de SiP et de GeP sont mécaniquement exfoliables [67] [100] [102] [113].

### Expérimentale

Dans le cas du composé SiP, les tentatives pour obtenir des monofeuillets sont assez récentes. En effet, le premier papier publié dans la littérature mentionnant l'exfoliation de SiP date de 2020. Shen *et al.* exfolient par ultrason en phase liquide du SiP afin d'obtenir des nanofeuillets pour réaliser des anodes de batterie à ion lithium [115]. L'épaisseur des feuillets obtenus est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour une largeur de quelques centaines de nanomètres. En 2021, Zhao *et al.* exfolient des cristaux de SiP obtenus par la technique de Li en 2017. L'épaisseur des feuillets obtenue par exfoliation mécanique est de l'ordre du nanomètre [111]. Yuan *et al.* obtiennent des nanofeuillets (46 nm d'épaisseur en moyenne) par exfoliation en phase liquide assistée par ultrasons dans un solvant de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  [116]. Les dimensions latérales des nanofeuillets sont comprises entre 300 nm et 500 nm. Les nanofeuillets sont polycristallins et comportent des défauts. Un monofeuillet de SiP n'a pas encore été obtenu dans la littérature.

Dans le cas du composé GeP, de nombreux papiers portent sur son exfoliation. Le composé GeP est exfolié en phase liquide. L'exfoliation consiste à broyer du GeP massif dans un solvant, le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), pendant plusieurs minutes afin de produire des petits morceaux de GeP. La solution est ensuite passée aux ultrasons afin de réduire la taille des morceaux et de les suspendre dans le solvant. La solution est ensuite centrifugée pour séparer les différentes tailles de morceaux de GeP avant l'extraction [87, 87-89, 97, 98]. Les feuillets obtenus ont des dimensions de l'ordre de 180 nm à 410 nm de large et de 8 à 40 nm d'épaisseur pour Guo *et al.* [98] tandis que Li *et al.* ont obtenu des feuillets de 5 et 15 couches [97]. Un monofeuillet de GeP n'a pas encore été obtenu dans la littérature.

## 3.3. Applications

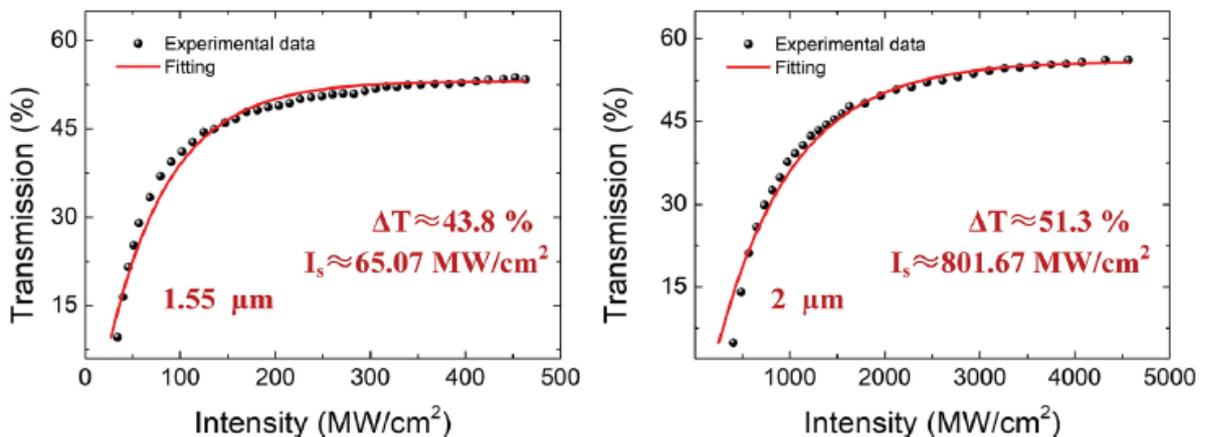
En raison de leurs propriétés, les matériaux SiP et GeP ont suscité un intérêt pour plusieurs applications.

Les matériaux lamellaires SiP et GeP exfoliés peuvent être utilisés comme électrode pour les batteries aux ions lithium/sodium [95, 96, 115]. En effet, l'espacement entre les feuillets permet l'insertion et l'extraction de lithium (sodium) augmentant ainsi la surface de l'électrode (233% pour le SiP et 248% pour le GeP). Les composés SiP et GeP possèdent une haute conductivité électrique et leur utilisation permet un grand nombre de cycle de charge et de décharge.

Li *et al.* utilisent le GeP comme électrode pour réaliser un photodétecteur de type photoélectrochimique (PEC en anglais : *Photoelectrochemical*) [87]. Pour cela des nanofeuillets de GeP exfoliés sont déposés sur un verre ITO formant ainsi une photoélectrode. Cette dernière est placée avec deux autres électrodes dans un électrolyte. En éclairant la photoélectrode dans l'UV et le visible, un photocourant est enregistré. Ainsi, le GeP permet la réalisation d'un photodétecteur respectueux de l'environnement avec des bonnes performances de photodétection ainsi qu'un processus de fabrication simple.

De la même manière, Kim *et al.* utilisent le GeP comme électrode pour réaliser une photoanode pour le craquage de l'eau (réaction  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) par énergie solaire dans une cellule photoélectrochimique PEC [89]. Pour cela, les nanofeuillets de GeP sont déposés sur un nanofil de silicium dopé n et exaltent les performances du craquage de l'eau par rapport à l'utilisation d'un nanofil seul.

Yuan *et al.* utilisent le composé SiP pour la photocatalyse en raison de la surface spécifique plus grande liée à sa structure lamellaire [116]. Le craquage de l'eau peut être réalisé sous la lumière visible et les nanofeuillets de SiP sont aussi utilisés pour la production de  $\text{NH}_3$ . Les réactions chimiques présentes dans les solutions sont expliquées dans la publication.

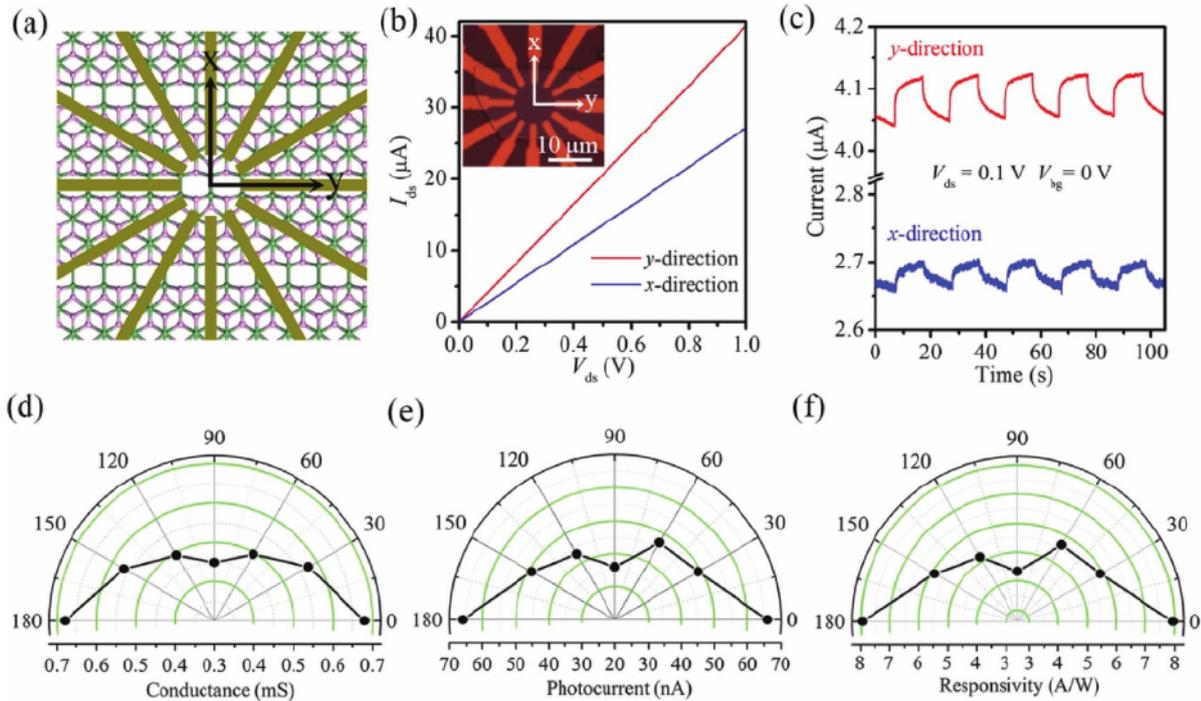


**Figure 1.29 :** Courbes de transmissions montrant l'absorption non linéaire des microfibres avec du GeP pour deux longueurs d'ondes [116].

Le GeP est aussi utilisé pour des applications dans la photonique ultra rapide dans le proche et le moyen infrarouge [88]. Pour cela, des nanofeuillets de GeP sont déposés sur une microfibre (15 μm de diamètre). Le GeP possédant une large bande d'absorption non linéaire à saturation et une réponse optique non linéaire en fonction de l'intensité de la source. La réponse non linéaire est bien observée sur la figure 1.29 qui montre la transmission du rayonnement émis par la microfibre recouverte de nanofeuillets de GeP en fonction de l'intensité du rayonnement pour deux longueurs d'ondes. La microfibre décorée de GeP permet alors d'émettre des impulsions laser ultracourtes à 1,55 μm (fibre dopée à l'erbium) ou à 2 μm (fibre dopée au thulium).

Li *et al.* réalisent un photodétecteur sensible à la polarisation à base de feuillets de GeP pour mettre en avant les propriétés d'anisotropie. La figure 1.30 a) montre un schéma du dispositif

expérimental avec 12 électrodes placées sur le GeP. Les mesures de photo-réponses résolues en temps montrent un plus haut courant On et Off selon la direction y que la direction x (figure 1.30 c). La conductance, le photocourant ainsi que la réponsivité sont dépendant du temps comme le montre les figures 1.30 (d-f). Le facteur d'anisotropie de la conductance entre les directions x et y est alors de 1,52. De même, des expériences de photo-réponsivité donnent un facteur d'anisotropie de 1,83 [97]. Le même type d'expérience est réalisé sur du SiP et permet de mettre en évidence ses propriétés anisotropes [111].



**Figure 1.30** : Photoréponse anisotrope d'un dispositif à base de GeP. a) schéma de la structure du dispositif avec 12 électrodes sur le GeP. b) Courbe typique de réponse à la lumière selon les directions x et y (les directions sont montrées dans l'insert). c) Photoréponse résolue en temps selon les directions x et y pour une puissance laser de  $5,27 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Dépendance en angle de la conductance (d) du photocourant (e) et de la réponsivité (f) [97].

## 4. Objectifs de la thèse

Dans ce travail, on se propose d'étudier des multicouches SiO/SiO<sub>2</sub> ainsi que des couches minces de silicium et de germanium contenant du phosphore préparés par évaporation sous ultravide. Le phosphore est obtenu à l'aide d'une cellule à décomposition de GaP.

Des études antérieures à ce travail ont montré que des multicouches SiO/SiO<sub>2</sub> permettent de contrôler la taille des nc-Si en ajustant simplement l'épaisseur des couches de SiO. Dans cette thèse, les multicouches SiO/SiO<sub>2</sub> seront dopées avec du phosphore dans une large gamme de concentrations comprises entre 0.7 at.% et 4 at.%. Dans un premier temps, nous tenterons de répondre à la question de la localisation des atomes de phosphore. Nous montrerons que ces derniers sont localisés préférentiellement dans les nc-Si avec des concentrations pouvant être bien supérieures à la limite de solubilité du phosphore dans le Si. Une des originalités de ce travail est l'étude des résonances de plasmons de surface localisés dans des nc-Si insérés dans des multicouches SiO/SiO<sub>2</sub>. Les mesures d'absorption infrarouge mettront clairement en évidence de telles signatures dans le domaine de l'hyperdopage (concentration en P > 1 at.%). Des simulations numériques basées sur la théorie de Mie permettront de déterminer le taux d'activation ainsi que la mobilité des porteurs de charges.

Dans une deuxième partie, nous déterminerons les conditions expérimentales permettant de former les composés SiP et GeP dans des couches minces de Si et de Ge contenant du phosphore. L'objectif est ici d'obtenir des couches minces contenant des grains de SiP et de GeP de qualité et de taille suffisante pour pouvoir être exfoliés. La stabilité de ces couches minces par rapport à la diffusion et à la désorption sera également abordée. Leurs propriétés structurales seront ensuite étudiées à l'échelle micrométrique puis nanométrique ce qui permettra de mettre en évidence la structure lamellaire des composés SiP et GeP. Enfin, les premières tentatives d'exfoliation de ces matériaux seront présentées.



# Chapitre 2

## Techniques expérimentales

### Sommaire

---

1.	Elaboration . . . . .	50
1.1.	Evaporateur sous ultra-vide . . . . .	50
1.2.	Cellule à décomposition de GaP . . . . .	51
1.3.	Four à recuit rapide . . . . .	53
2.	Four tubulaire et expérience de thermodésorption . . . . .	54
2.1.	Principe et descriptif . . . . .	54
2.2.	Processus de désorption . . . . .	55
2.3.	Processus de diffusion . . . . .	56
3.	Spectrométrie vibrationnelle et d'absorption . . . . .	57
3.1.	Raman . . . . .	57
3.2.	FTIR . . . . .	58
3.3.	Calculs . . . . .	59
4.	Microscopie électronique en transmission . . . . .	59
4.1.	Préparation de lames minces par FIB . . . . .	59
4.2.	Microscopie électronique en transmission . . . . .	61
4.3.	Microscopie électronique à balayage en transmission . . . . .	62
4.3.1.	Imagerie STEM . . . . .	62
4.3.2.	Spectroscopie à dispersion d'énergie des photons X . . . . .	63
4.3.3.	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons . . . . .	64
4.4.	Microscopie électronique en transmission filtrée en énergie . . . . .	65
4.5.	Dispositif expérimental . . . . .	66
5.	Diffraction des rayons X . . . . .	67
6.	Spectroscopie de photoélectrons X . . . . .	67
7.	Photoluminescence . . . . .	68
8.	Exfoliation . . . . .	69
8.1.	Exfoliation mécanique . . . . .	69
8.2.	Exfoliation en phase liquide . . . . .	70

---

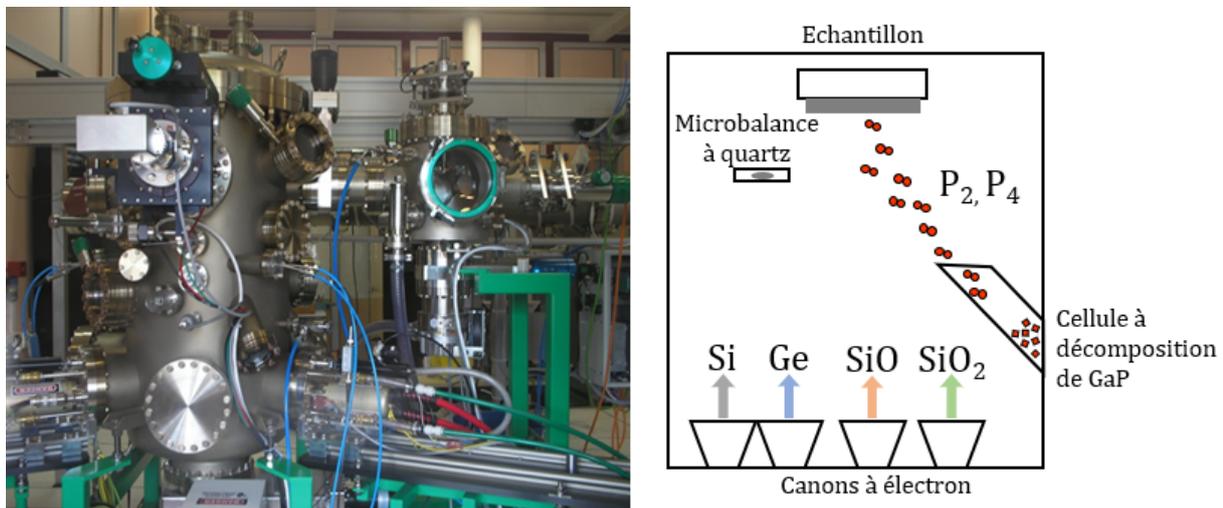
# 1. Elaboration

## 1.1. Evaporateur sous ultra-vide

Tous les films minces présentés dans ce manuscrit ont été élaborés dans une enceinte d'évaporation sous ultravide reliée à un tunnel ultravide DAUM de l'Institut Jean Lamour de 70 mètres de long permettant de transférer les échantillons pour des caractérisations dans d'autres dispositifs expérimentaux sans remise à l'air. Cette enceinte est composée d'un sas d'introduction permettant d'insérer quatre substrats, montés sur des portes échantillons en molybdène, et d'une chambre d'évaporation, maintenue à  $10^{-10}$  mbar à l'aide d'une pompe cryogénique refroidie à 9K. Elle offre la possibilité de co-évaporer différents éléments chimiques grâce à un canon à électrons multi-creusets (4 creusets), 2 canons à électrons mono-creuset ainsi que trois cellules d'effusion. La figure 2.1 montre une photographie de l'évaporateur sous ultravide avec un schéma descriptif.

L'évaporation du silicium, du germanium et la sublimation des oxydes de silicium ( $\text{SiO}$  et  $\text{SiO}_2$ ) sont réalisées grâce aux canons à électrons tandis que le phosphore utilisé pour le dopage et pour la réalisation d'alliages est évaporé grâce à une cellule à décomposition de GaP.

Différentes balances à quartz positionnées au-dessus des sources sont utilisées pour mesurer et contrôler les vitesses d'évaporation qui sont généralement de  $1 \text{ \AA/s}$ . L'échantillon est monté sur un porte substrat rotatif afin d'homogénéiser le dépôt. Sauf précision contraire, les dépôts sont effectués sans chauffage du porte échantillon.



**Figure 2.1** : Photographie de l'enceinte d'évaporation sous ultravide avec un schéma descriptif.

## 1.2. Cellule à décomposition de GaP

La phosphine ( $\text{PH}_3$ ) est couramment utilisée dans l'industrie de la microélectronique en tant que source de phosphore. Ce gaz est néanmoins toxique et apporte de l'hydrogène. Pour ces raisons, nous avons fait le choix d'utiliser une alternative. Dans le cas de nos travaux de recherche, une cellule à décomposition de cristaux de GaP est donc utilisée. Les cristaux de GaP sont chauffés à des températures allant de  $600^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$  pour le dopage et à des températures de  $900^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$  pour la croissance d'alliages. Le GaP chauffé se décompose et le phosphore se sublime. Les molécules de phosphore évaporées dans l'enceinte d'évaporation sont  $\text{P}_2$  et  $\text{P}_4$ . Comme le gallium a une tension de vapeur plus faible que le phosphore dans la plage de température utilisée, un système de filtre l'empêche de sortir de la cellule. Ainsi, la cellule à décomposition de GaP permet une évaporation de phosphore sous forme de molécules  $\text{P}_2$  et  $\text{P}_4$ . Dans nos couches minces, nous n'avons jamais détecté de gallium. Le schéma du principe de la cellule est montré sur la figure 2.2 [117].



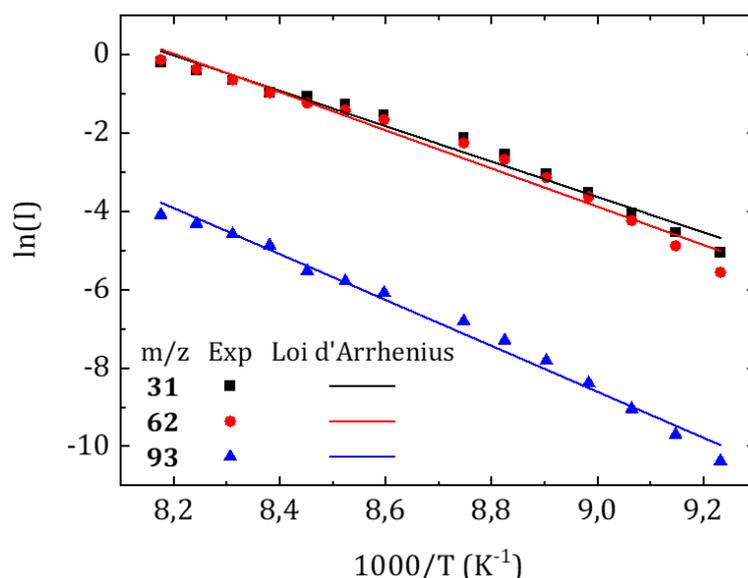
**Figure 2.2** : Schéma du fonctionnement de la cellule à décomposition de GaP [117].

Un spectromètre de masse connecté à l'enceinte d'évaporation permet de mesurer le rapport mass/charge correspondant aux molécules  $\text{P}_2$  et  $\text{P}_4$  et donc l'énergie d'activation pour des températures comprises entre  $800^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$ . Le logarithme des courants mesurés pour les rapports des masses 31, 62 et 93 sur le degré d'ionisation est tracé en fonction de l'inverse de la température de la cellule à décomposition de GaP comme le montre la figure 2.3.

Les pressions partielles mesurées peuvent être ajustées par une loi d'Arrhenius définie comme suit

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.1)$$

Avec  $k$  la constante de vitesse de la réaction,  $A$  un facteur pré-exponentiel,  $E$  l'énergie d'activation,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits et  $T$  la température de la cellule. Les énergies d'activations  $E$  et les facteurs pré-exponentiels  $A$  obtenus pour les masses 31, 62 et 93 sont résumées dans le tableau 2.1.



**Figure 2.3 :** Logarithme de la vitesse de dépôt mesurée pour les rapports des masses 31, 62 et 93 sur le degré d'ionisation en fonction de l'inverse de la température.

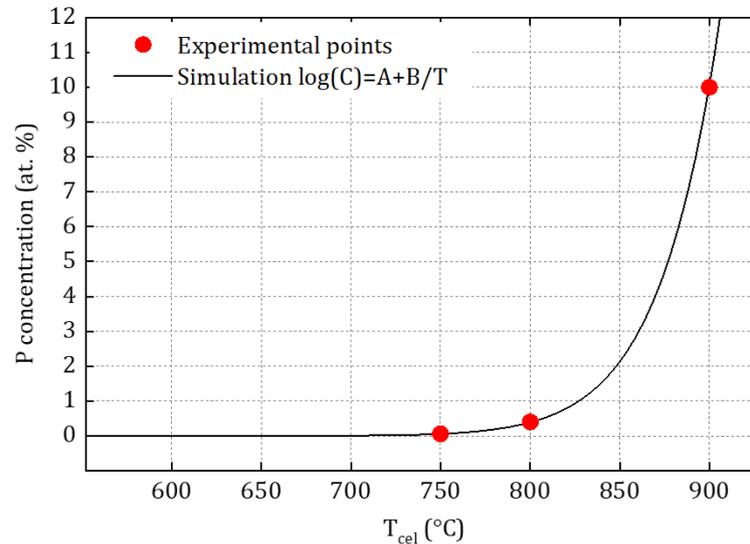
$m/z$	$E$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E$ (eV/molécule)	$A$
31	375	3,9	1,16 1016
62	405	4,2	2,29 1017
93	487	5,1	1,43 1019

**Tableau 2.1 :** Résumé des énergies d'activations  $E$  et les facteurs pré-exponentiels  $A$  obtenus pour les mesures de la figure 2.3.

Le phosphore a une masse de 31, ainsi les rapports des masses sur le degré d'ionisation  $m/z$  31 et 62 correspondent à la molécule  $P_2$  ionisée. La masse 93 ne peut donc pas provenir de la molécule  $P_2$ , cependant la molécule  $P_4$  peut correspondre aux masses 62 et 31 en étant ionisée plus d'une fois. Des mesures similaires de pression partielle de  $P_2$  et  $P_4$  ont été réalisées par Farrow *et al.* [118] et donnent des valeurs comparables de 316 kJ.mol<sup>-1</sup> et de 387 kJ.mol<sup>-1</sup> pour  $P_2$  et  $P_4$  respectivement.

Le phosphore est un élément volatil qui ne se fixe pas sur l'oscillateur à quartz. Il ne peut donc pas être utilisé pour déterminer la vitesse de dépôt du phosphore. La température de la cellule est alors utilisée pour contrôler la quantité de phosphore évaporée et une calibration est nécessaire. Pour cela, des couches minces d'oxyde de silicium dopées au phosphore pour différentes températures de cellule à décomposition de GaP (750°C, 800°C et 900°C) ont été élaborées. La concentration en phosphore dans les échantillons est mesurée ex situ a posteriori en utilisant d'une part la spectroscopie à dispersion d'énergie en microscopie électronique en transmission et, d'autre part la sonde atomique tomographique. Une loi d'Arrhenius donnant la concentration en phosphore dans les échantillons peut être tracée en fonction de la température de la cellule comme le montre la figure 2.4. Ainsi dans une couche d'oxyde de silicium une température de cellule à décomposition de GaP de 900°C permet d'obtenir une concentration de 10 at.% de GeP dans la couche mince. Dans le cas où d'autres matériaux sont évaporés, ces valeurs de calibration

peuvent être différentes. En effet, l'oxyde piège le phosphore dans l'enceinte d'évaporation sans doute via la formation d'oxyde de phosphore  $P_xO_y$  et diminue de ce fait la concentration de phosphore dans la couche mince. Pour une température de cellule à décomposition de GaP de  $900^\circ\text{C}$ , la concentration de phosphore mesurée dans les couches minces de Si :P et de Ge :P est de 50 at.%.



**Figure 2.4 :** Concentration en phosphore mesurée ex situ dans des couches minces d'oxyde de silicium en fonction de la température de cellule à décomposition de GaP (points rouges). Les points expérimentaux peuvent être simulés par une loi d'Arrhenius (tracé en noir).

La concentration de phosphore évaporée est sensible à la quantité de GaP présent à l'intérieur de la cellule. En effet, un phénomène d'épuisement de la cellule est observé au fur et à mesure des dépôts. La quantité de phosphore évaporée varie exponentiellement en fonction de la température, ainsi pour des dépôts à des températures de  $900^\circ\text{C}$ , un épuisement significatif s'observe après le dépôt d'une dizaine d'échantillons. Lors de chaque rechargement de la cellule (soit 12 cubes de GaP), la concentration en phosphore augmente dans les échantillons pour une même température. Le contrôle de la concentration en phosphore ne pouvant se faire via l'utilisation d'une balance à quartz, une série de dépôts est alors réalisée pour chaque échantillon avec différentes températures pour pouvoir obtenir les concentrations en phosphore désirées.

### 1.3. Four à recuit rapide

Un four à recuit rapide (RTA en anglais : *Rapid Thermal Annealing*) Jetfirst 100C de Jipelec, visible sur la figure 2.5, est utilisé pour recuire et cristalliser les couches minces. Le recuit est réalisé sous atmosphère contrôlée et est piloté par ordinateur. La procédure de recuit comporte plusieurs étapes.

- L'enceinte de recuit est purgée avec 5 cycles de mises sous vide primaire et sous gaz  $N_2$  en légère surpression.

- Une montée en température mesurée par un pyromètre et régulée par PID jusqu'à la température demandée. La vitesse de chauffage est de  $5,8^{\circ}\text{C} / \text{s}$ .
- Un palier en température.
- Une phase de descente en température contrôlée par PID.



Figure 2.5 : Photographie du four à recuit rapide.

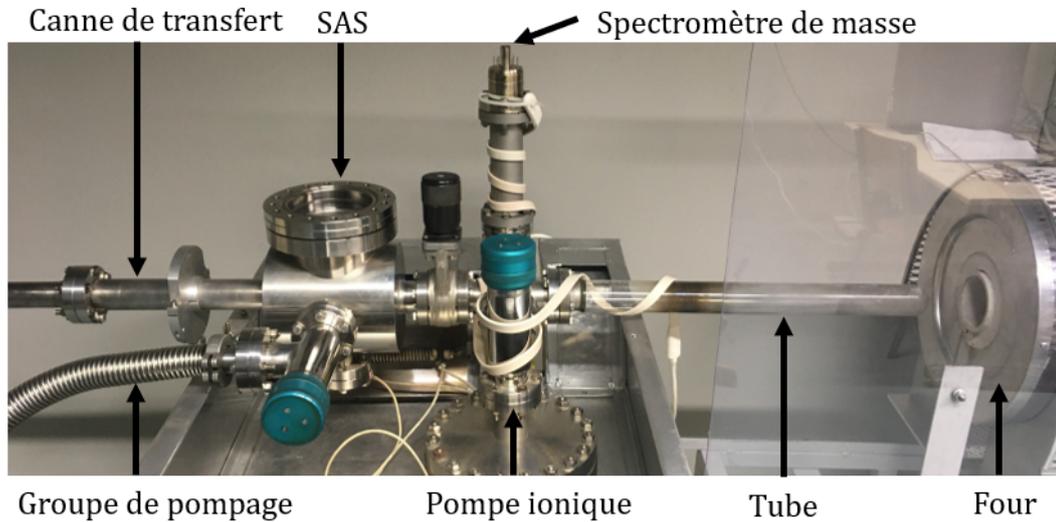
## 2. Four tubulaire et expérience de thermodésorption

Les expériences de thermodésorption permettront de déterminer si du phosphore gazeux s'échappe des couches minces de Si :P et de Ge :P. La stabilité des couches minces pendant les recuits pourra être vérifiée.

### 2.1. Principe et descriptif

Les expériences de thermodésorption sont réalisées dans un four tubulaire sous ultravide. La figure 2.6 montre une photographie du dispositif expérimental. Les échantillons sont insérés dans le sas d'introduction relié à un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire turbo-moléculaire. Lorsqu'un vide secondaire de  $10^{-6}$  mbar est atteint, l'échantillon, posé sur une nacelle en quartz, est transféré à l'aide d'une canne de transfert dans un tube en quartz qui supporte des températures allant jusqu'à  $1000^{\circ}\text{C}$ . Une pompe ionique permettant d'atteindre un vide de  $10^{-9}$  mbar est reliée au tube. Un four tubulaire est utilisé pour chauffer l'échantillon dans le tube à des vitesses constantes comprises entre 2 et 20 K/min. La consigne indiquée sur le four correspond à la température mesurée par le four. Un thermocouple de type K

à l'intérieur du tube permet de mesurer la température de l'échantillon. La température mesurée par le thermocouple est enregistrée en fonction de l'horloge de l'ordinateur. Un spectromètre de masse permet d'analyser les gaz présents dans l'enceinte du tube. Le spectromètre mesure les courants correspondant au rapport masse sur degré d'ionisation allant de 1 à 100 en fonction de l'horloge de l'ordinateur. Ainsi, le spectre d'effusion peut être tracé en fonction de la température de l'échantillon.



**Figure 2.6** : Image du dispositif expérimental du four tubulaire utilisé en spectroscopie de thermodésorption.

Plusieurs processus d'effusion sont possibles. La désorption des gaz adsorbés sur la surface du matériau et la diffusion des atomes à travers le volume de la couche mince. Les mécanismes d'effusion correspondants aux pics de désorption présents sur les courbes pourront être identifiés.

## 2.2. Processus de désorption

La théorie d'Eyring permet d'étudier la cinétique des réactions chimiques et notamment de déterminer l'équation donnant la vitesse de désorption [119].

La vitesse de désorption  $V(t)$  correspond à la variation de la concentration  $C(t)$  des atomes et molécules dans un film mince adsorbés sur une surface uniforme à l'instant  $t$  chauffée avec une vitesse  $\beta = dT/dt$ .

$$V_n(t) = -\frac{dC(t)}{dt} \quad (2.2)$$

La vitesse de désorption peut s'écrire sous la forme d'une loi d'Arrhenius

$$V_n(t) = k_n C^n(t) \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T(t)}\right) \quad (2.3)$$

Avec  $n$  l'ordre de la réaction,  $E_d$  l'énergie d'activation pour la désorption,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T(t)$  la température, et  $\nu_n$  le facteur de fréquence qui est défini par  $\nu_n = k_n C_0^{n-1}$  avec  $C_0 = C(t=0)$  la concentration d'atomes ou de molécules présentes sur la surface au temps initial  $t_0$ . L'ordre de la réaction  $n$  est le paramètre cinétique de la réaction. Un ordre  $n=1$

décrit la désorption d'espèces moléculaires adsorbés sur des sites identiques tandis que pour  $n=2$ , il y a d'abord recombinaison de deux mêmes atomes adsorbés sur des sites voisins suivi par la désorption de la molécule diatomique. La pression partielle du gaz mesurée par le spectromètre de masse est proportionnelle à la vitesse de désorption pour une vitesse de pompage constante. Ainsi la concentration  $C_0$  est égale à l'aire de la courbe de désorption. La concentration  $C(t)$  peut s'écrire respectivement pour des réactions d'ordre 1 et 2

$$C^{n=1}(t) = C_0 \exp(-\nu_1(\theta(t))) \quad (2.4)$$

$$C^{n=2}(t) = \frac{C_0}{1 + \nu_2\theta(t)} \quad (2.5)$$

L'intensité mesurée par le spectromètre de masse peut être définie en fonction du temps et de la température comme

$$\theta(t) = \int_0^t \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) dt = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) dT \quad (2.6)$$

Avec  $\beta$  la vitesse de chauffage. La température à l'instant  $t$  de la réaction est  $T(t) = T_0 + \beta t$  avec  $T_0$  la température initiale.

## 2.3. Processus de diffusion

L'équation de la diffusion<sup>i</sup> d'espèces atomiques dans un film mince d'épaisseur  $d$  et d'aire  $S$  peut s'écrire

$$D(t) \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \quad (2.7)$$

Avec  $D(t)$  le coefficient de diffusion et  $C(x,t)$  la concentration des espèces au point  $x$  et à l'instant  $t$ . Avec le changement de variable

$$\theta(t) = \int_0^t D(t') dt' \quad (2.8)$$

L'équation de la diffusion prend la forme

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial \theta} \quad (2.9)$$

Pour résoudre l'équation de la diffusion, la concentration à l'instant  $t = 0$  est supposée constante et  $C(x,0) = C_0$  et dans le cas où  $\theta \gg 0$ , la concentration totale  $M(\theta)$  dans la lame mince est

$$M(\theta) = \frac{8C_0}{\pi} S.d. \exp\left(-\theta \frac{\pi^2}{d^2}\right) \quad (2.10)$$

La vitesse de diffusion  $V(t)$  est donnée par la variation de la concentration totale  $M(t)$  normalisée par le volume ( $S.d$ ) de la lame

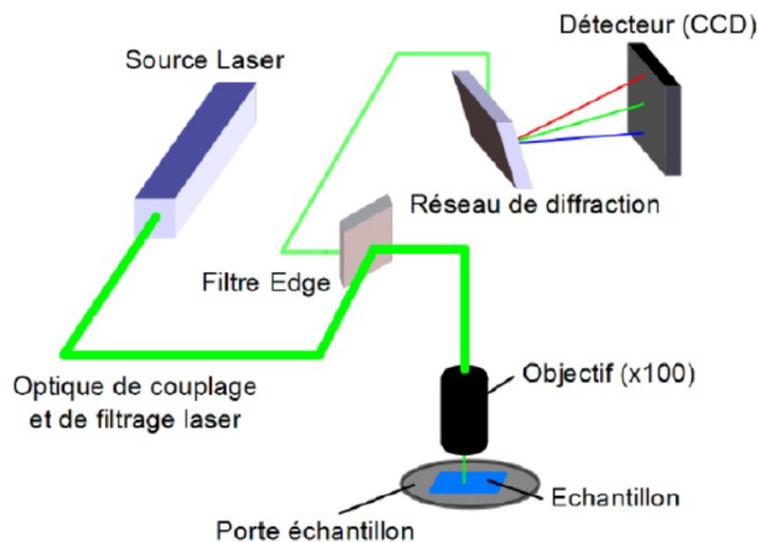
$$V(t) = -\frac{1}{S.d} \frac{dM}{dt} = 8C_0 \frac{\pi}{d^2} D(t) \exp\left(-\theta \frac{\pi^2}{d^2}\right) \quad (2.11)$$

i. Les détails de la résolution sont donnés dans le livre de Glasstone [119].

## 3. Spectrométrie vibrationnelle et d'absorption

### 3.1. Raman

Les mesures de spectrométrie de diffusion Raman sont réalisées avec un spectromètre LabRAM HR d'Horiba Jobin Yvon équipé d'un microscope confocal permettant de réaliser des mesures résolues spatialement avec un grandissement allant jusqu'à  $\times 100$ . Différentes raies lasers sont disponibles. Une diode laser émettant à  $\lambda=532$  nm est utilisée dans cette thèse. Le spectromètre possède une géométrie confocale, le faisceau diffusé emprunte le même chemin optique que le faisceau incident (Figure 2.7). Le signal diffusé est filtré à l'aide d'un filtre interférentiel de type « edge » puis diffracté par un monochromateur à réseaux et enfin dirigé vers une caméra équipée d'un capteur photographique CCD ( CCD en anglais : *Charge Coupled Device*) refroidie à  $-70^\circ\text{C}$ . L'échantillon est monté sur une table xy commandée par un ordinateur permettant de réaliser des cartographies.



**Figure 2.7** : Schéma du principe de fonctionnement du Raman [120].

Le spectromètre Raman permet de sonder les modes vibrationnels de la matière exposée à un champ électromagnétique. La matière soumise à une lumière monochromatique peut diffuser l'onde excitatrice. L'onde diffusée est constituée de deux termes. Une partie de l'onde est diffusée élastiquement et possède la même longueur d'onde que l'onde excitatrice, c'est la diffusion Rayleigh. Une autre partie est diffusée inélastiquement et absorbe l'énergie de l'onde excitatrice en créant ou détruisant un quantum de vibration, c'est la diffusion Raman.

Soit une onde électromagnétique  $\vec{E}(t)$  de pulsation  $\omega$

$$\vec{E}(t) = E_0 \cos(\omega t) \vec{u} \quad (2.12)$$

Dans le cadre d'une description en physique classique, l'interaction de l'onde incidente avec la matière donne lieu à un dipôle  $\vec{\mu}$ . Dans le cas où l'onde incidente interagit avec une particule de polarisabilité  $\alpha$ , le dipôle créé est

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha E_0 \cos(\omega t) \vec{u} \quad (2.13)$$

Le rayonnement résultant de ce dipôle est la diffusion Rayleigh. Dans le cas d'une molécule vibrant avec une pulsation propre  $\omega_v$  et de polarisabilité dépendante du temps  $\alpha (1 + b \cos(\omega_v t))$  dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, le dipôle induit vaut

$$\mu = \alpha E_0 \cos(\omega t) + \alpha b E_0 \cos(\omega_v t) \cos(\omega t) \quad (2.14)$$

Cette équation peut aussi s'écrire

$$\mu = \alpha E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha b E_0 [\cos((\omega - \omega_v)t) + \cos((\omega + \omega_v)t)] \quad (2.15)$$

Deux contributions symétriques par rapport à l'excitatrice sont visibles aux fréquences  $\omega - \omega_v$  et  $\omega + \omega_v$  correspondant respectivement à la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes. Dans ces travaux, la diffusion Raman Stokes permettra de sonder les modes vibrationnels des matériaux élaborés.

## 3.2. FTIR

Le spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR en anglais : *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) Nicolet 6700 FT-IR de Thermo Fisher Scientific permet de sonder les modes vibrationnels des liaisons chimiques de la matière par absorption du rayonnement. Les règles de sélection sont différentes de celles relevant de la diffusion et sont donc complémentaires de la diffusion Raman. Par ailleurs, dans le cadre de cette thèse, cette technique expérimentale sera également mise à profit pour mesurer les modes de résonance de plasmons qui ont lieu dans la gamme spectrale de l'infrarouge lointain. La gamme spectrale sondée s'étend de 1,25 à 100  $\mu\text{m}$  et nécessite l'utilisation de plusieurs lames séparatrices et détecteurs. Les mesures sont effectuées sous  $\text{N}_2$  pour limiter la présence des modes de vibrations des molécules constituant l'air ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Cet aspect technique, amélioré durant ce travail de thèse, est d'autant plus important que les modes électroniques sondés peuvent apparaître dans la gamme spectrale des modes de l'air.

Une source optique envoie une onde dans la gamme spectrale de l'infrarouge. Lorsqu'un mode de vibration à la même fréquence que l'onde incidente est sondé, des interférences constructives ont lieu. Un interférogramme est alors obtenu. Après application d'une transformée de Fourier, les bandes d'absorption caractérisent les liaisons chimiques sondées.

Les mesures dans le cadre de ce travail sont réalisées en transmission. L'absorbance est définie par

$$A = -\log_{10}(T) \quad (2.16)$$

Avec  $T$  la transmission calculée par le spectromètre suivant le rapport

$$T = \frac{|S(\omega)|}{|S_0(\omega)|} \quad (2.17)$$

Avec  $|S(\omega)|$  le spectre de l'échantillon et  $|S_0(\omega)|$  le spectre de la référence. Comme les couches minces sont élaborées sur des substrats de silicium, la référence utilisée pour l'étude des couches minces est un substrat de silicium. Les deux mesures sont réalisées au même moment pour éviter d'éventuelles fluctuations de l'environnement.

### 3.3. Calculs

Des calculs théoriques des modes de vibrations de SiP et SiP<sub>2</sub> ont été réalisés en collaboration avec le LCPME (Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement). La fonctionnelle B3LYP est choisie pour calculer l'énergie des phonons en raison du bon rapport qualité sur le temps de calculs. Une maille primitive du système est d'abord choisie (positions atomiques et symétries de la structure) puis le logiciel Crystal calcule l'énergie du système. Les calculs sont réalisés dans le cas de l'approximation d'un potentiel harmonique et les contributions anharmoniques sont négligées. De ce fait, la position des modes vibrationnels peut différer des modes expérimentaux. De plus, les liaisons de type Van der Waals dans les matériaux lamellaires ne sont pas prises en compte dans les calculs. L'intensité des modes vibrationnels est déterminée par un calcul de perturbation jusqu'au second ordre.

## 4. Microscopie électronique en transmission

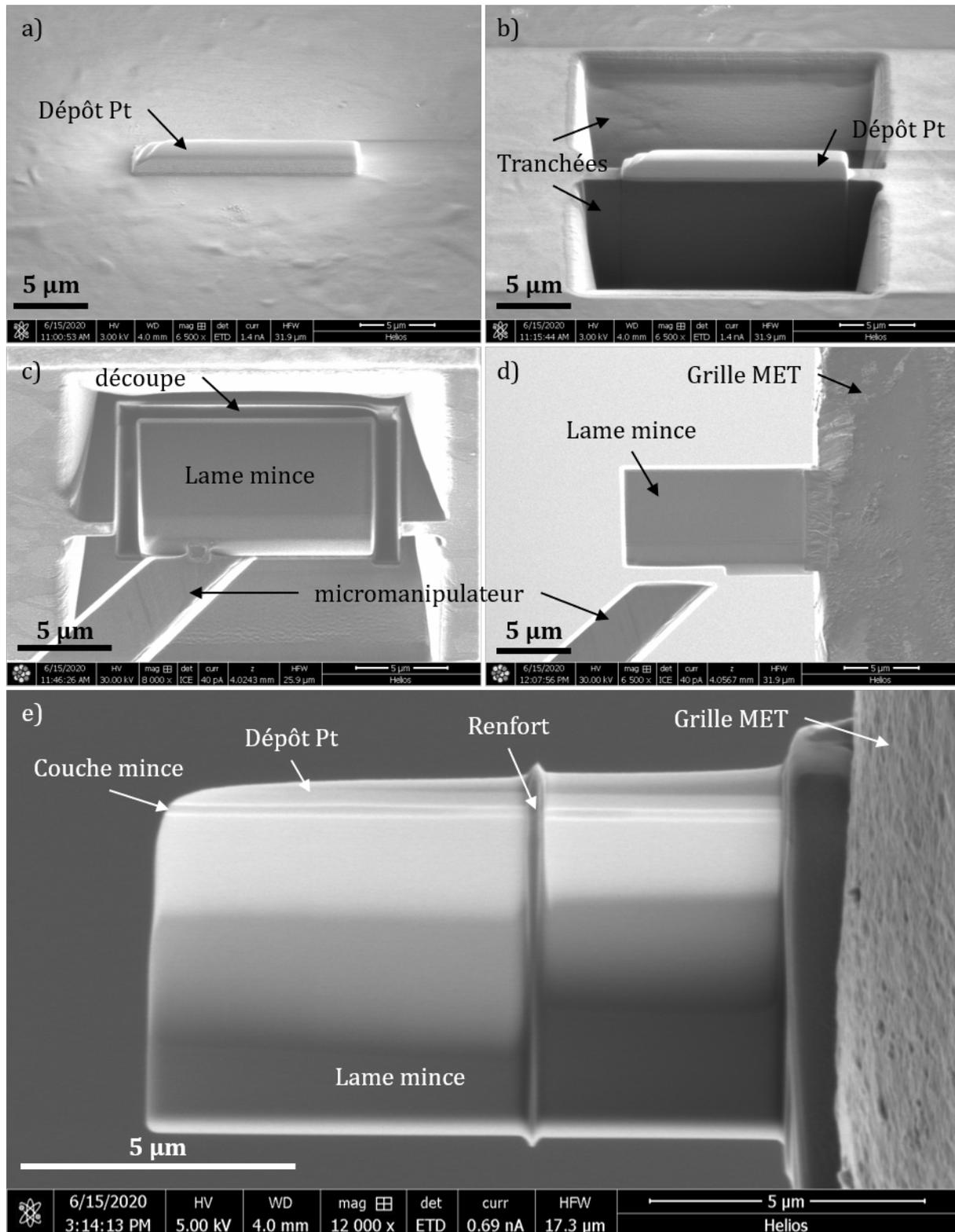
### 4.1. Préparation de lames minces par FIB

La technique de microscopie électronique en transmission nécessite la préparation d'une lame mince de bonne qualité et d'épaisseur adéquate suivant la technique de microscopie utilisée<sup>ii</sup>. Pour cela, un faisceau d'ion focalisé (FIB en anglais : *Focused Ion Beam*) est utilisé pour fabriquer la lame. Le FIB est un outil d'usinage de nano-objets dans un microscope électronique à balayage (MEB). La colonne MEB permet d'observer l'échantillon et la colonne ionique avec une source de Ga<sup>+</sup> permet d'usiner la matière. Elle permet aussi de déposer de la matière pour notamment réaliser des soudures.

La figure 2.8 montre des images réalisées avec le microscope électronique à balayage utilisé pour la réalisation des lames de microscopie par FIB. L'échantillon est collé sur un support en aluminium puis une couche de carbone de l'ordre de la dizaine de nanomètres est déposée sur la surface pour le rendre conducteur et éviter les accumulations de charges avec le MEB. L'échantillon est inséré dans l'enceinte sous vide du MEB. Après sélection de la zone à prélever, deux couches de platine électronique puis ionique sont déposées afin de protéger l'échantillon lors de la préparation de la lame mince notamment lors des étapes d'amincissement (figure 2.8 a). Deux tranchées sont ensuite réalisées de part et d'autre du dépôt de platine (figure 2.8 b). Un micromanipulateur est soudé à la lame mince qui est découpée comme le montre la figure 2.8 c). La lame mince est alors déplacée et soudée sur une grille MET en cuivre (figure 2.8 d). Pour amincir la lame, de la matière est enlevée successivement de chaque côté de la lame en réduisant les courants du faisceaux ioniques et en augmentant l'angle d'amincissement. Les dernières étapes sont réalisées avec des courants très faibles afin d'éviter l'amorphisation de l'échantillon et de nettoyer sa surface. La lame une fois terminée est montrée sur la figure 2.8 e). L'épaisseur de la lame FIB est décrite par le rapport  $t/\lambda$  avec  $t$  l'épaisseur de la lame et  $\lambda$  le libre parcours moyen d'un électron pour un choc inélastique. Pour une lame de bonne qualité, ce rapport doit

ii. Besoin d'une lame plus fine pour l'EELS (image plus nette due à un meilleur alignement des colonnes atomiques) que pour l'EDS (plus de matière donne plus de signal pour l'analyse chimique)

être compris entre 0,5 et 0,7 (ce qui correspond, suivant la densité des matériaux sondés, à une épaisseur autour de 50 nm)



**Figure 2.8** : Images MEB des différentes étapes lors de la préparation de la lame mince par FIB. a) dépôt de platine électronique et ionique sur l'échantillon. b) tranchées creusées de part et d'autre du platine. c) Lame découpée de l'échantillon et soudée au micromanipulateur. d) Lame soudée à la grille MET et détachée du micromanipulateur. e) Image de la lame mince après amincissement.

La technique de préparation des lames FIB apporte plusieurs avantages. La zone à prélever et à amincir peut-être choisie grâce au MEB avec une précision de quelques nanomètres et l'échantillon peut être orienté dans n'importe quelle direction. De plus, l'épaisseur constante de la lame mince est importante pour les analyses quantitatives de la composition chimique. Le taux de réussite est de pratiquement de 100% et le temps de préparation d'une lame mince réalisée dans le cas de ce travail est de 3h00<sup>iii</sup>.

## 4.2. Microscopie électronique en transmission

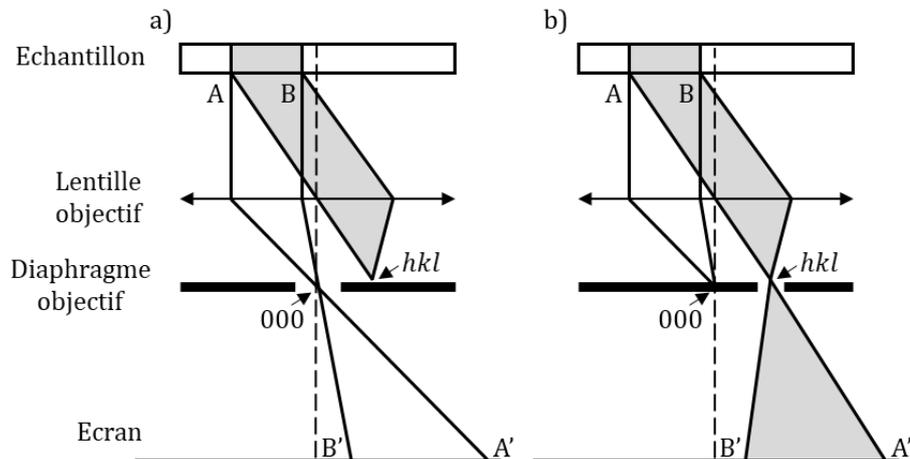
La colonne électronique du microscope est constituée de lentilles électromagnétiques permettant de focaliser le faisceau d'électrons de haute énergie (par exemple 200 kV) sur un échantillon mince et transparent au faisceau d'électrons. Deux modes de fonctionnement sont possibles. Le premier mode utilise un faisceau d'électrons parallèles. Il est analogue dans son principe au microscope optique. Il permet de réaliser des images en microscopie électronique en transmission MET, en imagerie filtrée en énergie (EFTEM en anglais : *Energy Filtered Transmission Electron Microscopy*), en haute résolution (HRTEM en anglais : *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) et de faire de la diffraction. Le second mode utilise un faisceau convergent. En faisant balayer le faisceau, des images de microscopie électronique en transmission à balayage (STEM en anglais : *Scanning Transmission Electron Microscopy*) peuvent être réalisées ainsi que de la spectroscopie à dispersion d'énergie des photons X (EDS en anglais : *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) et de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS en anglais : *Electron Energy Loss Spectroscopy*).

L'imagerie MET montre des contrastes entre différentes zones de l'image liés à deux origines. La première origine est liée à l'échantillon observé où la diffusion des électrons incidents par les atomes dépend de l'angle de diffusion proportionnel à  $Z^2/E^2$ . Ainsi le contraste augmente avec le numéro atomique  $Z$  des éléments sondés, l'épaisseur de la lame mince, la longueur d'onde des électrons. La seconde origine est liée à la diffraction des électrons. Plusieurs types de contrastes suivant les différentes conditions d'observations sont possibles.

- Le contraste d'absorption est obtenu en collectant les électrons diffusés de manière incohérente. Ce contraste est lié au numéro atomique  $Z$  des éléments sondés. Plus l'élément est lourd et plus il diffuse le faisceau d'électrons. Ce n'est pas ce contraste qui amène le plus d'informations.
- Le contraste de diffraction peut être utilisé en présence de matériaux cristallins. En effet, dans le cas où les sites diffuseurs sont périodiquement disposés dans l'espace, un phénomène d'interférence du signal diffusé donnera une intensité diffractée. On obtiendra une intensité forte dans le cas d'interférences constructives et faible dans le cas d'interférences destructives. La position du diaphragme objectif permettra de collecter soit le signal du faisceau transmis dit champ clair (BF en anglais : *Bright Field*) (figure 2.9 a)), ou le signal provenant du signal diffracté dit champ sombre (figure 2.9 b)).

iii. Dépend de la dureté des matériaux de l'échantillon, ici, des substrats de silicium sont utilisés.

- Le contraste de phase qui permet de réaliser des images à haute résolution (HRTEM) et de visualiser la matière à l'échelle atomique. Le faisceau transmis ainsi que les faisceaux diffractés d'un cristal orienté très précisément suivant un axe de zone sont collectés. Les deux faisceaux interfèrent et une image interférentielle est obtenue. La distance entre les franges correspond alors à la distance entre les plans réticulaires ( $hkl$ ).

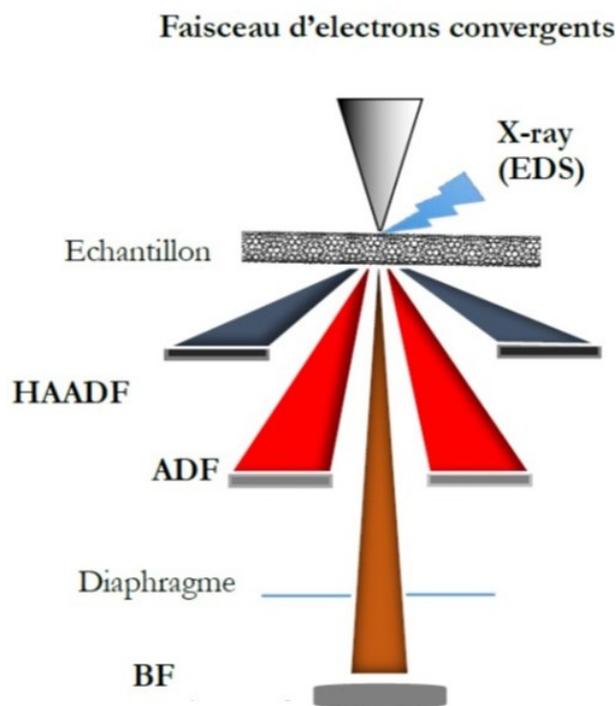


**Figure 2.9** : Schémas décrivant le contraste de diffraction en mode a) champ clair et b) champ sombre.

## 4.3. Microscopie électronique à balayage en transmission

### 4.3.1. Imagerie STEM

La microscopie électronique à balayage en transmission permet de réaliser des images en balayant l'échantillon avec un faisceau convergent et en synchronisant la réponse d'un ou plusieurs détecteurs avec la position du faisceau. Elle permet de réaliser des images issues de détecteurs d'électrons ou de rayons X afin de pouvoir réaliser des études structurales ou chimiques. Le faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon. La colonne du microscope est équipée de détecteurs annulaires disposés sous l'échantillon à différentes hauteurs permettant de collecter les électrons transmis avec différentes plages angulaires (figure 2.10). Il est ainsi possible de faire de l'imagerie avec les électrons diffusés élastiquement aux très grands angles et d'obtenir une information sur le numéro atomique moyen local (intensité de diffusion proportionnelle à  $Z^2$  pour la diffusion incohérente). Ce mode d'imagerie est appelé HAADF (en anglais : *High Angle Annular Dark Field*). Le mode HAADF apporte une information chimique et permet la lecture directe en haute résolution. La présence d'un spot brillant indique une colonne atomique en haute résolution, et la colonne atomique d'un élément léger, qui diffuse moins, est moins brillante sur l'image. De la même façon, un détecteur permet d'enregistrer la plage angulaire correspondant au phénomène de diffraction (ADF en anglais : *Annular Dark Field*) et enfin un dernier détecteur capte le faisceau transmis avec de très faibles angles de collection (BF). Les zones de très faibles diffusion apparaîtront, dans cette image, en clair et les zones diffusant fortement en sombre. Ce mode est appelé Bright Field par analogie au contraste BF obtenu en TEM BF. Cependant, à fort grandissement, le contraste obtenu en STEM BF est similaire à un contraste interférentiel (HRTEM).



**Figure 2.10** : Schéma du principe du STEM [121].

Pour réaliser de l'imagerie chimique en plus des détecteurs d'électrons diffusés élastiquement, les rayons X émis lors d'un choc inélastique peuvent être enregistrés (spectroscopie à dispersion d'énergie des photons X) et le faisceau transmis peut être envoyé dans un spectromètre pour enregistrer la perte d'énergie occasionnée par une diffusion inélastique (spectroscopie de pertes d'énergie des électrons). La résolution et le grandissement sont donnés par la taille du faisceau et la précision du balayage. Le microscope JEOL ARM 200 CF utilisé a la particularité d'avoir un correcteur d'aberration sphérique sur le condenseur ce qui permet d'obtenir un faisceau convergent de diamètre de l'ordre de l'angström. Ainsi la résolution atteinte est inférieure à 0,8 Å en mode STEM à 200 kV. Il est aussi équipé d'un canon Cold FEG qui permet de travailler avec un faisceau primaire ayant une achromaticité de 0,3 eV (utile pour l'EELS).

#### 4.3.2. Spectroscopie à dispersion d'énergie des photons X

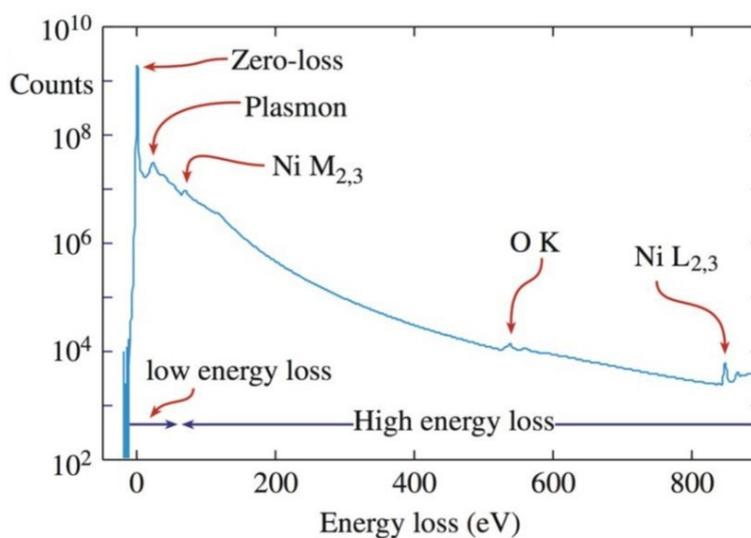
La spectroscopie à dispersion d'énergie est une technique d'analyse chimique des échantillons. Les photons X émis lors de la diffusion inélastique sont caractéristiques des éléments chimiques présents dans l'échantillon. La probabilité de désexcitation par émission d'un photon X dépend du numéro atomique de l'élément sondé ainsi que du niveau considéré (raies K, L et M). Une analyse quantitative des raies d'émission est possible en examinant les rapports d'intensités des émissions des éléments sondés excepté pour les éléments légers produisant très peu de signal.

Les mesures EDS sont réalisées en mode STEM. Les mesures « ponctuelles » sont réalisées en faisant balayer le faisceau sur une zone définie pour faire un dosage de cette zone. En effet, étant donné la dimension de la sonde, il est nécessaire de moyennner la réponse sur une aire de quelques centaines de nm<sup>2</sup> pour obtenir un résultat significatif. Des cartographies chimiques peuvent aussi être réalisées.

### 4.3.3. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons

Certains électrons du faisceau incident subissent des diffusions inélastiques en traversant l'échantillon. Le principe de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons consiste à mesurer la perte d'énergie des électrons incidents. Comme les pertes d'énergies sont caractéristiques des éléments sondés, cela permet de caractériser l'état chimique de l'échantillon et de réaliser des analyses quantitatives. La perte d'énergie des électrons incidents peut être liée à de nombreux mécanismes individuels et collectifs propre à chaque élément chimique et à son environnement.

Le spectre EELS peut être décomposé en plusieurs zones. La zone de pertes faibles, liée aux excitations de faibles énergies (transitions optiques, plasmons) et la zone de pertes profondes, liée à l'émission de rayons X, comme le montre la figure 2.11. Le domaine des pertes faibles est constitué d'un pic produit par les électrons ayant subi aucune perte appelé pic sans perte (en anglais : *zero loss*) de 0 à 2 eV. Puis de 2 eV à 50 eV se situe principalement les pertes liées à l'excitation des plasmons. Au-delà de 50 eV, la zone de pertes profondes est exploitable. L'énergie d'ionisation des niveaux de cœur est caractéristique des éléments sondés et de leur environnement chimique local. Ainsi, le seuil  $L_{3,2}$  de SiO,  $Si^{4+}$  ( $SiO_2$ ) et P sont présents à 99 eV, 104 eV, 132 eV et les seuils  $L_3$  et  $L_2$  du Ge sont présents à 1217 eV et 1248 eV. Le spectre présente un fond continu exponentiellement décroissant.



**Figure 2.11** : Spectre EELS d'un oxyde de Nickel en échelle logarithmique [121].

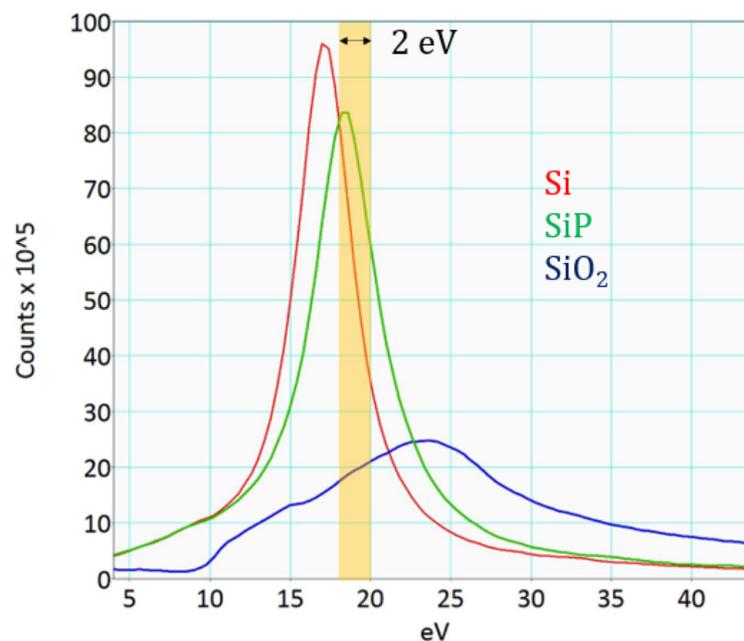
Pour réaliser des cartographies chimiques, des spectres-images sont réalisés. Ce sont des spectre-images STEM dans lequel chaque pixel contient un spectre. Afin de pouvoir effectuer un traitement avancé des données, deux spectre-images sont enregistrés simultanément sur la même zone (*Duals-EELS*). On enregistre le spectre de pertes profondes et le spectre de pertes faibles contenant le pic de pertes nulles (*zero loss*). Le spectre-image de pertes faibles contenant le pic de pertes nulles permet de corriger en énergie le spectre-image de pertes profondes (référence pic de pertes nulles). Il permet aussi de corriger le spectre de pertes profondes des diffusions multiples liées à l'épaisseur.

Le temps d'acquisition d'un spectre EELS a été réglé à 0,01 secondes. En comparaison, le

temps nécessaire à l'acquisition d'un pixel en mode HAADF est de  $20 \mu\text{s}$ . La lenteur de l'acquisition nécessite la mise en œuvre d'une correction de la dérive spatiale pour les cartographies de grandes dimensions (plus de  $100 \times 100$  pixels). Le temps d'acquisition de chaque spectre n'étant que de 0,01 secondes, ces derniers apparaissent très bruités avec un mauvais rapport signal sur bruit. L'optimisation de l'exploitation des spectre-images requiert le débruitage des spectres. Un traitement d'analyse statistique multi variée a été systématiquement mis en œuvre (MSA en anglais : *Multivariate Statistical Analysis*). La technique de l'analyse des principaux composants (PCA en anglais : *principal Component Analysis*) a été menée et les spectre-images filtrés ont été obtenus par reconstruction avec les principaux composants déterminés par analyse statistique. Ce traitement a été effectué après correction de la dérive énergétique et avant les corrections de diffusion multiples.

L'identification chimique est ensuite réalisée à l'aide des spectres de référence obtenus dans les mêmes conditions expérimentales. Il est possible d'ajuster en utilisant la méthode des moindres carrés multiple linéaire (en anglais : *multiple linear least square*) chaque spectre contenu dans le spectre-image. Ainsi, le traitement, vérifié par un spectre résiduel, donne la contribution des différents éléments et permet de tracer une cartographie chimique de chaque élément pour chaque pixel de l'image. Les détails de la méthode sont expliqués dans la thèse de Sébastien Geiskopf [3].

#### 4.4. Microscopie électronique en transmission filtrée en énergie



**Figure 2.12** : Spectres de pertes d'énergie montrant le pic principal des plasmons du silicium en rouge, du SiP en vert et de la silice en bleu. Une fente de 2 eV de large est utilisée pour mettre en évidence le SiP sur une image MET filtrée en énergie.

Il est possible de réaliser des images filtrées en énergie grâce au mode image du spectromètre Quantum ER. Pour cela, une fenêtre en énergie est sélectionnée pour laquelle une image TEM (faisceau parallèle) est réalisée. On peut ainsi faire de l'imagerie chimique sur un seuil profond comme sur d'autres phénomènes tel que les plasmons et les émissions optiques. L'imagerie filtrée présente l'avantage par rapport au STEM EELS de pouvoir réaliser des images à très faible grandissement et permet une cartographie de l'ensemble de la lame mince en quelques minutes. La cartographie systématique est possible et permet de voir des grains micrométriques. Dans notre cas, le pic principal du plasmon du silicium est intense et sa forme et sa position dépendent de son environnement chimique (figure 2.12). Il est ainsi possible d'identifier facilement différents environnements du silicium. Pour distinguer le silicium du SiP ou de la silice, une largeur de fente de 2 eV est choisie pour réaliser les images respectivement centrées à 16 eV, 19 eV, 25 eV. Les zones correspondant au pic de plasmon sélectionnées apparaissent en clair dans l'image.

### 4.5. Dispositif expérimental

Les expériences de microscopie sont réalisées sur un microscope ARM-200F Cold FEG du constructeur JEOL. Le microscope est aligné pour des tensions d'accélération de 200 kV et 80 kV. Malgré une meilleure résolution à 200 kV nous avons travaillé à 80 kV. En effet, les échantillons étudiés dans ces travaux ( $\text{SiO}_2$ , SiP et GeP) se décomposent sous le faisceau à 200 kV alors qu'ils restent stables à 80 kV.

Les images du mode TEM sont réalisées avec deux caméras CCD Gatan. La première (Orius) est placée dans la colonne et la deuxième est placée en bout du filtre de pertes d'énergies (Gatan, Quantum ER). Afin d'obtenir la résolution atomique en mode STEM, la cohérence du faisceau électronique est améliorée avec un correcteur d'aberration sphérique sur le condenseur du microscope. 5 détecteurs d'électrons (3 détecteurs annulaires et 2 pleins) sont disposés à différentes hauteurs dans la colonne électronique permettant de réaliser des images HAADF, ADF, BF quel que soit la longueur de caméra (agrandissement du faisceau) utilisée en mode STEM. Un spectromètre EDS SDD JEOL est présent dans le microscope ainsi qu'un filtre en énergie post colonne de type Quantum ER de Gatan qui permet de réaliser de la spectroscopie EELS et de l'imagerie filtrée.

La configuration du spectromètre ne permet pas de dépasser une différence de 900 eV entre deux plages spectrales à 80 kV en mode *Duals-EELS*. De plus, la dispersion maximale du filtre est de 0,4 eV à 80 kV. La caméra du filtre ayant  $2048 \times 2048$  pixels, la taille maximale d'un spectre est de 819 eV. Il est donc impossible de visualiser sur le même spectre le seuil L du phosphore à 129 eV et le seuil  $L_3$  du germanium à 1217 eV, de même pour les seuils L du germanium et K du phosphore à 2146 eV. En ce qui concerne le silicium, les limitations du spectromètre ont imposé de réaliser la spectroscopie sur les seuils L du silicium et du phosphore malgré leur proximité énergétique (89 eV et 119 eV respectivement) pour pouvoir enregistrer simultanément le pic de perte nulle et les pertes d'énergies.

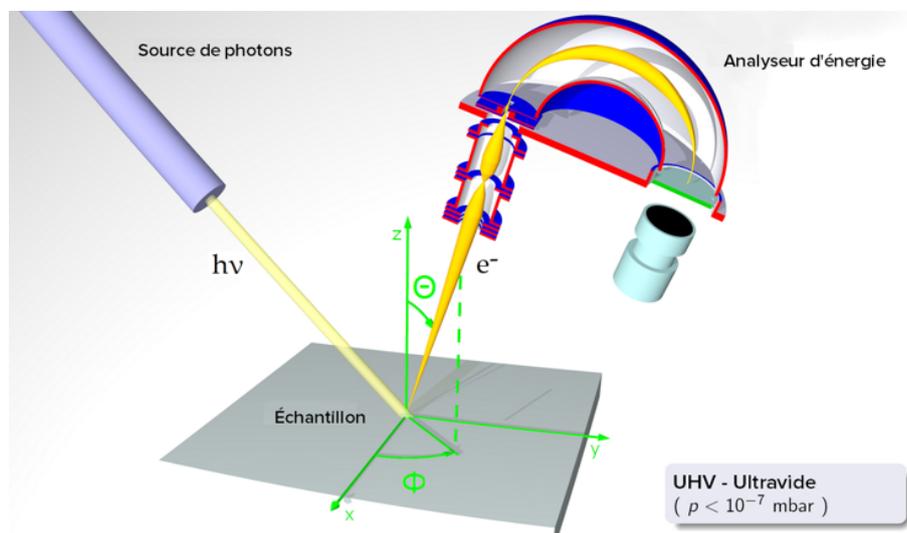
## 5. Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) permet de sonder la structure cristallographique d'un matériau. Le dispositif est constitué d'un faisceau de rayons X incident envoyé sur l'échantillon monté sur un goniomètre capable de déplacer l'échantillon précisément. Lorsque l'échantillon est positionné de façon à ce que les conditions de diffraction sont remplies pour une famille de plan atomique ( $hkl$ ), appelé la loi de Bragg, le faisceau de rayons X est diffracté par la structure atomique et des pics de diffraction peuvent être observés en bougeant le détecteur à la position correspondante. La loi de Bragg s'écrit

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.18)$$

Avec  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire entre deux plans de la même famille ( $hkl$ ),  $n$  un nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident et  $\theta$  l'angle entre le faisceau incident et les plans de diffraction. Le diagramme de diffraction obtenu en fonction de l'angle  $\theta$  est donc caractéristique des distances interréticulaires ( $hkl$ ) avec des intensités propres à chaque matériau (structure de la maille élémentaire et éléments chimiques). Les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées sur le diffractomètre Bruker D8 Advance utilisant une radiation  $\text{Cu K}_\alpha$  avec  $\lambda=0,154056$  nm de l'ordre de la distance interatomique. Les diagrammes sont réalisés en  $2\theta$  de  $10^\circ$  à  $90^\circ$  avec un angle d'incidence de  $2^\circ$ .

## 6. Spectroscopie de photoélectrons X



**Figure 2.13** : Schéma du principe de la spectroscopie de photoélectron X.

La spectroscopie de photoélectron X (XPS) est une technique permettant de sonder la matière en récupérant les électrons émis par effet photoélectrique. Une source de rayons X, soit d'énergie 1253,6 eV pour la raie  $\text{K}_\alpha$  du magnésium ou de 1486,6 eV pour la raie  $\text{K}_\alpha$  de l'aluminium, irradie les atomes. Des photoélectrons sont arrachés avec une énergie cinétique  $E_c$  caractéristique de l'espèce chimique sondée valant

$$E_c = h\nu - E_L - \phi_s \quad (2.19)$$

Avec  $E_L$  l'énergie de liaison de l'électron et  $\phi_s$  le travail de sortie. Un détecteur mesure le nombre de photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique. Le libre parcours moyen des électrons arrachés dans la matière est faible en raison des nombreuses interactions, de ce fait l'XPS est une technique permettant d'obtenir uniquement une caractérisation des premiers nanomètres de la surface.

Les spectres XPS sont quantifiés à l'aide du logiciel CasaXPS. La concentration  $X$  d'un élément chimique dans un système contenant les éléments  $a$  et  $b$  peut être obtenue par l'équation

$$X_a = \frac{\frac{A_a}{N_a}}{\frac{A_a}{N_a} + \frac{A_b}{N_b}} \times 100 \quad (2.20)$$

Avec  $X_a$  la concentration de l'élément  $a$ ,  $A_a$  et  $A_b$  les aires et  $N_a$  et  $N_b$  les facteurs de normalisation des éléments  $a$  et  $b$  respectivement. Le facteur de normalisation contient les corrections liées aux éléments sondés et au dispositif expérimental. Il peut s'écrire

$$N_a = \lambda_a \times \sigma_a \quad (2.21)$$

Et

$$\lambda_a = \frac{538 \times d_a}{E_{cin}^2} + 0,13 \sqrt{d_a^3 E_{cin}} \quad (2.22)$$

Avec  $\sigma_a$  la section efficace du niveau électronique sondé.  $\lambda_a$  dépend du système et est relié à l'énergie cinétique  $E_{cin}$  de transition de l'élément sondé en eV avec  $d_a$  la distance caractéristique de l'atome sondé en angström.

Les spectres expérimentaux permettent d'obtenir l'aire et en connaissant les paramètres liés aux éléments étudiés et au dispositif expérimental, les concentrations en pourcentage atomique sont déterminées.

La déconvolution des spectres est réalisée avec le logiciel CasaXPS. Tout d'abord, la ligne de base est déterminée. Ensuite, la déconvolution est recherchée en utilisant des fonctions de Voigt. Cette fonction est une convolution entre une Lorentzienne, décrivant l'interaction lumière-matière, et une Gaussienne décrivant la statistique de comptage. En ajustant les paramètres des fonctions (positions, largeur à mi-hauteur, aire...) et leurs nombres, les pics XPS peuvent être déconvolués permettant ainsi d'identifier les environnements chimiques.

## 7. Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique permettant de sonder les propriétés optiques des matériaux.

Les électrons de la bande de valence sont excités vers la bande de conduction par un rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'ultraviolet. Les électrons excités vont relaxer vers le bas de la bande de conduction puis ils vont se désexciter via la recombinaison de paires électron-trou. La désexcitation s'accompagne de l'émission d'un photon avec pour énergie la valeur de la bande

interdite. Le photon est alors détecté. Un spectre de l'intensité de luminescence en fonction de l'énergie des photons (longueur d'onde) peut alors être tracé. Les mesures sont réalisées pour un faisceau avec une longueur d'onde fixe et l'intensité de luminescence est mesurée en fonction de la longueur d'onde des photons, on parle ici de photoluminescence continue.

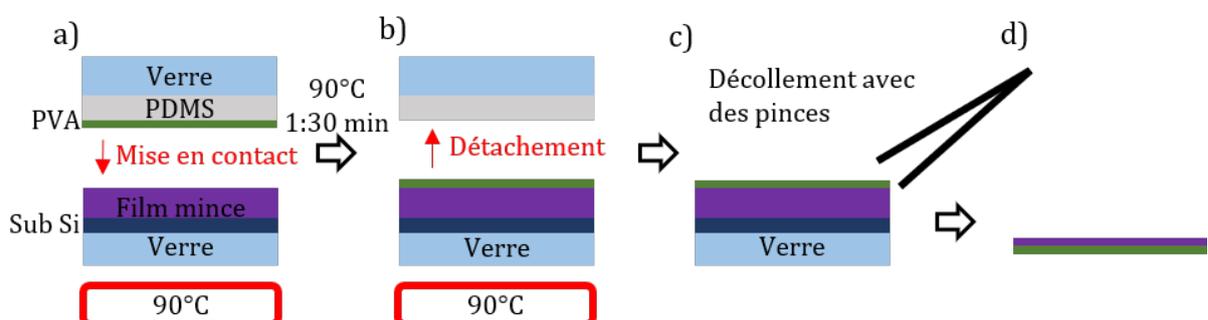
Le dispositif est constitué d'un spectromètre Fluorolog 3 de Horiba Jobin Yvon. Une lampe spectrale à vapeur de Xenon de 350 W permet de produire un rayonnement électromagnétique dans l'UV et le visible et un monochromateur permet de choisir une longueur d'onde. Les expériences sont menées avec une excitation centrée à 325 nm et une largeur à mi-hauteur du pic d'excitation égale à 5 nm. Les photons émis sont détectés par une caméra CCD refroidie à  $-70^{\circ}\text{C}$  dans la gamme spectrale 300-1050 nm.

## 8. Exfoliation

### 8.1. Exfoliation mécanique

L'exfoliation mécanique est réalisée à l'aide d'un polymère, le polyvinyl alcohol (PVA). La procédure utilisée est inspirée de celle présente dans l'article de Cao [122]. Le PVA est élaboré en dissolvant 0,5 grammes de poudre de PVA dans 10 ml d'eau déionisée à  $70^{\circ}\text{C}$  avec agitation. 1 à 2 mm de solution est déposée au fond d'un récipient et après quelques heures d'évaporation, un film de PVA est obtenu.

La figure 2.14 montre la procédure d'exfoliation de l'échantillon. L'échantillon posé sur une lame de verre est chauffé à une température de  $90^{\circ}\text{C}$  (figure 2.14 a)). Un morceau de PVA fixé à un morceau de poly-di-méthyl-siloxane (PDMS) sur une lame de verre et mis en contact avec l'échantillon pendant 90 secondes. La lame de verre et le PDMS au-dessus sont ensuite retirés (figure 2.14 b)). Le PVA reste collé à l'échantillon (figure 2.14 c)). Le morceau de PVA est décollé avec une pince pour exfolier le matériau. Un morceau de PVA avec des morceaux de la couche mince est alors obtenu (figure 2.14 d)).



**Figure 2.14** : Procédure pour exfolier un morceau de couche mince avec du PVA.

La figure 2.15 montre la procédure utilisée pour déposer le morceau de couche mince exfolié sur un substrat. Le PVA avec la couche mince exfoliée sont fixés sur un morceau de PDMS et une lame de verre. Le substrat est préchauffé sur une lame de verre à  $90^{\circ}\text{C}$  (figure 2.15

a)). L'assemblage couche mince exfoliée/PVA/PDMS est mis en contact avec le futur substrat pendant 2 minutes puis en retirant la lame de verre supérieure, le PVA se décolle du PDMS (figure 2.15 b)). Pour retirer le PVA présent sur le matériau exfolié, le nouveau substrat est plongé dans de l'eau déionisée pour dissoudre le PVA (figure 2.15 c)). Le matériau se retrouve déposé sur le nouveau substrat (figure 2.15 d)) (dans le cas où il présente une bonne stabilité dans l'eau).

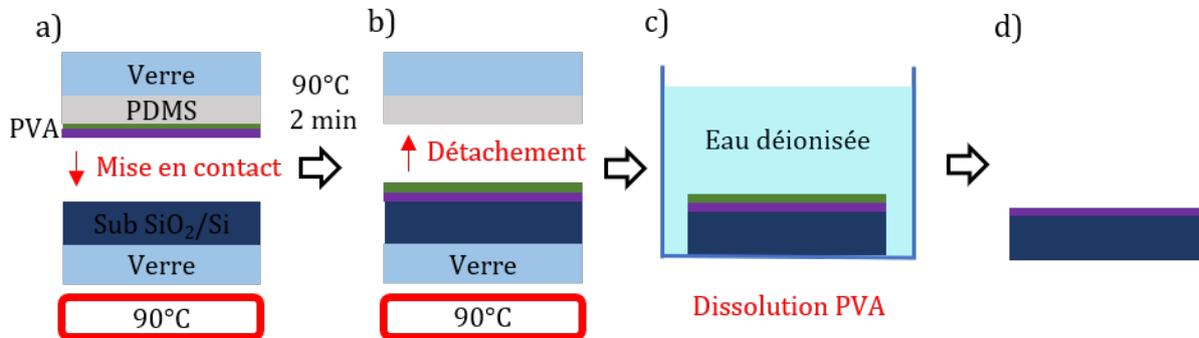


Figure 2.15 : Procédure pour déposer un morceau de couche mince exfolié sur un substrat.

## 8.2. Exfoliation en phase liquide

La figure 2.16 montre la procédure utilisée pour exfolier un échantillon en phase liquide. La couche mince est plongée dans un solvant de façon à maintenir en suspension les particules dans la solution et de les disperser. La couche mince dans le solvant est placée dans un bain à ultrasons pendant 2 heures. Ensuite, le solvant avec potentiellement des particules en suspension est prélevé et placé sur un substrat ou sur une grille MET pour aller faire des observations en microscopie électronique en transmission.

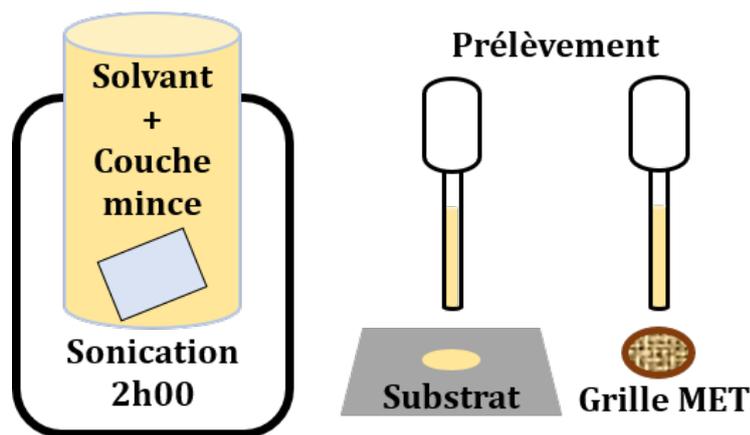


Figure 2.16 : Schéma du principe de l'exfoliation des couches minces en phase liquide.

# Chapitre 3

## Propriétés plasmoniques de nc-Si dopés P formés dans des multicouches SiO/SiO<sub>2</sub>

### Sommaire

---

1.	Introduction . . . . .	72
2.	Analyse structurale et chimique des échantillons . . . . .	73
2.1.	Élaboration et composition chimique des multicouches dopées . . . . .	73
2.2.	Effet du dopage sur la taille des nanoparticules . . . . .	77
2.3.	Localisation du phosphore . . . . .	81
3.	Propriétés optiques . . . . .	83
3.1.	Émission radiative des nanoparticules de silicium . . . . .	83
3.2.	Mise en évidence des résonances de plasmons de surface localisés . . . . .	87
3.3.	Modélisation des spectres . . . . .	90
3.3.1.	Simulation des interférences . . . . .	90
3.3.2.	Simulation des résonances de plasmons de surface localisés . . . . .	96
4.	Conclusions . . . . .	104

---

# 1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats concernant l'élaboration de couches minces contenant des nanoparticules de silicium hyperdopées avec du phosphore dans une matrice de silice. Les méthodes de synthèse par plasma non thermique et par pyrolyse laser utilisées dans la littérature permettent de synthétiser des nanoparticules de silicium autoportées. Cependant, les propriétés plasmoniques sont sensibles à l'environnement et à l'oxydation, ce qui n'est pas le cas des cristaux de silicium dans une multicouche SiO/SiO<sub>2</sub> obtenus par évaporation sous ultraviolet utilisé dans le cas de nos travaux. La structure multicouche permet aussi de contrôler la taille des nanoparticules. Le dopant utilisé pour générer des porteurs de charges libres dans le semi-conducteur est le phosphore. La littérature montre que des questions sont encore ouvertes sur la possibilité d'insérer une concentration d'impureté supérieure à 1 at.% ainsi que sur le taux d'activation des dopants. L'objectif de ce travail est l'étude de résonances de plasmons de surface localisés (appelé RPSL dans la suite du manuscrit). Ce sujet de recherche fait suite à des travaux réalisés dans l'équipe sur l'insertion de dopants et notamment du phosphore dans des nanocristaux de silicium (nc-Si) incorporés dans une matrice de silice [9, 21]. Lors de ces précédents travaux, une étude sur le confinement quantique sur des nanoparticules de silicium allant de 2,5 nm à 4 nm de diamètre dopées au phosphore a été menée, afin d'étudier l'influence des dopants sur les propriétés d'émission optique. Comme indiqué dans le chapitre bibliographique, l'insertion de phosphore dans des nc-Si confinés augmente dans un premier temps l'émission de lumière par la passivation de défauts puis dans un second temps diminue l'intensité de la photoluminescence lorsque la concentration en phosphore devient élevée. Des mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge ont été réalisées mais aucune signature d'absorption liée à la présence de résonances de plasmons de surface localisés n'a été observée sur des nc-Si de taille inférieure à 5 nm jusqu'à des concentrations de 10 at.% d'atomes de phosphore.

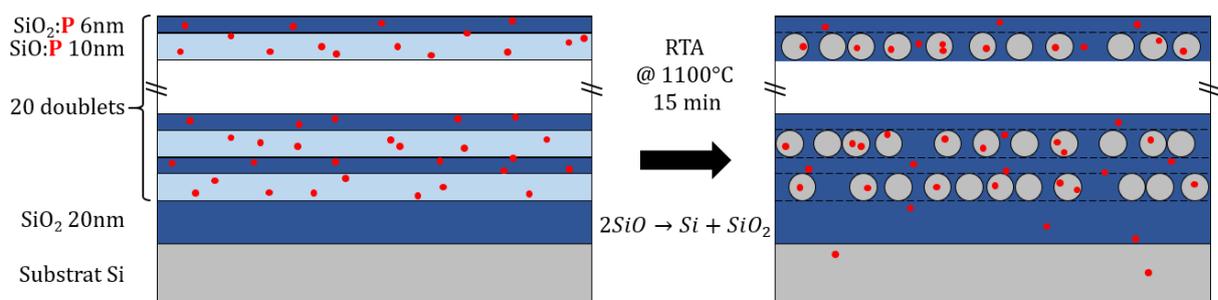
Nous avons donc choisi dans la suite de fixer la taille des nc-Si à 10 nm. Tout d'abord, les interactions des RPSL avec les parois pour des particules de petites tailles deviennent plus importantes et le terme d'amortissement augmente. L'absorption liée aux RPSL peut devenir très étalée et de faible intensité pouvant rendre compliqué leur observation. De plus, la diminution de la taille des nanoparticules modifie la structure de bande via le confinement quantique et entraîne une augmentation de l'énergie des transitions intrabandes qui peut rentrer en compétition avec l'énergie des RPSL. La littérature montre l'obtention de résonances de plasmons de surface localisés pour des nanoparticules de silicium dopées au phosphore avec une distribution de taille allant de 3,9 à 10,4 nm avec une moyenne de 6,5 nm pour Rowe *et al.* [61], de 8 nm en moyenne pour Kramer *et al.* [64] ou encore une moyenne de 14 nm avec des particules allant jusqu'à 25 nm pour Zhou *et al.* [62].

Dans une première partie, l'analyse structurale et chimique des couches minces sera abordée. La formation de nc-Si via l'élaboration de multicouches de SiO/SiO<sub>2</sub> sera observée pour des échantillons avec des compositions chimiques en phosphore différentes. La distribution en taille des nc-Si en fonction de l'augmentation de la concentration en phosphore sera expliquée et l'augmentation des tailles des nanoparticules observées pour ces différents échantillons sera

discutée. La localisation du phosphore sera observée par sonde atomique tomographique. Dans une seconde partie, les propriétés optiques des couches minces contenant des nc-Si seront étudiées et discutées. L'émission radiative des nanoparticules de silicium confinées sera étudiée par photoluminescence. Puis les résonances de plasmons de surface localisés seront mises en évidence par mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge. Les spectres expérimentaux seront simulés afin d'en extraire des informations sur le taux d'activation et la mobilité des électrons dans les nanoparticules de silicium.

## 2. Analyse structurale et chimique des échantillons

### 2.1. Élaboration et composition chimique des multicouches dopées

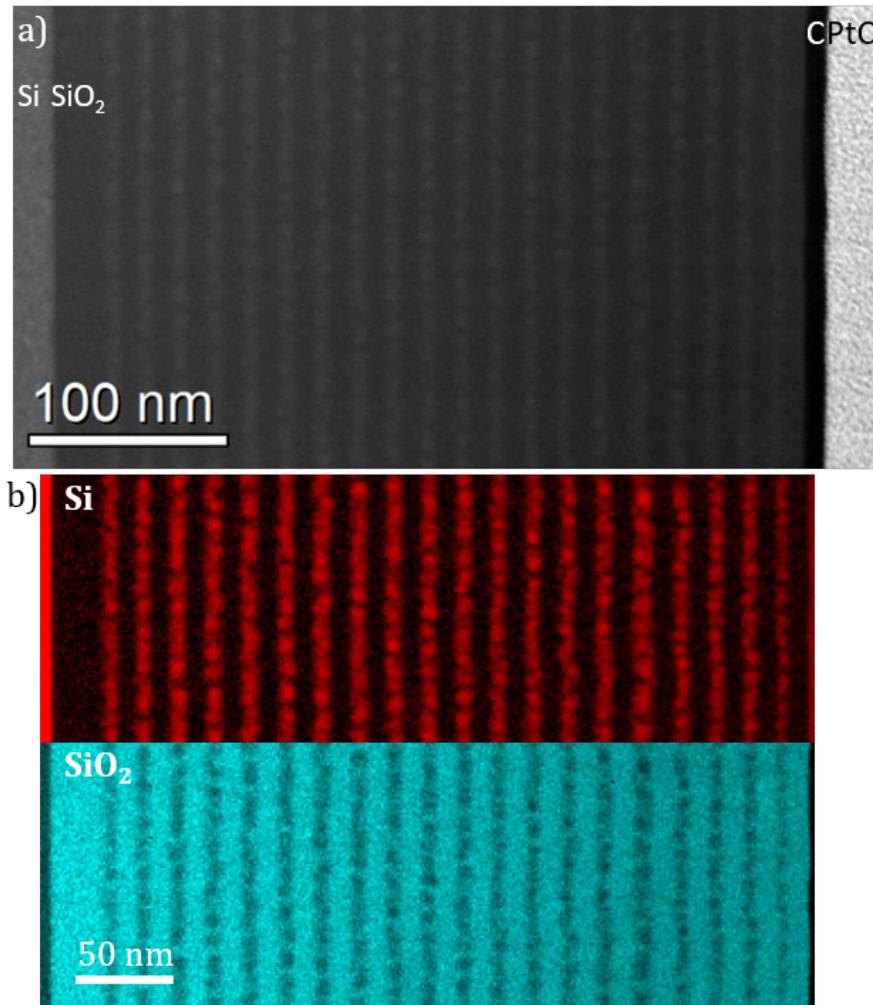


**Figure 3.1** : Schéma de la structure multicouche avant et après un recuit à 1100°C .

L'élaboration d'une multicouche SiO/SiO<sub>2</sub> est réalisée dans un évaporateur sous ultravide. Le schéma de la figure 3.1 montre la structure de la couche mince obtenue après le dépôt de la multicouche SiO/SiO<sub>2</sub>, à gauche, et après un recuit dans un four à recuit rapide, à droite. Sur un substrat de silicium de deux pouces de diamètre, une couche barrière de 20 nm de silice est déposée afin de bloquer la diffusion du phosphore dans le substrat de silicium pendant le recuit. En effet, de la diffusion de phosphore dans le substrat de silicium d'une couche mince de SiO :P a été observée lors de la thèse de Sébastien Geiskopf et la mise en œuvre d'une couche de 20 nm de SiO<sub>2</sub> a permis d'empêcher la diffusion du phosphore [3]<sup>i</sup>. Ceci permet, d'une part, d'éviter la création de porteurs de charges libres dans le substrat qui pourraient générer de l'absorption dans le domaine de l'infrarouge et ainsi gêner l'observation des RPSL. Et d'autre part, ça permet d'éviter la diminution de la concentration en phosphore dans les particules de silicium pour la RPSL. Ensuite, une couche de 10 nm de SiO suivie d'une couche de 6 nm de SiO<sub>2</sub> sont déposées, ces deux couches correspondent à un doublet. Ce doublet est répété 20 fois et le film mince se termine en surface avec une couche de SiO<sub>2</sub> de 6 nm. Le film mince est ensuite recuit dans un four à recuit rapide (RTA) à 1100°C pendant 15 minutes ce qui conduit à une séparation de phase entre agrégats de silicium et la silice [3]. Le temps de recuit de 15 minutes permet d'obtenir des

i. La problématique de la diffusion du phosphore sera abordée plus en détails dans le Chapitre 4.

nanoparticules de silicium de bonne qualité cristalline et peu maclée. L'intérêt de la structure multicouche est le contrôle de la taille des particules. Le diamètre des particules est défini par l'épaisseur de la couche de SiO et la couche de SiO<sub>2</sub> joue le rôle de barrière limitant la croissance des nanoparticules de silicium.

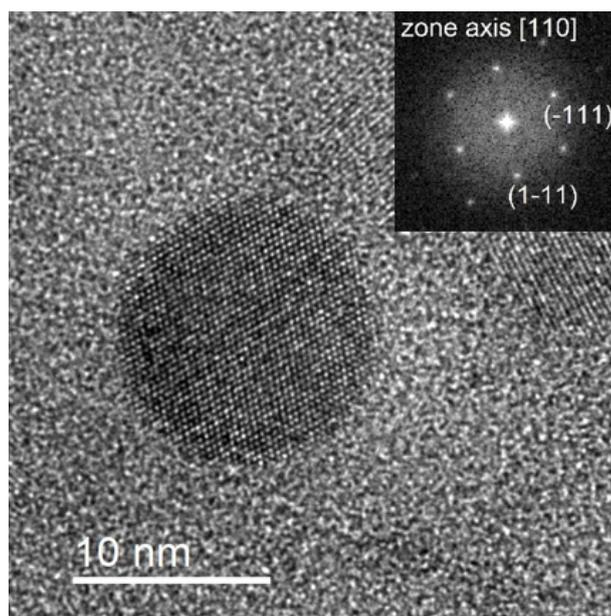


**Figure 3.2 :** a) Image STEM HAADF de la structure multicouche avec, en partant de la gauche, le substrat de silicium, la couche barrière de SiO<sub>2</sub> puis les 20 doublets comportant les nc-Si. b) Cartographie EELS de la structure multicouche avec le signal du silicium en rouge et de la silice en bleu.

Une première multicouche est réalisée sans ajout de phosphore durant le dépôt. La figure 3.2 a) montre une image de microscopie électronique en transmission à balayage d'une multicouche comme décrite précédemment, sans phosphore, recuite à une température de 1100°C pendant 15 minutes. Le substrat de silicium apparaît en contraste clair à gauche de l'image suivi de la barrière de SiO<sub>2</sub> en contraste plus foncé. Les 20 doublets de SiO/SiO<sub>2</sub> sont visibles par la présence des cristaux de silicium en clair dans la silice. Une couche de carbone en contraste très sombre ainsi qu'une couche plus claire de PtC présent sur le bord droit de l'image correspondant à des dépôts réalisés pour la préparation des lames par faisceau d'ions focalisés (FIB). L'image de microscopie montre une bonne régularité de l'épaisseur des couches ainsi qu'une bonne périodicité entre les couches de nc-Si en matrice de silice et les couches de SiO<sub>2</sub> comme le montre les cartographies EELS avec le Si en rouge et le SiO<sub>2</sub> en bleu (figure 3.2 c)). Les nc-Si

sont alignés avec une taille moyenne de 7,3 nm montrant un bon effet de barrière de  $\text{SiO}_2$ . La taille moyenne est toutefois légèrement inférieure à l'épaisseur de la couche de  $\text{SiO}$ , ce qui provient d'un effet de densification de la couche de  $\text{SiO}$ .

La figure 3.3 montre une image en haute résolution d'une nanoparticule de silicium dans une matrice de silice. La transformée de Fourier réalisée sur la particule présente dans l'insert est indexée avec les directions  $(\bar{1}11)$  et  $(1\bar{1}1)$  et montre qu'il s'agit bien d'une particule de silicium cristallin. La nanoparticule de silicium est donc orientée dans l'axe de zone  $[110]$ . La nanoparticule de silicium de 12 nm de diamètre est monocristalline et présente une forme sphérique avec la présence de facettes.

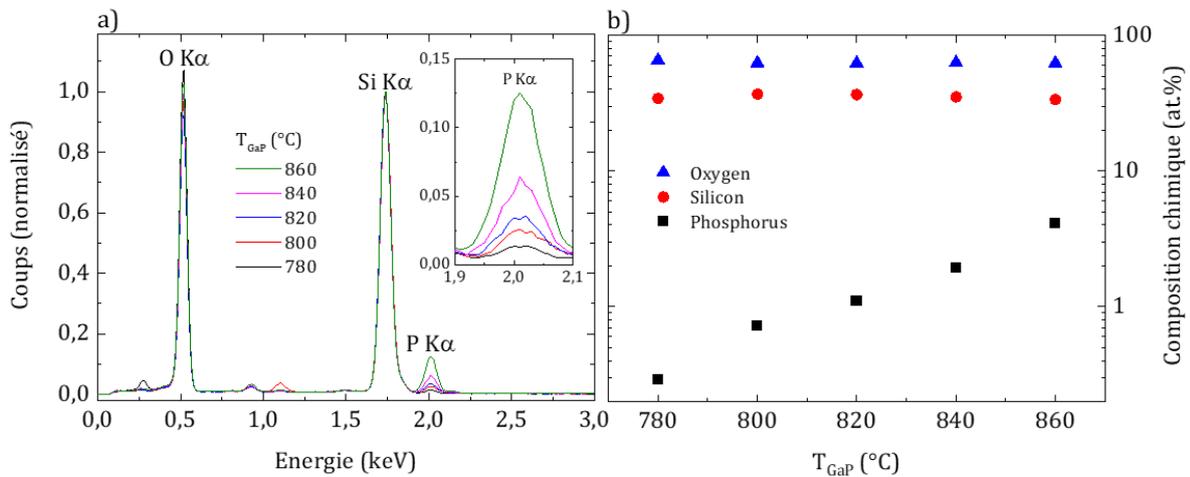


**Figure 3.3** : Image HRTEM d'une nanoparticule de silicium en matrice de silice avec, en insert, un cliché de diffraction dans l'axe de zone  $[110]$ .

Le dopage des nanoparticules de silicium en matrice de silice se fait par co-évaporation de phosphore obtenue à l'aide d'une cellule à décomposition de GaP [3] durant le dépôt des 20 doublets de  $\text{SiO}$  et de  $\text{SiO}_2$ . Pour des raisons techniques et de temps d'expérimentation, le phosphore est déposé sans interruption dans les couches de  $\text{SiO}$  ainsi que dans les couches de  $\text{SiO}_2$ . En effet, un phénomène de rémanence du phosphore dans l'enceinte d'évaporation nécessiterait, pour éviter la présence de phosphore dans la couche de  $\text{SiO}_2$ , au moins d'une journée de pompage de l'enceinte entre les dépôts des doublets  $\text{SiO}/\text{SiO}_2$ .

Comme discuté dans le chapitre "Techniques expérimentales", la mesure de la concentration en phosphore dans les échantillons se fait ex-situ après dépôts, par l'utilisation de spectroscopie à dispersion d'énergie des photons X (EDS) en microscopie électronique en transmission. Une série de six échantillons est élaborée avec différentes concentrations en phosphore. Un premier échantillon est élaboré sans phosphore puis le phosphore est évaporé avec des températures de cellule à décomposition de GaP de 780, 800, 820, 840 et 860°C. La concentration en phosphore avec des températures de cellules inférieures à 780°C correspond à un dopage faible et non mesurable et l'utilisation de la cellule pour des températures supérieures à 860°C permet la

réalisation d'alliages.



**Figure 3.4 :** a) Spectres EDS mesuré en MET pour les échantillons avec des  $T_{\text{GaP}}$  allant de 780°C à 860°C. En insert, le pic du seuil  $K_\alpha$  du phosphore. b) Composition chimique en phosphore (carré), silicium (rond) et oxygène (triangle) des échantillons en fonction de la température de la cellule à décomposition de GaP.

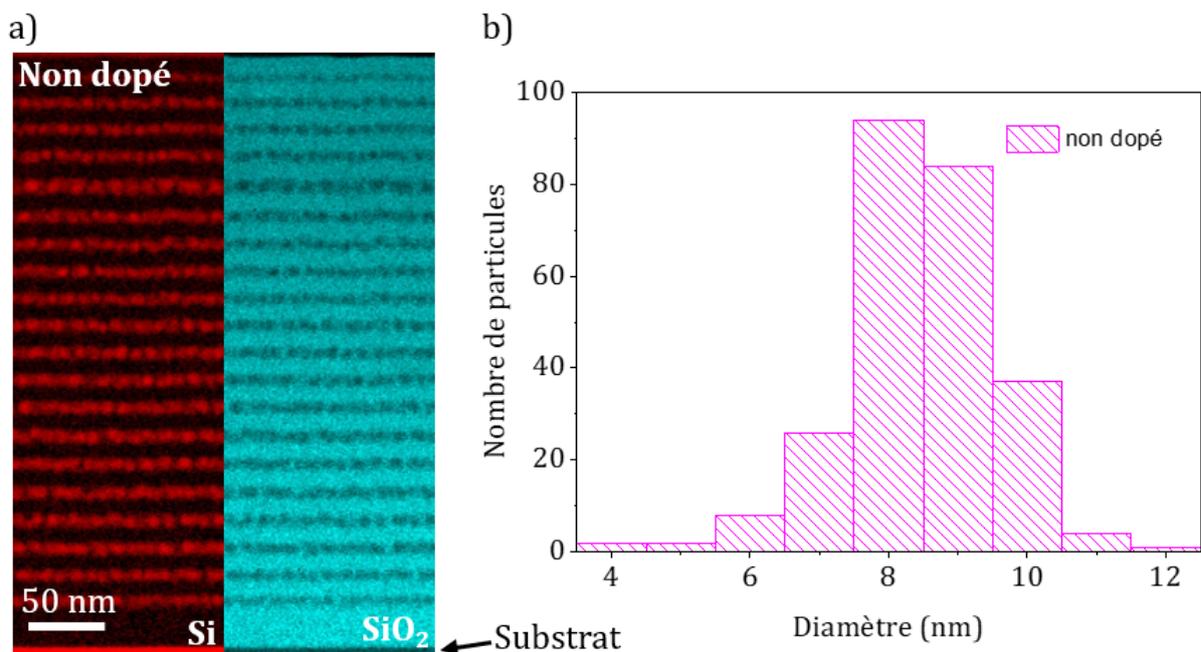
La figure 3.4 a) montre les mesures effectuées par spectroscopie à dispersion d'énergie des photons X en MET pour les échantillons déposés avec des températures de cellule à décomposition de GaP allant de 780°C à 860°C. Les mesures EDS sont non locales, il s'agit d'une mesure moyenne sur une zone de l'ordre de  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ . Les raies d'émissions de l'oxygène  $K_\alpha$  à 0,525 keV, du silicium  $K_\alpha$  à 1,739 keV et du phosphore  $K_\alpha$  à 2,013 keV peuvent être observées. Les spectres sont normalisés par rapport au pic du silicium. L'aire du pic de phosphore augmente avec la concentration en phosphore dans les échantillons. En mesurant l'aire des pics et en considérant les sections efficaces des éléments sondés, une analyse quantitative permet d'obtenir les concentrations des différents éléments chimiques dans les échantillons. Les compositions chimiques des trois éléments sont représentées en échelle logarithmique en fonction de la température de la cellule de GaP sur la figure 3.4 b). Les triangles bleus et les ronds rouges représentant respectivement l'oxygène et le silicium sont constants pour les différents échantillons et montrent ainsi une bonne reproductibilité des conditions de dépôts. Les carrés noirs correspondent à la quantité de phosphore dans les échantillons. La concentration en phosphore dans les échantillons en fonction de la température de la cellule à décomposition de GaP suit une loi d'Arrhenius et l'énergie d'activation obtenue est de 1,41 eV. Il est donc possible de contrôler la concentration de phosphore en modifiant la température de la cellule à décomposition de GaP.

Les valeurs de concentration moyenne atomique en phosphore dans les différents échantillons sont résumées dans le tableau 3.1 allant de 0,29 at.% pour la plus faible concentration à 4,13 at.% pour la plus forte concentration dans toute la couche mince.

$T_{\text{GaP}}$ (°C)	$C_P$ (at.%)
0	0
780	0,29
800	0,72
820	1,1
840	1,92
860	4,13

**Tableau 3.1** : Concentration en phosphore dans les couches minces suivant la température de la cellule à décomposition de GaP.

## 2.2. Effet du dopage sur la taille des nanoparticules



**Figure 3.5** : a) Cartographie chimique EELS pour l'échantillon sans phosphore avec la présence du Si en rouge et de  $\text{SiO}_2$  en bleu. b) Histogramme correspondant au nombre de particule en fonction de leurs diamètres.

La figure 3.5 a) montre les cartographies chimiques réalisées par spectroscopie de perte d'énergie des électrons en microscopie électronique en transmission à balayage (STEM EELS) pour l'échantillon recuit à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes sans phosphore (il s'agit de la même cartographie que la figure 3.2 b)). Le substrat est en bas sur les cartographies. Les atomes de silicium dans un environnement silicium apparaissent en rouge et les atomes de silicium dans un environnement de silice, apparaissent en bleu. Les nanoparticules de silicium sont ainsi facilement identifiables et mesurables. La figure 3.5 b) montre l'histogramme de la distribution en tailles réalisée pour cet échantillon. Pour cela, le diamètre de chaque particule a été mesuré sur la cartographie EELS. Avec une épaisseur de couche mince de 380 nm, la taille de l'image des cartographies étant limitée, la résolution du pixel est de 1,1 nm. De ce fait, une incertitude de

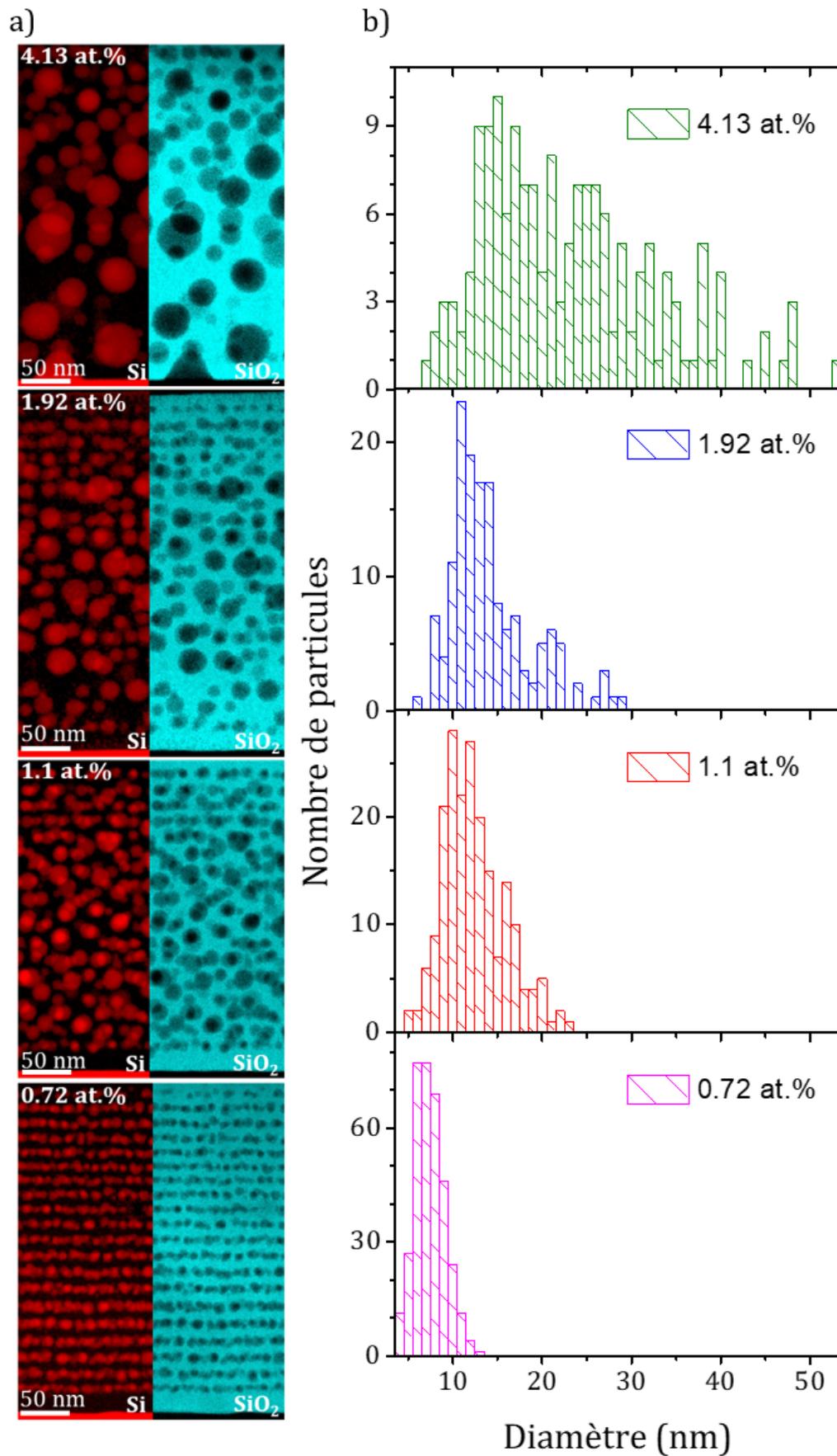
2,2 nm peut être présente dans la mesure des diamètres des particules (plus ou moins un pixel d'incertitude pour chaque bord de la particule). Ainsi, une incertitude est aussi présente sur le comptage du nombre de particules très petites et inférieures à 3 nm. La taille des particules est sans doute légèrement sous-estimée.

Comme observé précédemment, l'échantillon sans phosphore présente une structure multicouche régulière avec une distribution en taille des nanoparticules assez fines et une taille moyenne de 7,3 nm. La taille moyenne des nanoparticules de silicium mesurée est inférieure à l'épaisseur de la couche de SiO de 10 nm contrôlée par l'oscillateur à quartz pendant le dépôt. Un phénomène de densification de la couche mince amorphe et poreuse pendant le recuit a déjà été observé avec cette technique d'élaboration. Ainsi, ce phénomène de densification pourrait expliquer la différence entre la taille moyenne des nanoparticules de silicium et l'épaisseur de la couche de SiO déposée.

La figure 3.6 a) montre les cartographies chimiques EELS pour les échantillons recuits à 1100°C pendant 15 minutes avec des concentrations en phosphore de 0,72 at.%, 1,1 at.%, 1,92 at.% et 4,13 at.% (du haut vers le bas). Les cartographies présentent respectivement en rouge et en bleu la localisation des atomes de silicium avec un environnement silicium et des atomes de silicium dans un environnement de silice. La figure 3.6 b) montre les histogrammes des distributions en tailles réalisées pour les échantillons avec les différentes concentrations en phosphore. La mesure des diamètres des particules est similaire à l'échantillon non dopé et les valeurs des pixels de chaque cartographie renseignant sur les incertitudes liées aux mesures sont résumés dans le tableau 3.2. L'échantillon avec la plus faible concentration en phosphore (0,72 at.%) présente lui aussi une structure multicouche régulière et une taille moyenne des nanoparticules de 8,5 nm avec une distribution en taille légèrement plus large. La résolution de l'image étant meilleure, le pixel est de 0,51 nm, la distribution en taille est plus précise. A partir de l'échantillon avec une concentration en phosphore de 1,1 at.%, la structure multicouche est perdue et une plus grande distribution en taille est observée comme le montrent les histogrammes (figure 3.6 b)). Pour les concentrations en phosphore de 1,1 at.%, 1,92 at.% et 4,13 at.% la taille moyenne des particules est respectivement de 12,4 nm, 14,3 nm et 23,2 nm. La distribution en taille augmente drastiquement et l'échantillon présente des particules allant jusqu'à 53 nm de diamètre pour la multicouche la plus dopée.

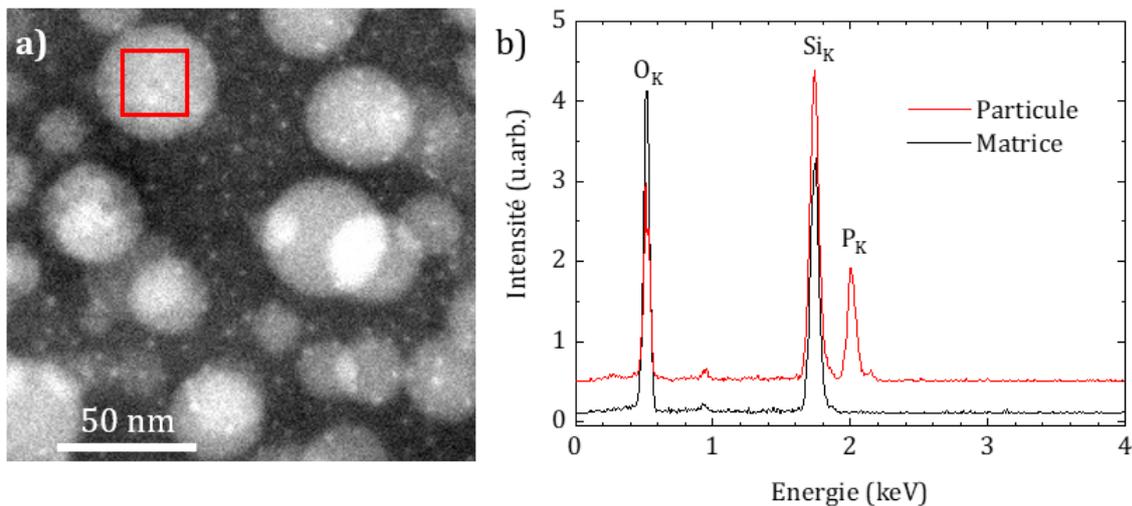
$C_P$ (at.%)	Diamètre moyen des nc-Si (nm)	Pixel (nm)
0	7,3	1,1
0,72	8,5	0,51
1,1	12,4	0,67
1,92	14,3	0,78
4,13	23,2	0,61

**Tableau 3.2** : Résumé de la taille moyenne des nc-Si et des dimensions des pixels des cartographies EELS pour les échantillons avec des concentrations en phosphore de 0 at.%, 0,72 at.%, 1,1 at.%, 1,92 at.%, 4,13 at.%.



**Figure 3.6** : a) Cartographies chimiques STEM EELS pour les concentrations en phosphore de 0,72 at.%, 1,1 at.%, 1,92 at.% et 4,13 at.%. b) Histogrammes respectifs du nombre de particules en fonction de leurs diamètres.

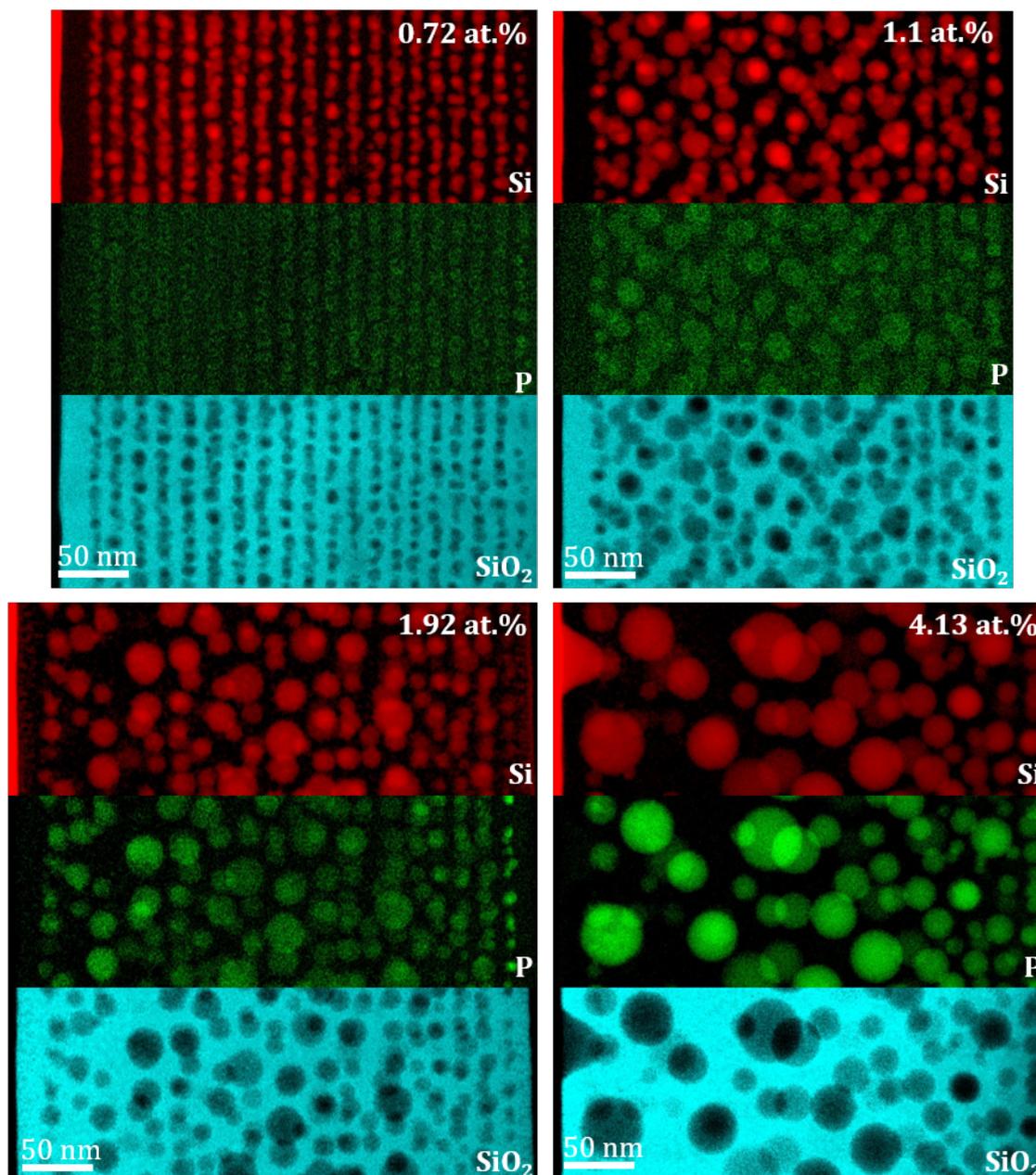
Lorsque la concentration en phosphore augmente dans les multicouches, du désordre est visible au niveau de la structure des multicouches avec des doublets SiO/SiO<sub>2</sub> ne pouvant plus être identifiés. L'augmentation de la concentration en phosphore dans les multicouches entraîne aussi une augmentation de la taille moyenne des nanoparticules et de la distribution en taille. La couche barrière de SiO<sub>2</sub> entre les couches de SiO ne permet donc plus de confiner spatialement les nanoparticules et de contrôler leurs tailles. Ce phénomène peut être expliqué par un effet de « ramollissement » de la silice lié à la présence de phosphore dans la couche de SiO<sub>2</sub> comme observé dans la thèse de Fatme Trad. Cet effet de « ramollissement » de la silice réduit les contraintes entre le silicium et la silice, notamment lors de la phase de refroidissement du recuit [9]. La longueur de diffusion des atomes de phosphore et de silicium dans la silice augmente pendant le recuit lorsque la concentration en phosphore augmente dans la silice. De ce fait, la silice devient moins efficace pour empêcher la croissance des nanoparticules de silicium. Les multicouches dopées au phosphore présentant alors des nc-Si de tailles plus importantes avec une plus grande distribution en taille [123]. L'existence de barrières de SiO<sub>2</sub> limite toutefois le phénomène de coalescence et limite la taille des nc-Si. L'excès de silicium étant constant d'une multicouche à l'autre, le nombre de particules diminue quand la concentration en phosphore augmente. Dans la gamme de concentration comprise entre 0,7 at.% et 1,92 at.%, nous n'observons pas de formation d'alliages.



**Figure 3.7 :** a) Image STEM BF de l'échantillon avec une concentration en phosphore de 4,13 at.%. b) Spectre EDS mesuré dans la silice et dans une nanoparticule de silicium (carré rouge).

La figure 3.7 a) montre une image STEM BF d'une multicouche SiO/SiO<sub>2</sub> contenant 4,13 at.% de phosphore. On peut identifier des nanoparticules de forme sphérique dont la taille est comprise entre 7 nm et 53 nm. Les spectres EDS mesurés dans la matrice et dans la nanoparticule sont montrés sur la figure 3.7 b). Dans la matrice, il est possible de détecter du silicium et de l'oxygène mais pas de phosphore. En revanche, dans les nanoparticules, on voit clairement la présence de phosphore. Une quantification montre que la teneur en phosphore est proche de 50 at.% ce qui indique la formation de SiP.

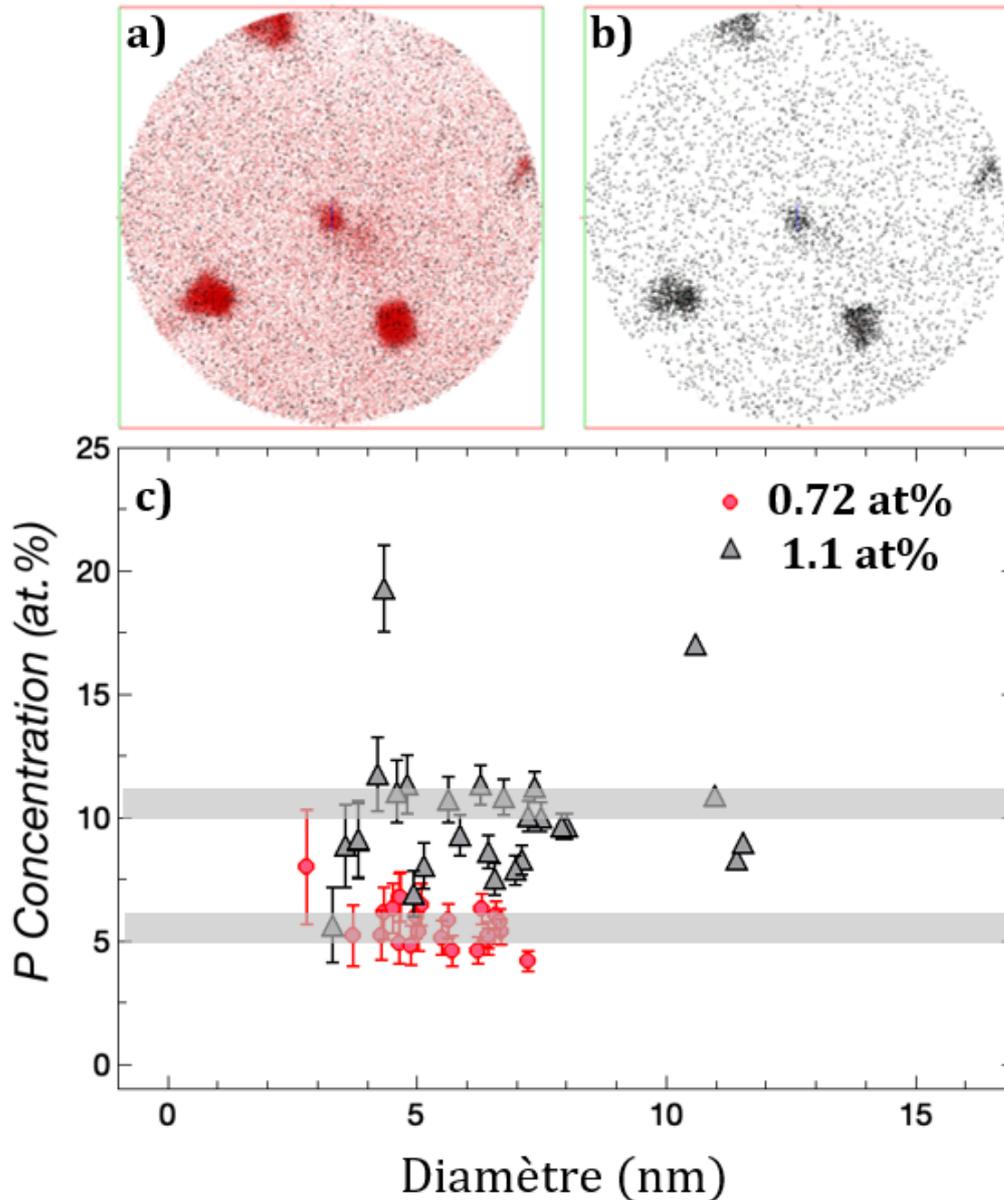
### 2.3. Localisation du phosphore



**Figure 3.8** : Cartographies chimiques EELS pour les concentrations en phosphore de 0,72 at.%, 1,1 at.%, 1,92 at.% et 4,13 at.% avec la localisation des atomes de silicium avec un environnement silicium en rouge, des atomes de silicium dans un environnement de silice en bleu et des atomes de phosphore en vert.

Les cartographies EELS de la figure 3.8 montre les localisations des atomes de silicium dans un environnement silicium en rouge, des atomes de silicium dans un environnement de silice en bleu et des atomes de phosphore en vert pour les concentrations en phosphore de 0,72 at.%, 1,1 at.%, 1,92 at.% et 4,13 at.%. Les atomes de phosphore sont majoritairement localisés aux mêmes endroits que les nanoparticules de silicium quelle que soit la concentration en phosphore dans l'échantillon. Le phosphore est bien localisé dans les nanoparticules de silicium, ce qui est

une condition indispensable à l'existence de porteurs libres au seins des nc-Si. En raison de la résolution permise en EELS, la présence de phosphore dans la matrice ne peut pas être exclue. Les cartographies EELS sont des projections 2D des atomes de phosphore dans les nanoparticules ou présents à leur surface. Pour préciser la localisation des atomes de phosphore, la sonde atomique tomographique est une technique performante et bien adaptée.



**Figure 3.9** : Mesures de sonde atomique tomographique effectuées sur les multicouches avec des concentrations en phosphore de 0,72 at.% et 1,1 at.%. a) et b) montrent la localisation respectivement des atomes de silicium et de phosphore. c) concentration en phosphore dans les nanoparticules en fonction du diamètre des nanoparticules mesurées pour ces deux multicouches.

Des mesures de sonde atomique tomographique (SAT) ont donc été effectuées en collaboration avec une équipe du GPM à Rouen sur les échantillons avec des concentrations moyennes dans toute la multicouche en phosphore de 0,72 at.% et 1,1 at.%. Les figure 3.9 a) et b) montrent des cartographies chimiques ( $20 \times 20 \times 5 \text{ nm}^3$ ) de la localisation respectivement des atomes de silicium

et de phosphore pour l'échantillon avec 1,1 at.% de phosphore. L'analyse par SAT confirme que les atomes de phosphore se concentrent dans les nanoparticules de silicium. Contrairement au STEM EELS, la SAT permet d'accéder de façon précise à la concentration en phosphore à l'échelle nanométrique. Les concentrations moyennes en phosphore mesurées dans les nanoparticules de silicium ainsi que les densités atomiques associées sont résumées dans le tableau 3.3. La densité atomique dans les échantillons avec 0,72 at.% et 1,1 at.% de phosphore dans la multicouche est de  $2,8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et  $5,1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  respectivement dans les nanoparticules (tableau 3.3). En comparaison, la solubilité à l'état solide du phosphore dans le silicium massif à  $1100^\circ\text{C}$  est de  $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La concentration en phosphore dans les nc-Si est donc au moins huit fois supérieure à la limite de solubilité dans le silicium massif. Sur la quantité de phosphore déposée dans la multicouche, environ 60% du phosphore se situe à l'intérieur des nanoparticules. Cette observation montre que durant le recuit, les atomes de phosphore présents dans la couche de SiO et dans la couche de SiO<sub>2</sub> vont se positionner majoritairement dans les nanoparticules de silicium en formation, montrant ainsi que le potentiel effet d'auto-purification n'est pas dominant. Ce résultat suggère qu'il est énergétiquement plus favorable pour le phosphore de se placer dans le silicium plutôt que dans la silice. La figure 3.9 c) montre que la concentration en phosphore dans les nanoparticules ne dépend pas de la taille des nanoparticules (en accord avec le "comment" de l'article sur l'auto-purification [14]). En effet, excepté quelques points, une centaine de particules de tailles différentes sondées donne des valeurs de concentration en phosphore à plus ou moins 1%. La technique d'élaboration de multicouches SiO/SiO<sub>2</sub> dopées au phosphore puis recuites au four à recuit rapide permet d'insérer les atomes de phosphore dans les nc-Si en matrice de silice. Le dopage de nc-Si avec du phosphore dans une matrice de SiO<sub>2</sub> est donc thermodynamiquement favorable.

$C_p$ (at.%)		Densité atomique
Matrice SiO <sub>2</sub>	nc-Si	
0,72	$5,6 \pm 1,4$	$2,8 \times 10^{21}$
1,1	$10,3 \pm 1,1$	$5,1 \times 10^{21}$

**Tableau 3.3** : Résumé des concentrations en phosphore dans les multicouches et dans les nanoparticules de silicium pour chaque échantillon.

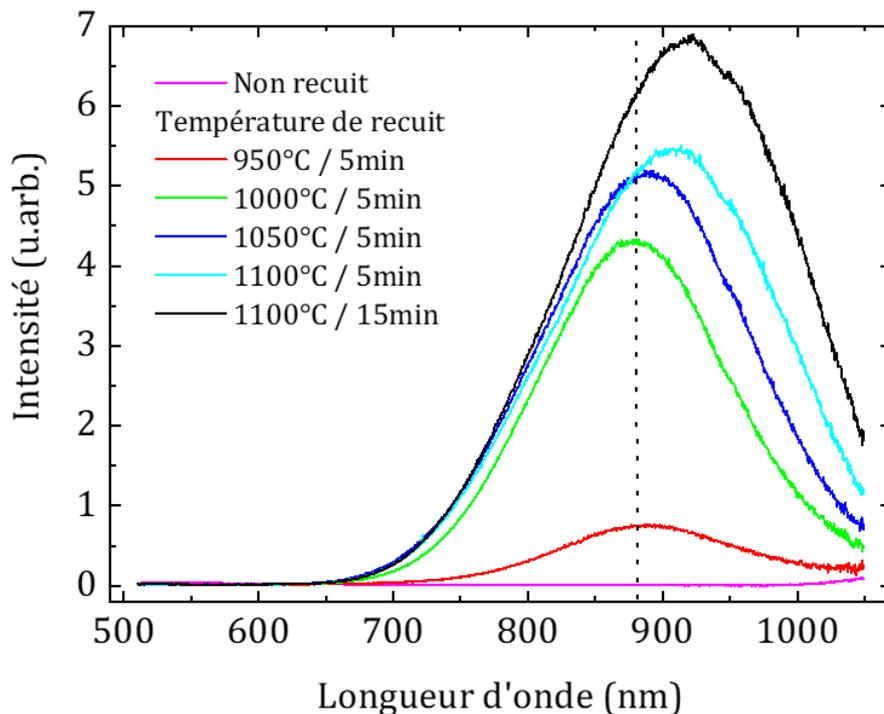
## 3. Propriétés optiques

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux RPSL. Compte tenue des faibles tailles de nanoparticules, un effet de confinement quantique des porteurs de charges peut se produire et donner lieu à de l'émission optique. Nous allons donc, dans un premier temps, analyser l'émission des nanoparticules de silicium que ce soit en fonction des conditions de recuit ou de la concentration en phosphore.

### 3.1. Émission radiative des nanoparticules de silicium

Les propriétés optiques des nc-Si insérés dans les multicouches SiO/SiO<sub>2</sub> ont été étudiées. Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés de luminescence d'une multicouche

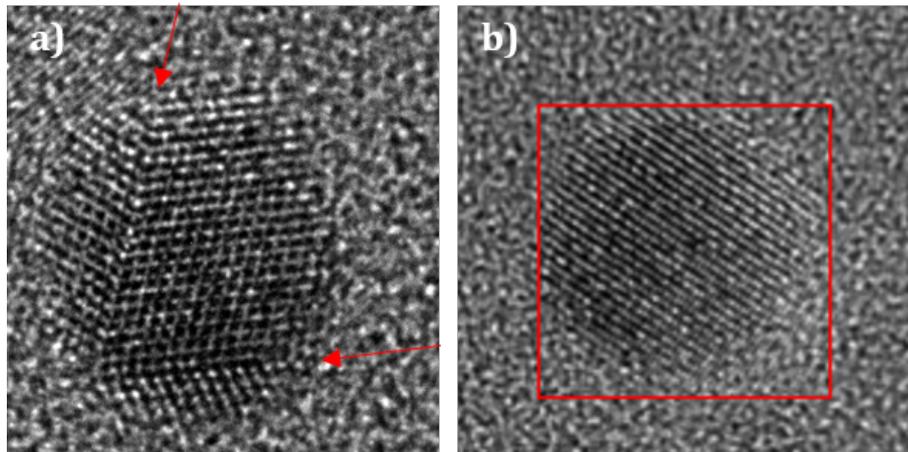
SiO/SiO<sub>2</sub> non dopée en fonction de la température de recuit. La figure 3.10 montre l'évolution des spectres de photoluminescence (PL) pour des températures de recuit comprises entre 950°C et 1100°C. Dans le cas de la multicouche non recuite, la structure est composée de l'alternance de couches de SiO et de SiO<sub>2</sub> amorphes dont la séparation de phase n'a pas encore eu lieu. Il n'y a donc pas de nc-Si et donc il ne peut pas y avoir d'émission optique comme le montre le spectre de l'échantillon non recuit. Après un recuit à 950°C pendant 5 minutes, le spectre de PL est caractérisé par une bande d'émission assez large centrée autour de 880 nm. Une étude précédente montre la formation des nc-Si dans ce type d'échantillon à partir de température de recuit de 900°C pendant 5 minutes dans un four à recuit rapide [21]. Cette bande est due à la recombinaison radiative entre des électrons et des trous spatialement confinés dans des nc-Si [124, 125]. En augmentant la température jusqu'à 1100°C avec des temps de recuits de 5 minutes, l'intensité de la bande de PL augmente et le maximum se décale vers les plus basses énergies. L'augmentation de l'intensité de la luminescence est due à une meilleure qualité cristalline des nc-Si. Le décalage du maximum du pic de luminescence est due à l'augmentation de la taille des nc-Si et est liée à une diminution du confinement quantique des porteurs de charges libres dans les grandes particules. Ce comportement a déjà été observé lors de la thèse de Fatme Trad où des multicouches SiO/SiO<sub>2</sub> avec une épaisseur de SiO de 1,7 nm et 4,2 nm montrent un maximum de la bande de luminescence à 775 nm et 870 nm respectivement [9].



**Figure 3.10 :** Spectres de photoluminescence d'une multicouche SiO/SiO<sub>2</sub> sans phosphore avant et après recuit à différentes températures comprises entre 950°C et 1100°C pendant 5 et 15 minutes.

Pour un recuit à 1100°C pendant 5 minutes, l'image HRTEM (Figure 3.11 a)) montre la présence de macles dans la nanoparticule pouvant induire la présence de défauts dans la nanoparticule. Après un recuit de 1100°C avec un temps de 15 minutes, le nc-Si ne présente plus de macles sur l'image HRTEM (Figure 3.11 b)). L'augmentation du temps de recuit pour une

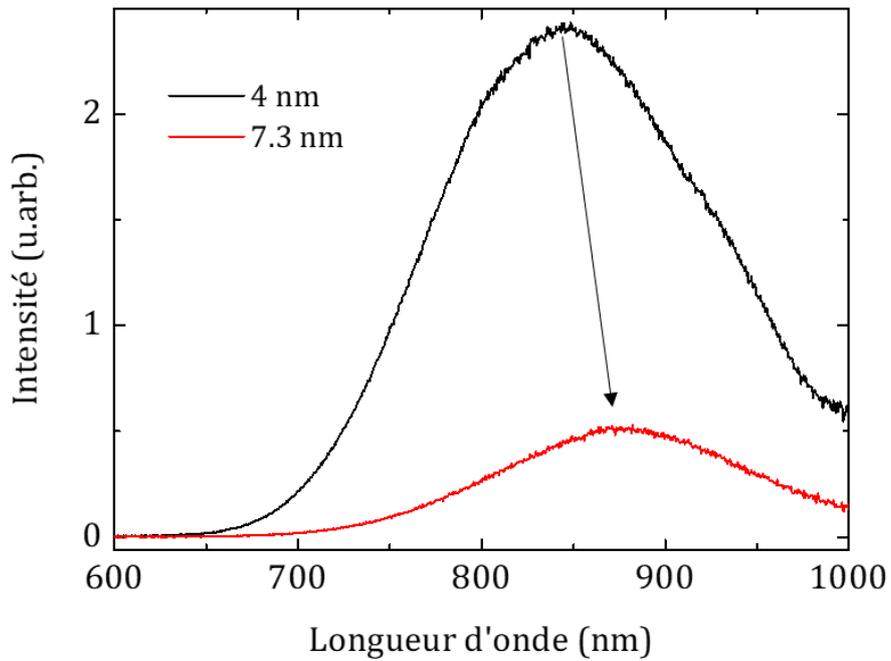
température égale à 1100°C améliore donc la qualité cristalline des nc-Si. L'émission radiative de la multicouche recuite à 1100°C pendant 15 minutes est supérieure à celui de la multicouche recuite pendant 5 minutes (figure 3.10) et démontre la meilleure qualité des nanocristaux de la multicouche recuite pendant 15 minutes.



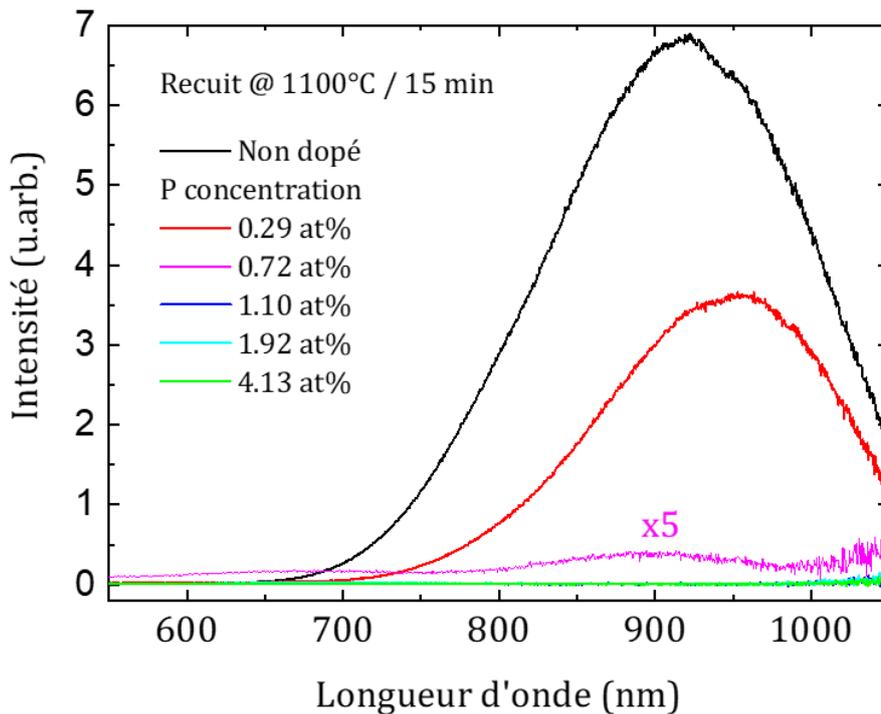
**Figure 3.11** : Images HRTEM d'une nanoparticule de silicium recuite à 1100°C dans le four RTA a) pendant 5 minutes et b) pendant 15 minutes. Des macles sont visibles dans la nanoparticule (a).

L'émission optique mesurée est en bon accord avec une taille moyenne des nanoparticules de 7,3 nm. En effet, le confinement quantique des porteurs de charges dans le silicium intervient à partir d'une taille de nanoparticule inférieure au rayon de Bohr de l'exciton dans le silicium, soit pour un diamètre de 10 nm (rayon de Bohr de 5 nm). Les énergies des maximums des pics de PL peuvent être comparées avec la littérature. Trad *et al.* ont élaboré des nanoparticules de silicium de 2,5 nm et 3,5 nm et obtiennent de la luminescence à des énergies de 1,55 eV (780 nm) et 1,42 eV (873 nm) respectivement [21]. Mimura *et al.* trouvent un maximum de luminescence pour une énergie approximativement de 1,37 eV (905 nm) pour des nanocristaux non dopés de 4,7 nm [30] tandis que Fuji *et al.* en 2002 semblent trouver une énergie de la bande de luminescence de nanocristaux non dopés de 5,8 nm autour de 1,3 eV (954 nm) [28]. La multicouche non dopée avec des nc-Si de 7,3 nm recuit à 1100°C pendant 5 minutes montre un maximum à 905 nm et la couche recuite à 1100°C pendant 15 minutes à un maximum à 916 nm. Les valeurs en énergie des maxima des bandes de PL sont similaires aux valeurs trouvées dans la littérature pour les plus grosses nanoparticules de silicium autour de 5 nm de diamètre. Il y a alors un bon accord entre l'énergie d'émission et la taille des nanoparticules.

La figure 3.12 montre les spectres de PL des multicouches non dopées avec des nc-Si de 4 nm et 7,3 nm recuites à 1100°C pendant 5 minutes. Le taux de radiation diminue avec l'augmentation de la taille des nanocristaux, comme attendu. De plus, l'augmentation de la taille des nanoparticules décale bien le pic de PL vers des plus hautes longueurs d'ondes (plus basses énergies).



**Figure 3.12** : Spectres de photoluminescence de multicouches non dopées recuites à 1100°C pendant 5 minutes avec des nanocristaux de 4 nm et de 7,3 nm.

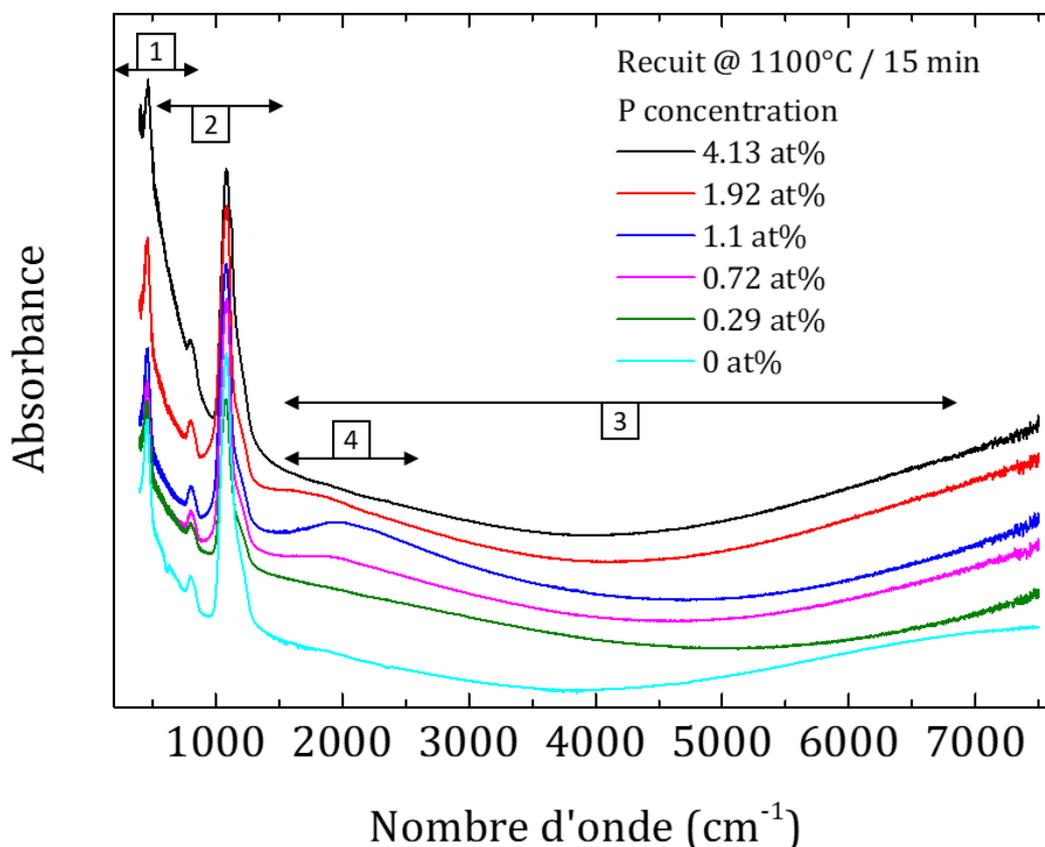


**Figure 3.13** : Spectres de photoluminescence des multicouches SiO/SiO<sub>2</sub> recuites à 1100°C pendant 15 minutes pour différentes concentrations en phosphore. L'intensité du spectre de PL pour l'échantillon avec une concentration de 0,72 at.% est multipliée par 5.

Nous présentons ensuite le comportement de la PL des nc-Si dopés en fonction de la concentration en phosphore. La figure 3.13 montre les spectres de PL pour une multicouche SiO/SiO<sub>2</sub> avec une épaisseur de SiO de 10 nm et recuite à 1100°C pendant 15 minutes pour différentes concentrations en phosphore. La courbe en noir correspondant à l'échantillon non dopé, présent sur la

figure 3.10. Lorsque la concentration en phosphore augmente, un décalage vers les plus basses énergies ainsi qu'une diminution de l'intensité des bandes de luminescence sont observés. La bande de PL des nc-Si est encore observable, mais de faible intensité, dans l'échantillon ayant une concentration en phosphore dans la multicouche de 0,72 at.% (soit  $5,6 \pm 1,1$  at.% de phosphore dans les nc-Si). Pour des concentrations en phosphore supérieures, il n'y a plus d'émission optique. Le décalage spectral vers le rouge est en bon accord avec les mesures STEM EELS qui démontrent une augmentation de la taille des nc-Si. Pour de telles concentrations en phosphore, la perte de PL peut s'expliquer par l'effet Auger [28-33, 35] ou par le positionnement des atomes de phosphore en site interstitiel engendrant des défauts non radiatifs [29].

### 3.2. Mise en évidence des résonances de plasmons de surface localisés

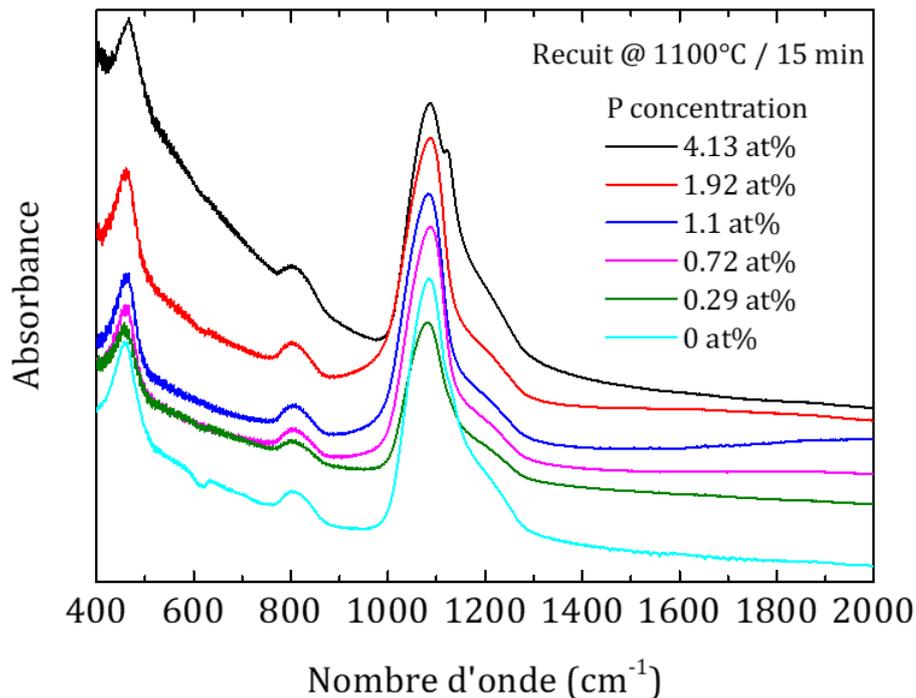


**Figure 3.14** : Spectres d'absorption infrarouge des échantillons recuits à 1100°C pendant 15 minutes pour différentes concentrations en phosphore. Les spectres sont décalés en ordonnée pour une meilleure visibilité. Plusieurs contributions dans différentes gammes spectrales sont numérotées de 1 à 4.

La présence de RPSL dans les nc-Si dopé au phosphore est caractérisée par une forte absorption du rayonnement électromagnétique à la fréquence de résonance du plasmon. La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour mettre en évidence la RPSL. La figure 3.14 montre les spectres obtenus pour les multicouches

SiO/SiO<sub>2</sub> dopées au phosphore et recuites à 1100°C pendant 15 minutes. Plusieurs contributions dans différentes gammes spectrales peuvent être observées dans les spectres numérotées de 1 à 4.

1. Les spectres FTIR montrent une forte absorption aux faibles nombres d'ondes (figure 3.14). Elle est liée à la normalisation du spectre de l'échantillon par le spectre de référence d'un substrat de silicium. C'est un effet lié au faible signal mesuré à cette fréquence (voir chapitre "Techniques expérimentales"). Ceci est donc un artefact de mesure. Cependant, cette absorption augmente avec l'échantillon ayant une forte concentration en phosphore (4,13 at.%). Cette absorption provient de la présence de porteurs de charges libres dans le substrat de silicium liée à la diffusion des atomes de phosphore dans le substrat<sup>ii</sup> malgré la couche barrière de SiO<sub>2</sub>, et s'additionne à la contribution venant du détecteur. Dans le cas de l'étude des RPSL, cette absorption aux faibles nombres d'ondes n'empêche pas leur observation.
2. La figure 3.15 montre les spectres d'absorption infrarouge des échantillons recuits à 1100°C pendant 15 minutes pour différentes concentrations en phosphore dans la zone des modes vibrationnels.



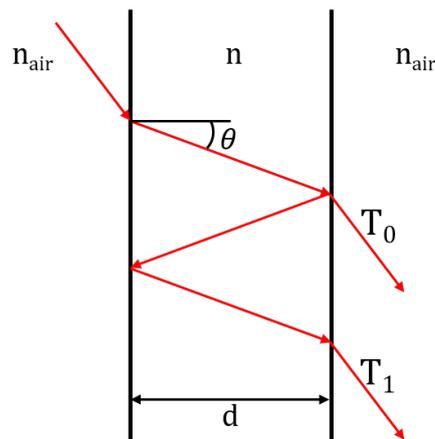
**Figure 3.15** : Spectres d'absorption infrarouge des échantillons recuits à 1100°C pendant 15 minutes pour différentes concentrations en phosphore dans la zone des modes vibrationnels. Les spectres sont décalés en ordonnée pour une meilleure visibilité.

Les spectres montrent 3 pics situés à 460 cm<sup>-1</sup>, 805 cm<sup>-1</sup> et 1080 cm<sup>-1</sup> qui correspondent respectivement aux modes vibrationnels de balancement, d'élongation symétrique et d'élongation asymétrique des liaisons d'un oxyde de silicium. Ces pics d'absorption

ii. Des spectres d'absorption IR induits par la diffusion du phosphore dans le substrat sont montrés dans le chapitre 4.

proviennent à la fois de la silice déposée à l'interface avec le substrat et de la matrice des nc-Si. Les modes vibrationnels du silicium ne sont pas actifs dans le domaine de l'infrarouge.

3. Les mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge peuvent donner lieu à des oscillations du signal mesuré liées à des interférences de l'onde électromagnétique dans la couche mince comme le montre la figure 3.14. En effet, lorsqu'une couche mince est éclairée par un rayonnement incident, ce dernier peut être réfléchi et transmis aux interfaces des milieux d'indice de réfraction différents suivant la loi de Snell-Descartes. Une différence de marche est ainsi obtenue entre les rayons ayant parcourus des distances différentes comme le montre le schéma de la figure 3.16. Cette différence de marche peut s'écrire  $\delta = 2nd \cos \theta$  et dépend de l'épaisseur de la couche mince  $d$  ainsi que de son indice de réfraction  $n$ . Ces interférences se caractérisent par la présence d'oscillations de la ligne de base des spectres FTIR. Les oscillations présentes sur les spectres dépendent de l'échantillon dans une faible mesure. En effet, on observe que les minima de l'oscillation se décalent vers les plus faibles nombres d'ondes avec l'augmentation de la concentration en phosphore exceptée pour la multicouche non dopée. Ceci est liée à une différence d'épaisseur ou d'indice de réfraction de la couche mince. Les interférences seront simulées afin d'en extraire les contributions plasmoniques.



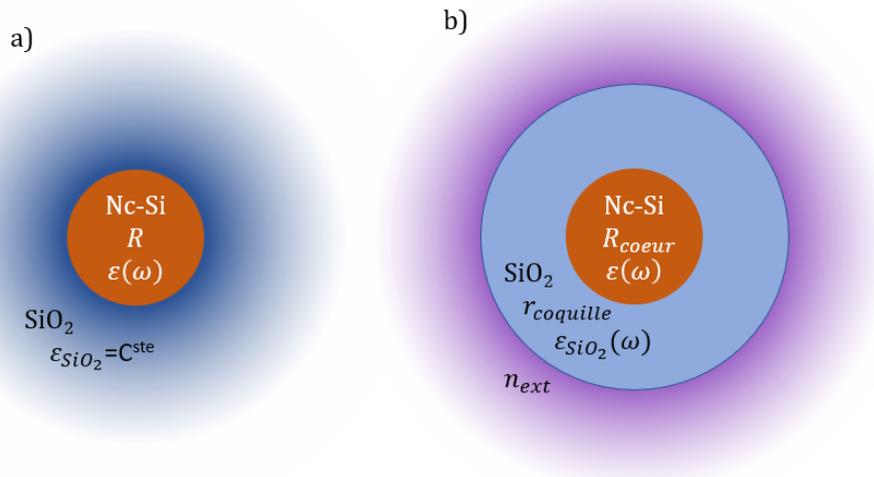
**Figure 3.16** : Schéma montrant le trajet de la lumière traversant une couche mince dans l'air.

4. Enfin, une bande d'absorption est observée vers  $2000 \text{ cm}^{-1}$  sur les échantillons ayant des concentrations en phosphore de 0,72 at.%, 1,1 at.% et 1,92 at.% (figure 3.14). La bande d'absorption est large et ne correspond pas à des modes vibrationnels caractéristique de la silice ou de composé à bases de phosphore. De plus, la bande d'absorption n'est pas observée sur la multicouche non dopée. Cette signature est similaire aux bandes d'absorption liées aux RPSL observées dans la littérature [38, 61]. La bande d'absorption de l'échantillon avec 1,1 at.% est décalée vers les plus hautes énergies par rapport à l'échantillon avec 0,72 at.%, tandis que la bande de l'échantillon avec 1,92 at.% de phosphore est décalée vers les plus basses énergies. La position de ces bandes d'absorption dépend de la concentration en phosphore dans la multicouche et dans les nc-Si. Enfin, l'échantillon avec une concentration en phosphore de 4,13 at.% qui présente des nanoparticules d'al-

liages de type SiP<sub>x</sub> ne présente pas de bande d'absorption. Ainsi, la bande d'absorption observée peut être attribuée à la présence de RPSL.

### 3.3. Modélisation des spectres

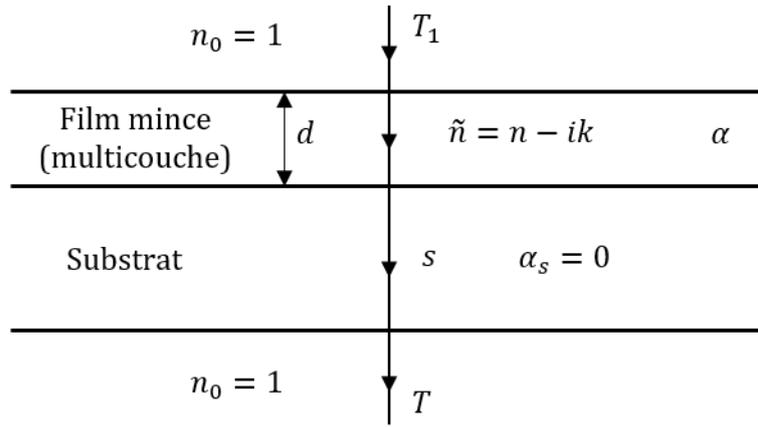
Les spectres d'absorption infrarouge des échantillons présentent de nombreuses contributions qui sont susceptibles de masquer la caractérisation des RPSL dans les nc-Si. Les oscillations produites par les interférences dans la couche mince peuvent être simulées à l'aide du modèle de Swanepoel [126]. Dans ce modèle, l'épaisseur ainsi que l'indice de réfraction de la couche mince pourront être déterminés. Après soustraction de ces oscillations, les bandes d'absorption liées au RPSL seront ensuite simulées. On pourra ainsi déterminer la densité de porteurs de charges libres et la mobilité. Pour cela, différentes approches ont été utilisées. Dans un premier temps, une simulation des RPSL est effectuée en considérant les nc-Si dans une matrice de silice caractérisé simplement par sa permittivité diélectrique relative (figure 3.17 a)). Dans un second temps, un modèle est développé dans lequel un système cœur-coquille placé dans un milieu effectif est considéré. Ce modèle inclut la fonction diélectrique complexe de la silice incluant les modes vibrationnels (figure 3.17 a)). La modélisation de ce dernier modèle est réalisée en collaboration avec une équipe du CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales) de Toulouse.



**Figure 3.17 :** a) Modèle d'un nc-Si dans une matrice de SiO<sub>2</sub>. b) Modèle d'un système cœur/coquille dans un milieu effectif (modèle utilisé par le CEMES de Toulouse).

#### 3.3.1. Simulation des interférences

Il est tout d'abord nécessaire de s'affranchir des oscillations qui proviennent des interférences dans le système multicouche/substrat. Les interférences sont décrites par le modèle de Swanepoel [126]. Le modèle peut être utilisé dans notre cas pour simuler les oscillations afin de pouvoir les soustraire et ainsi observer les absorptions des RPSL sans les oscillations.



**Figure 3.18** : Couche mince absorbante sur un substrat épais, fini et transparent.

Swanepoel considère un faisceau traversant une couche mince d'épaisseur  $d$ , d'indice complexe  $n$  et de coefficient d'absorption  $\alpha$ , disposée sur un substrat transparent d'épaisseur finie et d'indice de réfraction  $s$ , placé dans l'air d'indice  $n_0=1$  comme le montre la figure 3.18. Le faisceau transmis est noté  $T$ . L'expression exacte de la transmission  $T$  utilisée pour simuler les oscillations s'écrit :

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (3.1)$$

Avec

$$A = 16s(n^2 + k^2)$$

$$B = [(n + 1)^2 + k^2][(n + 1)(n + s^2) + k^2]$$

$$C = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2 \cos \phi - k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2 \sin \phi$$

$$D = [(n - 1)^2 + k^2][(n - 1)(n - s^2) + k^2]$$

$$x = \exp(-\alpha d)$$

$$\phi = 4\pi nd/\lambda$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde,  $n$  est l'indice de réfraction de la couche mince et est choisi dans une première approximation suivant la loi de Cauchy ((3.2)) et le coefficient d'extinction  $k(\lambda)$  est une fonction de l'absorption  $\alpha$  ((3.3)).

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} \quad (3.2)$$

$$k(\lambda) = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (3.3)$$

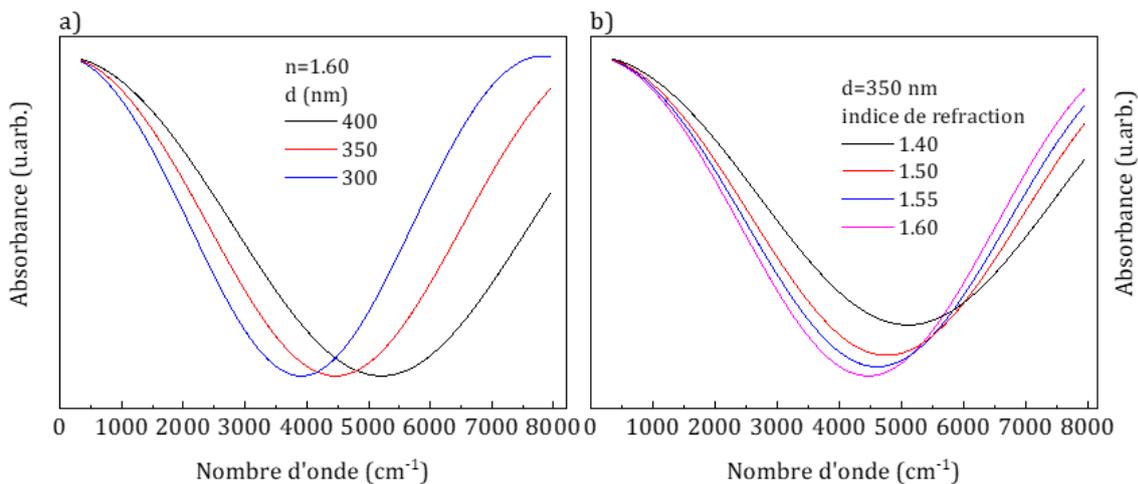
L'indice de réfraction du substrat de silicium est pris égal à  $s^2=11,67316+1/\lambda^2 +0,004482633/(\lambda^2-1,108205^2)$  [127].

Les paramètres de la simulation sont  $a$  et  $b$  présents dans l'indice de réfraction du film  $n$ . L'épaisseur  $d$  sera déterminée par MET. Dans la gamme spectrale étudiée pour simuler les interférences ( $2000 \text{ cm}^{-1}$  à  $7000 \text{ cm}^{-1}$ ), la couche mince est transparente et donc possède un

coefficient d'absorption  $\alpha$  nul.

Afin de comprendre l'influence des paramètres de la simulation sur les oscillations, la figure 3.19 montre des oscillations simulées pour différentes valeurs d'indice de réfraction  $n$  et d'épaisseur  $d$  par le modèle de Swanepoel. Sur la figure 3.19 a), l'indice de réfraction est constant et égale à 1,60 et l'épaisseur varie entre 300 à 400 nm. Sur la figure 3.19 b), l'épaisseur est constante et égale à 350 nm et l'indice de réfraction varie de 1,40 à 1,60. Dans les différentes figures suivantes, les spectres d'absorption des échantillons seront tracés en absorbance, c'est pourquoi les simulations sont aussi en absorbance.

Pour un indice de réfraction constant, la variation de l'épaisseur  $d$  de la couche mince d'une cinquantaine de nanomètres (correspondant à 15% de l'épaisseur des couches minces) impacte considérablement la longueur d'onde des oscillations. Le paramètre de l'épaisseur  $d$  donné par la simulation est donc très précis. Pour une épaisseur  $d$  constante, la variation de l'indice de réfraction de la silice de 0,1 influence dans une plus petite mesure la longueur d'onde des oscillations mais influence d'avantage leur amplitude. L'indice de réfraction est donc aussi un paramètre très précis.



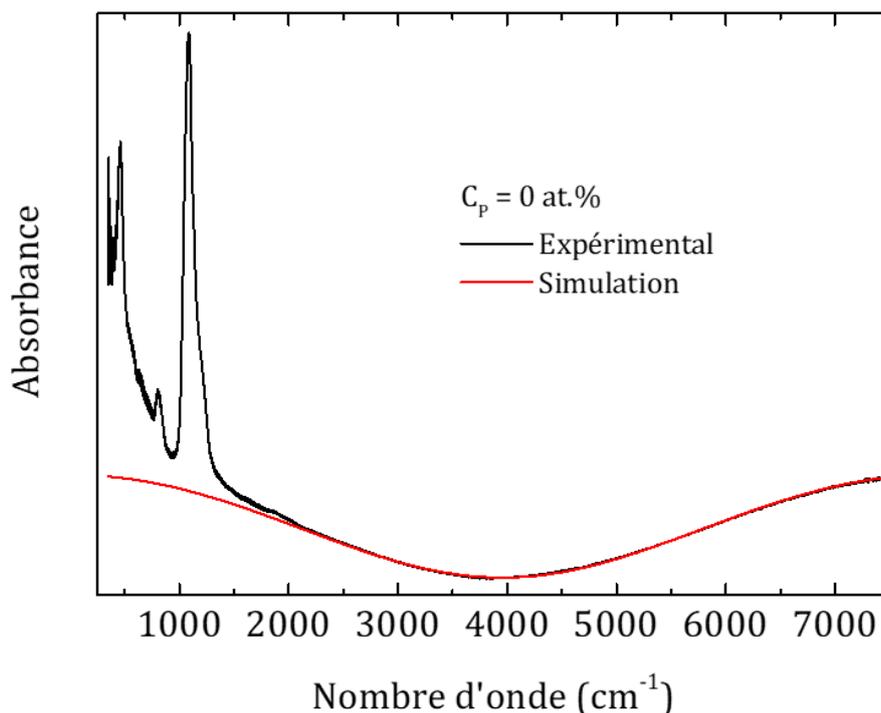
**Figure 3.19 :** Oscillations simulées par le modèle de Swanepoel tracé en absorbance pour a)  $n=1,60$  et  $d$  variant de 300 à 400 nm et b) une épaisseur  $d$  de 350 nm et l'indice de réfraction variant de 1,40 à 1,60.

Les équations de Fresnel permettent de déterminer la transmission  $T_s$  du substrat seul, sans couche mince, correspondant à la réflexion d'un faisceau incident perpendiculaire à l'interface air/substrat

$$T_s = \frac{2s}{s^2 + 1} \quad (3.4)$$

La transmission  $T_s$  d'un substrat de silicium sans couche mince vaut théoriquement  $T_s=0,54$ , pour  $s=3,44$  à une longueur d'onde  $\lambda=2,5 \mu\text{m}$  ( $4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Le dépôt d'une couche mince d'indice de réfraction  $n$  sur le substrat de silicium modifie l'interface couche mince/air. De ce fait, la réflexion de l'interface couche mince/air est différente. Pour faire abstraction de cette différence de réflexion, le substrat de silicium utilisé comme référence est mesuré seul puis l'absorbance du substrat est soustraite aux mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge des échantillons. La

différence de réflexion est corrigée via l'application d'un facteur  $T_s$ . Pour ajuster au mieux cette valeur, le facteur  $T_s$  est ajouté comme paramètre dans la simulation.

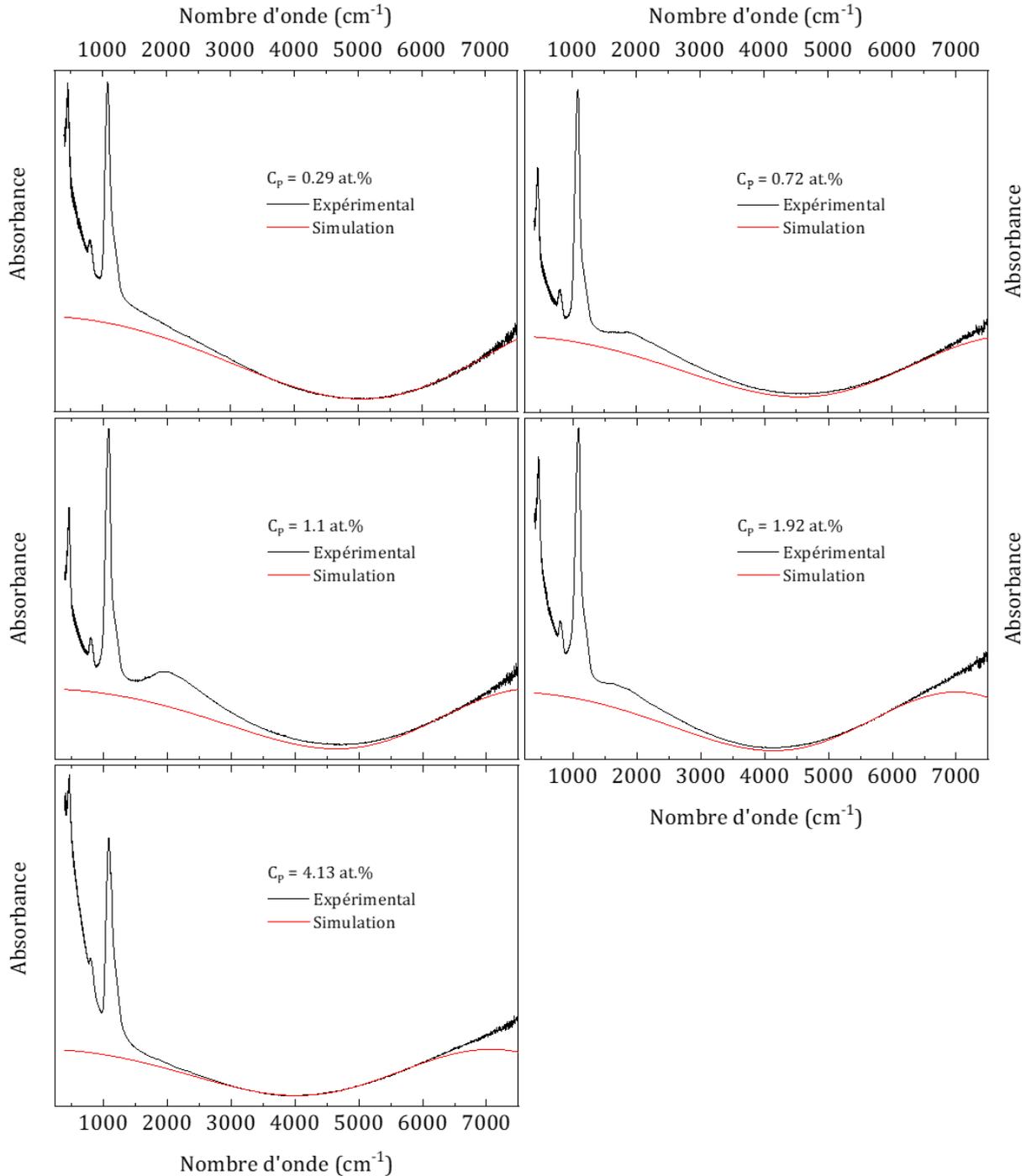


**Figure 3.20** : Spectre FTIR de l'échantillon non dopé recuit à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes en noir avec la simulation des oscillations en rouge.

Le modèle de Swanepoel est utilisé dans un premier temps pour les spectres qui ne présentent pas de bande d'absorption plasmonique. La figure 3.20 montre le spectre FTIR en noir de la multicouche non dopée recuite à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes et en rouge la courbe représente le résultat de la simulation. Pour une épaisseur fixée à 385 nm mesurée en MET, le logiciel recherche les meilleurs paramètres dans la zone spectrale qui présente une absorption nulle ( $2000 \text{ cm}^{-1}$  à  $7000 \text{ cm}^{-1}$ ). Une fois que le fit a convergé, ce dernier est extrapolé, avec les valeurs trouvées sur toute la gamme spectrale du spectre. L'indice de réfraction du film à  $2000 \text{ cm}^{-1}$  donné par la simulation est de 1,64 (pour les paramètres  $a=1,64$  et  $b=0$ ). La valeur de l'indice de réfraction obtenu de la couche mince est comprise entre la valeur des indices de réfraction de  $\text{SiO}_2$  avec  $n_{\text{SiO}_2}=1,45$  [128] et du silicium avec  $n_{\text{Si}}=3,4$  [127]. La simulation reproduit bien les interférences présentes sur la courbe expérimentale.

Dans le cas d'un échantillon présentant une bande d'absorption des RPSL, les interférences peuvent être simulées en considérant la gamme où l'absorption est nulle, soit entre  $3500 \text{ cm}^{-1}$  et  $7000 \text{ cm}^{-1}$ . La simulation est ensuite étendue par extrapolation dans la zone de l'absorption des RPSL sur la base des paramètres obtenus. Comme dans le cas de l'échantillon sans phosphore, l'épaisseur de la multicouche est donnée par les mesures obtenues en MET et les paramètres de la simulation sont l'indice de réfraction avec les termes  $a$  et  $b$  ainsi que le facteur  $T_s$ . La figure 3.21 montre les spectres FTIR en noir des multicouches recuites à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes sans phosphore et avec des concentrations en phosphore de 0,29 at.%, 0,72 at.%, 1,1 at.%, 1,92 at.% et 4,13 at.% et en rouge les courbes représentant les résultats des simulations. Les paramètres

des simulations sont résumés dans le Tableau 3.4.



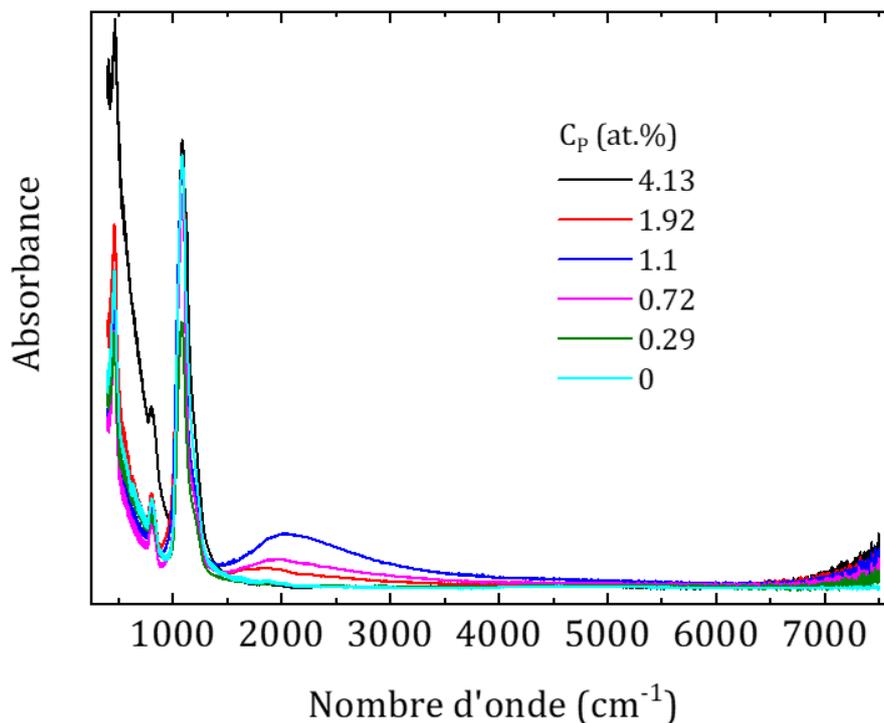
**Figure 3.21** : Spectres FTIR des échantillons recuit à 1100°C pendant 15 minutes non dopé et dopés avec des concentrations de phosphore de 0,29 at.%, 0,72 at.%, 1,1 at.%, 1,92 at.% et 4,13 at.% en noir avec la simulation des oscillations en rouge.

Les simulations convergent et reproduisent les spectres expérimentaux excepté vers 7000  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui est lié à une faible réponse du détecteur dans cette gamme spectrale. Les indices de réfraction des couches minces à 2000  $\text{cm}^{-1}$  sont compris entre 1,49 et 1,64 mais aucun comportement systématique ne peut être identifié. Les épaisseurs des multicouches augmentent avec l'augmentation de la concentration en phosphore, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la quantité de matière, excepté pour l'échantillon non dopé qui à une épaisseur plus importante,

en raison des conditions de dépôt différentes. Les facteurs  $T_s$  se situe entre 0,40 et 0,54 et rendent compte de la différence réflexion entre le substrat et la surface de la multicouche. La valeur de  $T_s$  de 0,54 de l'échantillon non dopé signifie que la réflexion de la surface de la couche mince est égale à celle d'un substrat de silicium. En effet, une couche de quelques nanomètres de silice native recouvre le substrat de silicium et la surface de l'échantillon est elle aussi composée d'une couche de silice sans phosphore.

$C_p$ (at.%)	$d_{MET}$ (nm)	$a$	$b$	$n_{2000cm^{-1}}$	$T_s$
0	385	1,64	0	1,64	0,54
0,29	294	1,57	507520	1,59	0,40
0,72	335	1,54	595282	1,56	0,46
1,1	335	1,46	814936	1,49	0,45
1,92	358	1,55	907563	1,59	0,48
4,13	361	1,61	682546	1,64	0,47

**Tableau 3.4** : Résumé des paramètres des simulations des interférences des spectres d'absorption des échantillons recuit à 1100°C pendant 15 minutes non dopé et dopés avec différentes concentrations en phosphore.



**Figure 3.22** : Spectres d'absorption infrarouge des échantillons recuits à 1100°C pendant 15 minutes pour différentes concentrations en phosphore sans les oscillations.

Les oscillations simulées peuvent alors être soustraites<sup>iii</sup> des spectres d'absorption IR. La figure 3.22 montre les spectres FTIR sans les interférences en fonction de la concentration en phosphore dans les multicouches. Les modes vibrationnels de la silice sont bien évidemment

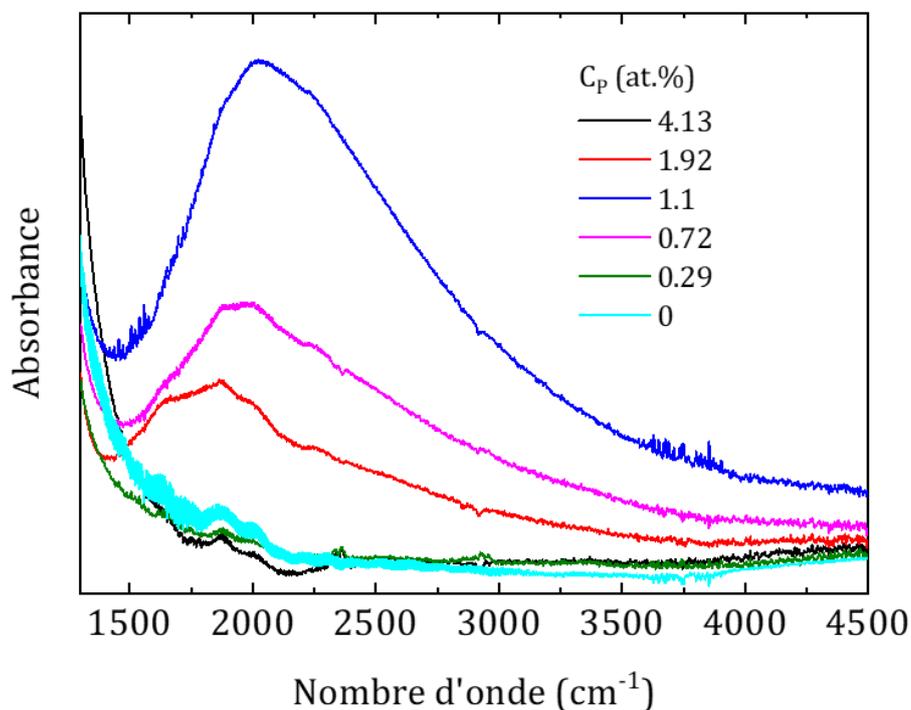
iii. Il s'agit en fait d'une division du spectre expérimental avec le spectre de l'interférence simulé.

toujours visibles pour les faibles nombres d'ondes. Des bandes d'absorption liées aux RPSL sont visibles sur trois multicouches de concentrations en phosphore de 0,72 at.%, 1,1 at.% et 1,92 at.%.

**Commentaire :** Les oscillations liées aux interférences peuvent aussi être simulées dans la gamme 1500 cm<sup>-1</sup> à 7000 cm<sup>-1</sup> donc comprenant l'absorption liée aux RPSL. La section efficace d'absorption de Mie  $\sigma_{abs}$  (équation (3.5)) est injectée dans le terme du coefficient d'absorption  $\alpha$  dans l'expression de la transmission  $T$  de Swanepoel (équation (3.1)). Ainsi, le coefficient d'extinction  $k$  n'est plus nul et l'absorption des RPSL est prise en compte. La fonction diélectrique utilisé dans l'expression de l'absorption de Mie et celle donnée par le modèle de Drude discuté dans la partie bibliographique (équation (3.6)). Les fits réalisés de cette manière convergent et donne les mêmes résultats.

### 3.3.2. Simulation des résonances de plasmons de surface localisés

Une fois les interférences soustraites des spectres, les spectres d'absorption IR montrent clairement une bande d'absorption liée à la présence de RPSL sur certains échantillons. La figure 3.23 montre les spectres de la figure 3.22 dans la gamme correspondant aux bandes d'absorption des RPSL. Une augmentation de l'amplitude de la bande d'absorption des RPSL ainsi qu'un décalage vers les plus haute énergie est observée pour des concentrations en phosphore allant de 0,72 at.% à 1,1 at.% puis l'intensité diminue et se décale vers les plus basses énergies pour l'échantillon ayant 1,92 at.% de phosphore. Afin de comprendre le comportement des bandes d'absorption et de déterminer les densités de porteurs de charges libres et les mobilités, les bandes d'absorption des RPSL doivent être simulées.



**Figure 3.23 :** Spectres d'absorption infrarouge des échantillons recuits à 1100°C pendant 15 minutes pour différentes concentrations en phosphore après soustraction des oscillations dans la gamme d'absorption des RPSL.

Les équations utilisées sont donc rappelées. La section efficace d'absorption de Mie  $\alpha_A(\omega)$  d'un nc-Si de forme sphérique est exprimée en considérant la contribution de Drude via :

$$\alpha_A(\omega) = \frac{8\pi\sqrt{\varepsilon_m}R^3\omega}{c} \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right\} \quad (3.5)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (3.6)$$

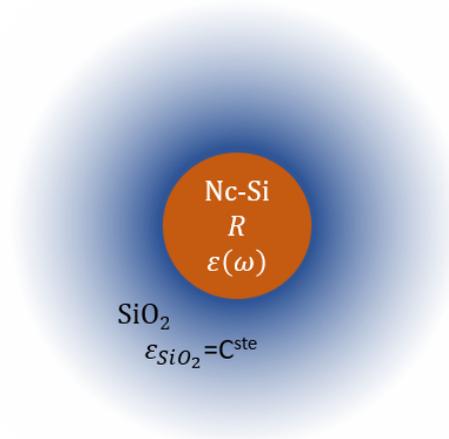
Où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $R$  le rayon des nc-Si,  $\varepsilon_m$  la constante diélectrique du milieu environnant les nc-Si,  $\varepsilon(\omega)$  la fonction diélectrique dépendante de la fréquence d'excitation donnée par le modèle de Drude,  $\varepsilon_\infty$  la constante diélectrique à haute fréquence du nanocrystal de silicium et  $\omega$  la fréquence du rayonnement infrarouge.  $\Gamma$  est la constante d'amortissement des porteurs et  $\omega_p$  est la fréquence de résonance du plasma de Si massif. Elles s'écrivent :

$$\Gamma = \frac{e}{m^*\mu} \quad (3.7)$$

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m^*\varepsilon_0} \quad (3.8)$$

Avec  $\mu$  la mobilité des électrons,  $e$  la charge de l'électron,  $N$  la densité de porteurs de charges libres. La fréquence de résonance du plasmon correspondant au maximum de la bande d'absorption s'écrit

$$\omega_{sp} = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m^* (\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m)}} \quad (3.9)$$



**Figure 3.24** : Schéma du modèle d'un nc-Si dans de la silice.

Le modèle le plus simple consiste à considérer les RPSL d'un nc-Si dans un milieu environnant. Certains paramètres sont fixés lors de la simulation tel que la constante diélectrique  $\varepsilon_m$  du milieu environnant de la nanoparticule qui est fixée à 3,9 ce qui correspond à la valeur de la silice. Les particules sont considérées comme suffisamment éloignées les unes des autres pour que le milieu environnant soit uniquement considéré comme étant de la silice. La constante diélectrique à

haute fréquence  $\epsilon_\infty$  de la nanoparticule est égale à la constante diélectrique à haute fréquence du silicium soit 11,7. Les deux paramètres libres de la simulation sont la constante d'amortissement des porteurs de charges  $\Gamma$  ainsi que la fréquence de résonance du plasma de Si massif  $\omega_p$ . Le coefficient d'absorption est proportionnel à  $R^3$ , donc l'amplitude de l'absorption dépend du rayon  $R$  des nc-Si. Comme le nombre de particule n'est pas connu, le rayon ne peut pas être déterminé par la simulation dans le cas de ce modèle.

Les valeurs de la mobilité  $\mu$  et de la densité de porteurs de charges libres  $N$  sont calculées à partir des paramètres  $\omega_p$  et  $\Gamma$  en utilisant les relations suivantes

$$N = \frac{m^* \epsilon_0 \omega_p^2}{e^2} \quad (3.10)$$

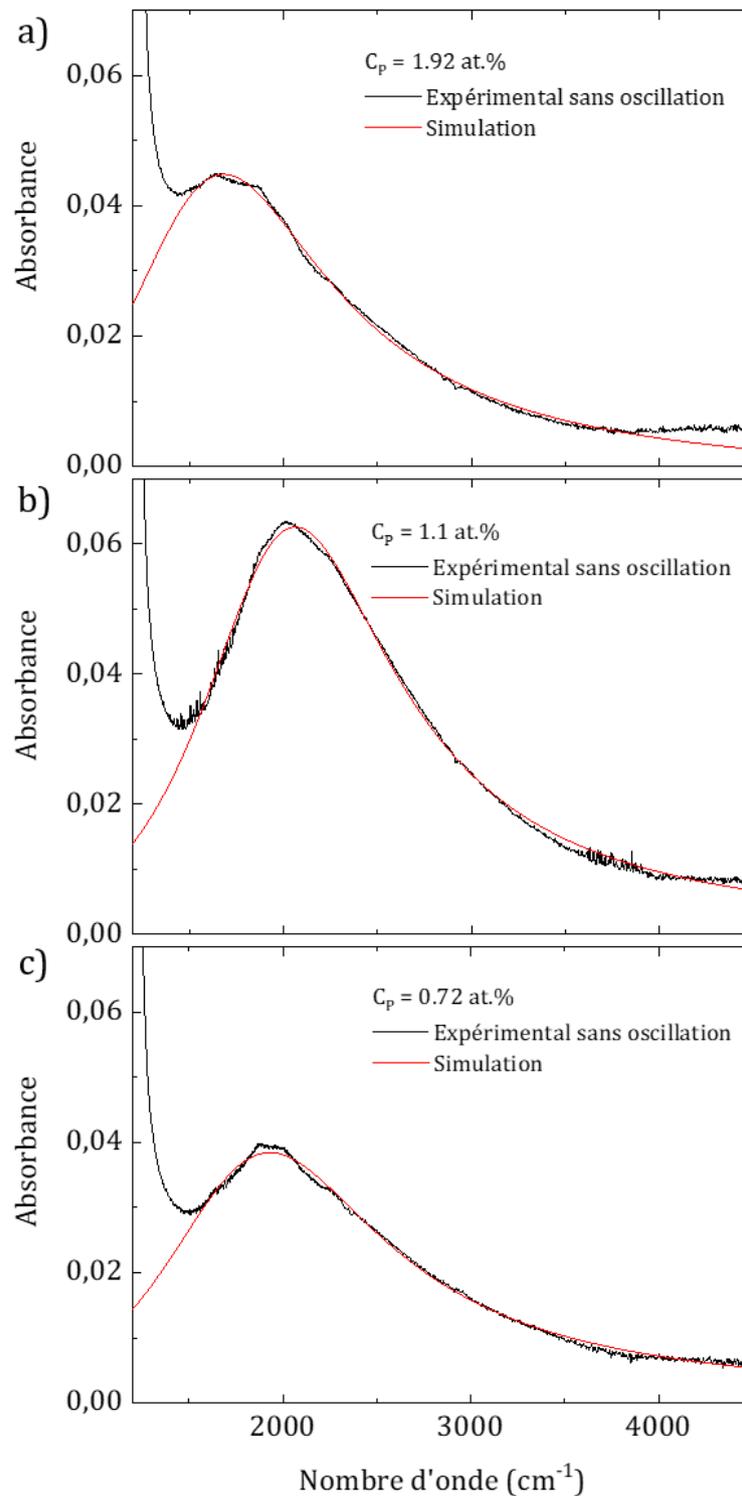
$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} = \frac{e}{m^* \Gamma} \quad (3.11)$$

avec  $m^*$  la masse effective des porteurs libres dans le silicium égale à  $0,3 m_0$  [10] et  $m_0$  la masse de l'électron dans le vide,  $e$  la charge élémentaire et  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide.

La figure 3.25 montre les résultats des simulations de l'absorbance des RPSL. Les simulations sont réalisées pour les échantillons avec des concentrations en phosphore de 1,92 at.%, 1,1 at.% et 0,72 at.% correspondant aux figures a), b) et c) respectivement. Les paramètres obtenus sont résumés dans le tableau 3.5. Les simulations reproduisent bien les courbes expérimentales. Il peut être noté que le pied du pic vibrationnel de la silice à  $1080 \text{ cm}^{-1}$  superpose la bande d'absorption liée au RPSL.

$C_p$ (at.%)	$\omega_{sp}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$N$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ )
0,72	2000	$2,6 \times 10^{20}$	23,1
1,1	2100	$2,9 \times 10^{20}$	23,6
1,92	1830	$2,1 \times 10^{20}$	27,3

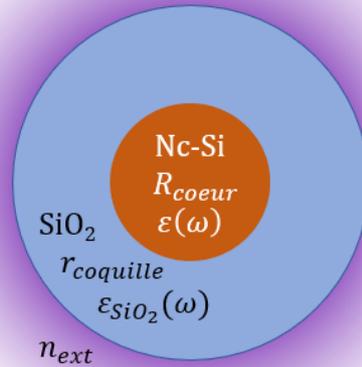
**Tableau 3.5 :** Valeurs de la densité de porteurs de charges libres  $N$ , de la mobilité  $\mu$  ainsi que de la fréquence du plasmon de surface localisé  $\omega_{sp}$  pour les échantillons présentant des RPSL.



**Figure 3.25 :** Résultats des simulations de l'absorption des RPSL pour les échantillons avec des concentrations en phosphore de a) 0,72 at.%, b) 1,1 at.% et c) 1,92 at.%.

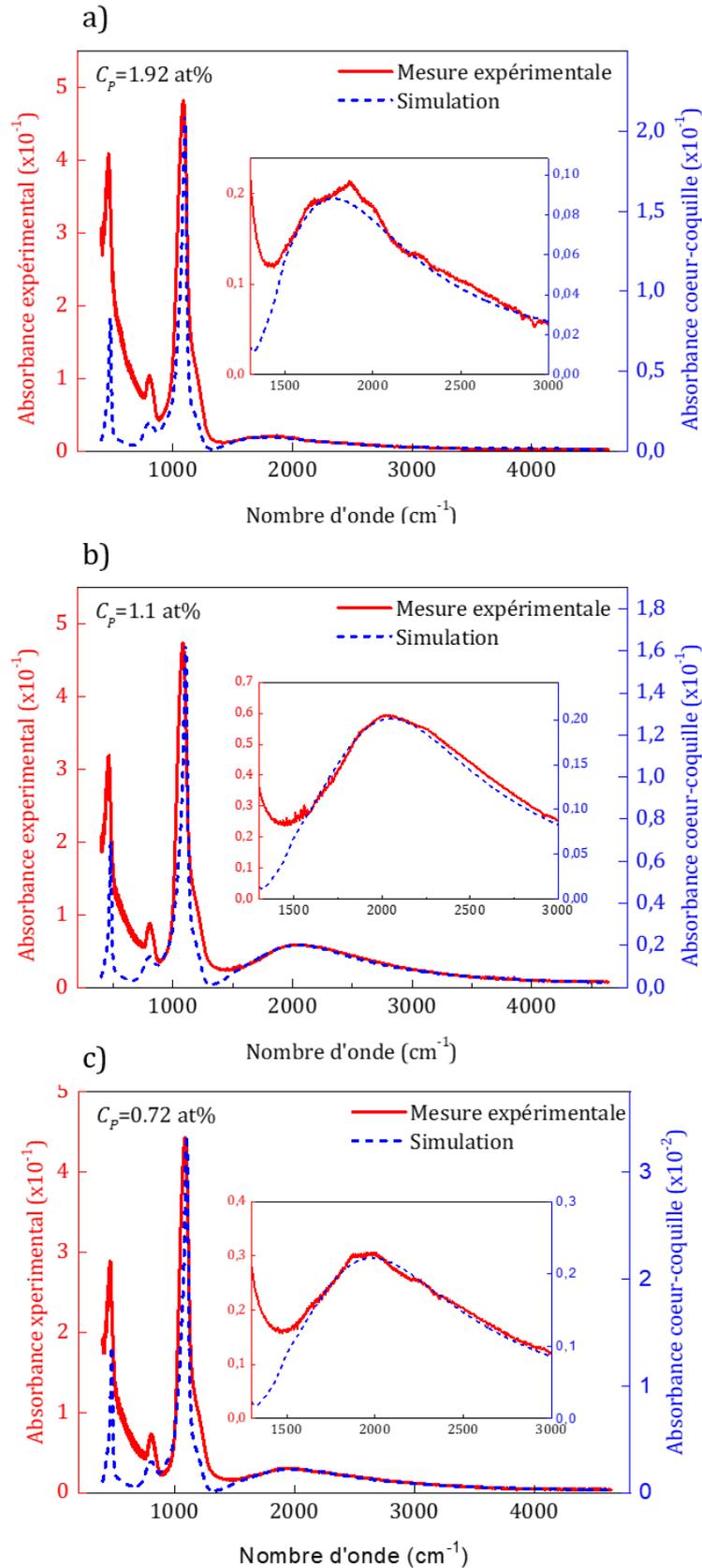
Avant de commenter ces résultats, nous présentons les résultats de simulations obtenus avec un modèle plus complexe. Ce modèle plus complexe de l'absorption des RPSL permet de tenir compte des modes vibrationnels et met en place un système cœur-coquille placé dans un milieu effectif comme le montre le schéma de la figure 3.26. Le cœur est constitué du nc-Si de rayon  $R_{cœur}$  entouré d'une coquille de silice de rayon  $r_{coquille}$  dans un milieu effectif d'indice de réfraction  $n_{ext}$ . Le rayon  $R_{cœur}$  des nc-Si est relié à l'intensité l'absorbance de la bande plasmonique tandis

que le rayon  $r_{coquille}$  de la coquille de silice est relié à l'intensité des bandes vibrationnelles de SiO<sub>2</sub>, celles-ci étant dépendantes du volume de matière. Le modèle nécessite d'introduire la fonction diélectrique complexe de la silice. En fixant le rayon  $R_{coeur}$ , le rapport d'intensité des différentes contributions électriques et vibrationnelles permet de trouver le rayon  $r_{coquille}$ . La position des modes vibrationnels de la silice permet de déterminer la valeur de l'indice du milieu  $n_{ext}$ . Les paramètres de la simulation sont le dopage des nc-Si ( $\omega_{sp}$ ), la mobilité des porteurs ( $\Gamma$ ), le diamètre de la coquille et l'indice du milieu  $n_{ext}$ . La modélisation de ce modèle est réalisée en collaboration avec l'équipe NeO du CEMES de Toulouse.



**Figure 3.26** : Schéma descriptif du modèle cœur-coquille utilisé.

La figure 3.27 montre les résultats des simulations des bandes d'absorption des RPSL réalisées avec le modèle cœur-coquille prenant en compte les modes d'absorption vibrationnels de la silice. Les courbes rouges correspondent aux résultats expérimentaux après soustraction des interférences et les courbes en pointillées bleues correspondent aux résultats des simulations. Les simulations sont réalisées pour les échantillons avec des concentrations en phosphore de 0,72 at.%, 1,1 at.% et 1,92 at.% correspondant aux figures 3.27 a), b) et c) respectivement. Les simulations reproduisent les courbes expérimentales avec un très bon accord. L'absorption aux faibles nombres d'ondes n'est pas correctement simulée puisqu'aucune contribution autre que le vibrationnel n'est prise en compte dans le modèle. Ceci confirme que cette contribution à basse fréquence est liée à un artefact de mesure et/ou à de la diffusion de phosphore dans le substrat. Les valeurs obtenues par les simulations sont résumées dans le tableau 3.6. Afin d'obtenir le bon ratio d'intensité entre les contributions électroniques et vibrationnelles, pour un diamètre  $d_{coeur}$  fixé à 10 nm, le diamètre de la coquille de silice  $d_{coquille}$  est de 8,8 nm, 32,5 nm et 56 nm pour les échantillons avec des concentrations en phosphore respectivement de 0,72 at.%, 1,1 at.% et 1,92 at.%. Ces résultats sont en accord avec les cartographies STEM EELS (figure 3.8) qui montrent des nc-Si proches les uns des autres dans le cas de l'échantillon avec 0,72 at.% de phosphore, notamment dans le plan des couches de SiO. Pour de plus fortes concentrations en phosphore, les nc-Si grossissent et deviennent plus espacés (volume de silice entourant les nc-Si plus important), ce qui est en accord avec l'augmentation des  $d_{coquille}$ . Pour tous les échantillons, la valeur de l'indice du milieu



**Figure 3.27 :** Résultats des simulations de l'absorption des RPSL avec le modèle cœur-coquille pour les échantillons avec des concentrations en phosphore de a) 1,92 at.%, b) 1,1 at.% et c) 0,72 at.%.

extérieur est égale à 3 prouvant un très bon accord du modèle. Cet indice exprime le fait que les particules cœur-coquille sont intégrées dans un milieu constitué d'un mélange de silicium pur et de silice. La densité de porteurs de charges libres  $N$  ainsi que la mobilité  $\mu$  pour les différents échantillons sont obtenues avec le modèle cœur-coquille.

$C_p$ (at.%)	$d_{cœur}$ (nm)	$d_{coquille}$ (nm)	$N$ (cm <sup>-3</sup> )	$\mu$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> V <sup>-1</sup> )	$n_{ext}$
0,72	10	8,8	$2 \times 10^{20}$	24	3
1,1	10	32,5	$2,3 \times 10^{20}$	23,5	3
1,92	10	56	$1,5 \times 10^{20}$	27	3

**Tableau 3.6** : Valeurs des paramètres utilisés pour simuler les bandes d'absorption pour les échantillons présentant des RPSL avec le modèle cœur-coquille.

Afin de discuter les valeurs de la densité de porteurs de charges libres  $N$  et de la mobilité des porteurs  $\mu$  obtenues, les différents résultats donnés par le 1<sup>er</sup> modèle et le modèle cœur-coquille sont rappelés dans le tableau 3.7. Les valeurs obtenues sont très proches. Un écart peut cependant être observé sur la densité des porteurs de charges libres.

$C_p$ (at.%)	$C_{p \text{ nc.Si}}$ (at.%)	1 <sup>er</sup> modèle		Coeur-coquille	
		$N$ (cm <sup>-3</sup> )	$\mu$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> V <sup>-1</sup> )	$N$ (cm <sup>-3</sup> )	$\mu$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> V <sup>-1</sup> )
0,72	$5,6 \pm 1,4$	$2,6 \times 10^{20}$	23,1	$2 \times 10^{20}$	24
1,1	$10,3 \pm 1,1$	$2,9 \times 10^{20}$	23,6	$2,3 \times 10^{20}$	23,5
1,92	-	$2,1 \times 10^{20}$	27,3	$1,5 \times 10^{20}$	27

**Tableau 3.7** : Valeurs de la densité de porteurs de charges libres  $N$  et de la mobilité  $\mu$  pour les échantillons présentant des RPSL suivant les deux modèles utilisés.

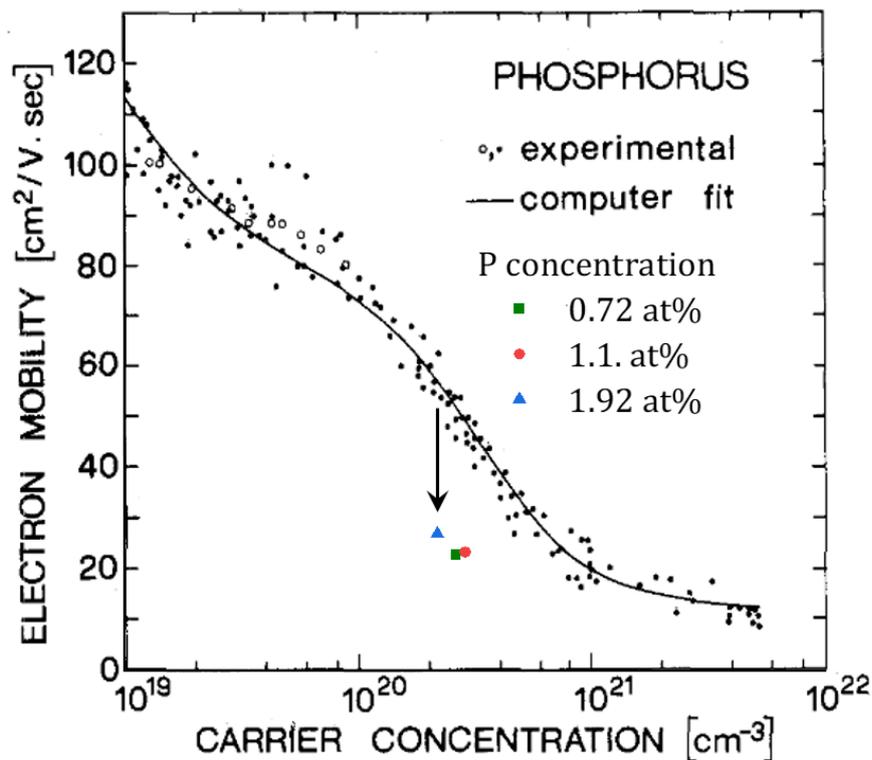
Les bandes d'absorption liées aux RPSL dans les échantillons sont observables seulement pour trois échantillons avec des concentrations en phosphore de 0,72 at.%, 1,1 at.% et 1,92 at.%. Un nombre minimum de dopants actifs semble donc nécessaire pour générer des RPSL. Dans le cas de cette étude, une concentration minimum de 0,72 at.% de phosphore dans la couche mince est nécessaire soit une concentration de 5,6 at.% dans les nc-Si. Cette concentration est légèrement supérieure à la concentration de dopant de 4% obtenue pour Zhou et al [62]. Bubenov *et al.* observent des RPSL dans les nc-Si à partir de concentration en phosphore de 2,5% (1,1%) dans toute la particule (uniquement dans le cœur de Si) mesuré par spectroscopie de masse par plasma à couplage inductif [38]. Zhang *et al.* trouvent des valeurs de densité de  $3,1 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> ce qui est légèrement supérieure à celles obtenues dans cette étude [66].

Les mesures de SAT permettent de déterminer la concentration en phosphore dans les nc-Si et connaissant la concentration volumique d'atomes de silicium de  $5 \times 10^{22}$  cm<sup>-3</sup>, la densité d'atomes de phosphore dans le nc-Si peut être déterminée. Une estimation du taux d'activation  $\beta$  est calculée avec le rapport

$$\beta = \frac{N}{N_{total}} \quad (3.12)$$

Avec  $N$  la densité de porteurs de charges libres extraite des simulations et  $N_{total}$  le nombre d'atome de phosphore dans le nc-Si. Les taux d'activations calculés sont de 7,1% et 4,5% pour les échantillons ayant des concentrations de phosphore de 0,72 at.% et 1,1 at.% respectivement. Les taux d'activation sont faibles comparés au taux d'activation du phosphore dans le silicium massif. Ces faibles taux d'activation peuvent s'expliquer par la forte concentration de phosphore dans les nc-Si. Ils peuvent se positionner en site interstitiel, former des agrégats ou encore se positionner à la surface du nc-Si et ainsi ne pas participer au dopage.

Le nombre de porteurs de charges libres actifs augmente dans les nc-Si entre les échantillons avec des concentrations moyennes en phosphore de 0,72 at.% et 1,1 at.% induisant un décalage de la bande d'absorption des RPSL vers les plus hautes énergies. Cependant, pour l'échantillon avec une concentration moyenne de 1,92 at.% de phosphore dans la multicouche, la bande d'absorption plasmonique se décale vers les plus basses énergies ce qui indique une diminution du nombre de porteurs actifs dans la nanoparticule. Alors que la concentration en phosphore est plus importante dans la couche mince ainsi que dans les nanoparticules, cette diminution du nombre de dopants actifs peut s'expliquer par la présence de défauts et/ou d'agrégats qui réduisent la densité de porteurs libres. Lorsque la concentration en phosphore augmente davantage dans la couche mince, la formation d'alliages de  $\text{SiP}_x$  est observée. La signature plasmonique des nanoparticules de silicium n'est alors plus observée.



**Figure 3.28** : Mobilité des électrons en fonction de la concentration de porteurs de charges libres dans le silicium dopé au phosphore [129]. Les mobilités observées pour nos échantillons sont indiquées dans le graphe.

Les mobilités des atomes de phosphore obtenues par les simulations des bandes d'absorption des RPSL pour les trois échantillons plasmoniques peuvent être comparées à la mobilité des atomes

de phosphore dans le silicium massif comme la montre la figure 3.28. La mobilité est tracée en fonction de la concentration de porteurs de charges libres dans le silicium dopé au phosphore [129] et les trois mobilités obtenues avec nos simulations sont ajoutées sur la figure 3.28. Les valeurs de nos mobilités des porteurs décroissent bien en fonction de l'augmentation de la concentration en porteurs mais sont en dessous des mobilités du phosphore dans le silicium massif. Cette diminution peut être expliquée partiellement par un effet lié à la taille des nanoparticules. En effet, dans le cas où le rayon des nc-Si devient suffisamment petit, les collisions des électrons avec les parois augmentent entraînant une diminution de la mobilité. La diminution de la mobilité peut aussi être expliquée par la présence de défauts induits par le grand nombre d'atomes de phosphore ne participant pas aux RPSL. Ces derniers se comportent comme des centres de diffusion et ces défauts réduisent ainsi la mobilité des porteurs de charges.

## 4. Conclusions

L'élaboration de multicouches SiO/SiO<sub>2</sub> recuites à 1100°C pendant 15 minutes permet d'obtenir des nanocristaux en matrice de SiO<sub>2</sub> dont le diamètre est légèrement inférieur à l'épaisseur de la couche de SiO et avec une faible distribution en taille. En ajoutant du phosphore dans la couche mince pendant le dépôt, on est capable d'insérer une grande quantité de phosphore dans les nc-Si avec des concentrations pouvant atteindre 10 at.%. Ces concentrations sont bien au-delà de la limite de solubilité du phosphore dans le silicium massif. La présence d'alliages de type SiP<sub>x</sub> est obtenue pour des concentrations en phosphore supérieures à 4 at.% dans les multicouches SiO/SiO<sub>2</sub>. L'augmentation de la concentration en phosphore entraîne un phénomène de ramollissement de la couche mince qui élargit la distribution en taille avec la présence de plus grosses particules. Les observations réalisées en microscopie sont en accord avec le décalage vers le rouge de la PL dans les nc-Si.

La spectroscopie d'absorption infrarouge a permis de mettre en évidence des résonances de plasmons de surface localisés dans les nc-Si dopés avec des concentrations en phosphore dans la multicouche supérieures à 0,72 at.% (5,6 at.% dans les nc-Si). L'étude des spectres d'absorption a nécessité la simulation d'interférences du rayonnement infrarouge dans la couche mince. Le modèle de Swanepoel est utilisé et les interférences sont soustraites. La simulation des interférences permet aussi de déterminer l'épaisseur de la couche mince (ici fixée par les mesures MET) et de son indice de réfraction qui est proche de celui de la silice. La position des bandes d'absorption se situe vers 2000 cm<sup>-1</sup> correspondant à la limite entre le moyen et le lointain infrarouge (5 μm). La position des bandes d'absorption des RPSL se déplace avec la concentration en porteurs de charges libres. La simulation des spectres d'absorption infrarouge basée sur la théorie de Mie permet de bien reproduire les contributions électroniques et vibrationnelles des spectres d'absorption. Ainsi, la densité des porteurs de charges libres ainsi que la mobilité sont obtenues. Les électrons possèdent une faible mobilité sans doute liée à un effet de taille des nanoparticules et à des défauts causés par la présence d'atomes de phosphore en excès. De plus, le taux d'activation est déduit de la densité de porteurs de charges libres mesurée par la simulation des bandes de RPSL et des mesures de concentration atomique par SAT. L'étude des RPSL dans les nc-Si permet donc de confirmer la présence de porteurs de charges libres et d'accéder à leur concentration. Les taux d'activation

obtenus, de 4,5 % et 7,1 %, sont supérieurs aux résultats de la littérature, excepté dans le cas du dopage réalisé par diffusion atomique par Bubenov *et al.* [38]. Cependant, ils obtiennent un taux d'activation de 34 % après décapage chimique à l'HF de la coquille de silice afin d'enlever une partie du phosphore inactif. Le taux d'activation avant attaque est de 4,5 %. De ce fait, les taux d'activation mesurés lors de cette étude sont très proches des plus élevés de la littérature pour des nc-Si enterrés (le taux d'activation le meilleur est celui obtenu par nanostructuration du Si cristallin hyper-dopé qui nécessite des étapes de lithographie et de gravure [65]).



# Chapitre 4

## Élaboration de couches minces de SiP

### Sommaire

---

1.	Introduction . . . . .	<b>108</b>
2.	Stabilité des couches minces de Si :P . . . . .	<b>108</b>
2.1.	Co-évaporation de Si et P et traitements thermiques . . . . .	108
2.2.	Analyse chimique . . . . .	109
2.2.1.	Diffusion du phosphore dans le substrat . . . . .	109
2.2.2.	Mise en évidence de la désorption du phosphore . . . . .	111
2.3.	Mise en oeuvre de couches barrières de SiO <sub>2</sub> . . . . .	112
2.3.1.	Effet d'une barrière de SiO <sub>2</sub> contre la diffusion du phosphore	112
2.3.2.	Effet d'une barrière de SiO <sub>2</sub> contre la désorption du phosphore . . . . .	114
2.3.3.	Formation de bulles . . . . .	115
3.	Mise en évidence du composé SiP . . . . .	<b>116</b>
3.1.	Caractérisation chimique . . . . .	116
3.2.	Suivi de la cristallisation par traitements thermiques . . . . .	118
3.3.	Étude microstructurale du matériau biphasé . . . . .	123
3.3.1.	Optimisation des conditions de recuit . . . . .	123
3.3.2.	Optimisation de la taille des grains . . . . .	127
3.4.	Mise en évidence de la structure lamellaire . . . . .	131
4.	Tentatives d'exfoliation . . . . .	<b>133</b>
4.1.	Préparation des échantillons . . . . .	133
4.2.	Tentative d'exfoliation des couches minces et limitations . . . . .	136
5.	Conclusions . . . . .	<b>139</b>

---

# 1. Introduction

Ce chapitre concerne l'étude de films minces de silicium et de phosphore préparés par co-évaporation sous ultravide suivi d'un recuit à haute température permettant de cristalliser le composé SiP. Ce dernier est un matériau lamellaire pouvant être exfolié pour obtenir des couches bidimensionnelles. Des calculs théoriques ont mis en évidence une transition d'un gap indirect pour le matériau massif à un gap direct dans le cas du matériau 2D. De plus, la valeur du gap calculée est autour de 2,6 eV ce qui correspond à de l'émission optique dans le bleu. Ce matériau devient donc un candidat potentiel pour la réalisation de diodes électroluminescentes dans le bleu pouvant être intégré sur substrat de Si(100). Ce matériau 2D devrait aussi être transparent et souple en raison de sa très faible épaisseur. Mais là où le matériau se démarque par rapport à d'autres matériaux 2D présentant des propriétés similaires, c'est la nature des éléments chimiques le constituant. En effet, le silicium et le phosphore sont des matériaux compatibles avec la technologie de la microélectronique du silicium. De plus, ils ne sont pas toxiques.

L'objectif initial de ce travail est d'élaborer des couches minces de SiP par une technique d'évaporation sous ultravide. Contrairement aux techniques de croissance des cristaux massifs sous ampoule scellée, cette technique a l'avantage d'être compatible avec la technologie de la microélectronique. Le matériau est intéressant pour les applications 2D car il est lamellaire. Pour obtenir des matériaux 2D, soit le composé SiP peut être directement élaboré sous forme 2D sous ultravide, soit il peut être élaboré en couche mince puis exfolié. Dans le cas de cette étude, la méthode choisie est d'élaborer le matériau en couche mince avant d'être exfolié.

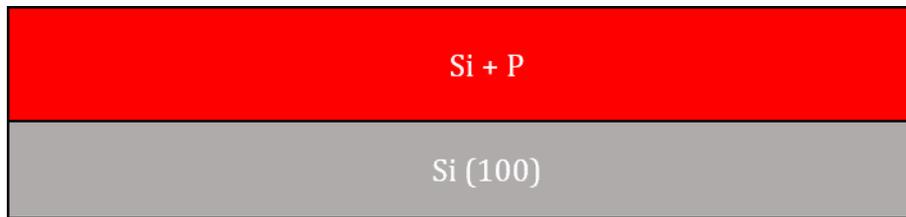
Dans ce chapitre, la stabilité de la couche mince de Si :P déposée par évaporation sous ultravide sera étudiée à l'aide des spectroscopies vibrationnelle et de thermodésorption. Les conditions expérimentales qui permettent de cristalliser le composé SiP seront étudiées. Enfin, des analyses aux échelles micrométrique et nanométrique seront réalisées pour comprendre la microstructure de la couche mince. Pour finir, les tentatives d'exfoliation seront expliquées et les limitations discutées.

## 2. Stabilité des couches minces de Si :P

### 2.1. Co-évaporation de Si et P et traitements thermiques

L'élaboration des couches minces de Si :P est effectuée dans un évaporateur sous ultravide. Les espèces chimiques sont évaporées à l'aide d'un canon à électrons pour le silicium et d'une cellule à décomposition de GaP pour le phosphore. Les couches minces de silicium et de phosphore sont déposées sur un substrat de silicium (100) de 2 pouces de diamètre maintenue à température ambiante. La vitesse et la quantité de silicium évaporé sont contrôlées à l'aide d'une balance à quartz. Une épaisseur de 200 nm de silicium est évaporée sur le substrat à 1 Å/s. Comme expliqué dans le chapitre "Techniques expérimentales", le phosphore ne se fixe pas sur l'oscillateur à quartz. Seule la température de la cellule permet de contrôler la quantité de phosphore évaporée. La concentration en phosphore dans l'échantillon est déterminée ex-situ. Pour obtenir une

concentration en phosphore dans l'échantillon de 50% par rapport au silicium, la température de la cellule de GaP est fixée à 900°C . La structure de l'échantillon est schématisée dans la figure 4.1. Le dépôt est arrêté lorsque l'oscillateur à quartz mesurant la quantité de silicium évaporé indique une épaisseur de 200 nm. L'épaisseur réelle sera mesurée par MET.



**Figure 4.1** : Schéma montrant la composition des échantillons, la couche de silicium et de phosphore est déposée sur un substrat de silicium (100).

L'échantillon après dépôt est un alliage amorphe de silicium et de phosphore. Afin d'obtenir la structure cristalline de SiP, un traitement thermique est nécessaire. L'échantillon déposé avec  $T_{\text{GaP}} = 900^\circ\text{C}$  est recuit jusqu'à 1100°C dans un four à recuit rapide sous flux de  $\text{N}_2$  (200 sccm) pendant 5 minutes.

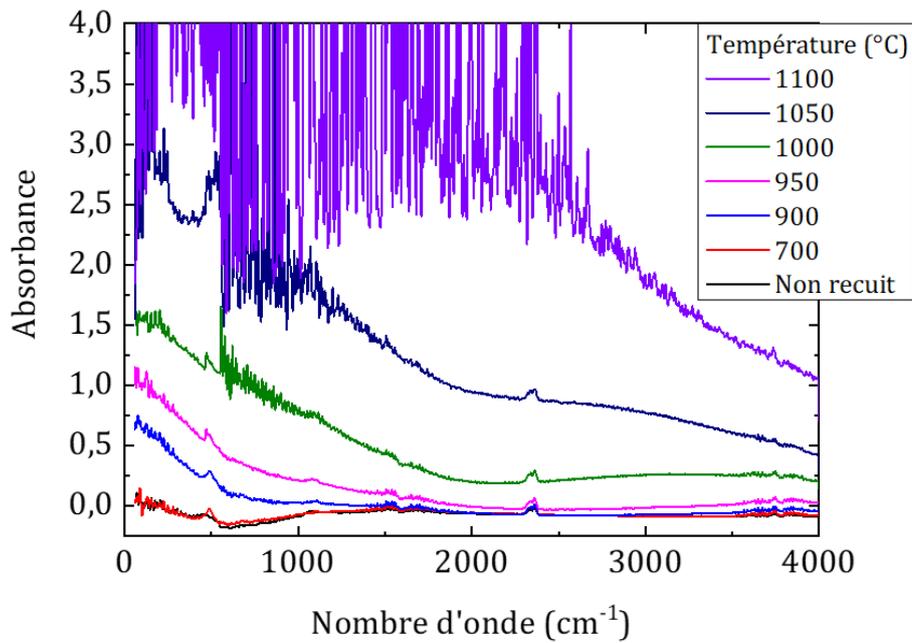
## 2.2. Analyse chimique

Le phosphore est un élément connu pour être volatil avec une température de sublimation faible. Il forme des molécules  $\text{P}_2$  et  $\text{P}_4$ . De plus, le phosphore est un élément qui diffuse très bien dans le silicium cristallin à haute température [130]. Dans le début de cette étude, la stabilité de la couche mince élaborée est donc analysée afin de comprendre le comportement du phosphore pendant les traitements thermiques.

### 2.2.1. Diffusion du phosphore dans le substrat

La thèse de Sébastien Geiskopf [3] montre des couches minces de  $\text{SiO}_{1,5}$  riches en phosphore déposées sur substrat de silicium recuites au four RTA à 1100°C . Des mesures EDS montrent que du phosphore de l'ordre du pourcent a diffusé dans le substrat de silicium à travers la couche de silice native.

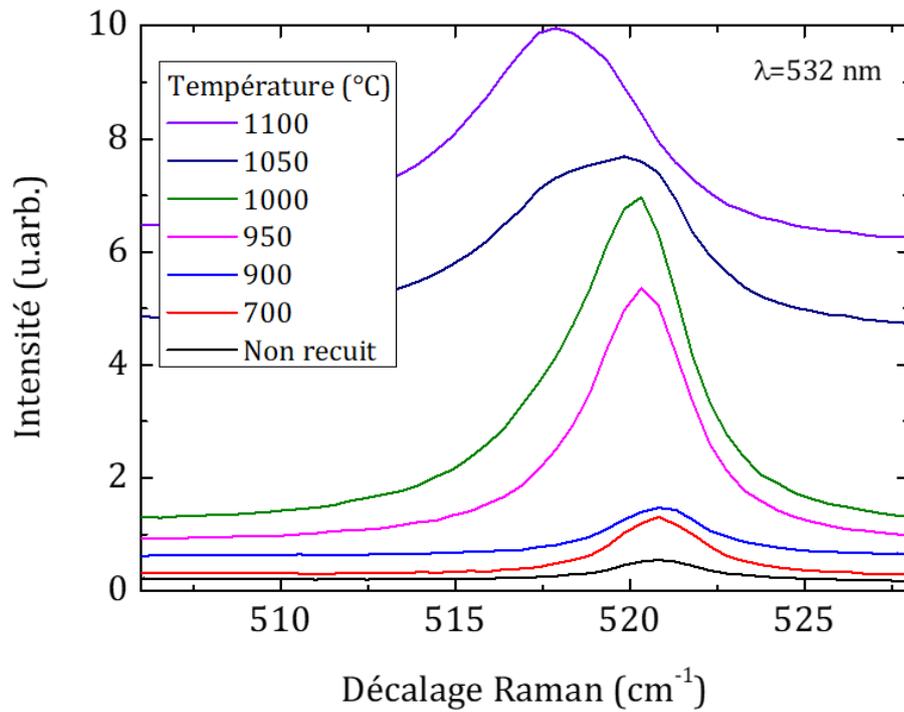
La figure 4.2 montre les mesures en spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier de la couche mince non recuite et recuite à des températures comprises entre 700°C et 1100°C . Les courbes représentent l'absorbance de l'échantillon en fonction du nombre d'onde. La couche mince non recuite et celle recuite à 700°C présentent une faible absorbance. A partir du recuit à 900°C , l'absorbance augmente aux faibles nombres d'ondes. L'absorbance augmente davantage avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à saturer en grande partie le signal. L'augmentation de l'absorbance correspond à l'absorption par des porteurs libres ayant diffusés dans le substrat de silicium. La mesure FTIR montre donc que le phosphore diffuse dans le substrat de silicium pendant le recuit de l'échantillon. La diffusion dépend de la température de recuit.



**Figure 4.2 :** Spectres d'absorption infrarouge de la couche mince de Si :P non recuite et recuites à des températures comprises entre 700°C et 1100°C .

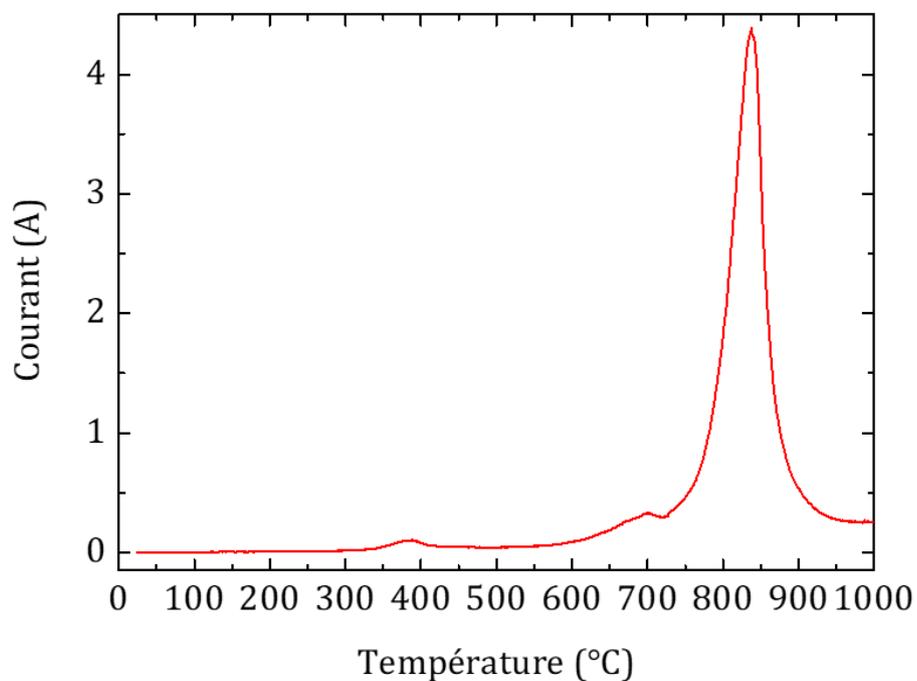
Lors de la thèse de Sébastien Geiskopf [3], des couches minces de SiO :P sont réalisées et des courbes d'absorption infrarouge similaires à la figure 4.2 sont observées avec une forte absorbance pour les échantillons ayant une forte concentration en phosphore. Afin de comprendre ce résultat, un décapage à l'HF est réalisé pour dissoudre la couche mince composée d'oxyde de silicium. Les expériences de spectroscopie infrarouge sont de nouveaux réalisées sur le substrat de silicium sans la couche mince. Dans ce cas, le spectre d'absorption infrarouge présente toujours une forte absorbance vers les faibles nombre d'ondes montrant que cette absorbance provient bien du phosphore qui a diffusé dans le substrat de silicium.

Le mode vibrationnel transverse optique (TO) correspondant au décalage Raman du silicium se situe théoriquement à  $520,5 \text{ cm}^{-1}$ . La figure 4.3 montre le mode vibrationnel TO du silicium pour la couche mince non recuite et recuite à des températures comprises entre 700°C et 1100°C. La position du mode vibrationnel de l'échantillon non recuit est à  $520,5 \text{ cm}^{-1}$  et se décale jusqu'à  $517 \text{ cm}^{-1}$  avec l'augmentation de la température de recuit. Ce décalage s'accompagne d'un élargissement du pic. Ce dernier peut avoir deux origines. Il peut provenir du substrat de silicium, dans ce cas le décalage observé peut être lié à la présence d'atomes de phosphore dans le silicium [131, 132], et/ou de silicium cristallin qui se forme dans la couche mince avec l'augmentation de la température de recuit. La figure 4.7 permettra de mieux comprendre l'origine du décalage et de l'élargissement visible sur les spectres.



**Figure 4.3 :** Spectres Raman de la couche mince de Si :P montrant le décalage et l'élargissement des modes Transverse Optique du silicium pour les échantillons non recuit et recuits de 700°C à 1100°C .

### 2.2.2. Mise en évidence de la désorption du phosphore



**Figure 4.4 :** Courbe d'effusion du rapport masse sur degré d'ionisation  $m/z = 62$  correspondant aux molécules  $P_2$  et  $P_4$  [133] obtenue lors d'un recuit d'une couche mince de Si :P dans un four tubulaire jusqu'à 1000°C .

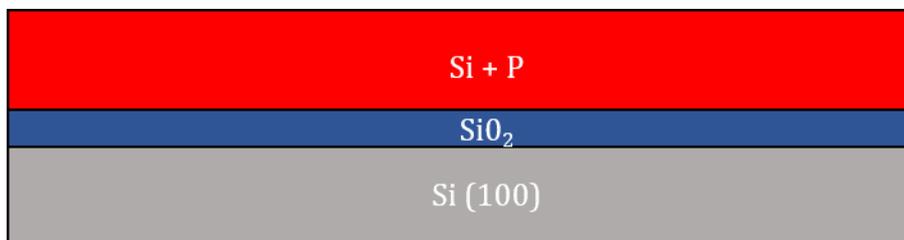
Afin de mettre en évidence une possible désorption du phosphore, la spectroscopie de thermodésorption est utilisée. L'échantillon est chauffé jusqu'à 1000°C et un spectromètre de masse mesure la désorption de gaz et plus particulièrement celle du phosphore via le rapport  $m/z$  égale à 62. La figure 4.4 montre la courbe de masse obtenue pour le rapport  $m/z$  égale à 62 correspondant à la présence de phosphore dans l'enceinte du four. Une bande de désorption est clairement visible vers 850°C mettant ainsi en évidence la désorption de phosphore de la couche mince.

## 2.3. Mise en oeuvre de couches barrières de SiO<sub>2</sub>

L'instabilité du phosphore pendant le recuit empêche la formation d'un composé SiP<sub>x</sub>. Le phosphore diffuse dans le substrat de silicium à partir de 900°C et désorbe de la couche mince pour des températures de recuit supérieures à 700°C. La concentration en phosphore diminue fortement pendant le recuit impactant la formation d'un composé SiP<sub>x</sub>. Afin d'éviter la perte de phosphore pendant le recuit de l'échantillon, des barrières de silice peuvent être mises en place. En effet, le coefficient de diffusion du phosphore dans la silice est très faible même à haute température [134].

### 2.3.1. Effet d'une barrière de SiO<sub>2</sub> contre la diffusion du phosphore

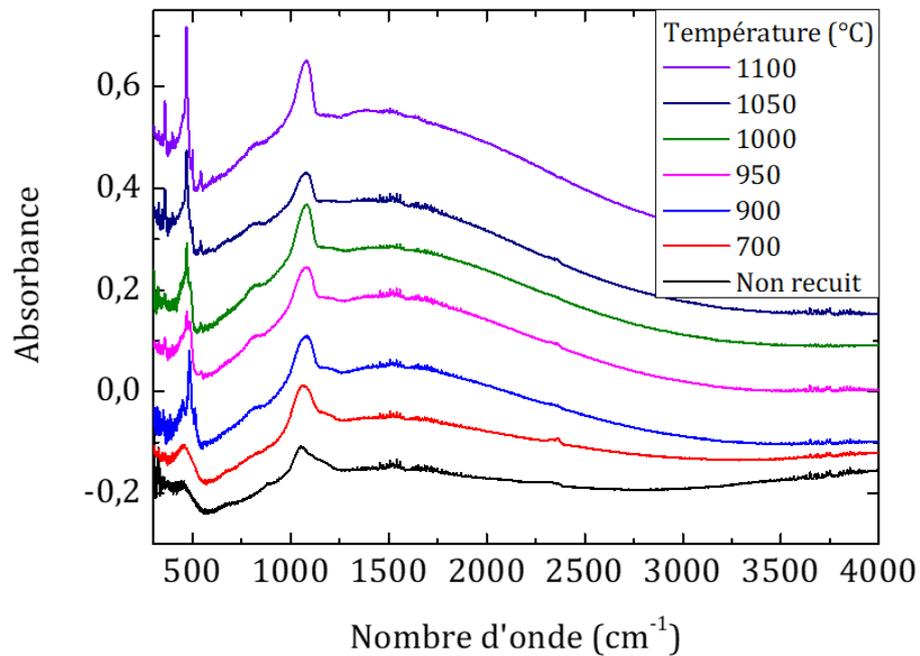
La diffusion du phosphore dans le substrat de silicium diminue la concentration de phosphore disponible dans la couche mince. Une barrière de silice de 20 nm est alors déposée entre le substrat de silicium et la couche mince de Si :P. La structure de l'échantillon est représentée sur la figure 4.5.



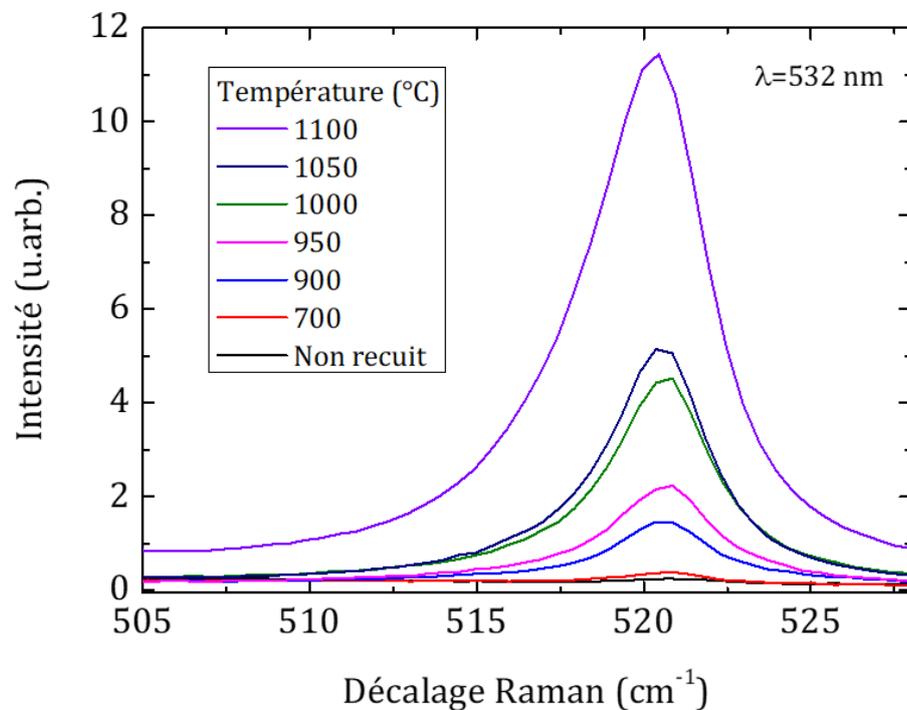
**Figure 4.5** : Schéma de la structure de l'échantillon composée du substrat de silicium, d'une couche de 20nm de SiO<sub>2</sub> et de la couche mince de Si :P.

Les mesures de spectroscopie infrarouge sont répétées sur l'échantillon comportant une barrière de silice. La figure 4.6 montre l'évolution de l'absorbance des échantillons en fonction de la température de recuit. Les spectres sont décalés dans l'axe des ordonnées pour pouvoir mieux les observer. L'absorbance des spectres d'absorption infrarouge a une valeur de 0,2 avec la barrière de silice ce qui est faible comparé à la valeur obtenue (3) dans le cas de l'échantillon sans barrière recuit à 1000°C de la figure 4.2. De plus, il n'y a pas d'augmentation de l'absorbance aux faibles nombres d'ondes. Une large bande est visible sur les spectres FTIR due aux interférences du faisceau infrarouge dans la couche mince. Ces spectres montrent différentes bandes d'absorption. Les trois modes de vibrations de la silice sont présents et confirment la présence de la barrière de silice. Les bandes d'absorption se situent à 460 cm<sup>-1</sup>, 1080 cm<sup>-1</sup> et 1200 cm<sup>-1</sup> pour les modes de balancement, d'élongation symétrique et d'élongation asymétrique des liaisons d'un oxyde de

silicium [135]. Nos résultats montrent que la barrière de silice empêche efficacement la diffusion du phosphore dans le substrat de silicium.



**Figure 4.6** : Spectres d'absorption infrarouge de la couche mince de Si :P avec une barrière de SiO<sub>2</sub> pour l'échantillon non recuit et pour des échantillons recuits de 700°C à 1100°C .



**Figure 4.7** : Spectres Raman du mode vibrationnel TO du silicium mesurés sur les échantillons avec la barrière de silice non recuit et recuits de 700°C à 1100°C .

La figure 4.7 montre les mesures en spectroscopie Raman du mode vibrationnel TO du silicium de l'échantillon avec la barrière de silice pour les différentes températures de recuit. Aucun

décalage du pic correspondant au mode TO du silicium n'est observé dans ce cas. Le décalage et l'élargissement du mode vibrationnel TO du silicium visible sur la figure 4.3 provient bien de la diffusion du phosphore dans le substrat de silicium. L'augmentation de l'amplitude des pics sur la figure 4.7 à partir d'une température de recuit de 900°C peut être liée à la cristallisation de silicium dans la couche mince pouvant contenir du phosphore, ce qui pourrait expliquer la largeur assez importante du pic. La barrière de silice est donc efficace pour empêcher la diffusion du phosphore dans le substrat de silicium.

### 2.3.2. Effet d'une barrière de SiO<sub>2</sub> contre la désorption du phosphore

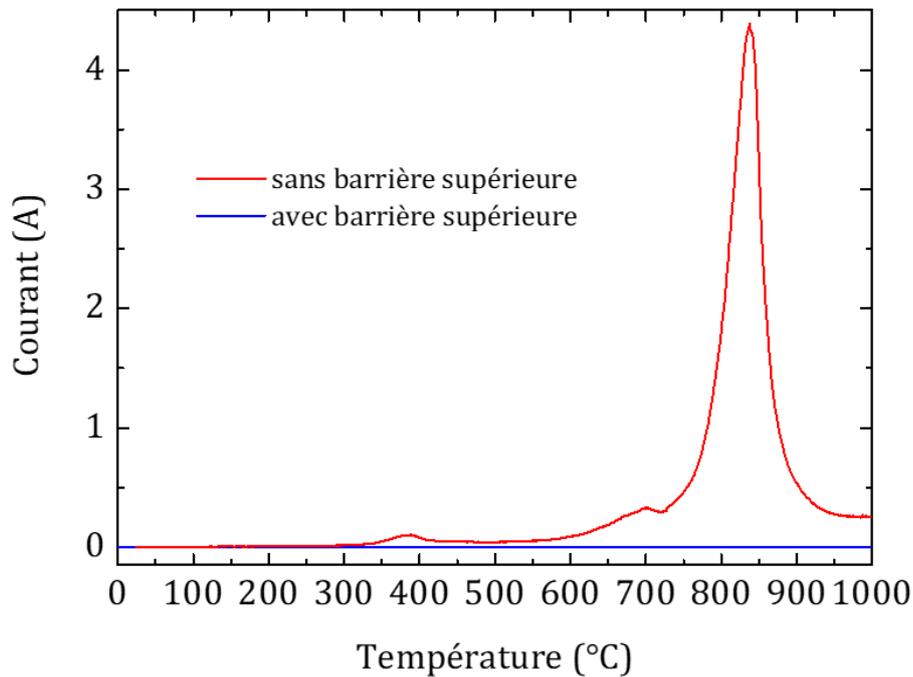
L'insertion d'une couche de SiO<sub>2</sub> entre le substrat de silicium et la couche mince empêche la diffusion du phosphore dans le substrat de silicium. On peut imaginer que la désorption du phosphore peut elle aussi être empêchée par le dépôt d'une couche de silice sur la surface de la couche mince de Si :P.

La structure de l'échantillon est schématisée sur la figure 4.8. Sur le substrat de silicium est déposée une couche de silice de 20 nm pour empêcher la diffusion du phosphore. La couche mince de silicium et de phosphore est déposée puis une barrière de silice SiO<sub>2</sub> de 20 nm d'épaisseur est déposée par évaporation au-dessus de la couche mince.



**Figure 4.8** : Schéma des différentes couches composant l'échantillon avec la barrière de silice inférieure et supérieure.

La figure 4.9 montre les résultats de l'expérience de thermodésorption de l'échantillon sans barrière de silice supérieure en rouge et d'un échantillon avec une barrière de silice supérieure en bleu. Contrairement à l'échantillon sans barrière supérieure où le pic de désorption du phosphore est présent pour une température autour de 850°C, l'échantillon avec la barrière de silice ne présente pas de pic de désorption. Ainsi, l'expérience montre qu'une barrière de 20 nm de silice suffit pour empêcher la désorption ainsi que la diffusion du phosphore dans le substrat.



**Figure 4.9 :** Comparaison des courbes de thermodésorption du rapport  $m/z=62$  d'un échantillon avec la barrière de silice en bleu et sans la barrière de silice en rouge.

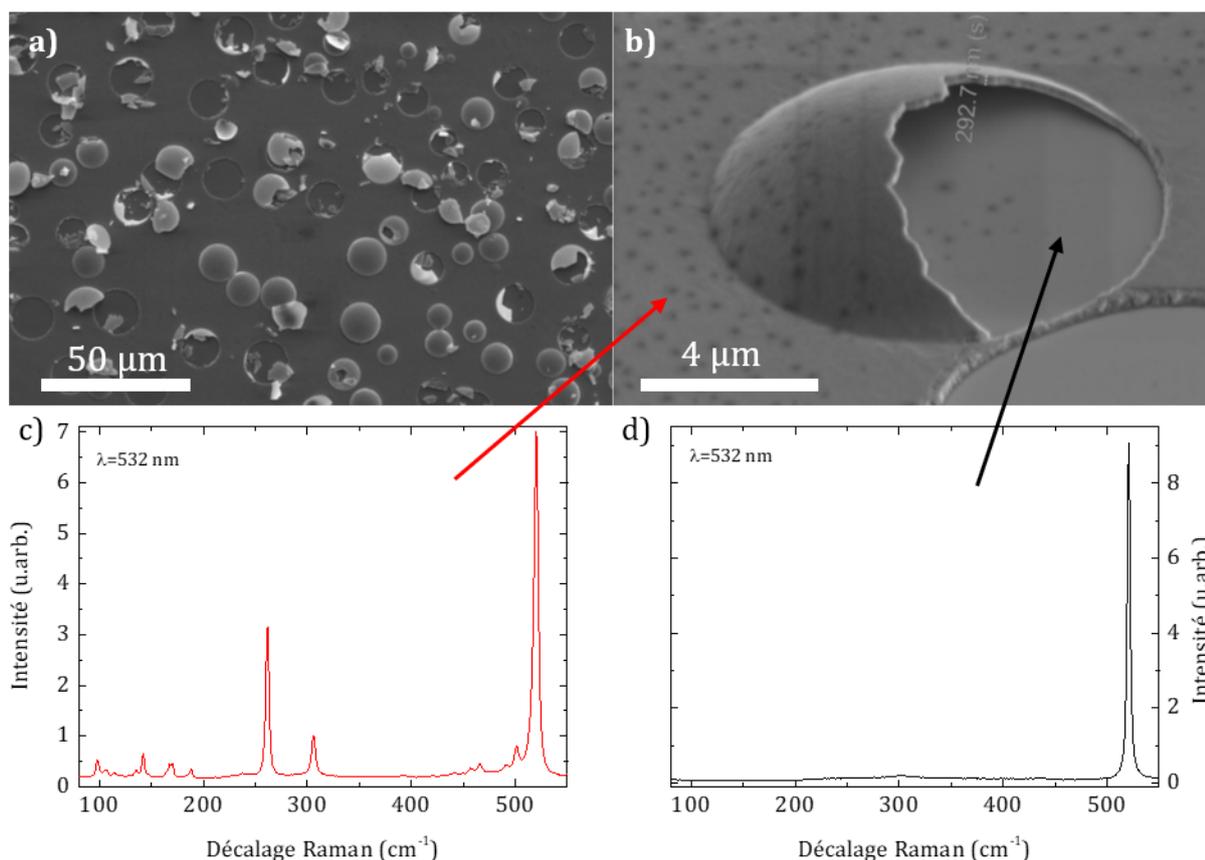
### 2.3.3. Formation de bulles

Les figures 4.10 a) et b) montrent des images MEB de la surface de l'échantillon après recuit à 1100°C à différents grossissements. La formation de bulles de tailles variables allant jusqu'à la dizaine de micromètres est observée. Certaines bulles sont partiellement détruites.

Pour comprendre la formation de ces bulles, des mesures Raman sont effectuées sur les zones indiquées sur la figure 4.10 b). Le spectre mesuré sur la surface de l'échantillon entre les bulles montre une signature d'un composé (figure 4.10 c)). Ce spectre sera analysé dans la suite du manuscrit. Le spectre mesuré à l'intérieur de la bulle partiellement détruite est typique d'un substrat de silicium (figure 4.10 d)). Ces résultats montrent que la formation des bulles est bien liée à un décollement de la couche mince.

La formation de ces bulles pourrait être liée à la forte concentration en phosphore dans les échantillons. La densité de bulles augmente pour les échantillons avec de plus fortes concentrations en phosphore. En effet, des agrégats de phosphore sont susceptibles de se former pendant le dépôt. Ces agrégats de phosphore peuvent former des molécules  $P_2$  ou  $P_4$  gazeuses qui peuvent être à l'origine des bulles. De plus, des contraintes locales fortes induites par la présence de phosphore pourraient aussi conduire au décollement de la couche mince.

Le mécanisme de formation des bulles n'a pas été intensivement étudié et n'est pas, à ce stade, bien compris. Malgré la présence de couches barrières de  $SiO_2$ , il subsiste une certaine instabilité lors des recuits.



**Figure 4.10** : a) Image MEB de la surface de la couche mince recuite à 1100°C pendant 5 minutes au four RTA. b) Image MEB à plus fort grandissement d'une bulle. c) Spectre Raman mesuré sur la surface de l'échantillon entre les bulles. d) Spectre Raman mesuré à l'intérieur d'une bulle partiellement détruite.

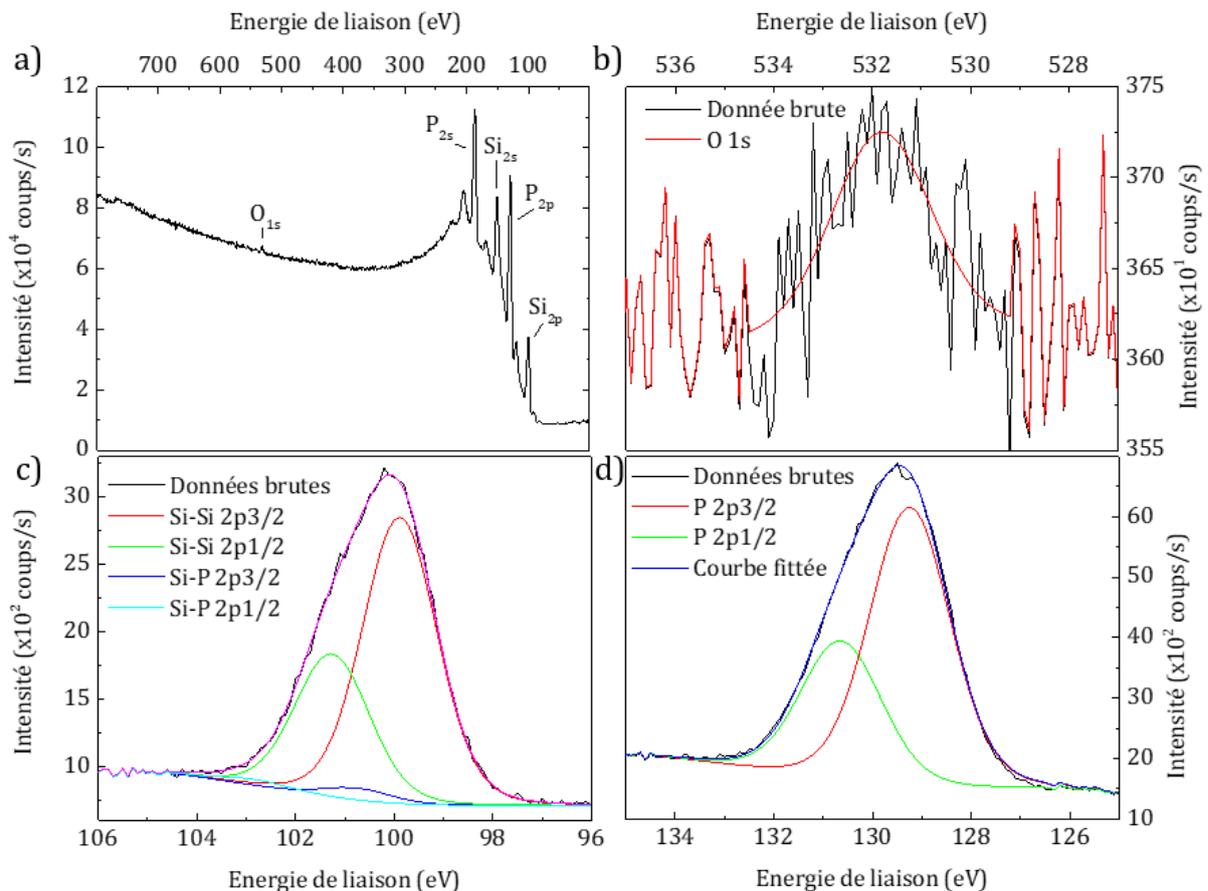
### 3. Mise en évidence du composé SiP

#### 3.1. Caractérisation chimique

L'étude de la stabilité des couches minces montre l'importance de la présence de couches barrières permettant d'empêcher les pertes de phosphore. Les échantillons étudiés dans la suite du manuscrit sont constitués d'un substrat de silicium (100) sur lequel la couche mince de Si:P est comprise entre deux couches de silice de 20 nm à 50 nm d'épaisseur. Les paramètres de dépôts de la couche mince sont inchangés avec une vitesse d'évaporation du silicium de 1 Å/s avec une épaisseur de 200 nm équivalente de silicium et une température de la cellule à décomposition de GaP de 900°C pour l'évaporation du phosphore.

Avant le dépôt de la seconde couche barrière de silice, l'échantillon est transporté de l'évaporateur à une enceinte d'analyse de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) via un tube sous ultraviolet afin d'éviter la mise à l'air. L'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X d'énergie 1253,6 eV correspondant à la raie MgK $\alpha$ . L'énergie des électrons arrachés est mesurée. Des informations sur les espèces chimiques ainsi que sur les environnements chimiques des atomes peuvent être obtenues. Limité par le libre parcours moyen des électrons dans la matière, l'XPS

n'est sensible qu'aux électrons émis par la surface de l'échantillon et ne permet pas de sonder toute l'épaisseur de la couche mince.



**Figure 4.11 :** a) Spectre XPS de la couche mince de 0 à 800 eV. Spectres XPS des niveaux de cœur O1s (b), Si2p (c) et P2p (d).

La figure 4.11 a) montre le spectre XPS de la couche mince pour des énergies comprises entre 0 à 800 eV. Plusieurs pics peuvent être observés qui correspondent à l'oxygène à 531,8 eV, au silicium 2s et 2p respectivement à 150,5 eV et à 100 eV et au phosphore 2s et 2p respectivement à 187 eV et à 129 eV. La raie O1s visible sur la figure 4.11 b) montre qu'une faible quantité d'oxygène est présente. Celui-ci provient d'une oxydation de la surface après le dépôt due à l'oxygène résiduel présent dans le sas de l'évaporateur. Les figure 4.11 c) et d) montrent respectivement les raies Si2p et P2p. La raie Si2p peut être déconvoluée en quatre composantes. Les liaisons Si-Si qui correspondent à un degré d'oxydation  $\text{Si}^0$ , et Si-P qui a un degré d'oxydation du silicium variant de  $\text{Si}^{2+}$  à  $\text{Si}^{4+}$  lorsqu'il est entouré de 1, 2 ou 3 atomes de phosphore. S'ajoute à cela, leurs dégénérescences du spin-orbite  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$ . La raie P 2p peut être déconvoluée en deux contributions correspondant aux raies  $\text{P}2p_{3/2}$  et  $\text{P}2p_{1/2}$ . En mesurant l'aire sous les pics et en appliquant un facteur de normalisation à chaque élément qui prend en compte sa section efficace ainsi que des corrections liées au dispositif expérimental, une quantification des éléments présents à la surface de l'échantillon peut être faite à l'aide du logiciel CasaXPS. Les valeurs des positions, aires et concentrations sont résumées dans le tableau 4.1. La stœchiométrie obtenue via l'analyse XPS montre une plus forte concentration de phosphore dans l'échantillon que de silicium avant recuit.

Seuil	Position (eV)	Aire	at. %	at. % par éléments
P2p <sub>3/2</sub>	129,24	1508,37	40,28	60,41
P2p <sub>1/2</sub>	130,63	754,05	20,13	
Si-Si2p <sub>3/2</sub>	99,89	645,10	25,13	39,13
Si-Si2p <sub>1/2</sub>	101,26	322,49	12,56	
Si-P2p <sub>3/2</sub>	100,75	24,67	0,96	
Si-P2p <sub>1/2</sub>	102,83	12,33	0,48	
O1s	531,81	42,77	0,46	0,46

**Tableau 4.1** : Quantification des spectres XPS de la couche mince.

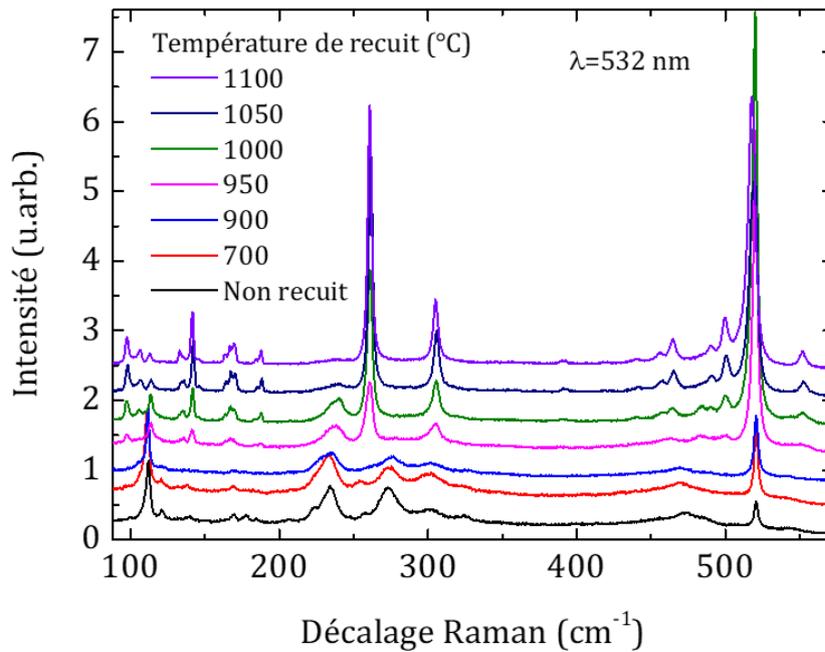
L'analyse donne une concentration en phosphore de 60% contre 40% pour le silicium. L'XPS est une technique de mesure de surface et ne rend donc pas forcément compte du volume. En effet, après avoir arrêté les sources d'évaporation du silicium et du phosphore, l'échantillon est exposé à une pression partielle en phosphore assez importante dans l'enceinte d'évaporation liée à la rémanence du phosphore. Du phosphore pourrait alors être adsorbé sur la surface de l'échantillon et fausser l'analyse quantitative de l'XPS. De ce fait, la concentration en phosphore est probablement inférieure à celle déterminée par XPS.

### 3.2. Suivi de la cristallisation par traitements thermiques

La couche mince après dépôt est amorphe et instable. Afin de la stabiliser et de cristalliser un composé SiP<sub>x</sub>, un four à recuit rapide est utilisé. L'échantillon est recuit à plusieurs températures entre 700°C et 1100°C pendant 5 minutes dans un four à recuit rapide. Les échantillons sont ensuite caractérisés par spectroscopie vibrationnelle Raman et infrarouge et par diffraction de rayons X. Des simulations ont aussi été réalisées afin de déterminer la stœchiométrie du matériau cristallisé.

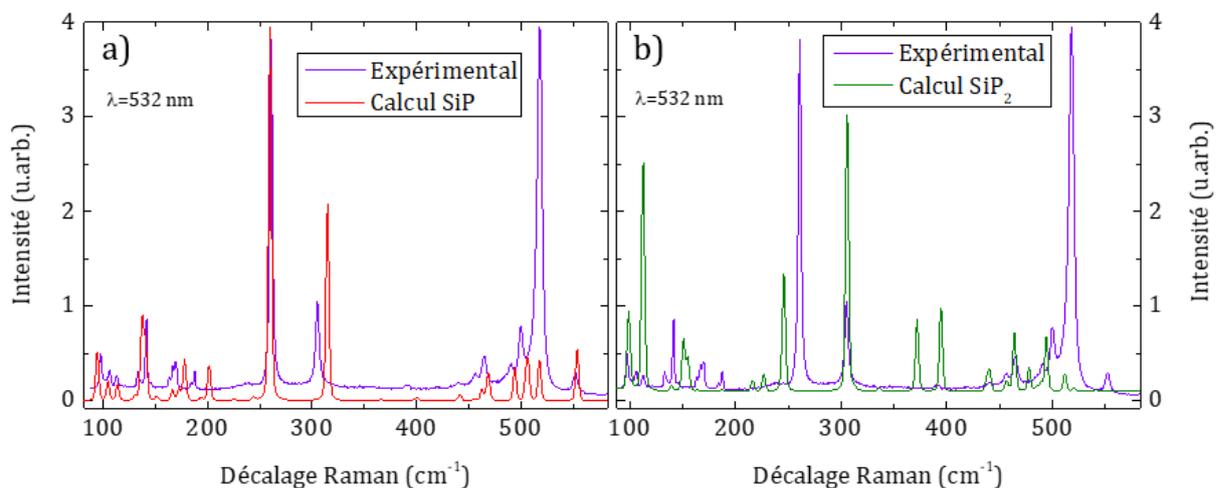
#### Analyse en spectroscopie Raman

La figure 4.12 montre les spectres Raman de la couche mince non recuite en noir et recuite à des températures comprises entre 700°C et 1100°C pendant 5 minutes. La signature Raman de la couche mince non recuite montre plusieurs modes vibrationnels pouvant provenir d'un composé amorphe à base de silicium et de phosphore. Cette signature est toujours présente dans les spectres des échantillons recuits jusqu'à des températures de 1050°C, mais diminue avec l'augmentation de la température. À partir de la température de recuit de 950°C, des modes vibrationnels caractérisés par des pics de faible largeur à mi-hauteur grandissent et suggèrent l'apparition d'une phase cristalline. D'après le diagramme de phase du système Si :P, deux composés cristallisés stables sont possibles, SiP et SiP<sub>2</sub>.



**Figure 4.12** : Spectres Raman de la couche mince de Si :P non recuite et recuite pendant 5 minutes à des températures comprises entre 700°C et 1100°C .

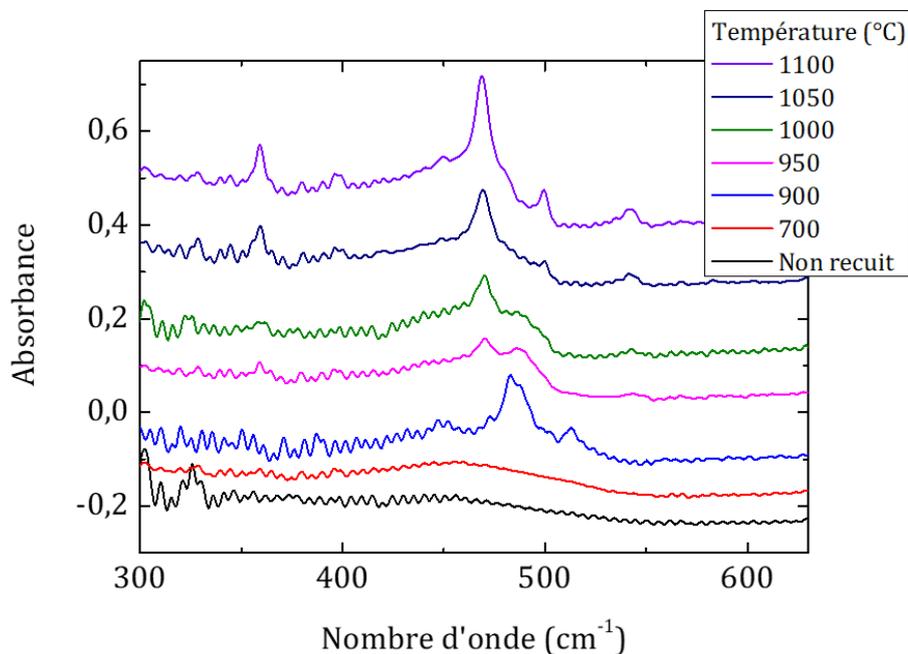
Afin d'identifier la phase cristallisée, les modes de vibration des deux potentiels candidats SiP et SiP<sub>2</sub> ont été calculés avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (thèse de Sébastien Geiskopf [3, 136]) et sont montrés en rouge sur la figure 4.13 a) et en vert sur la figure 4.13 b) respectivement. Le spectre expérimental observé après recuit à 1100°C pendant 5 minutes est indiqué en violet sur la figure 4.13. Le tableau 4.2 montre les modes vibrationnels calculés dans le cas du SiP et du SiP<sub>2</sub> comparés aux modes vibrationnels expérimentaux obtenus. Ces deux comparaisons montrent une bonne concordance entre les signatures Raman de SiP théorique et expérimentale et une mauvaise concordance dans le cas de SiP<sub>2</sub>. Nos mesures confrontées aux calculs des modes vibrationnels mettent donc bien en évidence la formation d'un composé SiP de structure orthorhombique (groupe d'espace  $Cmc2_1$ )



**Figure 4.13** : Comparaison du spectre Raman de l'échantillon recuit à 1100°C pendant 5 minutes en violet avec la signature théorique a) de SiP en rouge et b) de SiP<sub>2</sub> en vert [3, 136].

Le mode vibrationnel à  $520\text{ cm}^{-1}$  présent sur le spectre expérimental ne correspond pas à un mode de vibration théorique de SiP. Il s'agit du mode de vibration transverse optique du silicium cristallin. Il pourrait provenir du substrat de silicium et/ou de cristaux de silicium présents dans la couche mince. Le spectre de l'échantillon non recuit est caractérisé par un mode vibrationnel à  $520,5\text{ cm}^{-1}$  du silicium cristallin. La couche mince étant amorphe, celui-ci provient du substrat de silicium. Pour une température de recuit de  $950^\circ\text{C}$ , la contribution du mode vibrationnel à  $520,5\text{ cm}^{-1}$  augmente. L'augmentation de l'intensité de ce mode vibrationnel suggère la formation de cristaux de silicium dans la couche mince. En effet, la cristallisation du silicium massif en couche mince a lieu à partir d'un recuit à  $650^\circ\text{C}$  [137], température pour laquelle, l'intensité du pic augmente brusquement.

### Analyse en spectroscopie d'absorption infrarouge



**Figure 4.14** : Spectres d'absorption infrarouge de la couche mince de Si :P avec une barrière de  $\text{SiO}_2$  pour l'échantillon non recuit et recuit à des températures comprises entre  $700^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ .

La figure 4.14 montre l'évolution de l'absorbance des échantillons en fonction de la température de recuit. Ces spectres montrent différentes bandes d'absorption. Le mode vibrationnel de balancement de la silice visibles à  $460\text{ cm}^{-1}$  confirme la présence des barrières [135].

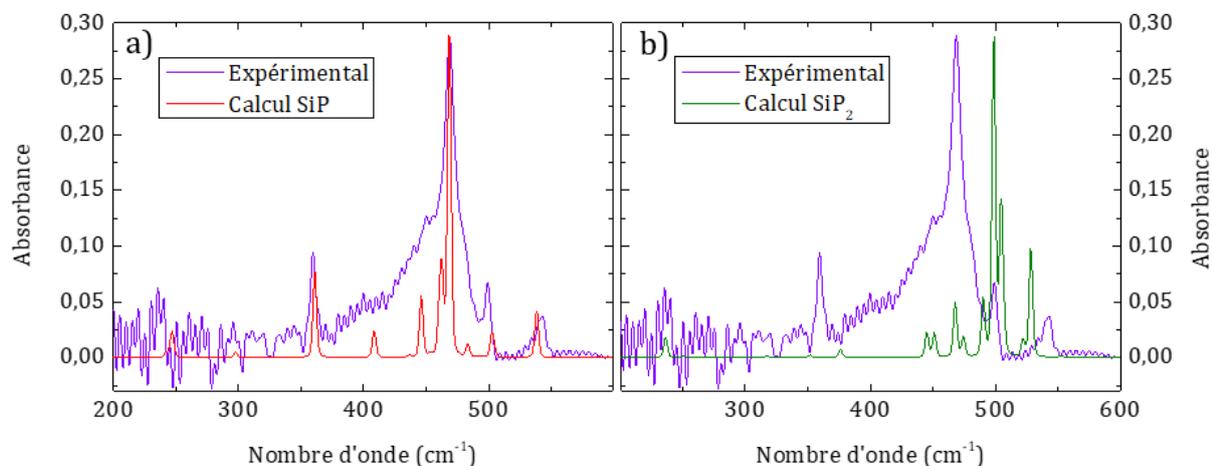
À basse fréquence, nous observons un pic autour de  $470\text{ cm}^{-1}$  qui apparaît pour des températures de recuit supérieures à  $900^\circ\text{C}$ . Celui-ci croit avec l'augmentation de la température de recuit et suggère donc la formation d'un nouveau composé.

Les signatures d'absorption infrarouge des phases de SiP et  $\text{SiP}_2$  ont été calculées lors de la thèse de Sébastien Geiskopf [3, 136]. La figure 4.15 compare le spectre expérimental d'absorption infrarouge de la couche mince recuite à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes (en violet) avec sur la figure 4.15 a) le spectre d'absorption infrarouge calculé de SiP en rouge et sur la figure 4.15 b) le

$\omega_{exp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_{calcul} \text{ pour SiP (cm}^{-1}\text{)}(\text{sym.})$	$\omega_{calcul} \text{ pour SiP}_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}(\text{sym.})$
	36 (A <sub>2</sub> )	32 (B <sub>3g</sub> )
	49 (A <sub>1</sub> )	37 (A <sub>g</sub> )
97	104 (B <sub>1</sub> )	89 (A <sub>g</sub> )
106	112 (A <sub>1</sub> )	107 (B <sub>1g</sub> )
112	119 (B <sub>2</sub> )	108 (B <sub>2g</sub> )
133	120 (A <sub>2</sub> )	121 (A <sub>g</sub> )
	145 (A <sub>2</sub> )	
141	147 (B <sub>2</sub> )	
	149 (B <sub>1</sub> )	149 (B <sub>1g</sub> )
146	157 (B <sub>2</sub> )	157 (B <sub>3g</sub> )
163	173 (A <sub>1</sub> )	160 (B <sub>2g</sub> )
166	179 (B <sub>2</sub> )	
170	186 (B <sub>1</sub> )	192 (B <sub>3g</sub> )
184	202 (A <sub>1</sub> )	221 (B <sub>1g</sub> )
188	209 (B <sub>1</sub> )	237 (A <sub>g</sub> )
260	252 (A <sub>1</sub> )	250 (A <sub>g</sub> )
305	267 (A <sub>1</sub> )	251 (B <sub>1g</sub> )
390	315 (A <sub>1</sub> )	311 (A <sub>g</sub> )
		336 (B <sub>1g</sub> )
		373 (A <sub>g</sub> )
	397 (A <sub>1</sub> )	394 (B <sub>2g</sub> )
		394 (B <sub>3g</sub> )
440	437 (B <sub>2</sub> )	442 (B <sub>1g</sub> )
	454 (A <sub>2</sub> )	443 (A <sub>g</sub> )
	459 (B <sub>1</sub> )	459 (B <sub>1g</sub> )
457	460 (A <sub>1</sub> )	
	465 (A <sub>2</sub> )	465 (A <sub>g</sub> )
	466 (B <sub>2</sub> )	
	469 (B <sub>2</sub> )	
465	470 (A <sub>2</sub> )	479 (A <sub>g</sub> )
		484 (B <sub>2g</sub> )
490	492 (A <sub>1</sub> )	490 (B <sub>3g</sub> )
500	493 (B <sub>1</sub> )	496 (A <sub>g</sub> )
	502 (A <sub>1</sub> )	
	504 (B <sub>1</sub> )	511 (B <sub>1g</sub> )
	518 (A <sub>1</sub> )	520 (A <sub>g</sub> )
552	556 (A <sub>1</sub> )	537 (B <sub>1g</sub> )

**Tableau 4.2** : Tableau récapitulatif des modes Ramans expérimentaux et calculés pour le SiP et le SiP<sub>2</sub> [136].

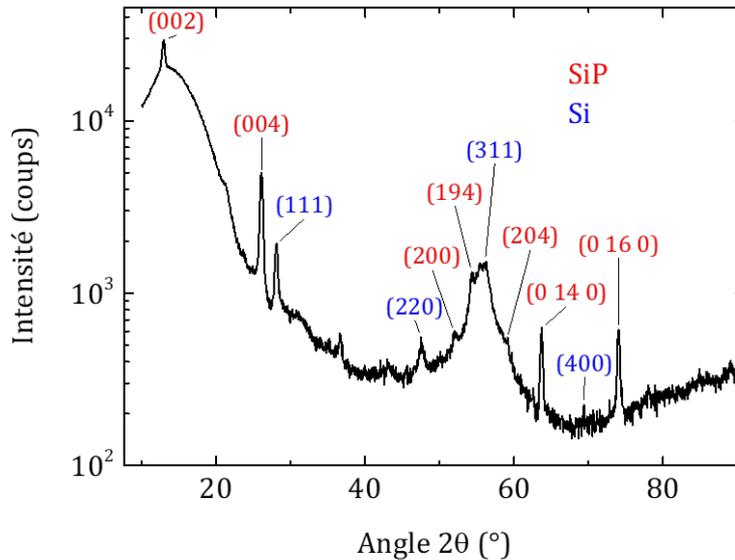
spectre calculé de  $\text{SiP}_2$  (en vert). Une très bonne concordance est obtenue avec le spectre de SiP calculé malgré la bande large d'absorption à  $460\text{ cm}^{-1}$  qui correspond au mode de balancement des liaisons Si-O-Si dans l'oxyde de silicium [138].



**Figure 4.15** : Comparaison du spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon recuit à  $1100^{\circ}\text{C}$  pendant 5 minutes (en violet) avec les spectres calculés a) de SiP (en rouge) et b) de  $\text{SiP}_2$  (en vert) [3, 136].

### Analyse par diffraction de rayons X

Les méthodes de caractérisation par spectroscopie vibrationnelle indiquent la présence du composé SiP dans la couche mince. Cependant, elles n'apportent pas la preuve de la structure cristalline du composé. La figure 4.16 présente le diagramme de diffraction des rayons X en incidence rasante de la couche mince de Si :P recuite à  $1100^{\circ}\text{C}$  pendant 5 minutes. Une large bande au niveau d'un angle  $2\theta$  de  $13^{\circ}$  indique la présence d'une phase amorphe pouvant être due à de la silice présente en surface du matériau. Les pics de diffraction positionnés aux angles  $28,1^{\circ}$ ,  $47,6^{\circ}$ ,  $56,0^{\circ}$  et  $69,3^{\circ}$  correspondent respectivement aux directions (111), (220), (311) et (400) du silicium cristallin. Le substrat est orienté parallèlement au plan (001), donc le pic (004) devrait être visible avec une forte intensité. La figure 4.16 ne montre pas une forte intensité pour ce pic. De plus, les autres pics des familles d'indice ( $hkl$ ) différent ne devraient pas être visibles ce qui indique des orientations cristallines différentes. Les pics de diffractions du silicium ne peuvent donc pas être dus au silicium du substrat. La diffraction de rayons X montre ainsi la présence de grains de silicium dans la couche mince en accord avec l'hypothèse de la présence de silicium cristallin dans la couche mince visible en spectroscopie Raman. Les pics de diffractions aux positions  $12,9^{\circ}$ ,  $26,1^{\circ}$ ,  $35,12^{\circ}$ ,  $52,1^{\circ}$ ,  $55,2^{\circ}$ ,  $59,0^{\circ}$  et  $74,0^{\circ}$  correspondent respectivement aux directions (002), (004), (080), (200), (194), (223) et (0 14 0) du SiP orthorhombique de groupe d'espace  $Cmc2_1$  [139]. Les mesures par diffractions de rayons X mettent donc en évidence la coexistence dans la couche mince de grains de silicium et de SiP cristallisant dans une structure orthorhombique de groupe d'espace  $Cmc2_1$ .



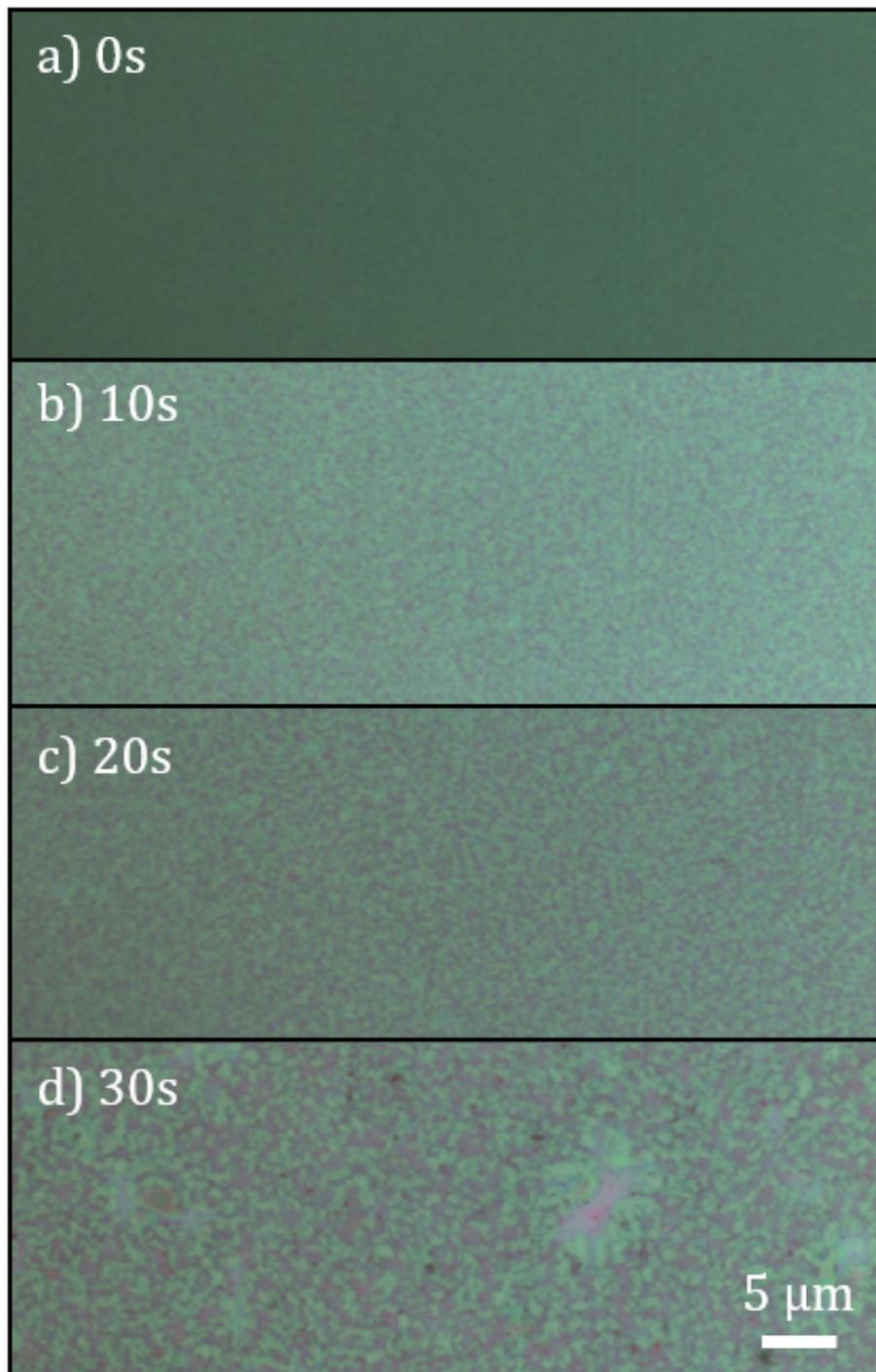
**Figure 4.16** : Diagramme de diffraction des rayons X ( $K_{\alpha}\text{Cu}=1,540598 \text{ \AA}$ ) en incidence rasante de la couche mince recuite à  $1100^{\circ}\text{C}$ . Les pics de diffraction associés au silicium et à SiP sont indiqués en bleu et en rouge respectivement.

### 3.3. Étude microstructurale du matériau biphasé

Les expériences de spectroscopie vibrationnelle montrent que le composé SiP se forme dans la couche mince de Si :P pour des recuits supérieurs à  $950^{\circ}\text{C}$ . Le caractère cristallin du composé SiP est confirmé par les mesures de diffractions de rayons X. Nos mesures mettent par ailleurs en évidence une coexistence entre le composé SiP et le silicium cristallin dans la couche mince. Dans la partie qui suit, la structure des couches minces sera étudiée à l'échelle micrométrique via des techniques d'imageries telles que la microscopie optique et la microscopie électronique en transmission.

#### 3.3.1. Optimisation des conditions de recuit

La température ainsi que le temps de recuit sont des facteurs qui jouent un rôle important dans la cristallisation des matériaux. Pour étudier l'influence du temps de recuit sur la cristallisation du SiP, nous avons choisi de diminuer la température de recuit à  $1050^{\circ}\text{C}$ . Quatre recuits ont alors été réalisés avec des temps de 0, 10, 20 et 30 secondes. La figure 4.17 montre les images de microscopie optique obtenues après recuit pendant 0 seconde (a), 10 s (b), 20 s (c) et 30 s (d) à  $1050^{\circ}\text{C}$ . Les images sont contrastées avec des zones roses sur fond vert. Lorsque le temps de recuit augmente, les zones roses deviennent de plus en plus distinctes.



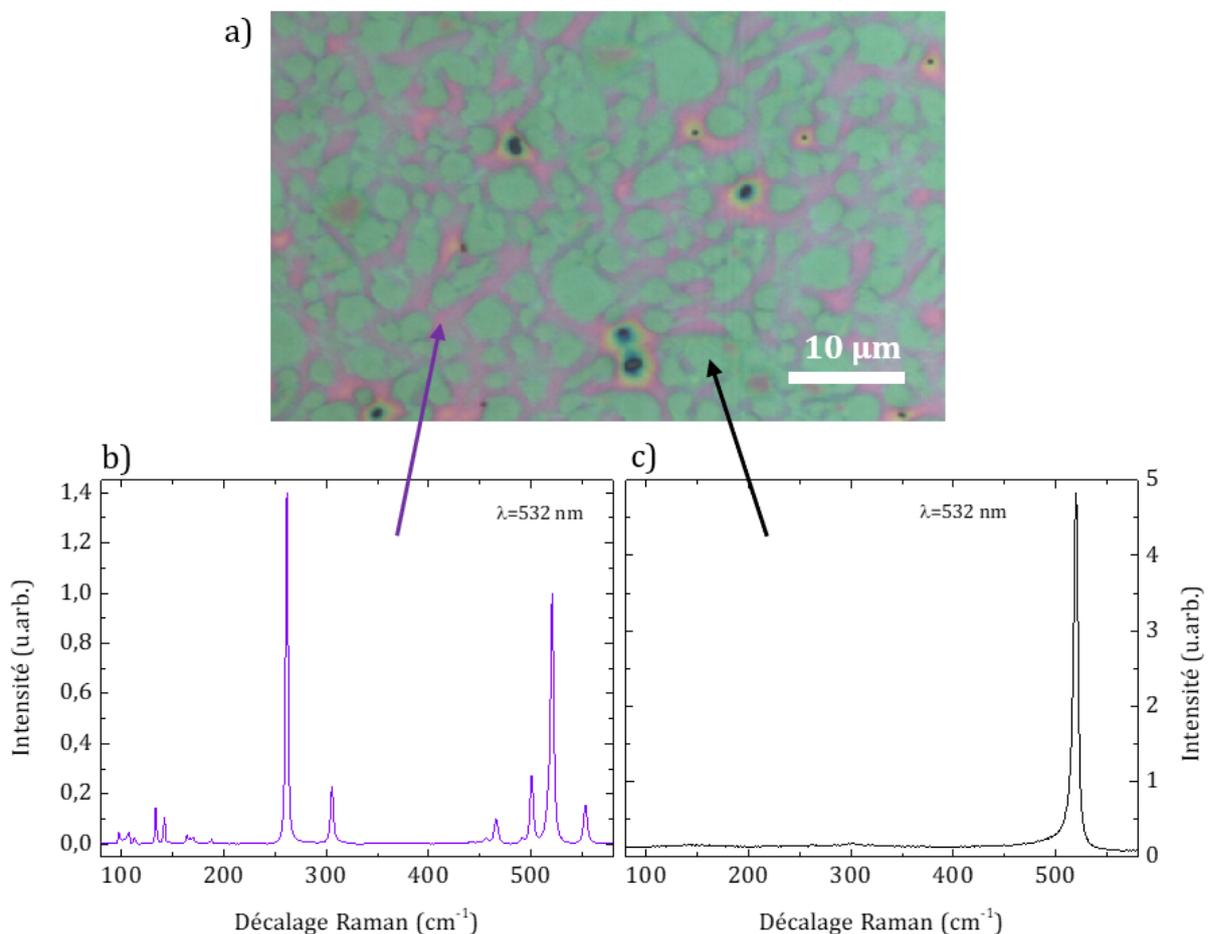
**Figure 4.17** : Images de l'échantillon avec la barrière de silice sur la couche mince recuite au four RTA à 1050°C pendant a) 0 seconde, b) 10 secondes, c) 20 secondes et d) 30 secondes.

De nombreux essais de conditions de recuits, temps et températures, ont été réalisés avec le four RTA. De plus, un dispositif de recuit Linkam a été utilisé pour suivre les recuits en spectroscopie Raman. Dans le même principe que l'évolution des images en microscopie optique de la figure 4.17, la taille des zones roses a été optimisée. Les résultats présentés ensuite correspondent aux meilleurs résultats obtenus.

Un recuit à 1070°C pendant 30 secondes permet d'optimiser la taille des zones roses qui atteignent alors l'échelle du micromètre (figure 4.18 a)). Dans ce cas, la spectroscopie

Raman résolue spatialement permet de sonder ces deux zones. La figure 4.18 b) montre un spectre Raman effectué sur une zone rose. Celui-ci est typique du SiP cristallin. Ces zones roses correspondent donc à des cristaux de SiP. La figure 4.18 c) montre un spectre Raman mesuré sur le fond uni vert qui met en évidence un mode de vibration à  $519\text{ cm}^{-1}$  indiquant la présence de silicium cristallin. Le mode vibrationnel du silicium est asymétrique à sa base et est légèrement décalé par rapport au silicium cristallin ( $520,5\text{ cm}^{-1}$ ) ce qui pourrait être dû au phosphore [132]. Le silicium sondé ici provient à la fois de la couche mince ainsi que du substrat.

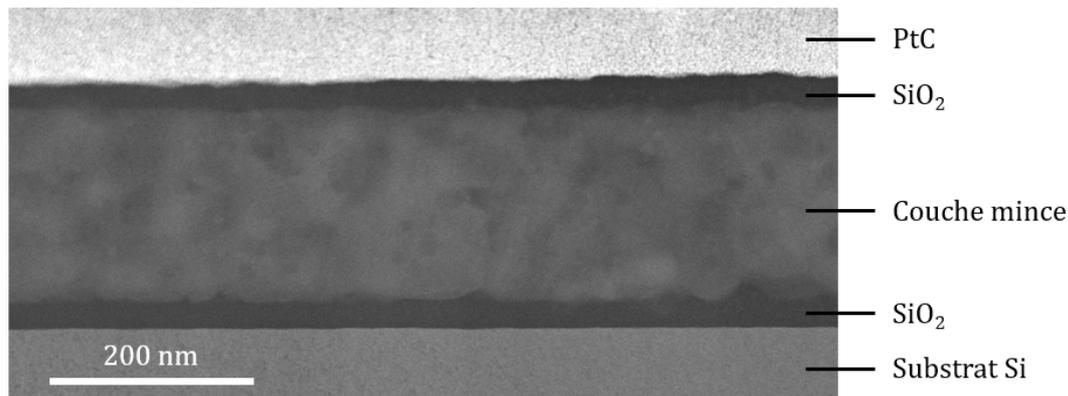
En modifiant les conditions de recuit, nous avons optimisé la taille des grains de SiP qui grossissent par coalescence. Les grains de SiP sont de forme allongée et ont une dimension de l'ordre du micromètre pouvant aller jusqu'à la dizaine de micromètre. L'échantillon est donc biphasé avec une phase de silicium coexistant avec une phase de SiP. Il y a donc bien coexistence de grains de SiP et de grains de Si.



**Figure 4.18** : a) Image en microscopie optique de la surface de l'échantillon après recuit à  $1070^{\circ}\text{C}$  pendant 30 secondes. b) Spectre Raman mesuré sur une zone rose correspondant à du SiP. c) Spectre Raman mesuré sur une zone verte correspondant à du Si.

La figure 4.19 montre une image HAADF de la couche mince recuite à  $1100^{\circ}\text{C}$  pendant 5 minutes dans un four RTA. Sur l'image, du bas vers le haut, on distingue le substrat de silicium, puis la première barrière de silice est visible en contraste sombre. La couche mince apparaît avec des écarts de concentration liés aux numéros atomiques ce qui suggère la coexistence de

plusieurs composés après recuits. De plus, des contours se dessinent montrant probablement la polycristallinité de la couche mince. On peut enfin identifier la barrière de silice permettant de prévenir la désorption du phosphore pendant le recuit. Une couche de carbone avec du platine est visible sur la surface de l'échantillon. Celle-ci permet de rendre conducteur et de protéger la surface de l'échantillon pendant la préparation de la lame FIB pour l'observation en MET. L'échantillon recuit à 1100°C pendant 5 minutes est composé de cristaux de l'ordre de la centaine de nanomètres. De plus, la couche mince est aussi composée de cristaux de silicium et de silice. La microstructure de la couche mince ne permet donc pas, en l'état, l'exfoliation du SiP.

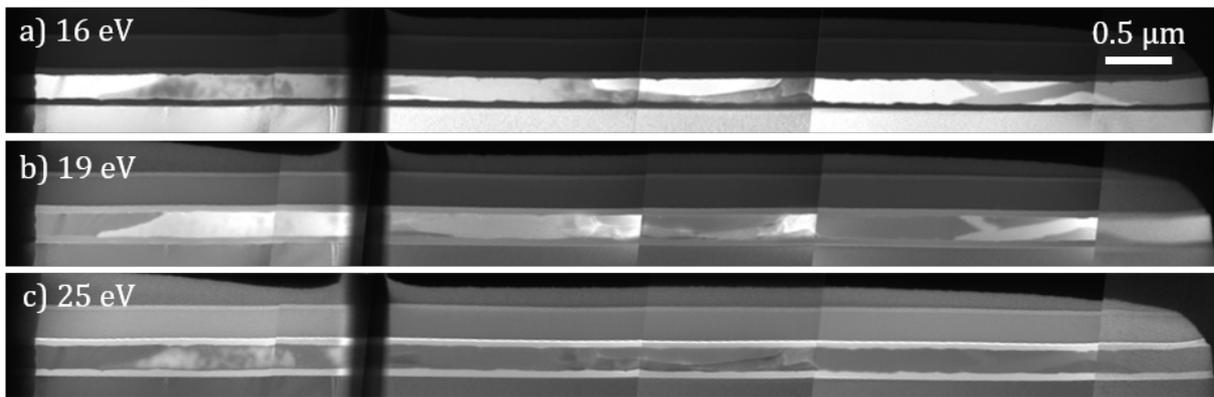


**Figure 4.19** : Image HAADF réalisée en STEM de la couche mince de SiP recuite à 1100°C pendant 5 minutes.

La figure 4.20 montre une image de l'échantillon recuit à 1070°C pendant 30 secondes obtenue en assemblant des images EFTEM à faible grandissement. Les images présentes sur la figure 4.20 sont mesurées avec une fente de 2 eV de large, ce qui est suffisant pour éviter le recouvrement des plasmons et pour pouvoir distinguer le silicium du SiP. En centrant la fente à 16 eV correspondant au plasmon du silicium, sur la figure 4.20 a), les zones de silicium apparaissent avec un contraste clair. Lorsque la fente est centrée autour de 19 eV, les grains de SiP apparaissent avec un contraste clair alors que les grains de silicium apparaissent en gris clair (figure 4.20 b)). Finalement, en centrant la fente à 25 eV, le SiO<sub>2</sub> apparaît avec un contraste clair (figure 4.20 c)).

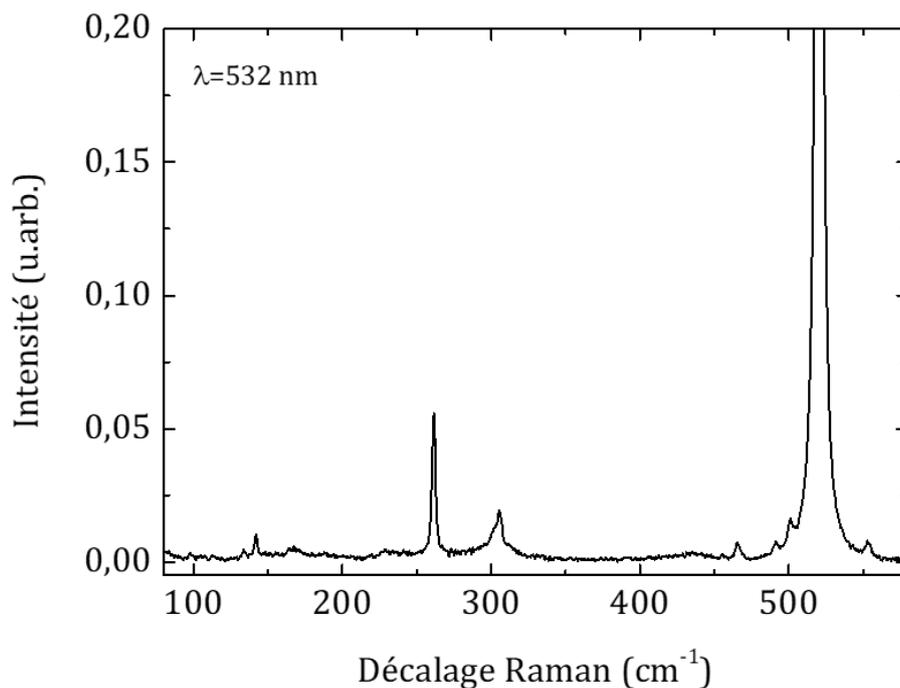
La présence de SiO<sub>2</sub> est détectée sur la lame à gauche, elle provient de l'oxydation du SiP à la surface de la lame avec l'air. Cette oxydation est sans doute favorisée par une amorphisation de la surface de la lame lors de la préparation au FIB.

Avec des conditions de recuit optimisées, les grains de SiP ont des tailles allant du micromètre à 5 μm sur cette image et sont bien séparés des grains de silicium. Ils peuvent remplir l'épaisseur de la couche mince. Contrairement au recuit à 1100°C pendant 5 minutes, le recuit optimisé améliore significativement la cristallisation des grains de SiP et permet de créer des conditions plus favorables à l'exfoliation du SiP.



**Figure 4.20** : Image EFTEM avec une fente de 2eV d'une couche mince de Si :P recuite à 1070°C pendant 30 secondes montrant de larges zones de SiP et Si. a) Fente centrée à 16 eV pour localiser le Si (en clair sur l'image). b) Fente centrée à 19 eV pour localiser le SiP. c) Fente centrée à 25 eV pour localiser le SiO<sub>2</sub> .

### 3.3.2. Optimisation de la taille des grains

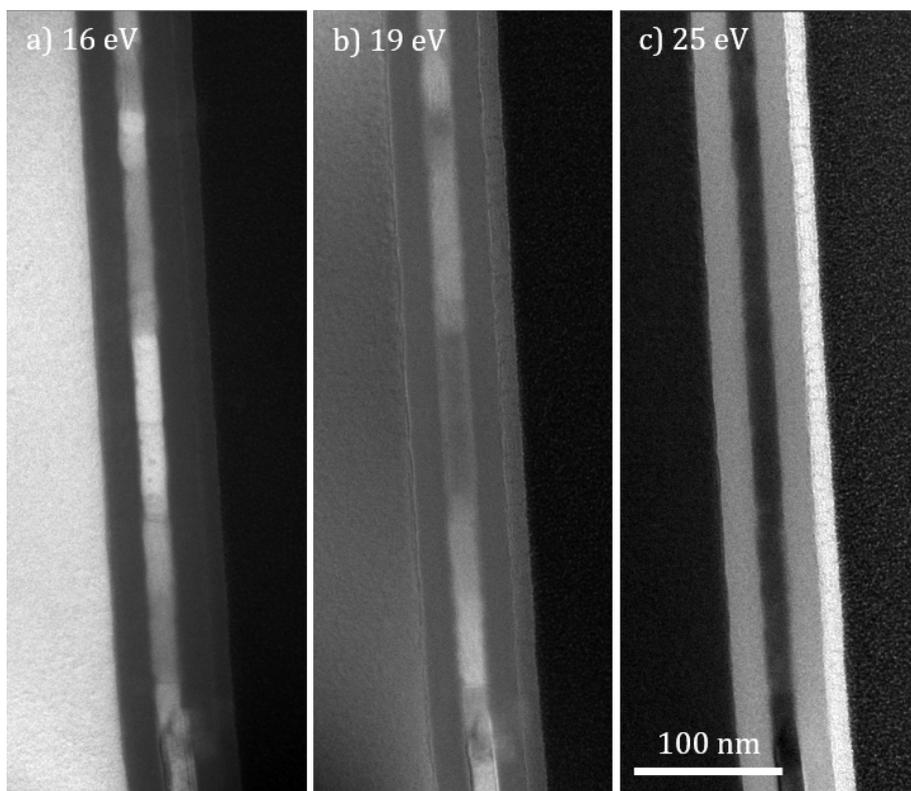


**Figure 4.21** : Spectre Raman de l'échantillon de faible épaisseur recuit au four RTA pendant 5 minutes à 1000°C .

Les couches minces sont biphasées avec la présence de grains de silicium et de grains de SiP. Dans l'objectif d'augmenter la taille des grains de SiP, l'épaisseur de la couche mince va être modifiée. L'idée est de diminuer l'épaisseur de la couche mince afin de privilégier la croissance de feuilletts parallèlement au substrat et ainsi d'augmenter la taille latérale des grains.

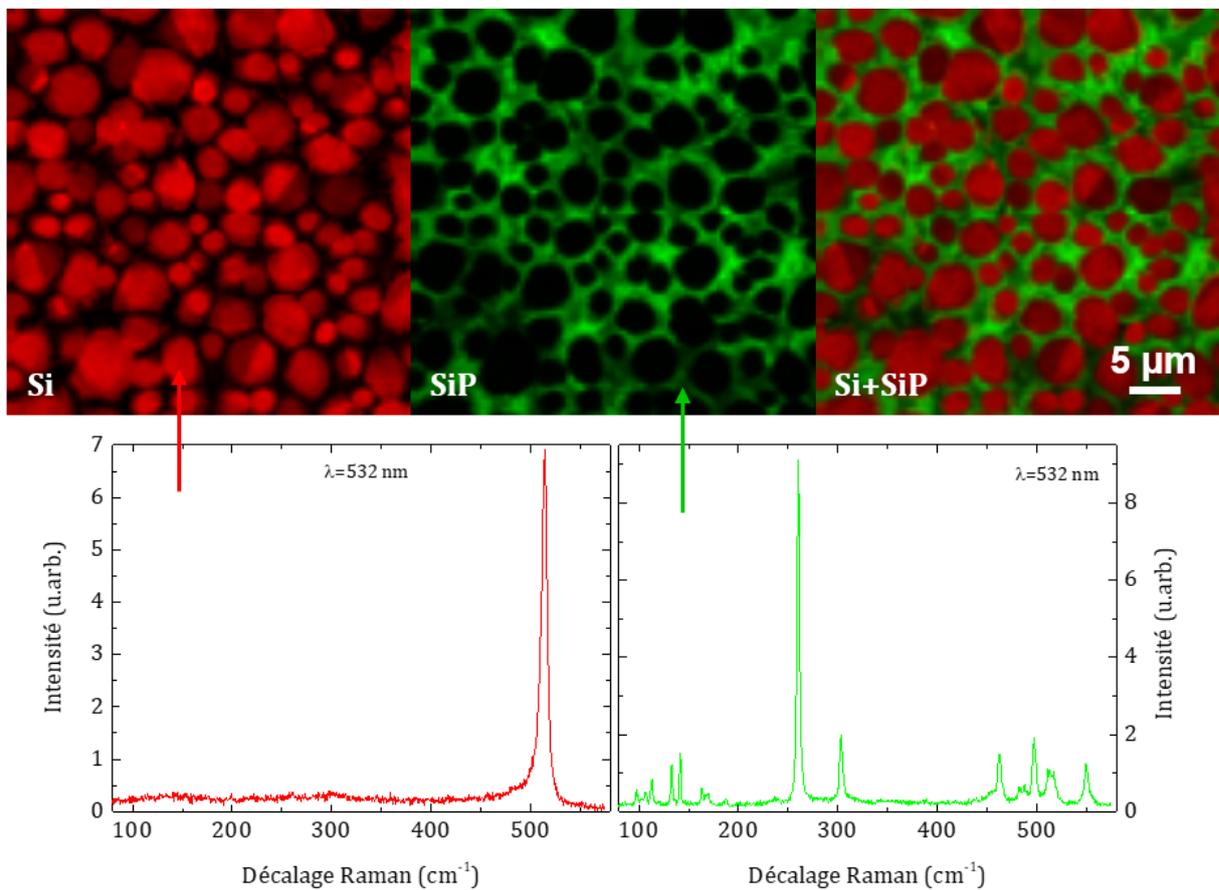
Dans un premier temps, l'épaisseur de la couche mince de SiP est réduite de 200 nm à 20 nm. La couche mince est recuite au four RTA afin de cristalliser le composé SiP. Le composé SiP

est obtenu pour un recuit à une température de 1000°C pendant 5 minutes comme le montre le spectre Raman sur la figure 4.21. Les signatures observées correspondent au silicium cristallin pour le mode vibrationnel à  $520\text{ cm}^{-1}$  et au SiP cristallin avec cependant une amplitude plus faible.



**Figure 4.22** : Image EFTEM à faible grandissement mesurée avec une fente de 2 eV. a) Fente centrée à 16 eV pour localiser le Si. b) Fente centrée à 19 eV pour localiser le SiP. c) Fente centrée à 25 eV pour localiser le  $\text{SiO}_2$ .

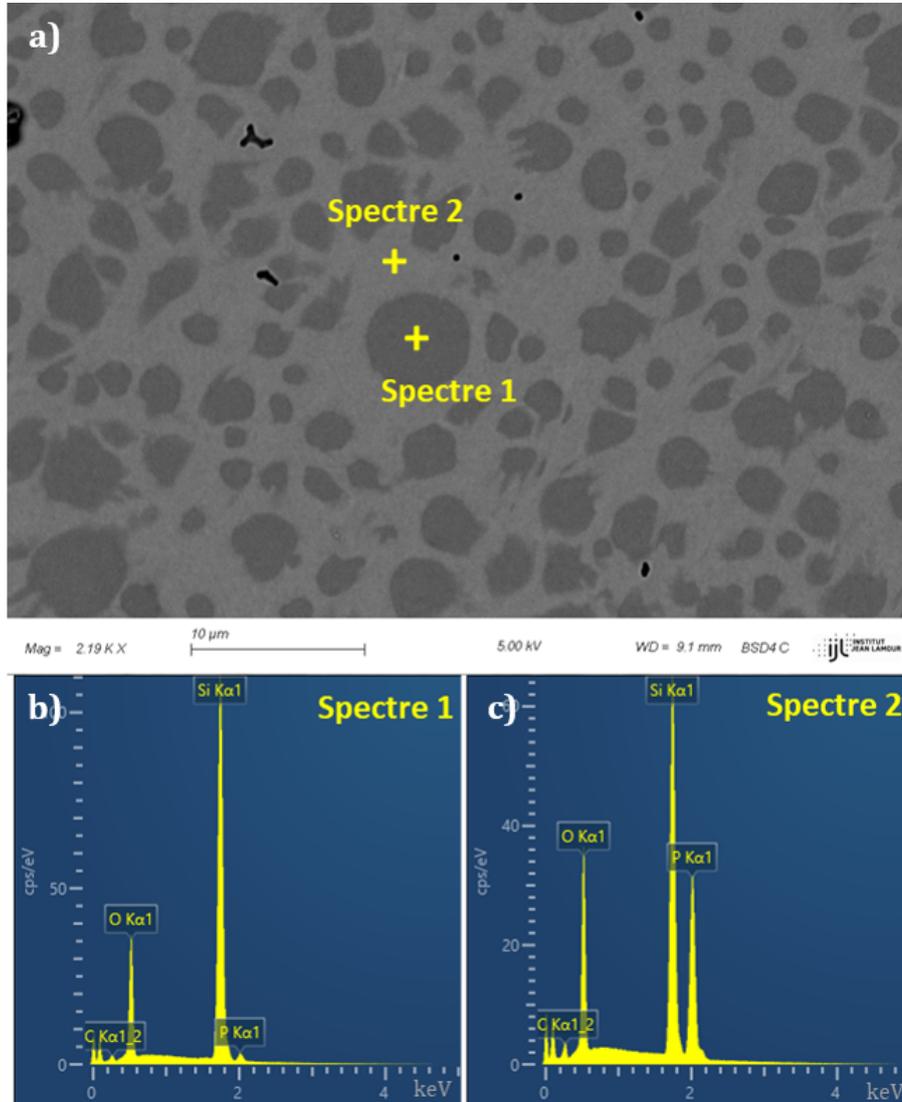
La figure 4.22 montre des images de microscopie électronique en transmission filtrée en énergie avec une fente de 2 eV de large placée à 16 eV, 19 eV et 25 eV afin de mettre en évidence le silicium, le SiP et le  $\text{SiO}_2$  respectivement sur les figures 4.22 a), b) et c). Le substrat de silicium en contraste clair sur l'image a) se situe sur la gauche de l'image. Les images EFTEM montrent des zones de contraste différent dans la couche mince. Des zones de SiP et de silicium dans la couche mince sont observables. La délimitation des zones n'est pas précise en raison d'une lame FIB trop épaisse et/ou des grains de SiP et silicium trop petits induisant une superposition des grains. La dimension des grains de SiP est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Contrairement à ce qui était attendu, la dimension des grains a diminué avec l'épaisseur de la couche mince.



**Figure 4.23 :** Cartographie déduite des mesures Raman ( $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ ) mettant en évidence la présence du silicium en rouge (a) et du SiP en vert (b). c) Superposition du Si en rouge et SiP en vert. d) Spectre Raman mesuré sur une zone rouge. e) Spectre Raman mesuré sur une zone en vert.

La diminution de l'épaisseur de la couche mince entraîne donc une diminution de la taille des grains de SiP et de Si. Dans un deuxième temps, nous avons donc augmenté l'épaisseur de la couche de SiP jusqu'à 500 nm. La figure 4.23 montre une cartographie de la surface de l'échantillon en vue de dessus réalisée par spectroscopie Raman. Des acquisitions Raman ont été réalisées sur une zone de  $40 \mu\text{m}$  par  $40 \mu\text{m}$  avec un pas de  $0,4 \mu\text{m}$ , soit un total de 10 201 acquisitions. Sur chacun des spectres obtenus, deux zones ont été sélectionnées, une autour du mode vibrationnel à  $520 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au silicium cristallin et le deuxième autour de  $260 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au mode vibrationnel le plus intense de SiP. La couleur rouge est associée à la présence de Silicium sur la figure 4.23 a). L'intensité du mode vibrationnel est directement reliée à l'intensité de la couleur. La couleur verte est associée à la présence de SiP sur la figure 4.23 b). La figure 4.23 c) montre la superposition des cartographies relatives au silicium et au SiP. L'échantillon mesuré a été élaboré sur un substrat de verre afin d'éviter la contribution du substrat de Si lors des mesures. Les figure 4.23 d) et e) montrent les spectres Raman réalisés sur une zone de SiP et une zone de silicium respectivement. En comparant avec l'image de la figure 4.18 a), les zones de SiP apparaissent continues avec une largeur de l'ordre de plusieurs micromètres.

Une analyse chimique est réalisée sur les deux zones de l'échantillon. La figure 4.24 montre une image obtenue par microscopie électronique à balayage. La structure de l'échantillon met en évidence deux zones bien distinctes. Les spectres EDS obtenus sur les différentes zones sont représentés sur la figure 4.24 b) et c). Le tableau 4.3 résume l'analyse quantitative des différents éléments chimiques présents. Le silicium est majoritairement présent (96,54 at.%) dans les zones foncées avec cependant 3,46 at.% de phosphore. Dans les zones en gris clair, la stœchiométrie de SiP est observée.



**Figure 4.24 :** a) Image MEB de l'échantillon épais recuit à 1070°C pendant 30 secondes. Spectres EDS mesurés dans la zone 1 (b) et dans la zone 2 (c).

L'optimisation des paramètres de dépôts avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche mince et l'optimisation des conditions de recuits permettent d'obtenir un échantillon qui présente deux phases. La première phase est constituée de silicium avec une quantité de phosphore au niveau du seuil de solubilité de l'ordre de quelques pourcents et la seconde phase est constituée de SiP. Nos mesures montrent qu'il y a coexistence de grains de silicium et de SiP. D'après le diagramme de phase du système Si-P, cela suggère que la concentration de phosphore est inférieure à 50%. Ceci est bien vérifié par les mesures EDS.

Éléments	at.% spectre 1		at.% spectre 2	
	Avec SiO <sub>2</sub>	Sans SiO <sub>2</sub>	Avec SiO <sub>2</sub>	Sans SiO <sub>2</sub>
O	19,70	-	19,98	-
Si	77,86	96,54	45,86	51,22
P	2,44	3,46	34,16	48,78

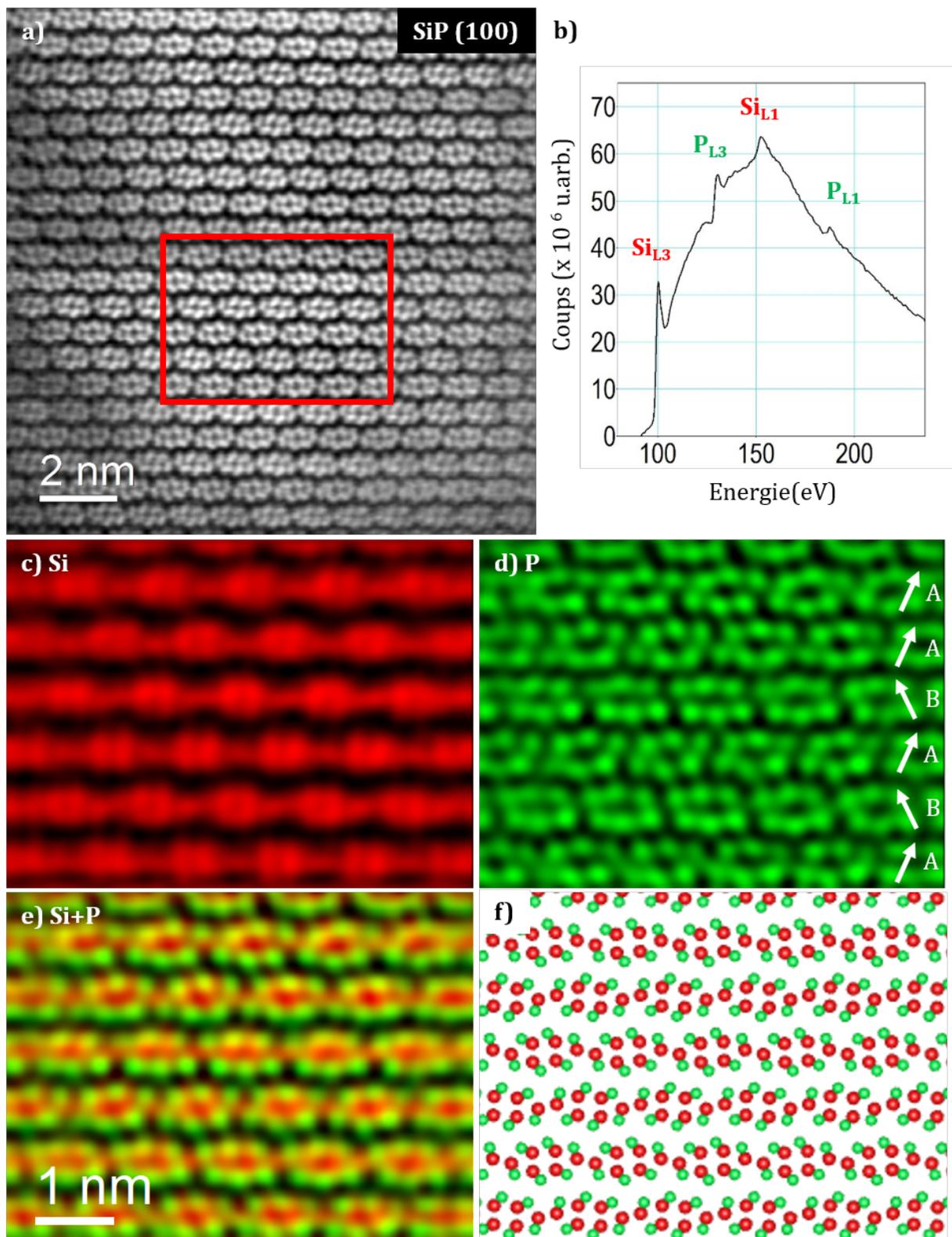
**Tableau 4.3** : Valeurs des concentrations en phosphore déduites des spectres EDS représentés sur la figure 4.24 b) et c).

Ainsi, les analyses à l'échelle microscopique montrent que la couche mince est caractérisée par une coexistence de cristaux de silicium et de SiP bien séparés. Les cristaux de SiP ont une épaisseur identique à celle de la couche mince et une taille latérale de quelques dizaines de microns.

### 3.4. Mise en évidence de la structure lamellaire

La structure à l'échelle nanométrique est observée par microscopie électronique en transmission à haute résolution. L'image STEM HAADF de la figure 4.25 a) montre une image haute résolution d'un cristal de SiP dans l'axe de zone [100]. La structure lamellaire du matériau, à l'horizontale sur la figure, est visible avec une distance entre les feuillets de 0,7 nm. La structure cristallographique élémentaire du composé SiP est composée de 12 atomes de phosphore et de 12 atomes de silicium. Le composé SiP cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace  $Cmc2_1$ .

Une analyse chimique locale est réalisée par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) avec le microscope électronique à transmission. Un capteur récupère les électrons incidents ayant traversés l'échantillon et qui ont perdu de l'énergie par diffusion inélastique avec la matière. Les électrons triés en énergie donnent alors un spectre de pertes d'énergies en tout point de l'échantillon. Un spectre-image réalisé dans le carré rouge défini sur la figure 4.25 a) est alors obtenu. En intégrant le signal obtenu sur tout le spectre-image, nous obtenons le spectre EELS représenté sur la figure 4.25 b) où les seuils du silicium et du phosphore sont identifiés. À l'aide de spectres de références obtenus avec les mêmes conditions expérimentales, il est donc possible de filtrer chaque spectre contenu dans le spectre-image et de déterminer ainsi les concentrations des différents éléments. Des cartographies quantitatives sont ainsi obtenues où les positions atomiques des atomes du silicium et du phosphore sont déterminées respectivement sur les figures 4.25 c) et d). La figure 4.25 e) superpose le signal du silicium et du phosphore et reconstitue exactement la maille théorique du SiP orthorhombique visible sur la figure 4.25 f). La présence de SiP orthorhombique dans la couche mince est alors confirmée et le caractère lamellaire mis clairement en évidence. Cette étude, réalisée dans le cas de ce travail, n'a jamais été reportée dans la littérature.



**Figure 4.25 :** a) Image HAADF d'un grain de SiP suivant l'axe de zone [100]. b) Spectre EELS intégré sur tout le spectre-image mesuré dans la zone en rouge définie en a). c) Image quantitative avec les atomes de silicium en rouge. (d) les atomes de phosphore en vert. (e) Superposition des atomes de silicium en rouge et les atomes de phosphore en vert. f) Maille de SiP avec le silicium en rouge et le phosphore en vert.

Des défauts d'empilements des feuillets de SiP sont visibles comme le montrent les flèches

blanches sur la figure 4.25 d). La structure de SiP correspond à l'empilement d'un plan A et d'un plan B où le plan B a une orientation tournée de  $180^\circ$  par rapport au plan A. En raison de la faible interaction des plans entre eux liés par des liaisons de type Van Der Waals, la superposition de deux mêmes plans à la suite est possible générant des défauts d'empilements.

L'étude réalisée montre la difficulté d'obtenir une couche mince ne contenant que du SiP. En effet, la couche mince est biphasée avec des zones de silicium parfois plus importantes que le SiP. L'explication possible à ce problème est la concentration initiale plus faible en phosphore qu'en silicium. Les mesures XPS réalisées dans le début de l'étude sont des mesures de surface et ne rendent pas compte du volume de la couche mince. En effet, après arrêt des sources de silicium et de phosphore, l'échantillon est exposé à la présence de phosphore rémanent dans l'enceinte d'évaporation et une couche de phosphore est adsorbée sur la surface de l'échantillon. De plus, la spectroscopie infrarouge ainsi que les expériences de thermodésorption montrent l'efficacité des barrières et l'absence de perte importante de phosphore pendant le recuit. Ainsi, la présence de silicium dans la couche mince est due à une surconcentration de silicium pendant le dépôt. De ce fait, une couche mince contenant que du SiP n'a pas été obtenue. Des expériences ont toutefois été réalisées avec des températures de cellule à décomposition de GaP plus importantes afin d'augmenter la concentration en phosphore dans l'échantillon, mais la couche mince devient instable avec la formation excessive de bulles.

La technique d'élaboration de couches minces sous ultravide ne semble donc pas complètement adaptée à l'élaboration d'une couche mince de SiP. Celle-ci nécessite probablement de se placer dans des conditions thermodynamique hors équilibre.

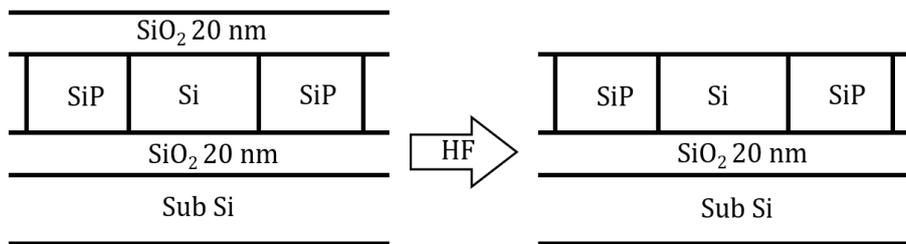
## 4. Tentatives d'exfoliation

Au cours de la thèse, des essais d'exfoliation ont été réalisés sur les couches minces de SiP. Dans cette partie, les procédures développées seront explicitées et les limitations liées à la qualité des couches minces seront discutées.

### 4.1. Préparation des échantillons

#### Décapage de la couche barrière de $\text{SiO}_2$ à l'acide fluorhydrique

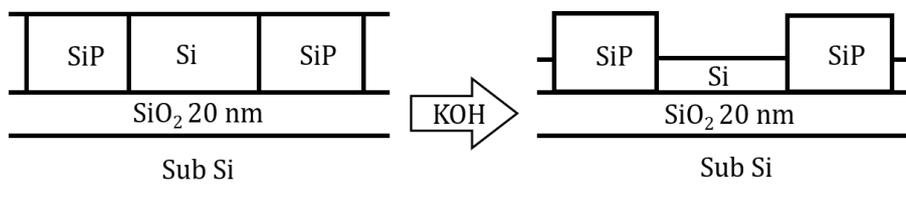
Afin de prévenir les pertes de phosphore pendant le recuit des couches minces, des couches de silice ont été déposées à l'interface avec le substrat et sur la couche mince. La couche de  $\text{SiO}_2$  en surface de l'échantillon empêche tout détachement de feuillets du matériau lamellaire. Un décapage chimique est alors effectué pour enlever la couche superficielle de silice de 20 nm. Pour cela, l'échantillon est trempé dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) à 40% pendant une minute puis il est rincé dans de l'eau déionisée. La figure 4.26 décrit le décapage chimique à l'HF pour enlever la silice.



**Figure 4.26** : Schéma du décapage chimique à l'HF pour enlever la barrière supérieure de SiO<sub>2</sub>.

### Décapage du silicium avec une solution d'hydroxyde de potassium

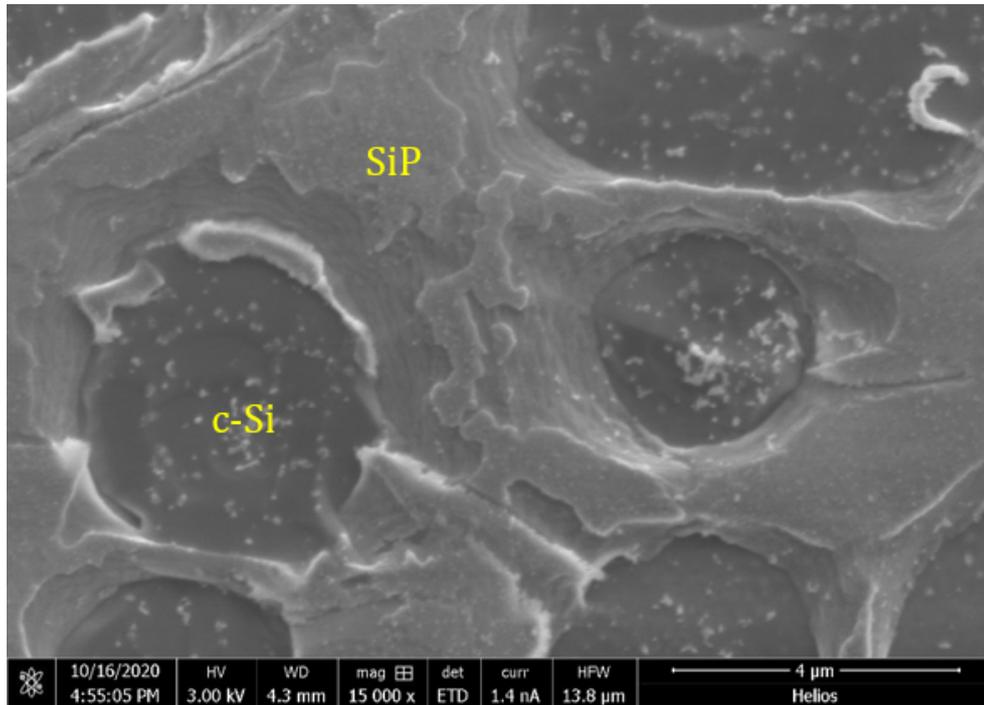
Un essai d'exfoliation mécanique avec du scotch de bureau est réalisé sur l'échantillon dépourvu de la barrière de silice. Le scotch est collé sur l'échantillon puis décollé. Les observations en microscopie optique ne montrent aucune trace de matériau retiré de l'échantillon. La structure de la couche mince vue de profil ressemble à des piliers de SiP et de silicium côte à côte. Le silicium pourrait alors empêcher le détachement du SiP. Afin de vérifier cette hypothèse, un décapage chimique est réalisée sur le silicium. La dissolution du silicium s'effectue en immergeant l'échantillon, sans la barrière de silice, dans une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 50% pendant 1 heure [140]. L'échantillon est ensuite rincé dans de l'eau déionisée. La figure 4.27 décrit le principe du décapage chimique au KOH pour enlever le silicium, en supposant une bonne sélectivité par rapport au SiP.



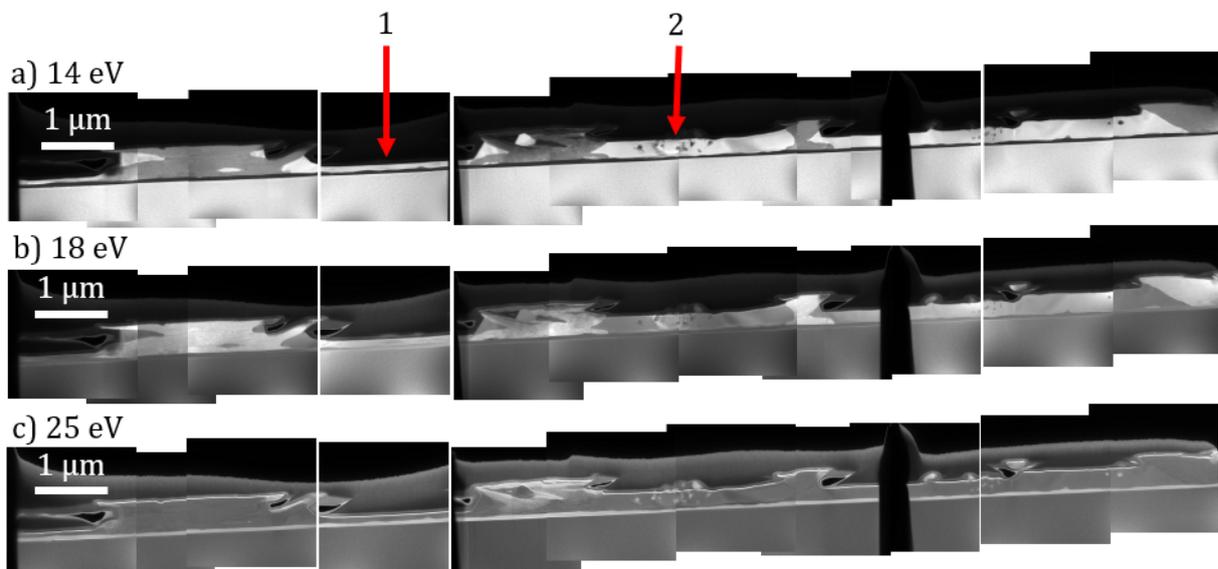
**Figure 4.27** : Schéma du décapage chimique au KOH pour enlever les grains de silicium.

La figure 4.28 montre des images MEB de la surface de la couche mince après attaque chimique au KOH pendant 2 heures. Des trous de forme cylindrique sont visibles à l'emplacement du silicium cristallin dans la couche mince. Le KOH a bien dissout le silicium tout en préservant les grains de SiP montrant ainsi une bonne sélectivité du décapage par rapport au SiP. L'image MEB permet d'observer l'échantillon vu du dessus. Une lame mince a été réalisée par FIB sur un échantillon décapé à l'HF puis au KOH pendant 1 heure. Ainsi, une vue transverse de l'échantillon permet d'observer la profondeur de silicium décapé par la solution KOH. La figure 4.29 montre une image de l'échantillon recuit à 1070°C pendant 30 secondes décapé à l'HF puis au KOH pendant 1 heure obtenue en assemblant des images EFTEM à faible grandissement. Une fente de 2 eV de large centrée sur les plasmons du silicium à 14 eV (a), du SiP à 18 eV (b) et de SiO<sub>2</sub> à 25 eV (c) permet de les observer en clair. Le platine déposé au début de la préparation de la lame FIB a rempli les zones attaquées du silicium. Les zones de SiP n'ont pas été décapées par le KOH contrairement aux zones de silicium. Les deux flèches sur la figure montrent deux zones de silicium avec des épaisseurs différentes. Elles n'ont pas été décapées à la même vitesse. En effet, le KOH est caractérisé par des vitesses de décapage différentes suivant l'orientation cristallographique des cristaux de silicium [141]. Les cristaux de silicium présents dans la couche ont des orientations

cristallographiques aléatoires ce qui induit des différences d'épaisseur de cristaux de silicium après décapage. Au bout d'une heure de décapage au KOH, la zone de silicium marquée 1 sur la figure 4.29 a presque été complètement attaquée tandis que la zone 2 est très peu attaquée.

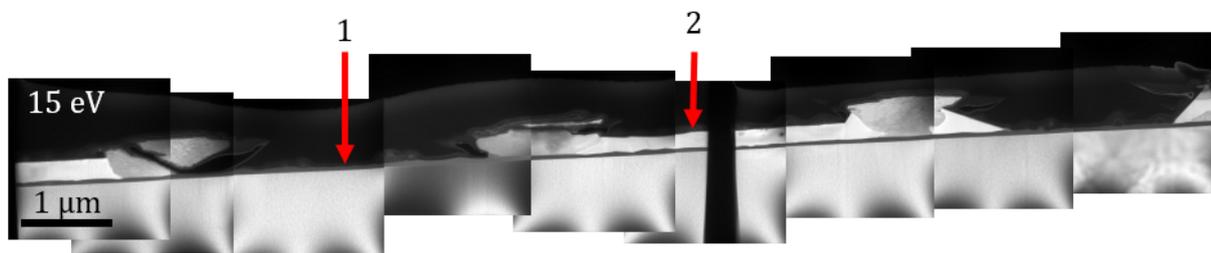


**Figure 4.28** : Images MEB de l'échantillon après dissolution de la silice dans une solution de HF et après dissolution du silicium dans une solution de KOH pendant 2 heures. Les zones de silicium cristalin sont attaquées et les zones de SiP sont préservées.



**Figure 4.29** : Image EFTEM réalisée avec une fente de 2 eV d'une couche mince de Si :P recuite à 1070°C pendant 30 secondes après dissolution de la silice dans une solution de HF et après dissolution du silicium dans une solution de KOH pendant 1 heure. a) La fente est centrée à 14 eV pour localiser le Si (en clair sur l'image). b) Fente centrée à 19 eV pour localiser le SiP. c) Fente centrée à 25 eV pour localiser le SiO<sub>2</sub>.

La figure 4.30 montre une image de l'échantillon décapé au KOH pendant 4 heures obtenue en assemblant des images EFTEM à faible grandissement avec la fente de 2eV centrée sur le plasmon du silicium à 15 eV. Le silicium apparaît alors en contraste clair. La zone 1 montre qu'il n'y a plus de silicium après 4 heures de décapage au KOH. Cependant, avec une orientation cristallographique moins appropriées pour l'attaque chimique, il reste encore la moitié de l'épaisseur de silicium.



**Figure 4.30** : Image EFTEM réalisée avec une fente de 2 eV d'une couche mince de Si:P recuite à 1070°C pendant 30 secondes après dissolution de la silice dans une solution de HF et après dissolution du silicium dans une solution de KOH pendant 4 heures. La fente est centrée à 15 eV pour localiser le silicium (en clair sur l'image).

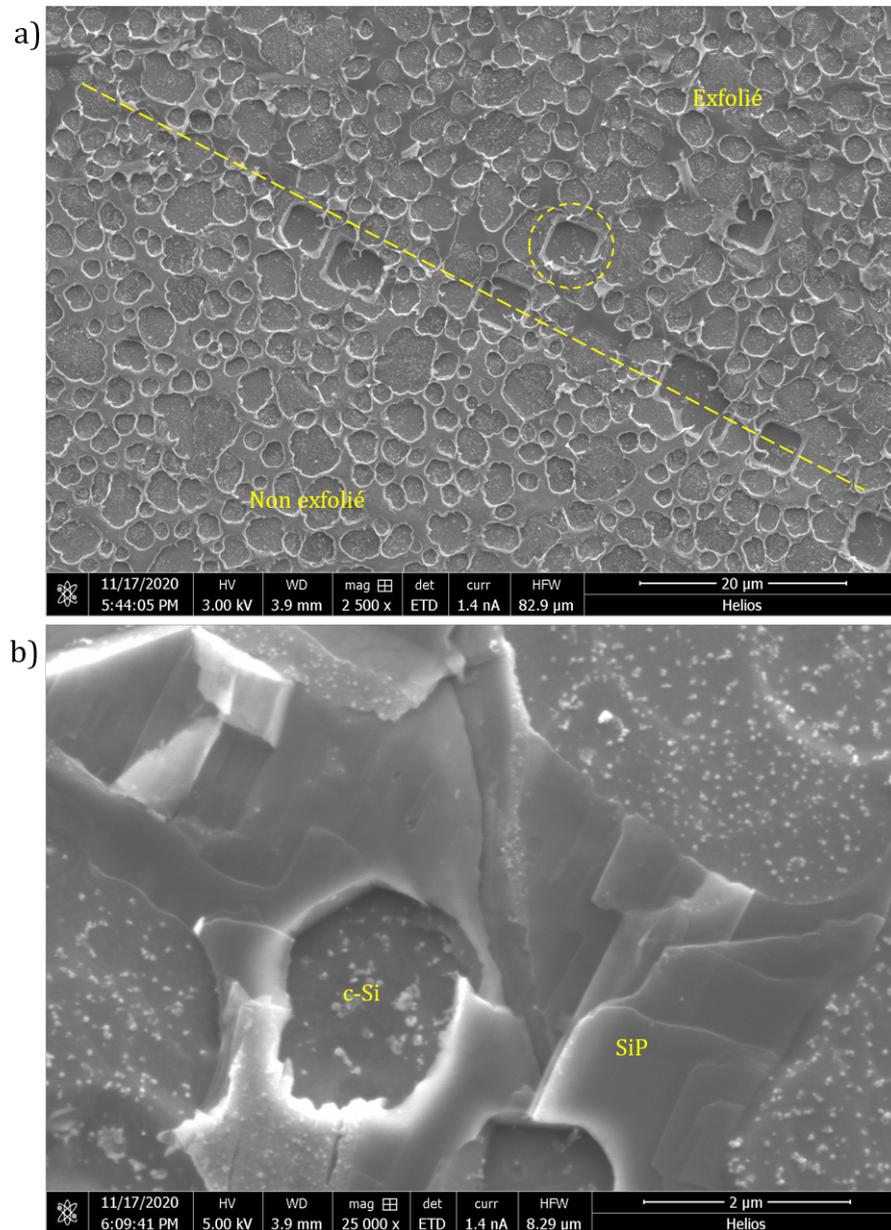
Un essai d'exfoliation au scotch est réitéré et de la matière est alors retirée de l'échantillon. L'exfoliation de SiP semble alors possible. Deux techniques peuvent être utilisées pour exfolier un matériau. Il y a l'exfoliation mécanique, bien connue pour être une technique efficace d'exfoliation du graphène, et la technique d'exfoliation en phase liquide.

## 4.2. Tentative d'exfoliation des couches minces et limitations

Des essais d'exfoliation ont été réalisés avec les deux techniques, exfoliation mécanique et exfoliation en phase liquide détaillées dans le chapitre "Techniques expérimentales".

La technique d'exfoliation mécanique utilisée consiste à poser un morceau de PVA sur l'échantillon puis à le décoller. De la matière est alors collée au morceau de PVA pour l'échantillon décapé au KOH. La figure 4.31 montre des images MEB de l'échantillon après dissolution de la silice dans une solution de HF et après dissolution du silicium dans une solution de KOH pendant 1 heure. Tout d'abord, il peut être remarqué sur l'image des trous de forme cubique liés au décapage dans le KOH. Dans le cas où le KOH a décapé suffisamment vite l'échantillon, il a pu atteindre le substrat malgré la barrière de silice (potentiellement abimée pendant l'attaque à l'HF). Ainsi, en raison de l'orientation cristallographique du substrat de silicium, le KOH décapé selon des orientations préférentielles dans des orientations préférentiels laissant alors ces motifs [141]. Le morceau de PVA a été collé seulement sur la moitié de l'échantillon. Ainsi, en bas à gauche de l'image 4.31 a), l'échantillon n'est pas exfolié et sur la partie supérieure à droite, l'échantillon est exfolié. L'image montre du côté exfolié un contraste clair, lié à une faible épaisseur, des morceaux de SiP qui semblent se détacher de la couche mince. Avec un plus fort grandissement, la figure 4.31 b) montre des trous causés par le décapage des cristaux de silicium ainsi que le SiP sur lequel le PVA a décollé des morceaux. Le matériau forme des marches, causées sans doute par

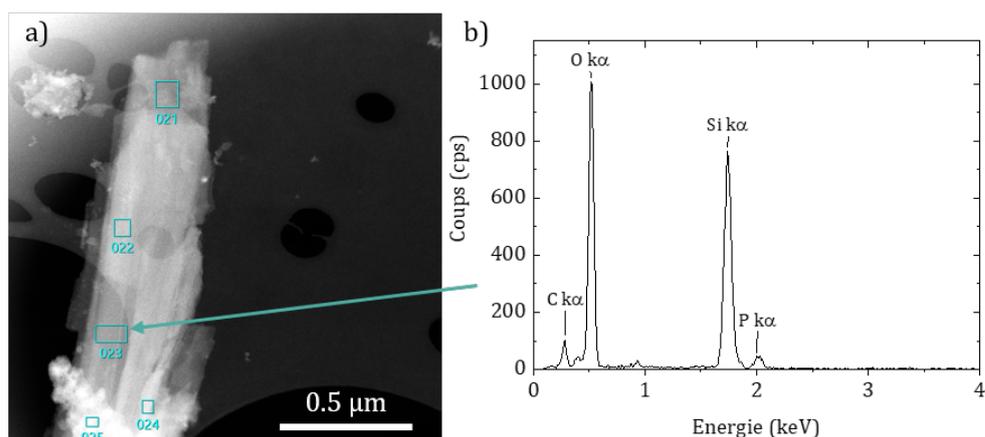
la structure lamellaire, mais pas parallèles à la surface de l'échantillon. Cette image rend compte de l'orientation aléatoire des cristaux de SiP dans la couche mince qui ne favorise pas l'exfoliation mécanique.



**Figure 4.31** : Images MEB de l'échantillon après dissolution de la silice dans une solution de HF et après dissolution du silicium dans une solution de KOH pendant 1 heure. a) La couche mince est non exfoliée en bas à gauche et exfoliée en haut à droite. Des trous sont visibles sur l'échantillon. b) La couche mince a été exfoliée par PVA.

Pour ce qui est de l'analyse des morceaux de SiP sur le PVA, la spectroscopie Raman n'est pas adaptée puisque le laser fait fondre le PVA au niveau du morceau de l'échantillon exfolié, ce qui rend impossible la mesure. De plus, la dernière étape pour déposer le SiP fixé au PVA sur un substrat consiste à dissoudre le PVA dans de l'eau déionisée. Cependant, la stabilité du SiP dans l'eau n'est pas vérifiée et le SiP n'est plus observé après cette étape. L'exfoliation mécanique est donc limitée par l'échantillon à cause de l'orientation aléatoire des cristaux de SiP et par l'étape de dissolution du PVA.

L'exfoliation en phase liquide peut aussi être utilisée pour exfolier la couche mince et présente l'avantage de ne pas dépendre de l'orientation des cristaux de SiP par rapport à la surface de l'échantillon. La même procédure de préparation des échantillons est réalisée. Un décapage à l'HF permet d'enlever la couche de  $\text{SiO}_2$  puis un décapage au KOH pendant 2 heures permet d'enlever une partie du silicium cristallin de la couche mince. L'échantillon est ensuite placé dans un solvant, le N,N-Diméthylformamide, puis plongé dans un bain à ultrasons pendant 2 heures. Une goutte de solvant est récupérée puis déposée sur une grille MET en carbone. La figure 4.32 a) montre un morceau exfolié de la couche mince de forme allongée et très fin. L'image fait penser à un matériau sous forme de feuillets. Cependant, les analyses quantitatives en EDS du spectre montré sur la figure 4.32 b), sans prendre en compte la contribution du carbone qui provient de la grille de microscopie, donne des concentrations de 66,02 at.% d'oxygène, 32,38 at.% de silicium et 1,59 at.% de phosphore. Le matériau étudié est donc de la silice avec du phosphore. Il est ici étrange d'obtenir de la silice, qui est un matériau amorphe. Il n'y a donc pas de SiP visible sur cette partie fine du morceau exfolié. D'autres morceaux plus épais retrouvés sur la grille montrent du SiP mais avec de la silice de part et d'autre du morceau. Il semblerait ici que la méthode de sonication abîme le composé SiP et qu'en présence d'oxygène, il y a formation de silice.



**Figure 4.32 :** a) Image HAADF montrant un morceau de la couche mince exfoliée en phase liquide par ultrasons puis déposée sur une grille MET en carbone. b) Spectre EDS dans la zone 023 de l'image.

Même si le matériau se détache et se sépare, l'obtention de quelques feuillets et de mono-feuillets n'a jamais abouti quelque soit la méthode utilisée. Plusieurs raisons sont à l'origine de ce résultat. Tout d'abord, l'échantillon est biphasé et des étapes de décapage chimique sont nécessaires avant l'exfoliation. La difficulté rencontrée pour l'exfoliation mécanique est l'orientation aléatoire des cristaux de SiP dans la couche mince. Les feuillets ne sont pas tous orientés parallèlement au substrat de silicium. De plus, les cristaux de SiP de plusieurs micromètres peuvent être polycristallins avec des cristallites de tailles inférieures ou égales à une centaine de nanomètres. Ces tailles de cristaux inférieures au micromètre réduisent la capacité de manipuler les feuillets exfoliés et rendent l'exfoliation compliquée pour les deux techniques.

## 5. Conclusions

L'étude de l'élaboration du composé SiP sous forme de couche mince s'est réalisée en plusieurs étapes. Tout d'abord, la stabilité de la couche mince a été étudiée. En effet, pour des températures de recuits permettant la cristallisation du composé SiP, le phosphore diffuse dans le substrat de silicium entraînant alors une perte de phosphore de la couche mince. De plus, des expériences de thermodésorption ont montré que le phosphore désorbe de l'échantillon à partir d'une température de 750°C. Afin, d'empêcher les pertes de phosphore, des couches de silice d'une épaisseur d'au moins 20 nm sont déposées de part et d'autre de la couche mince comme barrière contre la diffusion/désorption du phosphore. Le composé SiP cristallin est mis en évidence à partir des recuits à 950°C pendant 5 minutes dans un four RTA. La structure de l'échantillon est améliorée via l'optimisation des conditions de recuit. La couche mince est biphasée avec des cristaux de silicium et de SiP de taille latérale d'une dizaine de micromètres sur toute l'épaisseur de la couche mince. L'augmentation de l'épaisseur de la couche mince augmente la taille des zones de SiP. Les études structurales montrent que le SiP est bien un composé lamellaire avec une structure orthorhombique de groupe d'espace  $Cmc2_1$ .

Des tentatives d'exfoliation ont été réalisées sur les couches minces par voie mécanique et en phase liquide. Les essais d'exfoliation montrent que l'élaboration des couches minces par évaporation sous ultravide produit des échantillons biphasés qui nécessitent d'enlever la silice et le silicium cristallin pour permettre l'exfoliation du composé SiP. Les cristaux sont cependant orientés aléatoirement par rapport à la surface de la couche mince rendant l'exfoliation mécanique difficile et réduisant la longueur des feuillets. Aussi, les grains de SiP sont polycristallins avec des cristallites d'une centaine de nanomètres ce qui produit des objets de petites tailles difficilement observables, manipulables, et caractérisables.

La technique d'évaporation sous ultravide pour la production de couches minces de SiP en vue de leur exfoliation ne semble pas bien adaptée. En effet, la cristallisation du composé est rapide et ne permet donc pas l'obtention de larges cristaux de bonnes qualités. De plus, il n'y a pas de contrôle ici de l'orientation cristallographique des cristaux.



# Chapitre 5

## Élaboration de couches minces de GeP

### Sommaire

---

1.	Introduction . . . . .	142
2.	Mise en évidence de GeP cristallin . . . . .	142
2.1.	Elaboration de films minces de Ge :P . . . . .	142
2.2.	Influence de la concentration en phosphore sur la formation de GeP .	144
2.2.1.	Étude de la cristallisation de la couche mince . . . . .	145
2.2.2.	Étude chimique et structurale . . . . .	147
2.2.3.	Discussion . . . . .	150
2.3.	Cristallisation de la phase monoclinique de GeP . . . . .	152
2.3.1.	Influence de la température de recuit sur la cristallisation de GeP . . . . .	152
2.3.2.	Stabilité des couches minces de GeP . . . . .	156
3.	Étude structurale et tentatives d'exfoliation . . . . .	163
3.1.	Étude structurale . . . . .	163
3.1.1.	Analyse microstructurale . . . . .	163
3.1.2.	Mise en évidence de la structure lamellaire de GeP . . . .	164
3.2.	Tentatives d'exfoliation . . . . .	165
4.	Conclusions . . . . .	166

---

# 1. Introduction

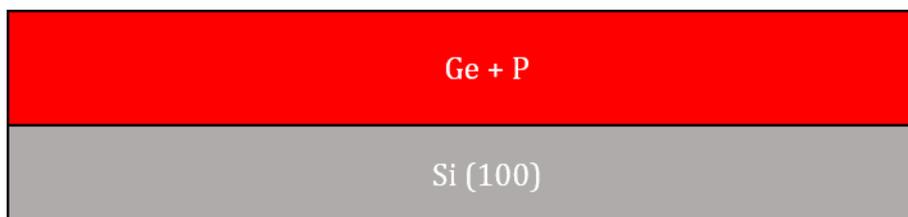
Le matériau GeP est un composé binaire constitué d'un élément du groupe IV (germanium) et d'un élément du groupe V (phosphore). Les éléments utilisés pour la fabrication de ce matériau sont des éléments largement utilisés dans le domaine de la microélectronique et donc leur technologie est bien maîtrisée. De plus, il s'agit d'éléments non toxiques. Comme son voisin SiP, le GeP est un matériau lamellaire qui présente des propriétés intéressantes notamment lorsqu'il est sous forme bidimensionnelle. En effet, le composé GeP possède déjà à l'état massif une forte anisotropie dans le plan parallèle aux feuillets et ses propriétés physiques sont modifiées lorsqu'il est sous forme 2D [97]. La faible épaisseur des matériaux 2D peut les rendre souple. De plus, la structure de bande est modifiée. Le gap reste de nature indirecte empêchant de ce fait l'émission de lumière, mais l'énergie du gap varie de 0,51 eV à 1,68 eV induisant ainsi des propriétés d'absorption dans le proche infrarouge [97, 101, 102, 107-109]. En raison de ces propriétés anisotropes, le composé GeP apparaît prometteur notamment pour la réalisation de photodétecteurs sensibles à la polarisation.

Le composé GeP massif est généralement obtenu en disposant les constituants dans des ampoules scellées. L'ensemble est recuit pendant des temps longs conduisant à une faible quantité de matériau [67, 84, 89, 97]. Cependant, l'élaboration de GeP sous forme de couche mince n'est pas mentionnée dans la littérature. Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation d'une couche mince de GeP sur substrat de Si (001).

Dans une première partie, des couches minces de Ge :P seront étudiées afin de mettre en évidence la formation de GeP cristallin. Les conditions de dépôts et de recuits seront alors détaillées. Dans une seconde partie, la structure de la couche mince sera étudiée par microscopie électronique en transmission aux échelles micro- et nanométriques. Enfin, les essais d'exfoliation des couches minces seront abordés.

## 2. Mise en évidence de GeP cristallin

### 2.1. Elaboration de films minces de Ge :P

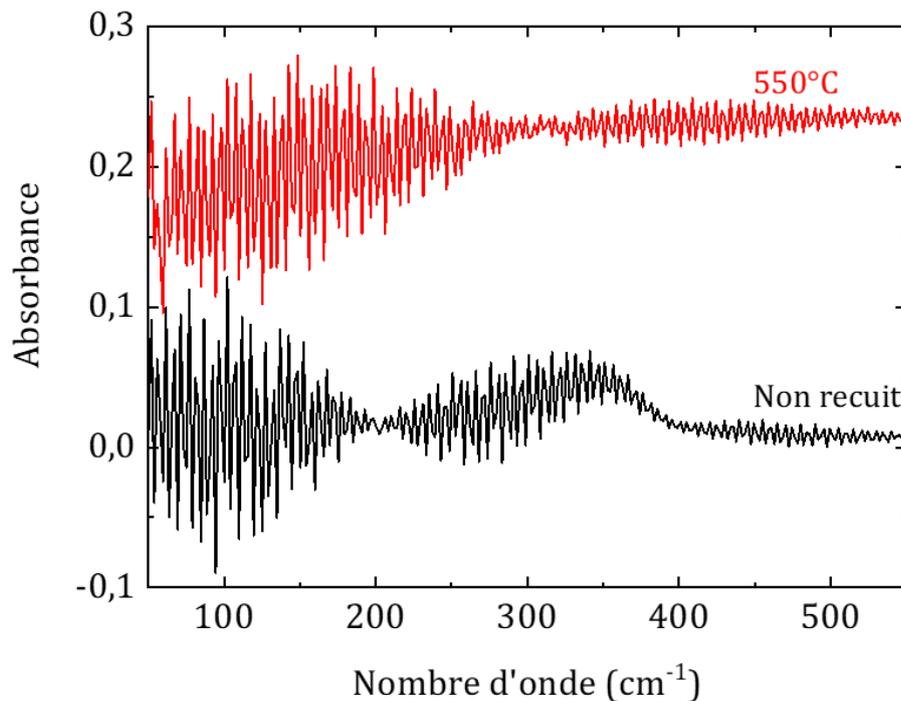


**Figure 5.1** : Schéma montrant la structure des échantillons. La couche mince de germanium et de phosphore est déposée sur un substrat de silicium (100).

La couche mince est obtenue par co-évaporation sous ultraviolet de germanium provenant d'un canon à électron et de phosphore provenant d'une cellule à décomposition de GaP. Une

épaisseur de 200 nm de germanium contrôlée par une microbalance à quartz est déposée sur un substrat de silicium (100) de 2 pouces de diamètre comme le montre le schéma de la figure 5.1. La température de la cellule à décomposition de GaP utilisée varie entre 875°C et 950°C afin d'optimiser la stœchiométrie du composé GeP. La concentration réelle en phosphore dans l'échantillon est mesurée ex situ.

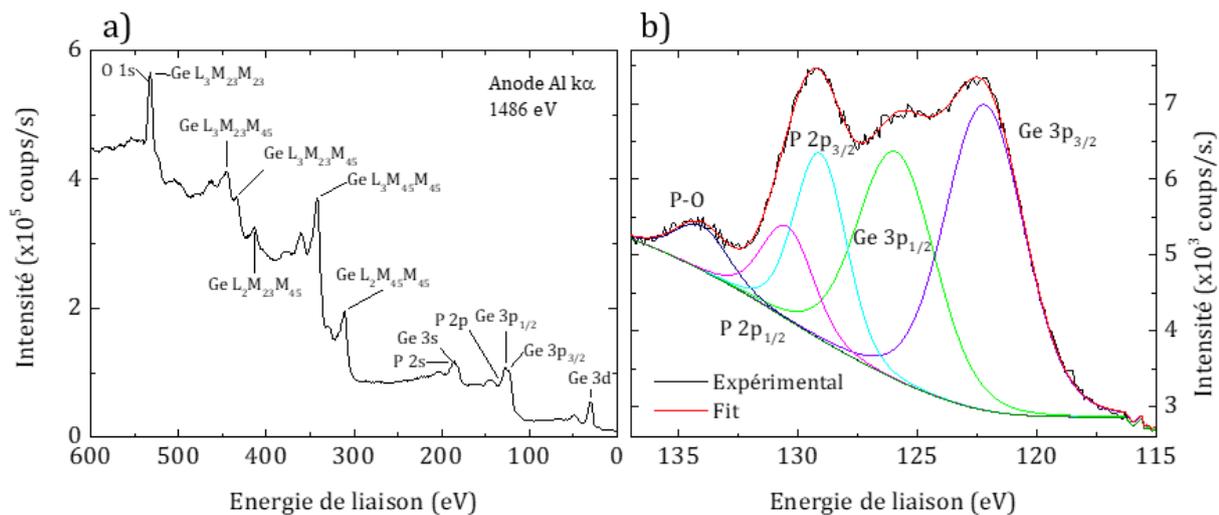
Dans le chapitre sur l'élaboration d'une couche mince de SiP, la diffusion du phosphore a été mise en évidence dans le substrat de silicium. La cinétique de diffusion du phosphore dans le silicium dépend de la température. Dans la littérature, la diffusion du phosphore dans le silicium est démontrée pour de hautes températures (supérieures à 1100°C) [130]. Or, dans le système étudié ici, la température maximum de recuit est de 550°C. La figure 5.2 montre les spectres d'absorption infrarouge pour des films minces de Ge:P non recuits et recuits à 550°C. L'absorbance est faible pour tous les échantillons, en particulier nous n'observons pas d'augmentation significative de l'absorbance aux faibles nombres d'ondes (contrairement aux films de SiP). Dans ce cas, une barrière de silice entre le substrat et la couche mince n'est donc pas nécessaire.



**Figure 5.2** : Spectres d'absorption infrarouge à transformée de Fourier mesurés sur une couche mince de Ge:P non recuite et recuite à 550°C. Les spectres sont décalés en ordonnée.

Une analyse chimique de la surface d'un échantillon déposé avec une température de cellule à décomposition de GaP de 900°C est réalisée après le dépôt. La figure 5.3 a) montre un spectre XPS général mesuré sur une large gamme d'énergies entre 0 eV et 600 eV. On peut identifier les pics relatifs au germanium et au phosphore ainsi que les pics Auger du germanium. Les niveaux de cœur du germanium et du phosphore sont situés entre 0 eV et 350 eV tandis que les pics Auger du germanium relatifs aux transitions *LMM* sont situés entre 350 eV et 600 eV. Le niveau de cœur de l'oxygène O1s se situe à 531 eV montre qu'il y a eu oxydation de la surface. La figure 5.3 b) montre le spectre XPS relatif aux niveaux de cœur 2p du germanium et du phosphore. Une déconvolution met en évidence les pics du germanium  $3p_{3/2}$  et  $3p_{1/2}$  situés à 122,2 eV et 125,9 eV

respectivement correspondant aux liaisons Ge-Ge. De plus, les pics du phosphore  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$  sont visibles à 129,1 eV et 130,4 eV respectivement. La bande à 134,0 eV provient des liaisons P-O entre le phosphore et l'oxygène présent en surface [142]. Cette couche d'oxyde s'est formée durant le stockage de l'échantillon dans le sas de l'enceinte d'évaporation. Après l'arrêt du dépôt, la couche mince est exposée au phosphore rémanent dans l'enceinte d'évaporation et une couche de phosphore adsorbée est présente à la surface de l'échantillon. Cette dernière réagit en premier avec l'oxygène présent dans le sas ce qui explique la présence de liaisons P-O. Le spectre général montre le niveau de cœur Ge3d situé à 29 eV. Un épaulement est présent à 32 eV correspondant à la présence du composé  $\text{GeO}_2$ . Ceci suggère donc la formation de dioxyde de germanium à la surface de l'échantillon. L'analyse des résultats obtenus en XPS n'est pas généralisable au volume de la couche mince, en effet, l'XPS est une technique de surface qui permet de sonder uniquement les premiers nanomètres de la surface de l'échantillon. Nos mesures confirment bien la présence de germanium et de phosphore à la surface de la couche mince. En raison de la présence de phosphore adsorbée sur la surface après le dépôt (rémanence du phosphore dans l'enceinte d'évaporation) et de la présence d'oxygène à la surface de la couche mince, la quantification des éléments chimiques ne rend pas compte de la composition chimique du volume et n'est donc pas utile ici.



**Figure 5.3 :** a) Spectre XPS général mesuré sur la couche mince de Ge :P déposée avec une température de cellule à décomposition de GaP de 900°C pour des énergies comprises entre 0 eV à 600 eV. b) Niveaux de cœur Ge3p et P2p.

Afin de cristalliser le composé GeP, la couche mince est recuite dans un four à recuit rapide jusqu'à des températures de 700°C pendant 5 minutes.

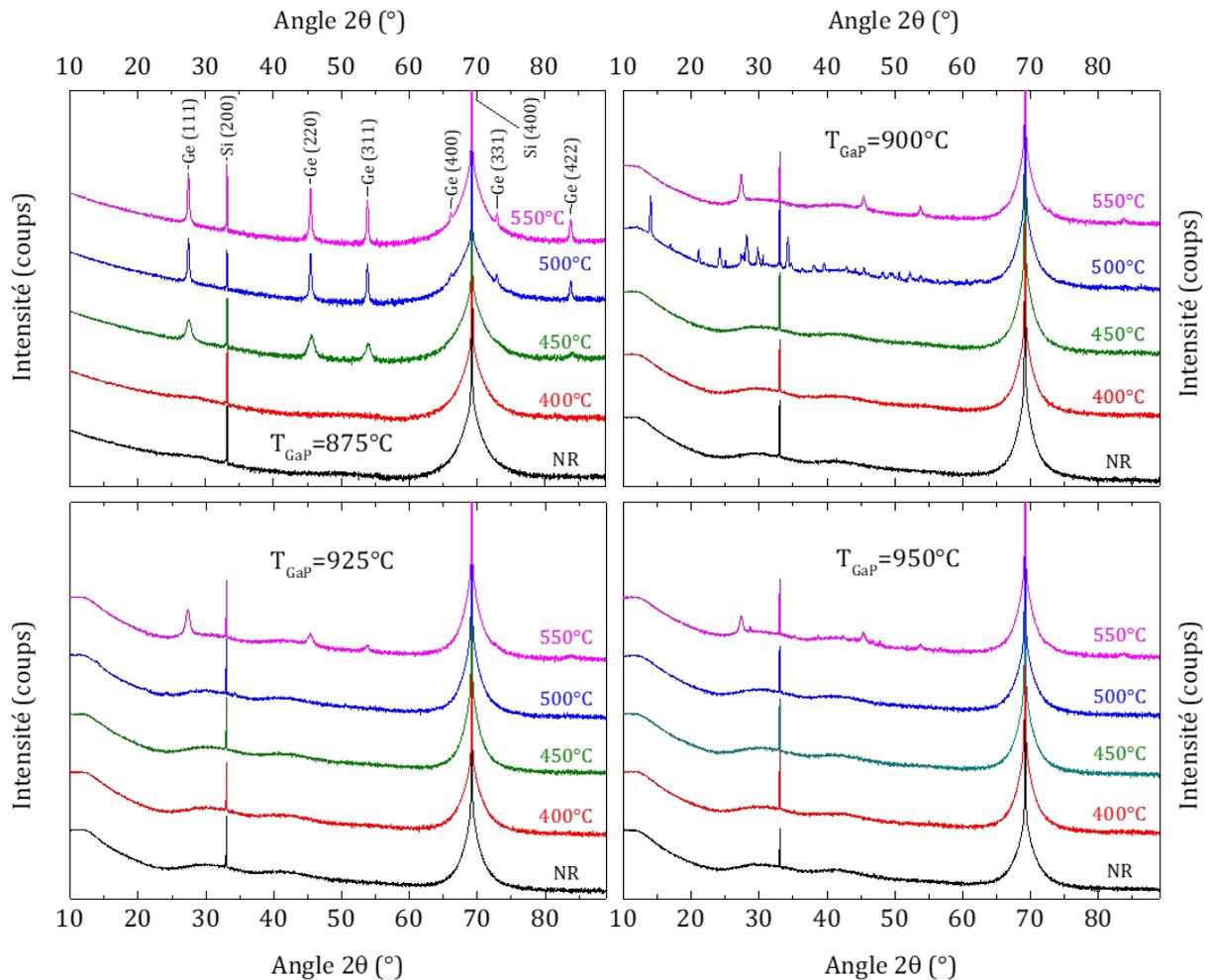
## 2.2. Influence de la concentration en phosphore sur la formation de GeP

Les couches minces réalisées dans le cas de l'étude du composé SiP ont démontré la complexité du contrôle de la concentration en phosphore. Afin de pouvoir obtenir la stœchiométrie du composé GeP (50% de germanium et 50% de phosphore), plusieurs échantillons ont été

réalisés avec des températures de cellule à décomposition de GaP de 875°C , 900°C , 925°C et 950°C . Les échantillons sont caractérisés par diffraction de rayons X (DRX) afin de suivre la cristallisation de la couche mince de Ge :P.

Dans cette partie, les résultats obtenus par DRX et en MET seront tout d'abord décrits puis analysés.

### 2.2.1. Étude de la cristallisation de la couche mince



**Figure 5.4** : Diffractogrammes obtenus sur une couche mince de Ge :P non recuite et recuite à des températures allant jusqu'à 550°C pour différentes températures de cellule à décomposition de GaP de a) 875°C , b) 900°C , c) 925°C et d) 950°C . Les courbes sont tracées en échelle logarithmique et sont décalées verticalement pour faciliter la lecture.

Les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées sur le diffractomètre Bruker D8 Advance utilisant une radiation  $\text{CuK}\alpha$  avec  $\lambda=0,154056$  nm. Les diagrammes obtenus sont montrés sur la figure 5.4 pour les échantillons non recuits et recuits à des températures de 400°C , 450°C , 500°C et 550°C . Comme la couche mince n'adhère plus au substrat pour les échantillons recuits à 600°C et 700°C , les mesures de DRX n'ont pas pu être réalisées .

La figure 5.4 montre les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour les échantillons déposés avec une température de cellule à décomposition de GaP de 875°C (a), 900°C (b), 925°C (c) et 950°C (d). Pour chaque échantillon, les diffractogrammes ont été mesurés pour les différentes températures de recuit.

Les diagrammes montrent aux petits angles  $2\theta$  une augmentation de l'intensité qui est due au diffractomètre. Les diagrammes présentent tous deux pics de diffraction intenses provenant du substrat de silicium cristallin. Le pic principal se situe à un angle  $2\theta$  de 69,3° qui est le pic (400) du silicium, ce qui est en accord avec l'orientation du substrat de silicium (100). Le second pic se situant à un angle  $2\theta$  de 33,2° est une harmonique et correspond à une réflexion des plans (200) du silicium normalement interdite par symétrie.

Les diagrammes de DRX des échantillons non recuits ne montrent pas de pics de diffraction provenant de la couche mince montrant leur structure amorphe après le dépôt. Avec l'augmentation de la température de recuit, des pics de diffraction apparaissent sur les différents échantillons pour différentes températures de recuit. Parmi les diagrammes de DRX, deux signatures cristallines différentes peuvent être observées.

La signature cristalline présente sur l'échantillon déposé à 875°C recuit à une température supérieure à 450°C correspond au germanium cristallin. L'indexation des pics est résumée dans le tableau 5.1.

L'échantillon déposé avec une  $T_{\text{GaP}}$  de 900°C ne présente pas de phase cristallisée pour les échantillons non recuits et recuits à 400°C et 450°C. Une phase cristalline, différente de celle du germanium, est observée pour une température de recuit de 500°C. Par analogie avec les mesures de diffraction de rayons X réalisée dans la littérature [67], la phase cristalline est attribuée au composé GeP monoclinique de groupe d'espace  $C2/m$ . Le tableau 5.1 récapitule les pics de diffraction les plus intenses du GeP.

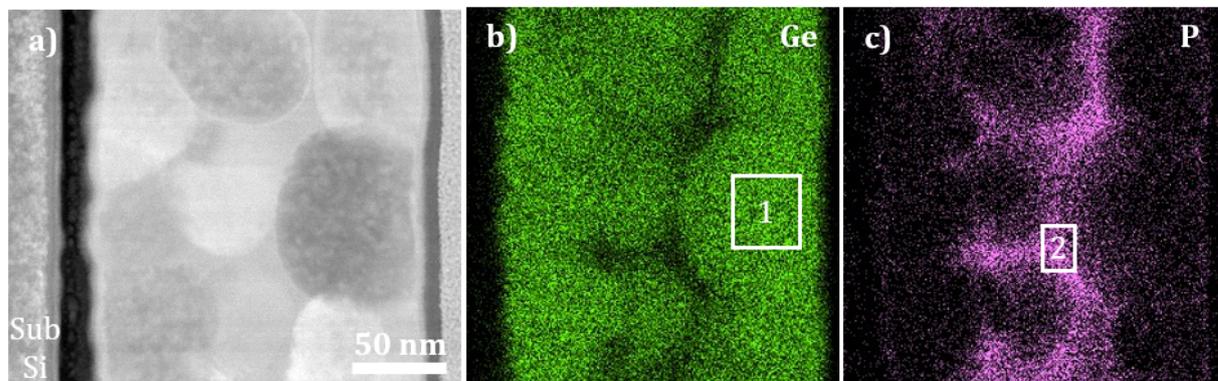
Les échantillons déposés avec une  $T_{\text{GaP}}$  de 925°C et 950°C ne présentent pas de phases cristallisées pour des températures de recuit inférieures à 500°C et présentent une signature du germanium cristallin après recuit à 550°C.

Dans le cas de l'échantillon obtenu avec  $T_{\text{GaP}} = 875^\circ\text{C}$ , la formation de GeP n'est pas observée car la quantité de phosphore est insuffisante. Le composé GeP ne peut être obtenu que pour  $T_{\text{GaP}} = 900^\circ\text{C}$  et après un recuit à 500°C. Pour des  $T_{\text{GaP}}$  de 925°C et 950°C, la quantité de phosphore est probablement trop importante empêchant ainsi la formation de GeP. Cependant, la cristallisation de germanium pour des recuits à 550°C suggère une perte de phosphore de l'échantillon.

Ge					GeP				
$2\theta$	Intensité	$h$	$k$	$l$	$2\theta$	Intensité	$h$	$k$	$l$
27,45	100	1	1	1	14,00	1000	-2	0	1
45,50	42	2	2	0	16,91	123	2	0	1
53,88	22	3	1	1	21,10	96	-2	0	2
66,18	10	4	0	0	24,18	101	-4	0	1
73,00	10	3	3	1	25,03	59	2	0	2
83,89	7	4	2	2	28,13	178	1	1	1
					29,76	104	0	0	3
					29,92	87	-2	0	3
					30,55	73	3	1	0
					31,05	52	-3	1	1
					32,78	51	1	1	2
					34,15	129	4	0	2
					34,27	164	2	0	3
					34,27	52	-3	1	2
					39,53	53	-6	0	1

**Tableau 5.1** : Tableau récapitulatif des pics de diffraction les plus intenses du germanium suivant la fiche JCPDS 00-004-0545 et du GeP suivant la fiche PDF 01-085-2746.

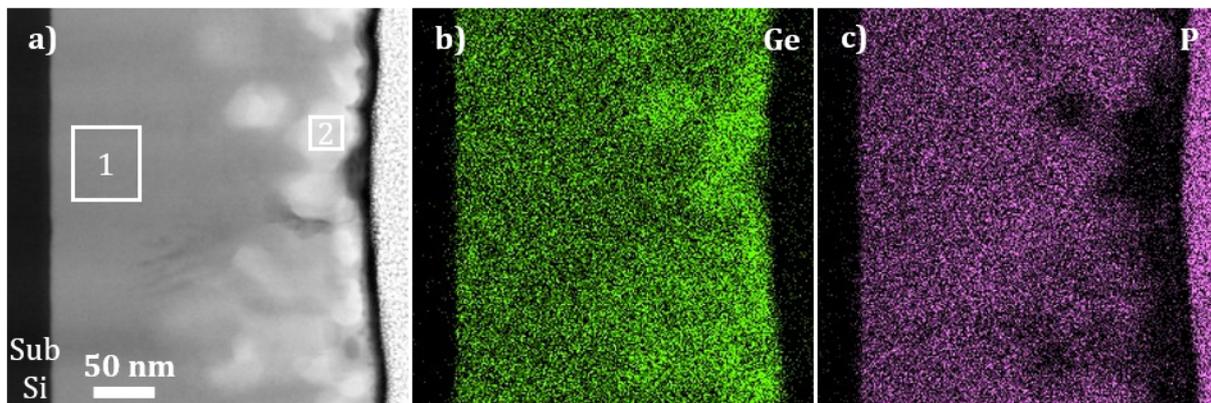
### 2.2.2. Étude chimique et structurale



**Figure 5.5** : a) Image MET HAADF de la couche mince déposée avec  $T_{\text{GaP}} = 875^\circ\text{C}$  recuite à  $500^\circ\text{C}$ . Cartographie EDS du germanium en vert (b) et du phosphore en violet (c). Les zones 1 et 2 correspondent à des mesures EDS effectuées respectivement sur un grain cristallin et entre les grains.

Des images MET sont réalisées pour les échantillons déposés avec des températures de cellule à décomposition de GaP de  $875^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $925^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$  recuits au four RTA à  $500^\circ\text{C}$ . Les analyses de microscopie sont réalisées sur les échantillons recuits à  $500^\circ\text{C}$  car cette température correspond à la formation du composé GeP. La figure 5.5 a) montre une image HAADF de l'échantillon déposé avec  $T_{\text{GaP}} = 875^\circ\text{C}$ . Le substrat de silicium se situe sur la gauche de l'échantillon. Des grains cristallins sont visibles dans la couche mince. La différence de contraste

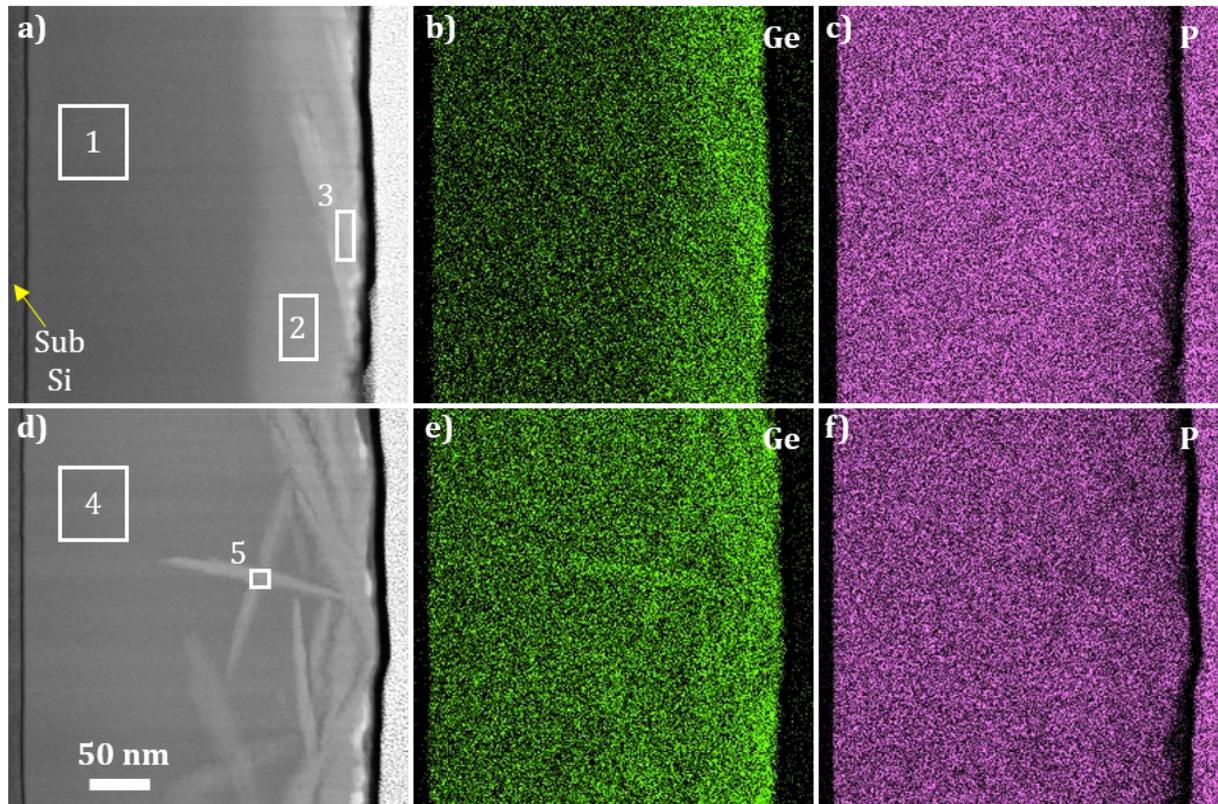
des grains est liée à l'orientation cristallographique. Les mesures EDS permettent de réaliser des cartographies chimiques du germanium (figure 5.5 b)) et du phosphore (figure 5.5 c)). La concentration dans toute la couche mince de germanium et de phosphore est respectivement de 86,55 at.% et 13,45 at.%. Les grains cristallisés sont donc constitués principalement de germanium. L'analyse quantitative dans la zone 1 donne une concentration de 97,6 at.% de germanium et de 2,4 at.% de phosphore. Les grains sont donc constitués de germanium cristallin contenant des impuretés de phosphore. Entre les grains, le matériau est amorphe et est composé de germanium et de phosphore. L'analyse quantitative dans la zone 2 donne des concentrations de 43,7 at.% de germanium et de 56,3 at.% de phosphore. La forte concentration de germanium dans la couche mince induit la formation de grains de germanium cristallins avec du phosphore au seuil de solubilité. Le phosphore ne pouvant pas être dans le germanium cristallin, il est majoritairement localisé entre les grains de germanium. Les concentrations des éléments mesurés laissent penser qu'un recuit plus long pourrait permettre de cristalliser le composé GeP. Cet échantillon corrobore les mesures effectuées par diffraction de rayons X qui montraient seulement la présence de Ge cristallin.



**Figure 5.6** : a) Image MET BF de la couche mince déposée avec  $T_{\text{GaP}} = 900^\circ\text{C}$  recuite à  $500^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes. Cartographie EDS du germanium (b) et du phosphore (c). Les zones 1 et 2 correspondent à des mesures EDS quantitatives sur la zone en contraste gris et sur un grain en contraste clair.

La figure 5.6 montre une image BF de l'échantillon déposé avec  $T_{\text{GaP}} = 900^\circ\text{C}$ . L'image est obtenue en champ clair. Dans ces conditions, le substrat de silicium apparaît en sombre sur la gauche. La couche mince sur la droite montre deux contrastes différents. Une large zone grisée qui coexiste avec des zones plus claires proches de la surface de l'échantillon. Les cartographies EDS montrent la présence du germanium (figure 5.6 b)) et du phosphore (figure 5.6 c)) dans la couche mince. La concentration dans toute la couche mince de germanium et de phosphore est respectivement de 57,97 at.% et 42,03 at.%. Le germanium est présent partout dans la couche mince, mais avec des surconcentrations au niveau des taches en contraste clair. La localisation du phosphore montre qu'il est présent partout dans la couche exceptée dans ces taches claires. Ces taches pourraient donc correspondre à des grains de germanium. L'analyse EDS quantitative dans la zone 1 montre que le matériau a la stœchiométrie du composé GeP avec 50,75 at.% de germanium et 49,25 at.% de phosphore. Dans la zone 2, la quantification n'est pas évidente à réaliser en raison de la superposition dans la lame FIB de grains de germanium et de GeP. Les mesures donnent des concentrations proches de 100 at.% de germanium dans les taches claires,

mais avec toujours quelques pourcents de phosphore. Ces mesures indiquent qu'il s'agit sans doute de cristaux de germanium purs ou possédant un faible taux d'impuretés de phosphore. La composition chimique de la zone 1 est bien compatible avec la présence de la phase cristallisée de GeP identifiée dans les mesures de diffractions de rayons X.



**Figure 5.7** : Image BF des couches minces déposées  $T_{\text{GaP}} = 925^\circ\text{C}$  (a-c) et  $T_{\text{GaP}} = 950^\circ\text{C}$  (d-f) recuites à  $500^\circ\text{C}$ . Cartographies EDS du germanium (b) et (d) et phosphore (c) et (f) associées aux différents échantillons. Les mesures EDS ont été effectuées dans les zones 1 à 5.

Les figure 5.7 (a-c) et (b-d) montrent les images des échantillons déposés avec  $T_{\text{GaP}} = 925^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{GaP}} = 950^\circ\text{C}$  respectivement. Le substrat de silicium se situe sur la gauche de chaque image en contraste sombre. La concentration dans toute la couche mince de germanium et de phosphore est respectivement de 23,95 at.% et 76,05 at.% pour l'échantillon avec  $T_{\text{GaP}} = 925^\circ\text{C}$  et 33,49 at.% et 66,51 at.% pour l'échantillon avec  $T_{\text{GaP}} = 950^\circ\text{C}$ . Les cartographies chimiques (figure 5.7 b) et c)) montrent un gradient de la concentration en phosphore. Les analyses chimiques réalisées en EDS dans la zone 1 donnent des concentrations en germanium et en phosphore respectivement de 17,72 at.% et 82,28 at.%. La zone 1 est donc très riche en phosphore. Les concentrations en germanium et en phosphore mesurées dans la zone 2 sont respectivement de 33,55 at.% et 66,45 at.%. De plus, des objets allongés sont visibles à la proximité de la surface (figure 5.7 (a)). L'analyse chimique donne des concentrations en germanium et en phosphore de 50,62 at.% et 49,38 at.% respectivement (zone 3). Cette stœchiométrie est compatible avec la formation de cristaux de GeP. La figure 5.7 d) présente aussi des objets de forme allongée proche de la surface de l'échantillon avec une concentration donnée en EDS de 52,85 at.% de germanium pour 47,15 at.% de phosphore (zone 5). L'image MET (figure 5.8) montre la présence de plans cristallins au niveau des cristaux allongés montrant le caractère cristallin des

objets. Il s'agit donc de cristaux de GeP. Plus en profondeur dans la couche mince, le matériau est constitué de 70,38 at.% de phosphore et de 29,62 at.% de germanium (zone 4). La formation des cristaux proche de la surface des couches minces et la concentration en phosphore qui diminue peut laisser penser à une perte de phosphore par effusion pendant le recuit. Ainsi la diminution de la concentration de phosphore proche de la surface permettrait la formation de cristaux de GeP.

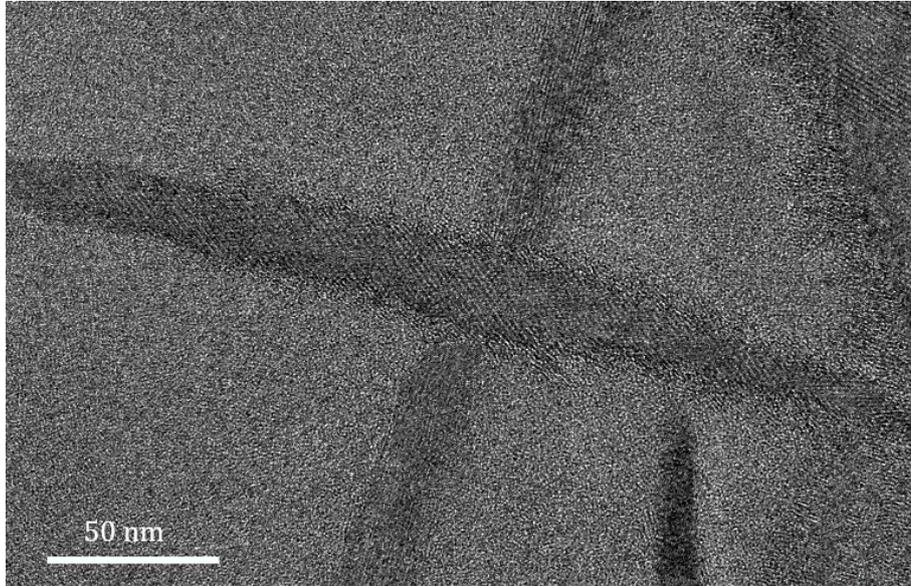


Figure 5.8 : Image MET des cristaux proches de la surface visible sur la figure 5.7 d).

### 2.2.3. Discussion

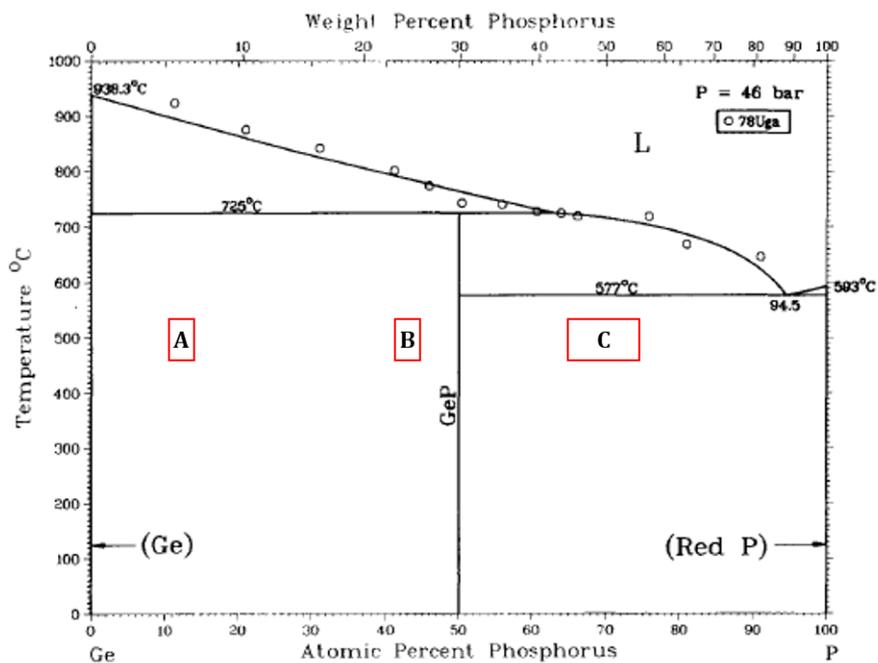


Figure 5.9 : Diagramme de phase du système germanium-phosphore réalisé à une pression de 46 bar [143].

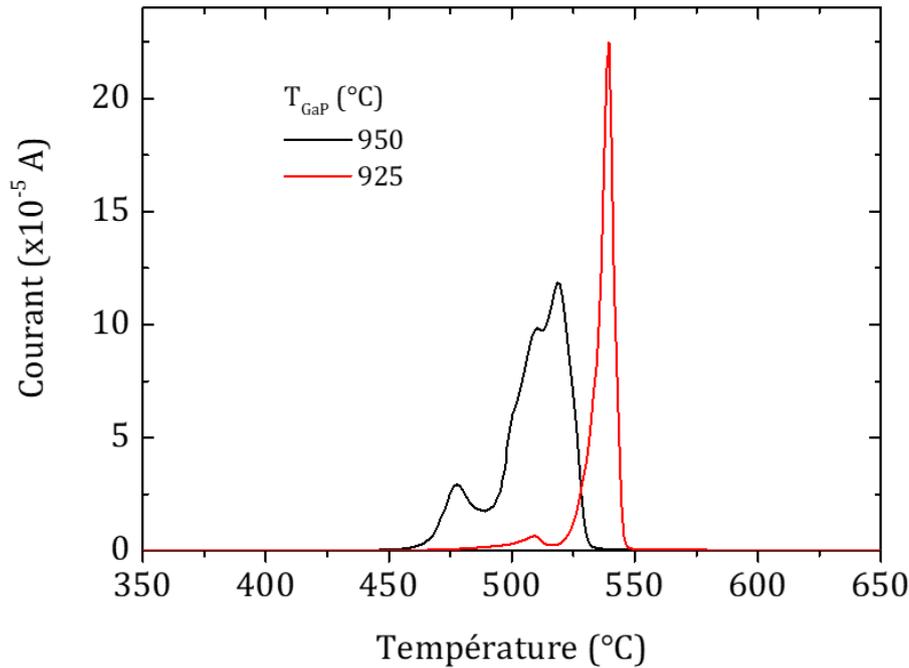
Pour l'échantillon réalisée avec  $T_{\text{GaP}} = 875^\circ\text{C}$ , la cristallisation de la couche mince de Ge :P commence après un recuit à  $450^\circ\text{C}$ . Dans ce cas, la quantité de phosphore n'est pas suffisante pour la réalisation d'une couche mince de GeP cristallin. L'analyse EDS met en évidence des zones de l'échantillon avec une stœchiométrie compatible avec du GeP mais amorphe. Dans le cas d'un recuit plus long le GeP pourrait devenir cristallin. D'après le diagramme de phase (figure 5.9), cet échantillon se situe dans la zone A où il y a coexistence de germanium et de GeP avec cependant majoritairement du germanium dopé avec du phosphore.

Le composé GeP cristallin est identifié dans la couche mince déposée avec  $T_{\text{GaP}} = 900^\circ\text{C}$  recuite à  $500^\circ\text{C}$ . Le germanium étant légèrement en excès par rapport au phosphore, des cristaux de germanium sont également présents dans la couche mince. Une possible désorption de phosphore pourrait expliquer la présence de cristallite de germanium au voisinage de la surface. En effet, la signature DRX du germanium cristallin et surtout l'absence de la signature DRX du GeP cristallin pour un recuit à  $550^\circ\text{C}$  indique nécessairement une modification de la composition chimique avec une diminution de la quantité de phosphore. D'après le diagramme de phase (figure 5.9), l'échantillon se situe dans la zone B où il y a une coexistence des phases de germanium et de GeP avec cette fois majoritairement du GeP.

L'EDS montre une composition chimique inhomogène dans les échantillons obtenus avec des  $T_{\text{GaP}} = 925^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{GaP}} = 950^\circ\text{C}$ . Des concentrations moins importantes en phosphore sont obtenues à proximité de la surface mais elles permettent toutefois la cristallisation de GeP. Le GeP est identifiable par la composition chimique donnée par l'EDS ainsi que pour la structure cristalline visible sur l'image MET (figure 5.8). Cependant, la signature de GeP cristallin n'est pas observable par DRX. L'incompatibilité peut être expliquée par le caractère amorphe de la majeure partie de la couche mince avec une faible quantité de petits cristaux ainsi qu'un temps de comptage trop court lors de la mesure DRX. Les zones 1 et 4 sur la figure 5.7 a) et d) ne sont pas cristallisées. Les conditions thermodynamiques pour cristalliser un matériau du type  $\text{GeP}_x$  avec  $x=3$  pour l'échantillon avec  $T_{\text{GaP}} = 950^\circ\text{C}$  ne sont pas réunies. De ce fait, le matériau reste amorphe. D'après le diagramme de phase (figure 5.9), les deux échantillons se situent dans la zone C où il y a une coexistence des phases de GeP et de phosphore. Ici, le phosphore n'est pas pur et est toujours en présence de germanium. Le gradient de phosphore visible dans la couche mince avec une diminution de la concentration proche de la surface pourrait être due à de la désorption de phosphore pendant le recuit.

Des expériences de thermodésorption ont été réalisées sur les échantillons avec  $T_{\text{GaP}} = 925^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{GaP}} = 950^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le rapport masse sur degré d'ionisation  $m/z$  de 62 a été mesuré par le spectromètre de masse. La figure 5.10 montre les courbes d'effusion des deux échantillons mettant en évidence les bandes d'effusion. Les bandes se terminent avant la température de  $550^\circ\text{C}$  degrés ce qui explique la perte de phosphore observée par DRX et la cristallisation du germanium. De plus, le début des bandes de désorption se situent autour de  $500^\circ\text{C}$  ce qui explique le gradient de concentration en phosphore et la formation de cristaux de GeP. Les courbes d'effusion montrent que le phosphore désorbe à partir de  $470^\circ\text{C}$  de l'échantillon avec une  $T_{\text{GaP}} = 950^\circ\text{C}$ . Cela explique donc la concentration en phosphore dans l'échantillon avec une  $T_{\text{GaP}} = 950^\circ\text{C}$  (66,51 at.%) plus faible que la concentration

en phosphore de l'échantillon déposé avec  $T_{\text{GaP}} = 925^\circ\text{C}$  (76,05 at.%).



**Figure 5.10** : Courbes d'effusion du rapport  $m/z$  égale à 62 correspondant au phosphore. L'échantillon est recuit à une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Suite à cette étude, la température de la cellule à décomposition de GaP adaptée à la formation du composé GeP est de  $900^\circ\text{C}$ .

## 2.3. Cristallisation de la phase monoclinique de GeP

L'étude réalisée dans la partie précédente a permis de déterminer la température de la cellule à décomposition de GaP permettant d'obtenir le composé GeP cristallin dans la couche mince. Dans la suite du manuscrit, la température utilisée pour l'évaporation du phosphore lors du dépôt des couches minces est fixée à  $900^\circ\text{C}$ . Dans cette partie, la cristallisation du composé GeP sera étudiée en fonction des conditions de recuit.

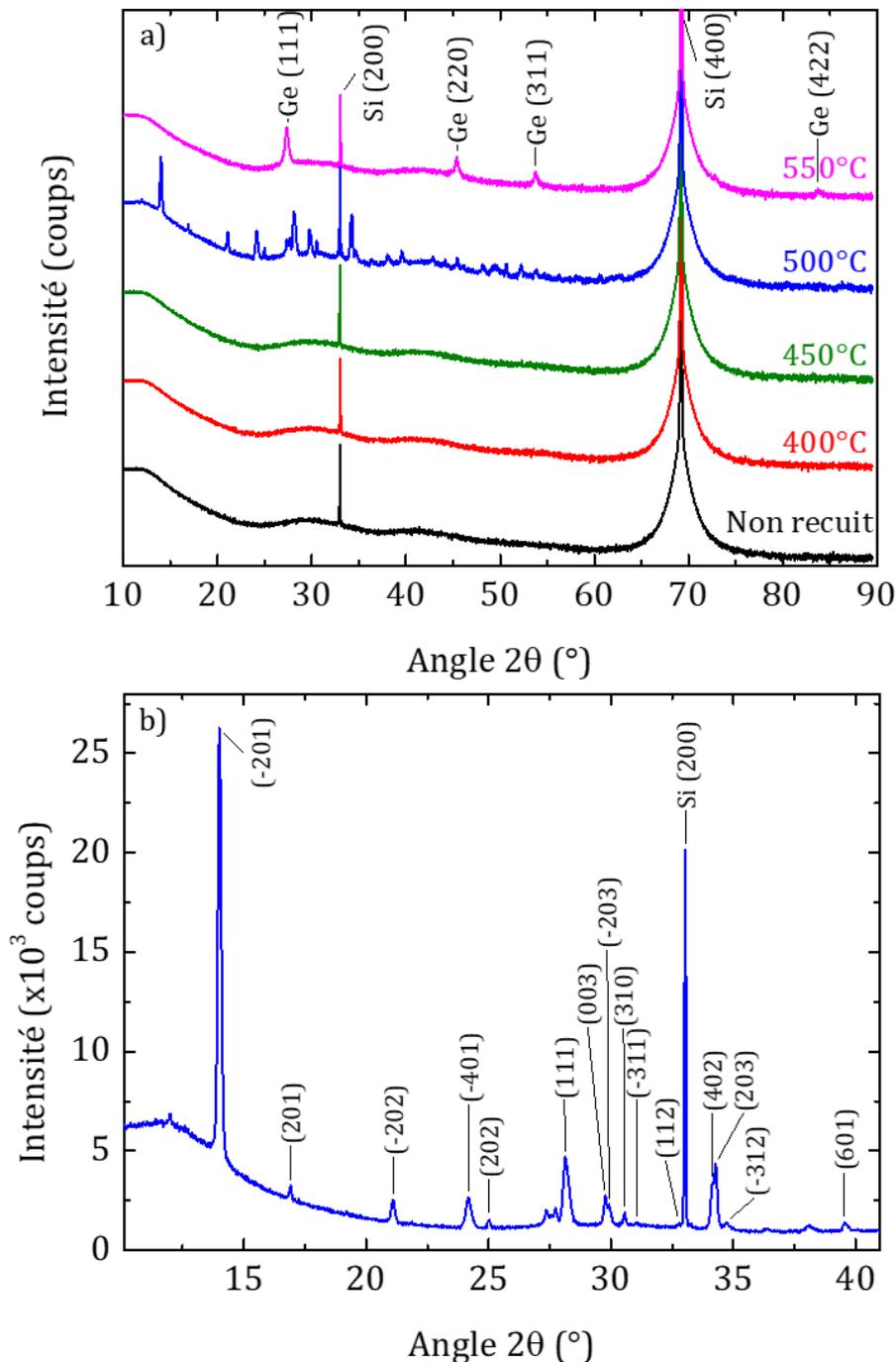
La couche mince est recuite dans un four RTA à des températures de  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  pendant une durée de 5 minutes.

### 2.3.1. Influence de la température de recuit sur la cristallisation de GeP

#### Analyse par diffraction de rayons X

La figure 5.11 a) correspond à la figure 5.4 pour l'échantillon déposé avec  $T_{\text{GaP}} = 900^\circ\text{C}$  et montre les diagrammes de diffraction obtenus pour la couche mince non recuite et recuite à des températures de  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ . La signature du substrat est visible sur les diagrammes avec deux pics fins et intenses aux angles  $2\theta$  de  $33,2^\circ$  et  $69,3^\circ$ . Les échantillons non

recuits et recuits aux températures de 400°C et 450°C ne présentent pas de phases cristallisées. Le diagramme de l'échantillon recuit à 500°C met en évidence une série de pics indiquant la formation d'une phase cristalline. L'indexation des pics (montrée figure 5.11 b)) est compatible avec la formation du composé GeP. Le composé GeP cristallise dans une structure monoclinique de groupe d'espace  $C2/m$ . Après recuit à 550°C, une signature cristalline différente de celle du GeP est observée. Les pics visibles sont cette fois caractéristiques du germanium cristallin.

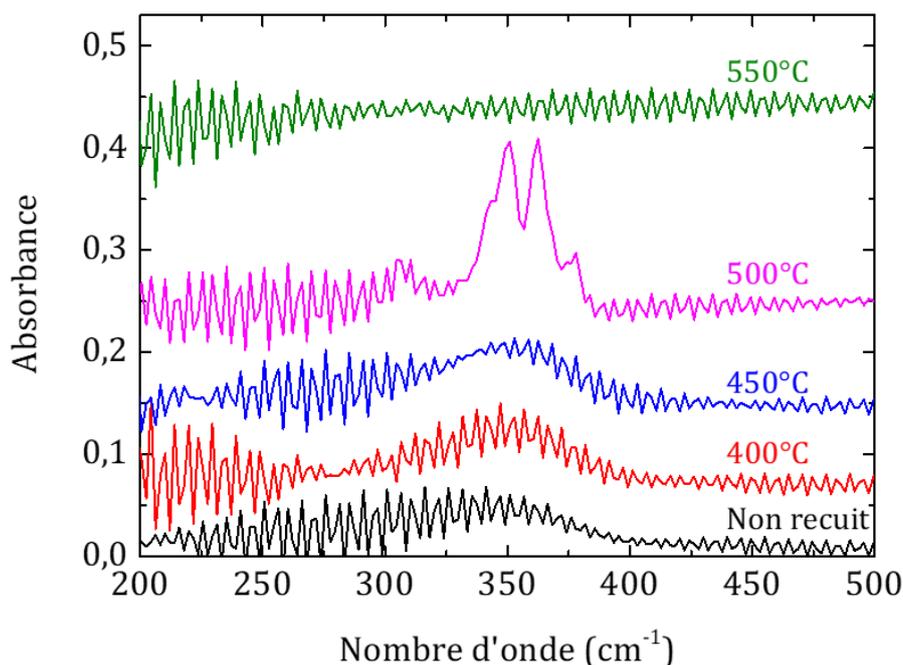


**Figure 5.11** : a) Diffractogrammes de la couche mince de Ge :P non recuite et recuite à différentes températures entre 400°C et 550°C . b) Diffractogramme de la couche mince recuite à 500°C . Les pics de diffractions du GeP sont indexés (PDF-01-085-2746).

Le composé GeP cristallise donc pour une température de recuit comprise entre 450°C et 500°C . Il n'est plus observable pour des températures de recuit supérieures à 500°C . D'après le diagramme de phase (figure 5.9) et la littérature sur la thermodynamique du système germanium-phosphore, ces températures correspondent à la décomposition du GeP en germanium et phosphore gazeux [72, 73, 143].

### Analyse en spectroscopie vibrationnelle

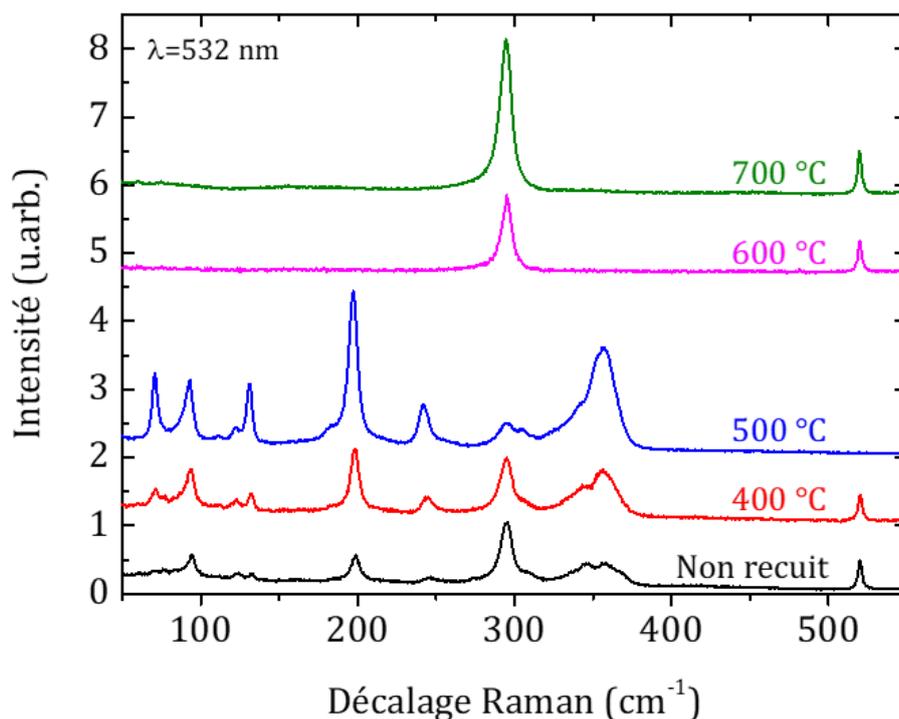
La figure 5.12 montre les spectres FTIR mesurés aux faibles nombres d'ondes dans le cas d'une couche mince de GeP non recuite et recuite à différentes températures entre 400°C et 550°C . Nous observons des oscillations dues aux interférences dans le substrat de silicium avec une période de  $4,9 \text{ cm}^{-1}$  . La signature FTIR des échantillons non recuit, recuit à 400°C et 450°C mettent en évidence une large bande centrée à  $350 \text{ cm}^{-1}$  indiquant la présence d'un matériau non cristallisé. Cette bande large n'est plus observable après un recuit de 500°C . A cette même position, on peut observer plusieurs pics d'absorption plus fins. Sachant que le composé GeP cristallise à cette température de recuit, nous pouvons donc attribuer les pics observés au composé GeP. Il s'agit de la première caractérisation de ce matériau en FTIR. L'échantillon recuit à 550°C ne présente plus d'absorption liée au GeP en bon accord avec les résultats obtenus par la DRX. Les modes de vibration du germanium et du silicium cristallin ne sont pas actifs dans l'infrarouge.



**Figure 5.12** : Spectres d'absorption infrarouge d'une couche mince de Ge :P non recuite et recuite à des températures comprises entre 400°C et 550°C pendant 5 minutes.

La couche mince de Ge :P est également sondée en spectroscopie vibrationnelle Raman. Contrairement aux deux techniques précédentes, le spectromètre micro-Raman est équipé d'un objectif de microscope permettant des mesures résolues spatialement de l'ordre du micromètre. Cela permet de caractériser ainsi les couches minces recuites à 600°C et 700°C qui n'adhèrent pas au substrat.

La figure 5.13 montre les spectres Raman de la couche mince non recuite et recuite à différentes températures comprises entre 400°C et 700°C. On observe une série de pics attribués à des modes vibrationnels sur le spectre de l'échantillon recuit. Le mode vibrationnel à 520  $\text{cm}^{-1}$ , qui est visible sur tous les spectres (sauf celui de l'échantillon recuit à 500°C qui absorbe le laser), correspond au mode TO du silicium provenant du substrat. Deux autres signatures peuvent être identifiées sur le spectre Raman : le mode vibrationnel présent à 295  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond au mode TO du germanium [144] et plusieurs autres modes vibrationnels pouvant correspondre à du GeP. Le spectre de l'échantillon recuit à 400°C a une signature identique à l'échantillon non recuit. Ces deux échantillons seront discutés dans le paragraphe suivant. Les modes vibrationnels de l'échantillon recuit à 500°C sont fins et mieux définis. Cette signature est similaire aux spectres Raman de GeP observés dans la littérature [67, 87-89, 97, 98]. Ces modes vibrationnels peuvent donc être attribués au composé GeP. Les signatures des couches minces recuites à 600°C et 700°C montrent la présence d'un seul mode vibrationnel (autre que celui du substrat) à 295  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la signature du germanium cristallin. Le passage d'une signature de GeP à une signature de germanium cristallin indique un changement de phase au cours du processus de recuit, en bon accord avec la DRX.



**Figure 5.13** : Spectres Raman d'une couche mince de Ge :P non recuite et recuite à des températures comprises entre 400°C et 700°C pendant 5 minutes.

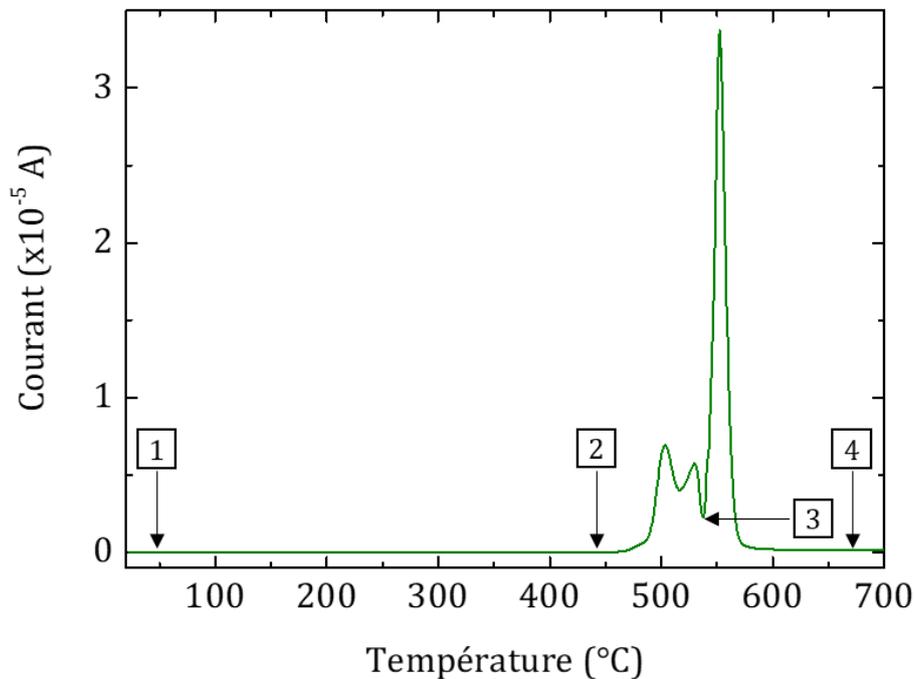
La signature observée pour les échantillons non recuit et recuits aux températures de 400°C ne sont pas en accord avec les résultats obtenus en FTIR et en DRX. Les spectres Raman mettent en évidence des modes vibrationnels de matériaux cristallisés ou partiellement cristallisés tandis que les autres techniques ne montrent pas de signature de matériau cristallin. En réalisant des mesures en temps réel, lors des premières secondes d'exposition au laser à 532 nm, les modes vibrationnels du GeP et du germanium croissent. Ainsi, la présence de ces deux signatures est un

artefact lié à l'expérimentation où le matériau cristallise sous l'effet du laser. Cependant, une fois le matériau bien cristallisé, c'est-à-dire à partir de la température de 500°C, la source laser ne semble plus avoir d'influence sur la cristallisation des couches minces.

### 2.3.2. Stabilité des couches minces de GeP

Dans le chapitre "Techniques expérimentales", la perte de phosphore a été mise en évidence pendant le recuit par analyse DRX et Raman. De plus, la spectroscopie d'absorption infrarouge a montré l'absence de diffusion du phosphore dans le substrat de silicium. Les pertes de phosphore peuvent donc se faire uniquement par désorption de la surface de l'échantillon. Afin de mettre en évidence les mécanismes de désorption du phosphore, une étude par spectroscopie de thermodésorption est réalisée sur les échantillons.

#### Analyse de la thermodésorption du phosphore en fonction de la température



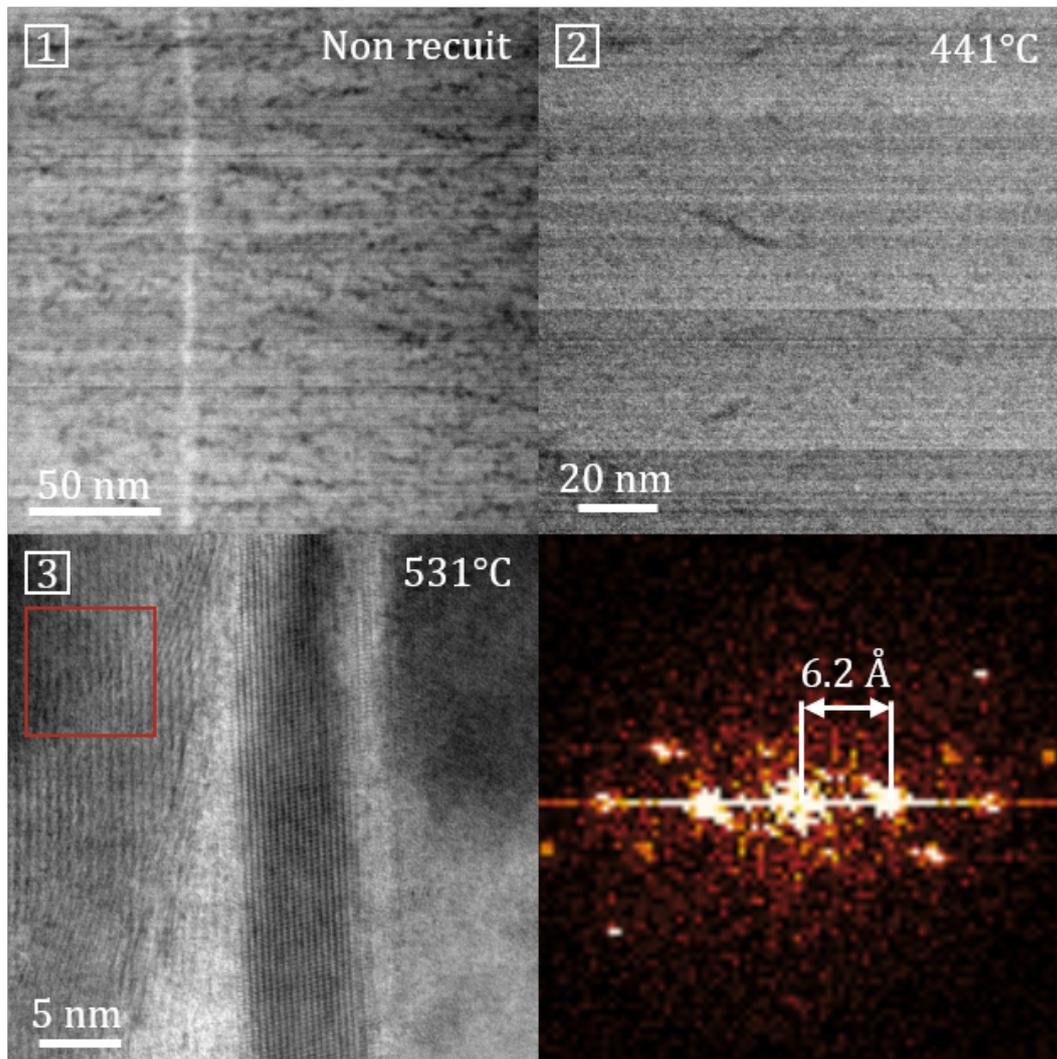
**Figure 5.14 :** Courbe d'effusion du rapport  $m/z$  égale à 62 correspondant au phosphore lors d'une expérience de thermodésorption dans un four sous vide. L'échantillon est recuit avec une vitesse de chauffage de 10°C /min.

La couche mince de Ge :P est insérée dans un four tubulaire sous vide et est recuite jusqu'à 700°C avec une vitesse de chauffage  $\beta$  de 10°C /min. Pendant le recuit, un spectromètre de masse mesure le rapport masse sur degré d'ionisation  $m/z$  égale à 62 correspondant aux molécules de phosphore  $P_2$ , ionisée une fois, et  $P_4$ , ionisée deux fois ou craquée, présentes dans le four [133]. La courbe obtenue sur la figure 5.14 montre le courant mesuré par le spectromètre lorsqu'il détecte le signal  $m/z$  égale à 62 en fonction de la température de recuit de l'échantillon. Pour analyser la courbe d'effusion, les quatre températures de recuits indiqués sur la figure 5.14 vont être discutés en relation avec des images MET réalisées pour l'échantillon non recuit (température 1 sur la figure 5.14), recuit à 441°C (2) et à 531°C (3). Les recuits sont arrêtés aux tempéra-

tures notées 1, 2 et 3 en suivant la courbe donnée par le spectromètre de masse pendant le recuit.

1. L'échantillon avant le recuit est amorphe. La figure 5.15 (1) montre une image HAADF de l'échantillon non recuit d'épaisseur 200 nm. Une ligne verticale en contraste clair est visible. Celle-ci correspond à une zone riche en germanium due à un pic de puissance involontaire du canon à électron. L'image montre un contraste caractéristique d'une structure amorphe et peu dense, ce qui est caractéristique de la méthode de dépôt utilisée et de la faible température du substrat pendant le dépôt. Des cavités peuvent se former dans la couche mince et des molécules de phosphore pourraient y être emprisonnées. Du phosphore pourrait aussi être lié à du germanium dans des zones plus denses.
2. Pour une température de recuit arrêtée à 441°C, la courbe d'effusion (figure 5.14) ne montre pas encore de pics d'effusion de phosphore. L'image HAADF (figure 5.15 (2)) de l'échantillon recuit à 441°C montre toujours la présence de cavités en contraste sombre et l'échantillon est toujours amorphe. Du phosphore pourrait toujours être emprisonné dans ces cavités. La composition de la couche ne semble pas changer ce qui est en accord avec les mesures par DRX et les spectroscopies vibrationnelles.
3. Ensuite, une double bande d'effusion est visible sur la courbe d'effusion (figure 5.14) à partir d'une température de 470°C. Une image de microscopie est réalisée pour un échantillon recuit à 531°C juste après la double bande d'effusion. L'image BF (figure 5.15 (3)) de l'échantillon recuit à 531°C est typique d'un matériau polycristallin. Les contrastes sont liés à l'orientation des cristaux. Le cliché de diffraction permet de confirmer la présence de GeP avec une distance entre les plans de 6,2Å caractéristique du GeP. L'échantillon est donc dense et cristallin. On peut donc faire l'hypothèse que le phosphore visible en thermodésorption provient de phosphore piégé dans les cavités du matériau peu dense qui se sont refermées.
4. Après la double bande, un pic intense d'effusion est observé à partir de 531°C (figure 5.14). Le phosphore sort donc de l'échantillon. Cette bande d'effusion se situe dans la même plage de température que la température de dissociation du composé GeP [72, 73, 143]. Ce pic pourrait être lié à la décomposition du GeP suivi de la diffusion du phosphore dans le GeP dans un premier temps et dans le germanium dans un second temps. Les résultats de DRX et de spectroscopie vibrationnelle confirment la perte du phosphore avec la présence uniquement de germanium cristallin.

Différents processus peuvent être à l'origine de ces pics d'effusion. Parmi ceux-ci, il peut y avoir la désorption d'espèces moléculaires de la couche mince ainsi que le processus de diffusion d'espèces atomiques du volume vers la surface de l'échantillon.



**Figure 5.15** : Image STEM HAADF de la couche mince de 200 nm de GeP (1) non recuite et (2) recuite à une température de 441°C pendant l'expérience de thermodésorption. (3) Image MET BF de la couche mince de 200 nm recuite à une température de 531°C . Une transformée de Fourier est réalisée dans le carré rouge sur l'image (3).

### Rappels théoriques sur les processus de désorption et de diffusion

Dans le chapitre "Techniques expérimentales", la vitesse de désorption  $V(t)$  (équation (2.3)) traduisant la variation de la concentration  $C(t)$  des atomes et molécules adsorbés sur une surface uniforme à l'instant  $t$  chauffée avec une vitesse  $\beta = dT/dt$  est écrite sous la forme d'une loi d'Arrhenius

$$V_n(t) = k_n C^n(t) \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T(t)}\right) \quad (5.1)$$

Avec  $n$  l'ordre de la réaction,  $E_d$  l'énergie d'activation de la désorption,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T(t)$  la température, et  $\nu_n$  le facteur de fréquence défini comme  $\nu_n = k_n C_0^{n-1}$  avec  $C_0 = C(t=0)$  la concentration d'atomes ou de molécules sur une surface uniforme au temps initial.

Les paramètres cinétiques  $E_d$  et  $\nu_n$  des pics de désorption peuvent être obtenus en utilisant la méthode de Falconer-Madix [119, 145]. Pour cela, quatre expériences de thermodésorption avec

des vitesses de chauffage  $\beta$  de 2°C /min, 5°C /min, 10°C /min et 20°C /min sont réalisées. En annulant la dérivée de la vitesse de désorption  $V_n(t)$ , qui est obtenue à l'instant  $t = t_p$ , il est possible d'obtenir la température du maximum du pic  $T_p$ , en utilisant l'équation (5.1).

$$\left(\frac{dV_n}{dt}\right)_{t_p} = V_n(t) \left\{ \beta \frac{E_d}{k_B T_p^2} - n k_n C_p^{n-1} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T_p}\right) \right\} = 0 \quad (5.2)$$

L'équation suivante est donc obtenue

$$\log\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \log\left(\frac{n k_B k_n}{E_d} C_p^{n-1}\right) - \frac{E_d}{k_B T_p} \quad (5.3)$$

Avec  $C_p$  la quantité d'entités adsorbés par  $\text{cm}^2$  à l'instant  $t = t_p$ .

En traçant  $\log(\beta/T_p^2)$  en fonction de  $1/T_p$ , une droite est obtenue dont la pente donne l'énergie d'activation  $E_d$  et l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses permet de déterminer le facteur de fréquence  $\nu_n$ .

Dans le chapitre "Techniques expérimentales", la vitesse de diffusion  $V(t)$  (équation (2.11)) est donnée par la variation de la concentration totale  $M(t)$  d'espèces atomiques dans un film mince d'épaisseur  $d$

$$V(t) = 8C_0 \frac{\pi}{d^2} D(t) \exp\left(-\theta \frac{\pi^2}{d^2}\right) \quad (5.4)$$

Avec  $D(t)$  le coefficient de diffusion. L'équation de la vitesse d'effusion dans le cas d'un processus de diffusion est dépendante de l'épaisseur  $d$  de la couche mince contrairement au processus de désorption. Cette dépendance sera utilisée pour identifier les différents processus.

Par analogie à la méthode de Falconer-Madix, le coefficient de diffusion  $D(t)$  peut être déterminé. Pour cela, au temps  $t = t_p$  correspondant à la température du maximum du pic de diffusion  $T_p$ , la vitesse de diffusion  $V(t)$  peut-être écrite comme

$$\left.\frac{d}{dt}(\log V(t))\right|_{T_p} = 0 \quad (5.5)$$

Le coefficient de diffusion  $D(t)$  peut s'écrire sous la forme d'une loi d'Arrhenius en fonction de la température  $T$

$$D(t) = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \quad (5.6)$$

Avec  $D_0$  le facteur pré-exponentiel et  $E_D$  l'énergie d'activation de diffusion. Ainsi la relation suivante est obtenue [119]

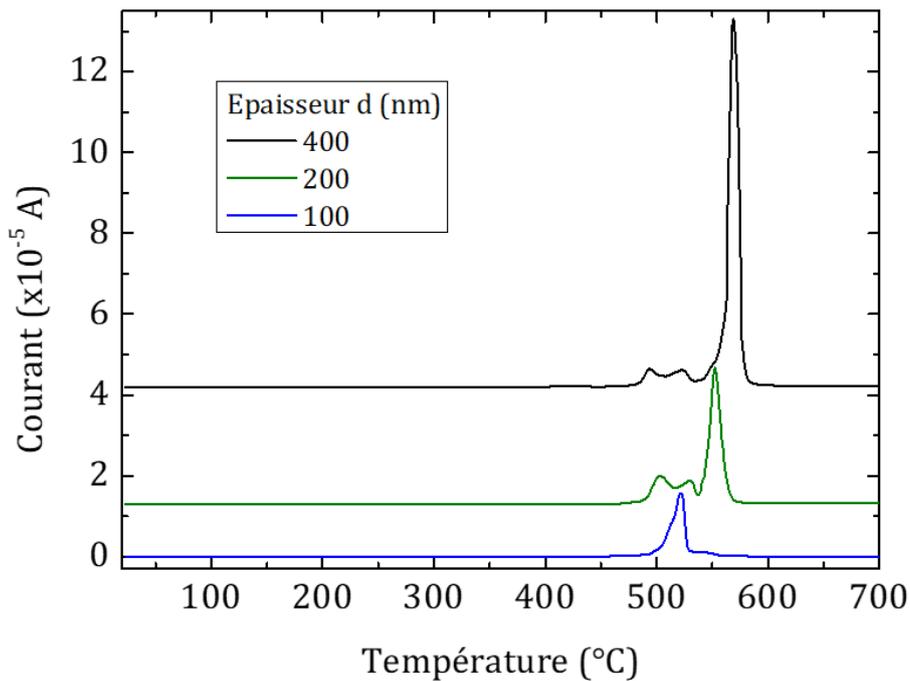
$$\log\left(\frac{\beta d^2}{k_B \pi^2 T_p^2}\right) = \log\left(\frac{D_0}{E_D}\right) - \frac{E_D}{k_B T_p} \quad (5.7)$$

Avec la vitesse de chauffage  $\beta = dT/dt$ .

Le tracé de  $\log\left(\beta d^2/k_B\pi^2T_p^2\right)$  en fonction de  $1/T_p$  permet de déterminer  $D_0$  et  $E_D$ .

### Identification des mécanismes d'effusion

Les équations de vitesse d'effusion dans le cas des deux processus montrent une dépendance de l'épaisseur de la couche mince uniquement dans le cas d'un processus de diffusion. Ainsi, la figure 5.16 montre les courbes pour trois échantillons d'épaisseur  $d$  de 100 nm, 200 nm et 400 nm avec une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  fixe. Deux comportements sont visibles. La position de la double bande pour les échantillons de 200 nm et 400 nm semble être insensible à la variation de l'épaisseur du film. Nous pouvons donc l'attribuer à de la désorption du phosphore. Le pic d'effusion intense se décale vers les plus hautes températures de recuit lorsque l'épaisseur  $d$  de la couche mince augmente. En effet, la vitesse d'effusion est inversement proportionnelle au carré de l'épaisseur  $d$ , d'après l'équation (2.11), celle-ci diminue avec l'augmentation de l'épaisseur et le pic se décale vers les plus hautes températures. Cette observation suggère que ce pic est dû à un processus de diffusion du phosphore à travers le volume de la couche mince vers la surface. Dans le cas de l'échantillon avec une épaisseur de 100 nm, le pic intense de diffusion s'est décalé vers de plus basses températures et les processus de diffusion et de désorption ont lieu simultanément.



**Figure 5.16 :** Courbes du rapport  $m/z$  égale à 62 mesurées lors d'expériences de thermodésorption chauffées avec une vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  pour trois échantillons avec des épaisseurs de couches minces de 100 nm, 200 nm et 400 nm.

### Détermination des paramètres cinétiques

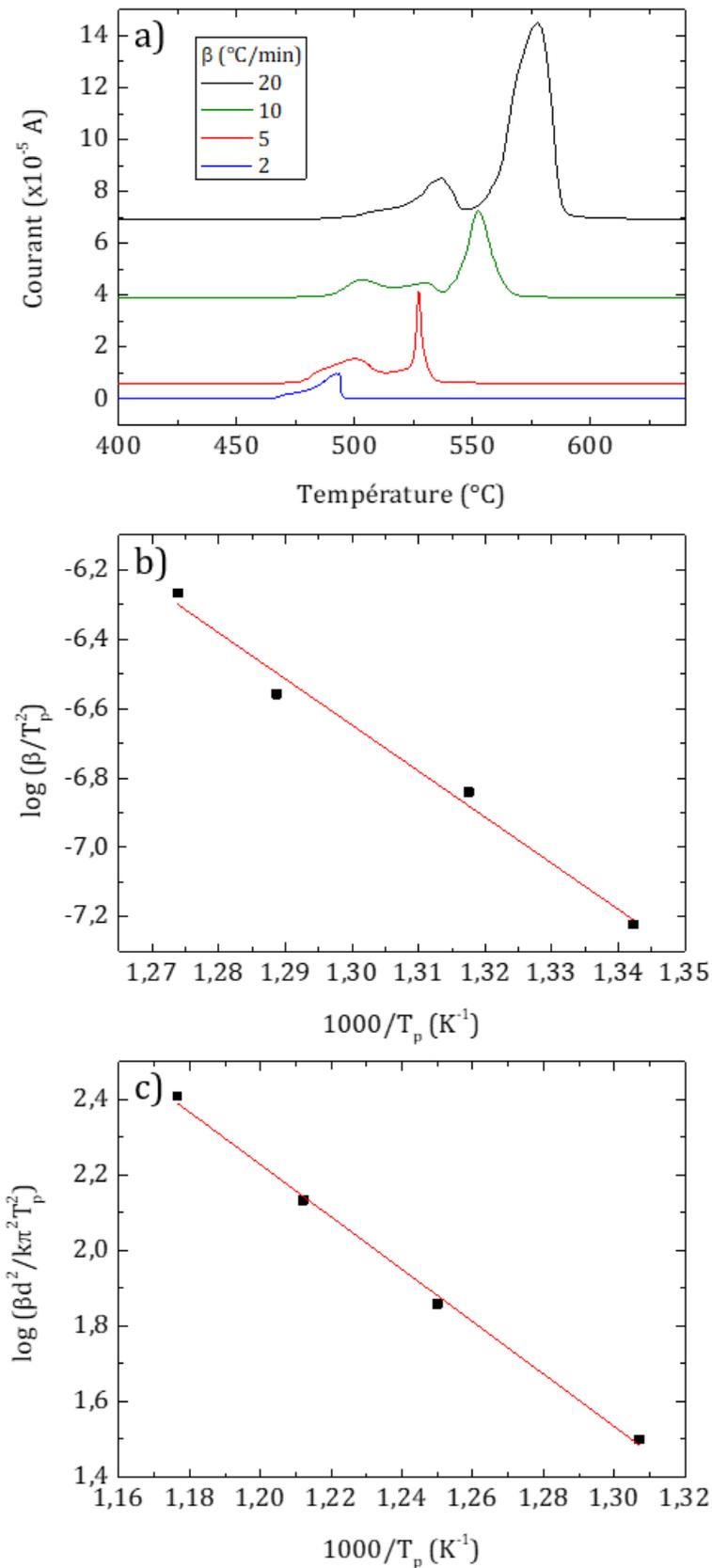
La figure 5.17 a) montre les courbes de thermodésorption pour la couche mince de GeP avec différentes vitesses de chauffages  $\beta$  de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  et d'épaisseur fixe. Les courbes de désorption (5.17) présentent une double bande plus ou moins bien visible et un pic intense comme déjà observé sur la figure 5.14. Les pics se décalent vers de

plus hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffage.

La température du maximum du premier pic de la double bande de désorption permet de tracer  $\log(\beta/T_p^2)$  en fonction de  $1/T_p$  (figure 5.17 b)). Une droite peut être ajustée et la pente donne une énergie d'activation  $E_d$  de 1,14 eV. Cette énergie correspond à l'énergie de liaison du phosphore avec la couche mince ainsi qu'une énergie de sortie pour que la molécule désorbe de la couche mince.

D'après l'équation (5.7), le tracé de  $\log(\beta d^2/k\pi^2 T_p^2)$  en fonction de  $1/T_p$  permet de déterminer  $D_0$  et  $E_D$ . La variation de la vitesse de chauffage ainsi que de l'épaisseur de la couche mince peuvent permettre de trouver ces valeurs. Les épaisseurs réelles n'ont pas toutes été mesurées précisément en microscopie. Nous utiliserons donc plutôt la variation vitesse de chauffage  $\beta$  qui est connue précisément. Les maximums des pics de diffusion présents sur la figure 5.17 a) pour différentes vitesse de chauffage sont tracés en fonction de  $1000/T$ . En ajustant une droite, l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel du coefficient de diffusion peuvent être obtenus. L'énergie d'activation  $E_D$  est de 0,60 eV et le facteur préexponentiel  $D_0$  vaut  $3,39 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Pour une température de  $500^\circ\text{C}$ , le coefficient de diffusion du phosphore est de  $4,19 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Le coefficient de diffusion obtenu correspond à l'énergie des liaisons Ge-P suivi de la diffusion de phosphore dans le GeP au début de la décomposition de ce dernier puis dans du germanium cristallin et enfin de l'énergie de sortie de la couche mince.

La couche mince de Ge :P déposée par évaporation est amorphe et peu dense après le dépôt. Du phosphore emprisonné dans des cavités de la couche mince désorbe avec une énergie d'activation  $E_d$  de 1,14 eV lorsque la couche mince se densifie et cristallise. Le composé GeP cristallise pour une température de recuit de  $500^\circ\text{C}$  au four RTA avec une phase monoclinique de groupe d'espace  $C2/m$ . Le composé GeP cristallin a été identifié au Raman et en FTIR. Le recuit doit cependant être réalisé à une température inférieure à celle de la décomposition du composé GeP autour de  $500^\circ\text{C}$  à  $550^\circ\text{C}$ . La plage de température dans laquelle le GeP se décompose est en accord avec la littérature. Lorsque le GeP se décompose, le phosphore diffuse dans le GeP puis dans du germanium cristallin. Au-delà de cette température de recuit, la couche mince est constituée de germanium cristallin contenant sans doute des impuretés de phosphore. Dans la partie suivante la structure de la couche mince sera caractérisée par MET puis des essais d'exfoliation seront réalisés.



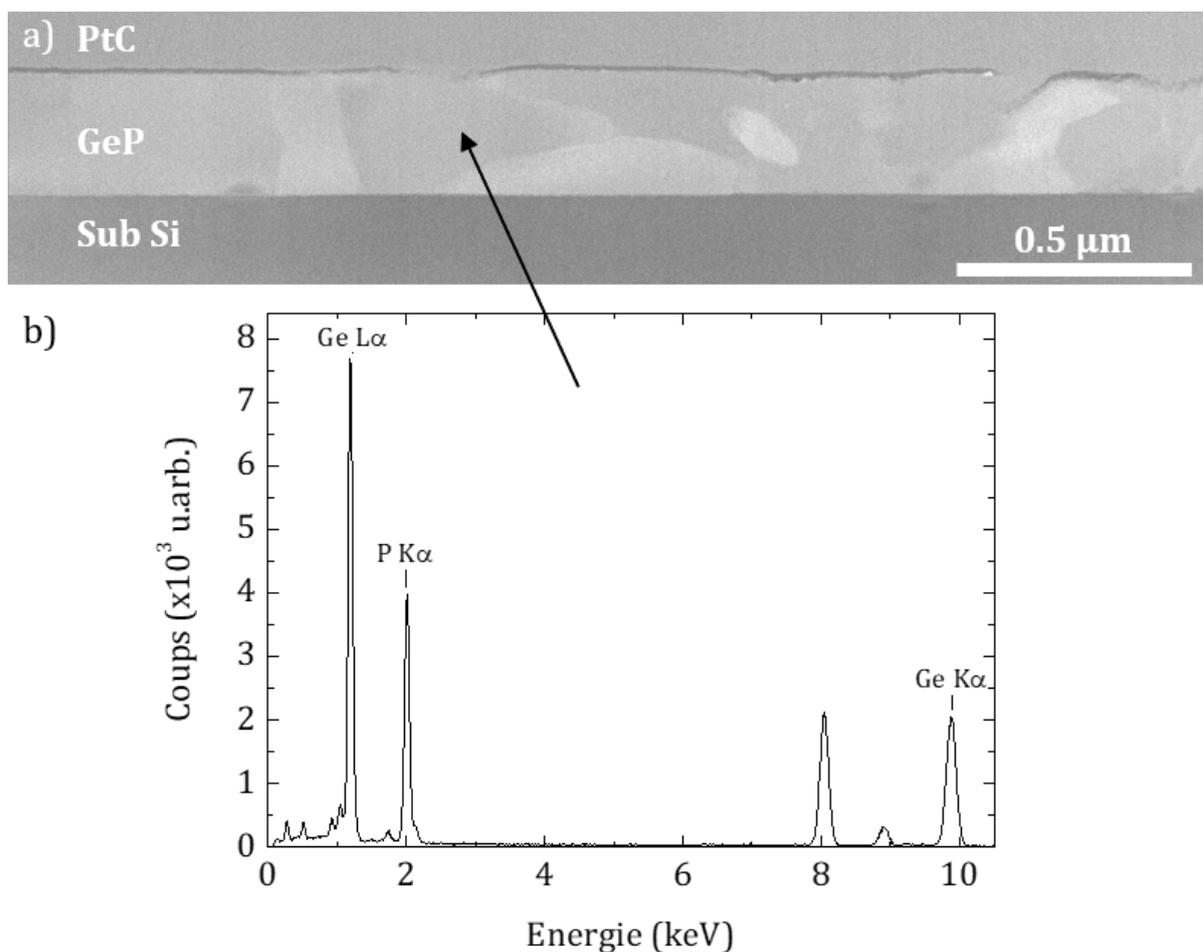
**Figure 5.17 :** a) Courbes de thermodésorption pour le rapport  $m/z$  égale à 62 en fonction de la vitesse de chauffage  $\beta$ . Les échantillons sont recuits avec des vitesses de chauffage de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Application de la méthode de Falconer-Madix [119, 145] avec les valeurs de  $T_p$  obtenues pour chaque vitesse de chauffage  $\beta$  pour b) le processus de désorption et c) le processus de diffusion.

### 3. Étude structurale et tentatives d'exfoliation

Dans la première partie du chapitre, les conditions de dépôt ont été déterminées pour élaborer des couches minces de GeP et la température de la cellule à décomposition de GaP a été fixée. Ensuite, les conditions de recuit de la couche mince ont été abordées et notamment les questions de stabilité du phosphore et de la couche mince ainsi que les différents processus d'effusion du phosphore. La plage de température restreinte permettant la cristallisation du GeP avant la transition de phase de ce dernier vers du germanium et du phosphore gazeux a été déterminée. La structure de la couche mince va pouvoir être étudiée, en commençant à l'échelle micrométrique puis à l'échelle nanométrique. Enfin, les premiers essais d'exfoliation des couches minces seront présentés.

#### 3.1. Étude structurale

##### 3.1.1. Analyse microstructurale

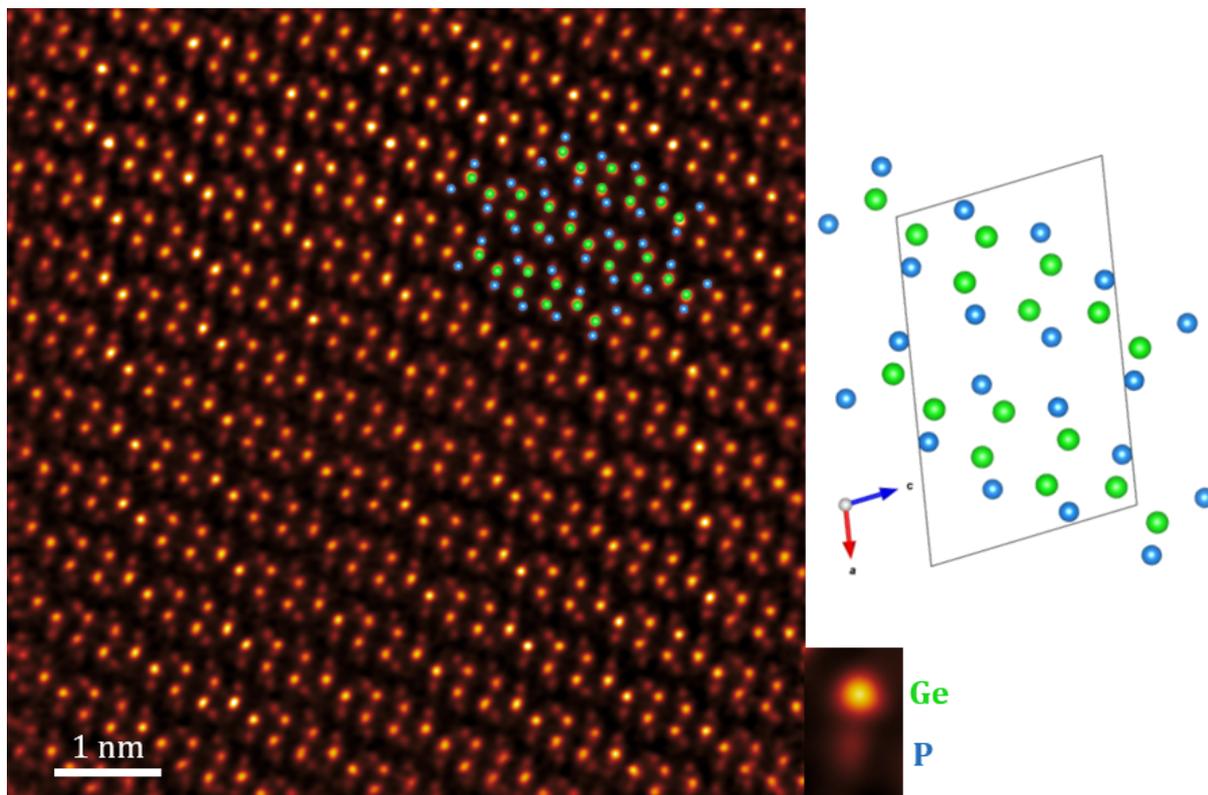


**Figure 5.18** : a) Image STEM HAADF d'une couche mince de Ge :P recuite à 500°C . b) Spectre EDS réalisé dans la couche mince.

La figure 5.18 a) montre une image HAADF d'une couche mince de GeP recuite à 500°C à faible grandissement. On distingue en contraste sombre en bas de l'image le substrat de silicium puis la couche mince de GeP. La composition chimique de la couche mince est obtenue par une mesure EDS sur une surface de 120×100 nm (figure 5.18 b)). Nous obtenons 44,91 at.% de phosphore et 55,09 at.% de germanium, ce qui est compatible avec la formation de GeP. Dans la couche mince, les différents contrastes visibles sont liés à des contrastes d'orientation cristallographique. Ainsi, la couche mince possède une structure polycristalline avec des cristaux de GeP de différentes tailles allant jusqu'au micromètre.

### 3.1.2. Mise en évidence de la structure lamellaire de GeP

La microscopie en haute résolution permet d'observer la structure cristallographique du composé GeP. La figure 5.19 montre une image en haute résolution qui met clairement en évidence la structure lamellaire. L'empilement des feuillets de GeP est régulier et ne comporte pas de défauts. La maille de GeP est constituée de 12 atomes de germanium et de 12 atomes de phosphore positionnés à l'extérieur du motif. La structure théorique du GeP monoclinique avec les atomes de germanium en vert et les atomes de phosphore en bleu se superpose bien à l'image de microscopie. Cela permet de déterminer l'axe de zone [010] du cristal et qu'il s'agit bien d'une structure monoclinique de groupe d'espace  $C2/m$  (12). La transformée de Fourier effectuée sur l'image est visible dans l'insert



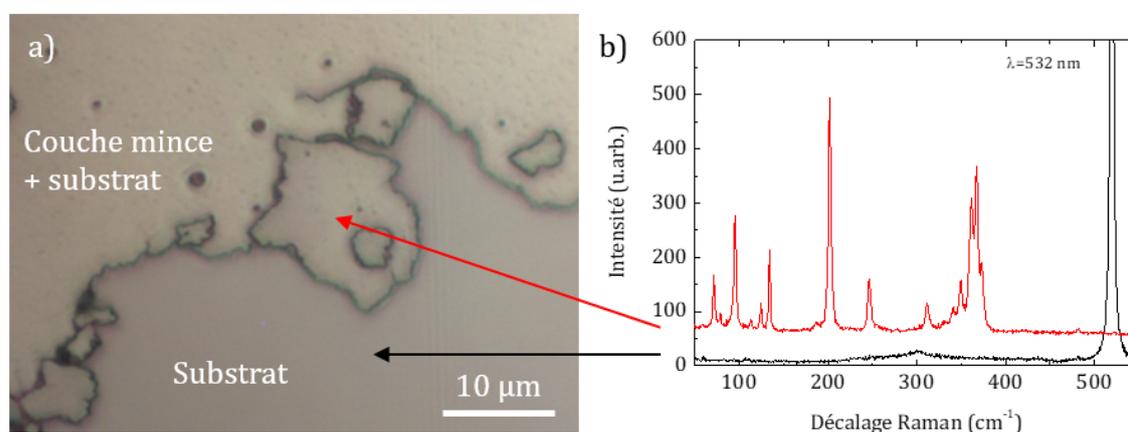
**Figure 5.19** : Images HAADF d'un grain de GeP dans l'axe de zone [010]. La structure théorique du GeP monoclinique dans le même axe de zone est superposée à l'image de microscopie. Les atomes de Ge sont en vert et de P en bleu sur la maille élémentaire.

## 3.2. Tentatives d'exfoliation

Comme pour le composé SiP, des essais d'exfoliation sont réalisés sur la couche mince de GeP. Pour cela, deux techniques sont utilisées, l'exfoliation par voie mécanique et l'exfoliation en phase liquide.

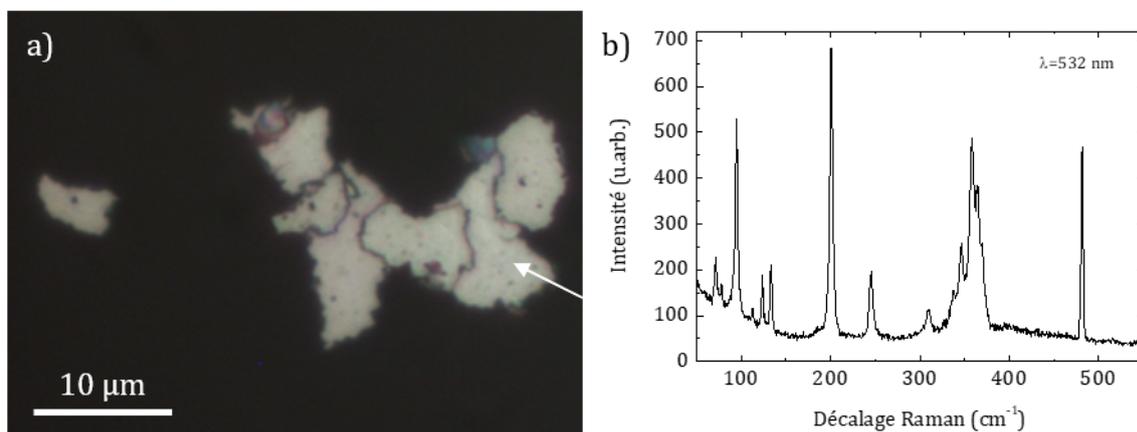
Comme le montre la figure 5.18 a), la couche mince est composée de grains de GeP orientés de façon aléatoire. L'exfoliation par voie mécanique est une technique qui est efficace pour exfolier des matériaux dont les plans liés par des liaisons de type Van der Waals sont orientés parallèlement au substrat. Ce n'est pas le cas pour GeP d'où la difficulté à décoller des feuillets à partir de nos couches minces.

L'exfoliation en phase liquide a déjà été réalisée à de nombreuses reprises dans la littérature [87-89, 97, 98]. Cependant le monofeuillet de GeP n'a jamais été obtenu. Des essais ont donc été réalisés sur des couches minces de GeP recuites à 500°C. Pour cela, la couche mince est plongée dans du N-méthyl-2-pyrrolidone qui sert de solvant et qui permet de maintenir en suspension les feuillets obtenus. La solution avec les échantillons est ensuite placée dans un bain à ultrasons pendant 2h00. La figure 5.20 a) montre une image de microscopie optique de la couche mince après exfoliation en phase liquide. Dans la partie inférieure de l'image, le spectre Raman est typique d'un substrat de silicium (spectre noir sur la figure 5.20 b)). La mesure Raman effectuée dans la partie supérieure met en évidence une signature du GeP cristallin (spectre rouge sur la figure 5.20 b)). Cette absorption indique que des morceaux de couches minces se sont détachés de l'échantillon lors du passage dans le bain à ultrasons.



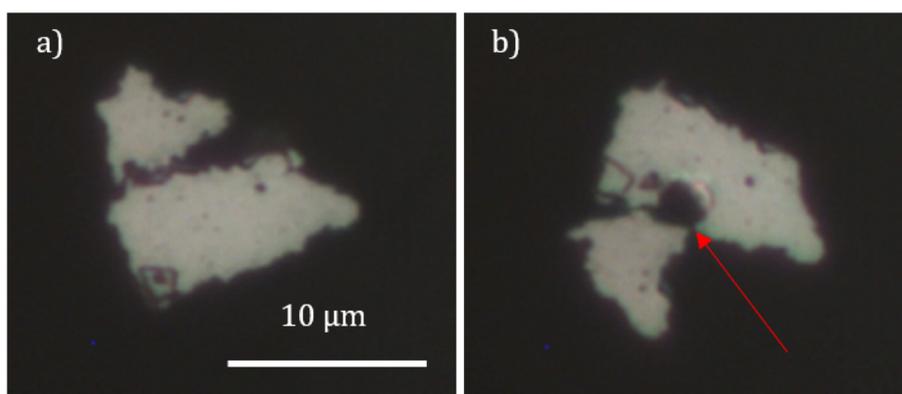
**Figure 5.20 :** a) Image de microscopie optique de l'échantillon recuit à 500°C après exfoliation en phase liquide. b) Spectres Raman mesurés sur l'échantillon dans les deux zones visibles sur l'image.

Dans un second temps, la solution après sonication de la couche mince a été analysée. Une goutte du solvant est prélevée après ultrasonication puis déposée sur une lame de verre. Après évaporation du solvant, des morceaux de couches minces sont visibles sur le nouveau substrat. L'image de microscopie optique sur la figure 5.21 a) montre des objets ressemblant à des morceaux de la couche mince. Le spectre Raman mesuré sur l'objet (figure 5.21 b)) montre qu'il s'agit du composé GeP indiquant qu'il s'agit d'un morceau provenant de la couche mince décollée.



**Figure 5.21 :** a) Image de microscopie optique d'un morceau de couche mince obtenu après dépôt d'une goutte de solvant sur une lame en verre. b) Spectre Raman mesuré sur le morceau de couche mince.

Les spectres Raman ont été obtenus en insérant un filtre de puissance à 25% sur le chemin optique. Si tel n'est pas le cas, un trou se forme dans le morceau de GeP au point d'impact du laser comme le montre la figure 5.22 b) comparée à la figure 5.22 a).



**Figure 5.22 :** Image de microscopie optique d'un morceau de GeP exfolié en phase liquide avant une mesure Raman (a) et après une mesure Raman sans filtre de puissance (b).

Pour des raisons de manque de temps, les expériences d'exfoliation de la couche mince de GeP n'ont pas pu être poursuivies, mais les résultats restent tout de même intéressants. La couche mince entière décolle dans le solvant et nous savons que la couche mince est composée de GeP cristallin.

## 4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons déterminé les conditions permettant d'obtenir le composé GeP. Celui-ci nécessite une certaine quantité de phosphore (cellule à décomposition de GaP fixée à 900°C) et les couches minces doivent être recuites à 500°C. La désorption de phosphore est observée pour des recuits autour de 450°C. Celle-ci peut provenir du phosphore piégé dans la couche mince poreuse pendant le dépôt. Un phénomène de diffusion du phosphore apparaît pour une température de recuit autour de 550°C. Le phosphore provient de la décomposition du GeP

puis diffuse dans le volume de la couche mince jusqu'à atteindre la surface. La température de décomposition de GeP est similaire à celles observées dans la littérature (entre 540°C et 577°C ) [72, 73, 143]. Au delà de cette température, la couche mince est composée de germanium polycristallin.

La couche mince de GeP est polycristalline et non biphasée avec des grains de GeP très bien cristallisés de l'ordre du micromètre. Le composé GeP est bien un matériau lamellaire et le GeP élaboré a une structure monoclinique de groupe d'espace  $C2/m$ .

L'exfoliation mécanique est difficile à mettre en œuvre car les cristaux de GeP sont orientés aléatoirement. Les premiers résultats de l'exfoliation en phase liquide mettent en évidence un détachement de la couche mince dans le solvant pendant la sonication ce qui est prometteur pour la poursuite des travaux.



# Conclusion Générale

Ce travail de thèse a concerné l'étude des propriétés structurales, vibrationnelles et optiques de nc-Si formés dans des multicouches SiO/SiO<sub>2</sub> dopés avec du phosphore mais aussi de couches minces de Si :P et de Ge :P préparées par évaporation sous ultravide.

Dans un premier chapitre, les caractérisations structurales, vibrationnelles et optiques de nc-Si formés dans des multicouches SiO/SiO<sub>2</sub> dopées avec du phosphore ont été présentées. Les caractérisations structurales ont permis de montrer que le phosphore est bien localisé dans les nc-Si avec des concentrations pouvant atteindre 10 at.%, bien supérieures à la limite de solubilité du P dans le Si. Pour des teneurs en phosphore supérieures à 4 at.% dans la multicouche, la formation de nanoparticules de SiP<sub>x</sub> ( $x=1$  ou  $2$ ) est observée. L'intensité de photoluminescence des nc-Si est décalée vers le rouge lorsque la concentration de phosphore augmente ce qui est expliqué par l'augmentation de la taille des nc-Si. Pour des teneurs en phosphore excédant 0,7 at.% dans la multicouche, la photoluminescence des nc-Si disparaît en raison de l'effet Auger et de l'augmentation de leur taille. Les mesures d'absorption infrarouge ont mis en évidence une contribution qui n'est pas d'origine vibrationnelle et qui est attribuée à une résonance de plasmon de surface localisée. Celle-ci se décale vers les plus grands nombres d'ondes à mesure que la teneur en phosphore augmente. Afin de simuler les résultats expérimentaux, la contribution des interférences dans les multicouches a d'abord été soustraite. Des simulations basées, soit sur un modèle simple prenant en compte des nc-Si entourés de silice, soit sur un modèle plus complexe tenant compte d'un système cœur/coquille (nc-Si/silice) placé dans un milieu effectif ont ensuite été effectuées. Elles ont permis de déterminer le taux d'activation des dopants qui est voisin de 5%, ce qui est faible comparé au taux d'activation généralement obtenus dans le Si massif mais compatible avec d'autres résultats obtenus récemment pour des nc-Si dopés. La mobilité des porteurs est également déduite des simulations ( $23,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) et comparée à celle obtenue dans le Si massif.

Dans un deuxième chapitre, l'élaboration et la caractérisation de couches minces de Si :P a été étudiée. Lorsqu'une couche mince de Si :P est déposée directement sur substrat de silicium, les traitements thermiques conduisent à la diffusion du phosphore dans le substrat et, pour des températures supérieures à 800°C, à la désorption de phosphore limitant ainsi la formation d'un composé SiP<sub>x</sub>. Le dépôt d'une couche mince de silice entre le substrat et la couche mince et au-dessus de cette dernière a permis de limiter à la fois la diffusion et la désorption du phosphore. Pour des recuits à des températures supérieures à 950°C, les caractérisations vibrationnelles ont permis de mettre en évidence la formation d'un nouveau composé cristallin. Des calculs DFT effectués en collaboration ont permis d'identifier les modes de vibration à ceux du composé

SiP. Celui-ci cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace  $Cmc2_1$ . Les études microstructurales ont montré la coexistence dans les couches minces de grains de SiP de tailles voisines du micron et de grains de silicium dopés avec 1 à 2% de phosphore. A l'échelle nanométrique, la structure lamellaire a été mise en évidence en bon accord avec la structure atomique attendue pour SiP. Après décapage de la silice et du Si, les premiers essais d'exfoliation ont été réalisés mais n'ont pas permis d'isoler un ou plusieurs feuillets de SiP de taille suffisante pour permettre une caractérisation optique.

Dans le troisième chapitre, l'élaboration et la caractérisation de couches minces de Ge :P a été étudiée. Les couches minces sont amorphes après dépôt à température ambiante. Un recuit à 500°C a permis de former le composé GeP qui cristallise dans une structure monoclinique de groupe d'espace  $C2/m$ . Les caractérisations microstructurales ont montré que les couches minces sont constituées principalement de grains de GeP qui coexistent avec des petits grains de Ge présents essentiellement en surface. Pour des recuits à des températures supérieures à 550°C, seul le germanium est présent dans la couche mince mettant ainsi en évidence l'effusion du phosphore. Les processus de diffusion et de désorption ont été étudiés et ont permis de déterminer l'énergie d'activation pour la désorption ainsi que le coefficient de diffusion du phosphore dans le GeP. Tout comme SiP, le GeP a bien une structure lamellaire. Les premiers essais d'exfoliation en phase liquide, qui ont permis d'isoler des morceaux de GeP détachés du substrat, apparaissent d'ores et déjà prometteurs.

Ce travail a permis de dégager un certain nombre de perspectives qui sont présentées ci-dessous.

En ce qui concerne les propriétés plasmoniques de nc-Si hyperdopés avec du phosphore dans des multicouches SiO/SiO<sub>2</sub>, plusieurs pistes peuvent être explorées. La structure multicouche pourrait encore être optimisée en vue de mieux contrôler la taille des nc-Si. En particulier l'épaisseur de la couche barrière de SiO<sub>2</sub> pourrait être augmentée. Les premiers résultats déjà obtenus apparaissent prometteurs. De plus, il pourrait être intéressant de ne pas introduire intentionnellement de phosphore dans les couches barrières de SiO<sub>2</sub> afin de limiter la diffusion du phosphore et du silicium.

Pour l'instant, nous n'avons considéré que des multicouches. Il serait intéressant d'étudier également les propriétés plasmoniques de couches uniques de nc-Si hyperdopés avec du phosphore.

Enfin, les couches minces pourraient être micro/nano-structurées afin d'affiner la résonance de plasmons de surface localisée d'obtenir des modes de réseau. De tels échantillons pourraient ensuite être fonctionnalisés en tant que capteur pour la détection de molécules dans le moyen infrarouge.

Concernant les couches minces de Si :P et de Ge :P, la croissance devra encore être optimisée afin de rendre possible l'exfoliation. En particulier, la croissance pourrait être réalisée sur d'autres substrats pouvant permettre une croissance épitaxiale de SiP ou de GeP. Dans ce cas, l'exfoliation mécanique pourrait être utilisée comme pour le graphène.

---

L'exfoliation en phase liquide nécessite encore plus d'investigations : en effet, l'effet du solvant, du temps de sonication ainsi que l'effet de la centrifugation pour séparer les feuillets n'a pas encore été étudié.

Lorsqu'un monofeuillet pourra être identifié, des caractérisations vibrationnelles et optiques devront être réalisées. Ces derniers permettront de vérifier afin de vérifier les prédictions théoriques existantes dans la littérature.



# Bibliographie

- [1] Yongqing Cai, Gang Zhang, and Yong Wei Zhang. Layer-dependent band alignment and work function of few-layer phosphorene. *Scientific Reports*, 4, 10 2014.
- [2] S. Zhang, S. Guo, Y. Huang, Z. Zhu, B. Cai, M. Xie, W. Zhou, and H. Zeng. Two-dimensional SiP : An unexplored direct band-gap semiconductor. *2D Materials*, 4 :1–6, 2017.
- [3] S. Geiskopf. *Etude de la structure et des propriétés optiques d'alliages de SiP et de films minces d'oxydes de silicium riches en phosphore*. PhD thesis, 2019.
- [4] A. Frova, P. Handler, F. A. Germano, and D. E. Aspnes. Electro-Absorption Effects at the Band Edges of Silicon and Germanium. *Physical Review*, 145 :575–583, 1966.
- [5] S. Adachi. Model dielectric constants of Si and Ge. *Physical Review B*, 38 :12966–12976, 1988.
- [6] J. W. Grover and P. Handler. Electroreflectance of silicon. *Physical Review B*, 9 :2600–2606, 1974.
- [7] R. Zallen and W. Paul. Effect of Pressure on Interband Reflectivity Spectra of Germanium and Related Semiconductors. *Physical Review*, 155 :703–711, 1967.
- [8] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch. Optical Properties of Si Nanocrystals. *Physica Status Solidi (b)*, 215 :871–932, 1999.
- [9] F. Trad. *Influence de l'insertion de bore et de phosphore sur les propriétés optiques et structurales des nanocristaux de silicium dans une matrice de silice*. PhD thesis, 2021.
- [10] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Physical Review B*, 48 :11024–11036, 1993.
- [11] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux, and M. Vergnat. Influence of the annealing treatments on the luminescence properties of SiO/SiO<sub>2</sub> multilayers. *Journal of Applied Physics*, 100, 2006.
- [12] M. Perego, C. Bonafos, and M. Fanciulli. Phosphorus doping of ultra-small silicon nanocrystals. *Nanotechnology*, 21, 2010.
- [13] G. M. Dalpian and J. R. Chelikowsky. Self-Purification in Semiconductor Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 96 :1–4, 2006.
- [14] M. H. Du, S. C. Erwin, A. L. Efros, and D. J. Norris. Comment on "self-purification in semiconductor nanocrystals". *Physical Review Letters*, 100, 4 2008.
- [15] G. Cantele, E. Degoli, E. Luppi, R. Magri, D. Ninno, G. Iadonisi, and S. Ossicini. First-principles study of n- and p-doped silicon nanoclusters. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72, 9 2005.

- [16] T. L. Chan, M. L. Tiago, E. Kaxiras, and J. R. Chelikowsky. Size Limits on Doping Phosphorus into Silicon Nanocrystals. *Nano Letters*, 8 :596–600, 2 2008.
- [17] W. He, Z. Li, C. Wen, H. Liu, and W. Shen. Size dependence of phosphorus doping in silicon nanocrystals. *Nanotechnology*, 27, 9 2016.
- [18] R. Guerra and S. Ossicini. Preferential Positioning of Dopants and Co-Dopants in Embedded and Freestanding Si Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 136 :4404–4409, 3 2014.
- [19] A. Carvalho, S. Öberg, M. Barroso, M. J. Rayson, and P. Briddon. P-doping of Si nanoparticles : The effect of oxidation. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 209 :1847–1850, 10 2012.
- [20] J. Ma, S. H. Wei, N. R. Neale, and A. J. Nozik. Effect of surface passivation on dopant distribution in Si quantum dots : The case of B and P doping. *Applied Physics Letters*, 98, 4 2011.
- [21] F. Trad, A. E. Giba, X. Devaux, M. Stoffel, D. Zhigunov, A. Bouché, S. Geiskopf, R. Demoulin, P. Pareige, E. Talbot, M. Vergnat, and H. Rinnert. Influence of phosphorus on the growth and the photoluminescence properties of Si-NCs formed in P-doped SiO/SiO<sub>2</sub> multilayers. *Nanoscale*, 13 :19617–19625, 12 2021.
- [22] R. Khelifi, D. Mathiot, R. Gupta, D. Muller, M. Roussel, and S. Duguay. Efficient n-type doping of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> by ion beam synthesis. *Applied Physics Letters*, 102, 1 2013.
- [23] R. Khelifi. *Synthèse par faisceaux d'ions de nanocristaux semi-conducteurs fonctionnels en technologie silicium*. PhD thesis, 2016.
- [24] X. Chen, X. Pi, and D. Yang. Critical Role of Dopant Location for P-Doped Si Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 :661–666, 1 2011.
- [25] R. W. Olesinski, N. Kanai, and G. J. Abbaschian. The P-Si (Phosphorus-Silicon) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 6 :130–133, 1985.
- [26] R. Vogel, B. Gieben, and I. Gottingen. Das System Eisen-Phosphor-Silizium. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 30 :619–626, 1959.
- [27] V. E. Borisenko and S. G. Yudin. Steady-State Solubility of Substitutional Impurities in Silicon. *phys. stat. sol. (a)*, 101, 1987.
- [28] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, Y. Yamamoto, and K. Murakami. Hyperfine Structure of the Electron Spin Resonance of Phosphorus-Doped Si Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 89, 2002.
- [29] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, and K. Yamamoto. Photoluminescence from Si nanocrystals dispersed in phosphosilicate glass thin films : Improvement of photoluminescence efficiency. *Applied Physics Letters*, 75 :184–186, 7 1999.
- [30] A. Mimura, M. Fujii, S. Hayashi, D. Kovalev, and F. Koch. Photoluminescence and free-electron absorption in heavily phosphorus-doped Si nanocrystals. *Physical Review B*, 62 :15625–15627, 2000.

- [31] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto, C. Urakawa, and H. Ohta. Improvement in photoluminescence efficiency of SiO<sub>2</sub> films containing Si nanocrystals by P doping : An electron spin resonance study. *Journal of Applied Physics*, 87 :1855–1857, 2000.
- [32] P. Lu, W. Mu, J. Xu, X. Zhang, W. Zhang, W. Li, L. Xu, and K. Chen. Phosphorus Doping in Si Nanocrystals/SiO<sub>2</sub> Multilayers and Light Emission with Wavelength Compatible for Optical Telecommunication. *Scientific Reports*, 6, 3 2016.
- [33] K. Murakami, R. Shirakawa, M. Tsujimura, N. Uchida, N. Fukata, and S. I. Hishita. Phosphorus ion implantation in silicon nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 105, 2009.
- [34] D. Hiller, J. López-Vidrier, S. Gutsch, M. Zacharias, K. Nomoto, and D. König. Defect-Induced Luminescence Quenching vs. Charge Carrier Generation of Phosphorus Incorporated in Silicon Nanocrystals as Function of Size. *Scientific Reports*, 7 :1–12, 2017.
- [35] X. J. Hao, E. C. Cho, G. Scardera, E. Bellet-Amalric, D. Bellet, Y. S. Shen, S. Huang, Y. D. Huang, G. Conibeer, and M. A. Green. Effects of phosphorus doping on structural and optical properties of silicon nanocrystals in a SiO<sub>2</sub> matrix. *Thin Solid Films*, 517 :5646–5652, 8 2009.
- [36] C. Y. Tsai. Interband and Intraband Absorption Coefficients of Silicon : Theoretical Frameworks and Formulations. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 26, 3 2020.
- [37] A. Agrawal, S. H. Cho, O. Zandi, S. Ghosh, R. W. Johns, and D. J. Milliron. Localized Surface Plasmon Resonance in Semiconductor Nanocrystals. *Chemical Reviews*, 118 :3121–3207, 3 2018.
- [38] S. S. Bubenov, S. G. Dorofeev, A. A. Eliseev, N. N. Kononov, A. V. Garshev, N. E. Mordvinova, and O. I. Lebedev. Diffusion doping route to plasmonic Si/SiO<sub>x</sub> nanoparticles. *RSC Advances*, 8 :18896–18903, 2018.
- [39] J. S. De Sousa, J. P. Leburton, V. N. Freire, and E. F. Da Silva. Intraband absorption and Stark effect in silicon nanocrystals. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72, 10 2005.
- [40] C. Y. Tsai. Absorption coefficients of silicon : A theoretical treatment. *Journal of Applied Physics*, 123, 5 2018.
- [41] C. J. Powell and J. B. Swan. Effect of Oxidation on the Characteristic Loss Spectra of Aluminum and Magnesium. *Physical Review*, 118 :640–643, 1960.
- [42] G. Mie. Beitrage zur Optik truber Medien, speziell kolloidaler Metallosungen. *Annalen der physik*, IV :377–445, 1908.
- [43] S. A. Maier. *Plasmonics : Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [44] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley John and Sons, réimprimée edition, 2008.
- [45] P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva. Searching for better plasmonic materials. *Laser and Photonics Reviews*, 4 :795–808, 11 2010.
- [46] H. Chen, T. Ming, L. Zhao, F. Wang, L. D. Sun, J. Wang, and C. H. Yan. Plasmon-molecule interactions. *Nano Today*, 5 :494–505, 2010.

- [47] Taejun Lee, Jaehyuck Jang, Heonyeong Jeong, and Junsuk Rho. Plasmonic- and dielectric-based structural coloring : from fundamentals to practical applications. *Nano Convergence*, 5, 12 2018.
- [48] S. Unser, I. Bruzas, J. He, and L. Sagle. Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing : Current Challenges and Approaches. *Sensors*, 15 :15684–15716, 7 2015.
- [49] J. F. Masson. Surface Plasmon Resonance Clinical Biosensors for Medical Diagnostics. *ACS Sensors*, 2 :16–30, 1 2017.
- [50] S. Lal, S. E. Clare, and N. J. Halas. Nanoshell-Enabled Photothermal Cancer Therapy : Impending Clinical Impact. *Accounts of Chemical Research*, 41 :1842–1851, 12 2008.
- [51] D. Ge, S. Marguet, A. Issa, S. Jradi, T. H. Nguyen, M. Nahra, J. Béal, R. Deturche, H. Chen, S. Blaize, J. Plain, C. Fiorini, L. Douillard, O. Soppera, X. Q. Dinh, C. Dang, X. Yang, T. Xu, B. Wei, X. W. Sun, C. Couteau, and R. Bachelot. Hybrid plasmonic nano-emitters with controlled single quantum emitter positioning on the local excitation field. *Nature Communications*, 11, 12 2020.
- [52] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Müllen, and W. E. Moerner. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photonics*, 3 :654–657, 11 2009.
- [53] M. D. Kelzenberg, S. W. Boettcher, J. A. Petykiewicz, D. B. Turner-Evans, M. C. Putnam, E. L. Warren, J. M. Spurgeon, R. M. Briggs, N. S. Lewis, and H. A. Atwater. Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications. *Nature Materials*, 9 :239–244, 2010.
- [54] V. Q. Nguyen, Y. Ai, P. Martin, and J. C. Lacroix. Plasmon-Induced Nanolocalized Reduction of Diazonium Salts. *ACS Omega*, 2 :1947–1955, 5 2017.
- [55] C. Hubert, A. Rumyantseva, G. Lerondel, J. Grand, S. Kostcheev, L. Billot, A. Vial, R. Bachelot, P. Royer, S. H. Chang, S. K. Gray, G. P. Wiederrecht, and G. C. Schatz. Near-Field Photochemical Imaging of Noble Metal Nanostructures. *Nano Letters*, 5 :615–619, 4 2005.
- [56] S. Mukherjee, F. Libisch, N. Large, O. Neumann, L. V. Brown, J. Cheng, J. B. Lassiter, E. A. Carter, P. Nordlander, and N. J. Halas. *Nano Letters*.
- [57] J. Lee, S. Mubeen, X. Ji, G. D. Stucky, and M. Moskovits. Plasmonic Photoanodes for Solar Water Splitting with Visible Light. *Nano Letters*, 12 :5014–5019, 9 2012.
- [58] M. L. Brongersma and V. M. Shalaev. The case for plasmonics. *Science*, 328 :440–441, 4 2010.
- [59] X. Pi and C. Delerue. Tight-Binding Calculations of the Optical Response of Optimally P-Doped Si Nanocrystals : A Model for Localized Surface Plasmon Resonance. *Physical Review Letters*, 111, 10 2013.
- [60] U. R. Kortshagen, R. M. Sankaran, R. N. Pereira, S. L. Girshick, J. J. Wu, and E. S. Aydil. Nonthermal plasma synthesis of nanocrystals : Fundamental principles, materials, and applications. *Chemical Reviews*, 116 :11061–11127, 9 2016.
- [61] D. J. Rowe, J. S. Jeong, K. A. Mkhoyan, and U. R. Kortshagen. Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals Exhibiting Mid-Infrared Localized Surface Plasmon Resonance. *Nano Letters*, 13 :1317–1322, 3 2013.

- [62] S. Zhou, X. Pi, Z. Ni, Y. Ding, Y. Jiang, C. Jin, C. Delerue, D. Yang, and T. Nozaki. Comparative study on the localized surface plasmon resonance of boron- and phosphorus-doped silicon nanocrystals-Supporting information. *ACS Nano*, 9 :378–386, 2015.
- [63] X. D. Pi, R. Gresback, R. W. Liptak, S. A. Campbell, and U. Kortshagen. Doping efficiency, dopant location, and oxidation of Si nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 92, 2008.
- [64] N. J. Kramer, K. S. Schramke, and U. R. Kortshagen. Plasmonic Properties of Silicon Nanocrystals Doped with Boron and Phosphorus. *Nano Letters*, 15 :5597–5603, 8 2015.
- [65] J. M. Poumirol, C. Majorel, N. Chery, C. Girard, P. R. Wiecha, N. Mallet, R. Monflier, G. Larrieu, F. Cristiano, A. S. Royet, P. A. Alba, S. Kerdiles, V. Paillard, and C. Bonafos. Hyper-Doped Silicon Nanoantennas and Metasurfaces for Tunable Infrared Plasmonics. *ACS Photonics*, 8 :1393–1399, 5 2021.
- [66] M. Zhang, J. M. Poumirol, N. Chery, C. Majorel, R. Demoulin, E. Talbot, H. Rinnert, C. Girard, F. Cristiano, P. R. Wiecha, T. Hungria, V. Paillard, A. Arbouet, B. Pécassou, F. Gourbilleau, and C. Bonafos. Infrared nanoplasmonic properties of hyperdoped embedded Si nanocrystals in the few electrons regime. *Nanophotonics*, 11 :3485–3493, 8 2022.
- [67] C. Barreteau, B. Michon, C. Besnard, and E. Giannini. High-pressure melt growth and transport properties of SiP, SiAs, GeP, and GeAs 2D layered semiconductors. *Journal of Crystal Growth*, 443 :75–80, 2016.
- [68] S. M. Liang and R. Schmid-Fetzer. Modeling of thermodynamic properties and phase equilibria of the Si-P system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 35 :24–35, 2014.
- [69] A. Mostafa and M. Medraj. Binary phase diagrams and thermodynamic properties of silicon and essential doping elements (Al, As, B, Bi, Ga, In, N, P, Sb and Tl). *Materials*, 10, 2017.
- [70] R. W. Olesinski, N. Kanai, and G. J. Abbaschian. The Ge-P (Germanium-Phosphorus) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 6 :262–266, 1985.
- [71] P. C. Donohue and H. S. Young. Synthesis, structure, and superconductivity of new high pressure phases in the systems GeP and GeAs. *Journal of Solid State Chemistry*, 1 :143–149, 1970.
- [72] M. Zumbusch, M. Heimbrecht, and W. Biltz. Germaniumphosphid. *Zeitschrift für anorganische allgemeine Chemie*, 242 :237–248, 1939.
- [73] T. Wadsten. Studies on the thermal decomposition of phosphides and arsenides of silicon and of germanium. *Thermochimica Acta*, 21 :285–290, 1977.
- [74] V. W. Biltz. Über die Verbindungsfähigkeit von Titan mit Phosphor. 361 :395–405, 1938.
- [75] E. Kooi. Formation and Composition of Surface Layers and Solubility Limits of Phosphorus During Diffusion in Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 111 :1383, 1964.
- [76] P. F. Schmidt and R. Stickler. Silicon phosphide precipitates in diffused silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 111 :1188–1189, 1964.
- [77] C. G. Beck and R. Stickler. Crystallography of SiP and SiAs single crystals and of SiP precipitates in Si. *Journal of Applied Physics*, 37 :4683–4687, 1966.
- [78] T. Wadsten, B. Jerslev, S. J. Cyvin, J. Brunvoll, G. Eriksson, R. Blinc, S. Paušak, L. Ehrenberg, and J. Dumanović. Synthesis of a Pyrite-Type Modification of SiP<sub>2</sub>. *Acta Chemica Scandinavica*, 21 :1374–1376, 1967.

- [79] S. Solmi, A. Parisini, R. Angelucci, A. Armigliato, and D. Nobili. Dopant and carrier concentration in Si in equilibrium with monoclinic SiP precipitates. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 53 :7836–7841, 1996.
- [80] A. Armigliato, D. Nobili, M. Servidori, and S. Solmi. SiP precipitation within the doped silicon lattice, concomitant with phosphorus predeposition. *Journal of Applied Physics*, 47 :5489–5491, 1976.
- [81] A. Armigliato, M. Servidori, S. Solmi, and I. Vecchi. On the growth of stacking faults and dislocations induced in silicon by phosphorus predeposition. *Journal of Applied Physics*, 48 :1806–1812, 1977.
- [82] A. Armigliato, M. Servidori, S. Solmi, and A. Zani. Role of a polysilicon layer in the reduction of lattice defects associated with phosphorus predeposition in silicon. *Journal of Materials Science*, 15 :1124–1130, 1980.
- [83] A. Bourret and W. Schröter. HREM of SiP precipitates at the (111) silicon surface during phosphorus predeposition. *Ultramicroscopy*, 14 :97–106, 1984.
- [84] K. Lee, S. Synnestvedt, M. Bellard, and K. Kovnir. GeP and  $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)(\text{P}_{1-y}\text{Ge}_y)$  ( $x=0.12$ ,  $y=0.05$ ) : Synthesis, structure, and properties of two-dimensional layered tetrel phosphides. *Journal of Solid State Chemistry*, 224 :62–70, 2015.
- [85] C. Li, S. Wang, X. Zhang, N. Jia, T. Yu, M. Zhu, D. Liu, and X. Tao. Controllable seeded flux growth and optoelectronic properties of bulk o-SiP crystals. *CrystEngComm*, 19 :6986–6991, 2017.
- [86] A. Gupta, D. Paramanik, S. Varma, and C. Jacob. CVD growth and characterization of 3C-SiC thin films. *Bulletin of Materials Science*, 27 :445–451, 2004.
- [87] C. Li, J. Guo, Y. Zhang, J. Kang, W. Huang, T. Zhai, and H. Zhang. Facile liquid-phase exfoliated few-layer GeP nanosheets and their optoelectronic device applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 8 :5547–5553, 2020.
- [88] Z. Wang, J. Guo, Y. Zhang, J. Liu, J. S. Ponraj, S. C. Dhanabalan, T. Zhai, X. Liu, Y. Song, and H. Zhang. 2D GeP-based photonic device for near-infrared and mid-infrared ultrafast photonics. *Nanophotonics*, 9 :3645–3654, 2020.
- [89] D. Kim, K. Park, F. Shojaei, T. T. Debela, I. S. Kwon, I. H. Kwak, J. Seo, J. P. Ahn, J. Park, and H. S. Kang. Thickness-dependent bandgap and electrical properties of GeP nanosheets. *Journal of Materials Chemistry A*, 7 :16526–16532, 2019.
- [90] Z. Wen, Y. Wang, Z. Chen, and J. Shi. Chemical Vapor Growth of Silicon Phosphide Nanostructures. *MRS Advances*, 5 :1653–1660, 2020.
- [91] O. I. Malyi, K. V. Sopiha, I. Radchenko, P. Wu, and C. Persson. Tailoring electronic properties of multilayer phosphorene by siliconization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 :2075–2083, 2018.
- [92] B. Huang, H. L. Z., M. Yoon, B. G. Sumpter, and S. H. Wei. Highly stable two-dimensional silicon phosphides : Different stoichiometries and exotic electronic properties. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 91 :1–5, 2015.
- [93] F. Shojaei and H. S. Kang. Electronic structure of the germanium phosphide monolayer and Li-diffusion in its bilayer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 :32458–32465, 2016.

- [94] F. Shojaei, J. R. Hahn, and H. S. Kang. Electronic structure and photocatalytic band offset of few-layer GeP<sub>2</sub>. *Journal of Materials Chemistry A*, 5 :22146–22155, 2017.
- [95] H. Shen, Z. Ma, B. Yang, B. Guo, Y. Lyu, P. Wang, H. Yang, Q. Li, H. Wang, Z. Liu, and A. Nie. Sodium storage mechanism and electrochemical performance of layered GeP as anode for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 433 :126682, 2019.
- [96] H. Shen, Y. Huang, Y. Chang, R. Hao, Z. Ma, K. Wu, P. Du, B. Guo, Y. Lyu, P. Wang, H. Yang, Q. Li, H. Wang, Z. Liu, and A. Nie. Narrowing Working Voltage Window to Improve Layered GeP Anode Cycling Performance for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12 :17466–17473, 2020.
- [97] L. Li, W. Wang, P. Gong, X. Zhu, B. Deng, X. Shi, G. Gao, H. Li, and T. Zhai. 2D GeP : An Unexploited Low-Symmetry Semiconductor with Strong In-Plane Anisotropy. *Advanced Materials*, 30 :1–9, 2018.
- [98] J. Guo, D. Huang, Y. Zhang, H. Yao, Y. Wang, F. Zhang, R. Wang, Y. Ge, Y. Song, Z. Guo, F. Yang, J. Liu, C. Xing, T. Zhai, D. Fan, and H. Zhang. 2D GeP as a Novel Broadband Nonlinear Optical Material for Ultrafast Photonics. *Laser and Photonics Reviews*, 13 :1–10, 2019.
- [99] J. Song, G. Fei, X. Liu, S. Duan, B. Yang, X. Chen, D. J. Singh, Y. Liu, L. Yang, J. Guo, and P. Zhang. Pressure-driven significant phonon mode softening and robust superconductivity in layered germanium phosphide. *Journal of Materials Chemistry A*, 8 :20054–20061, 2020.
- [100] C. C. Li, S. Wang, C. C. Li, T. Yu, N. Jia, J. Qiao, M. Zhu, D. Liu, and X. Tao. Highly sensitive detection of polarized light using a new group IV-V 2D orthorhombic SiP. *Journal of Materials Chemistry C*, 6 :7219–7225, 2018.
- [101] B. Mortazavi and T. Rabczuk. Anisotropic mechanical properties and strain tuneable band-gap in single-layer SiP, SiAs, GeP and GeAs. *Physica E : Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 103 :273–278, 2018.
- [102] A. Q. Cheng, Z. He, J. Zhao, H. Zeng, and R. S. Chen. Monolayered Silicon and Germanium Monopnictide Semiconductors : Excellent Stability, High Absorbance, and Strain Engineering of Electronic Properties. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10 :5133–5139, 2018.
- [103] S. Kansara, P. D. Bhuyan, Y. Sonvane, and S. K. Gupta. Two-dimensional silicon phosphide : low effective mass and direct band gap for future devices applications. *Journal of Materials Science*, 54 :11878–11888, 2019.
- [104] M. S. Miao, J. Botana, E. Zurek, T. Hu, J. Liu, and W. Yang. Electron Counting and a Large Family of Two-Dimensional Semiconductors. *Chemistry of Materials*, 28 :1994–1999, 2016.
- [105] B. Özdamar, G. Özbal, M. N. Çinar, K. Sevim, G. Kurt, B. Kaya, and H. Sevinçli. Structural, vibrational, and electronic properties of single-layer hexagonal crystals of group IV and v elements. *Physical Review B*, 98 :1–10, 2018.
- [106] B. Mortazavi, M. Shahrokhi, G. Cuniberti, and X. Zhuang. Two-dimensional SiP, SiAs, GeP and GeAs as promising candidates for photocatalytic applications. *Coatings*, 9 :1–9, 2019.

- [107] Q. Chen, C. Cao, Y. He, N. O. Green, L. North, W. H. Qu, and Y. Province. Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures Optical anisotropy and strain tunable optical , electronic and structural properties in monolayer GeP : A computational study. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 113 :172–180, 2019.
- [108] L. B. Shi, S. Cao, and M. Yang. Strain behavior and Carrier mobility for novel two-dimensional semiconductor of GeP : First principles calculations. *Physica E : Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 107 :124–130, 2019.
- [109] J. Zhang, G. Yang, J. Tian, Z. Wang, Y. Tang, and D. Ma. Effect of atom adsorption on the electronic, magnetic, and optical properties of the GeP monolayer : A first-principle study. *Applied Surface Science*, 475 :863–872, 2019.
- [110] E. Jiang, X. Zhu, T. Ouyang, C. Tang, J. Li, C. He, C. Zhang, and J. Zhong. The thermoelectric properties of monolayer SiP and GeP from first-principles calculations. *Journal of Applied Physics*, 126, 11 2019.
- [111] S. Zhao, P. Luo, S. Yang, X. Zhou, Z. Wang, C. Li, S. Wang, T. Zhai, and X. Tao. Low-Symmetry and Nontoxic 2D SiP with Strong Polarization-Sensitivity and Fast Photo-detection. 2100198 :1–10, 2021.
- [112] M. Ashton, S. B. Sinnott, and R. G. Hennig. Computational discovery and characterization of polymorphic two-dimensional IV-V materials. *Applied Physics Letters*, 109, 2016.
- [113] H. Shu. Electronic, transport, and optical properties of atomically thin silicon phosphide : First-principles calculations. *Materials Research Express*, pages 0–15, 2018.
- [114] J. Sun and J. Leng. The mechanical flexibility, electronic structure and carrier mobility of monolayer GeP : A first principles study. *Physics Letters, Section A : General, Atomic and Solid State Physics*, 383 :125856, 2019.
- [115] H. Shen, Y. Huang, R. Hao, Y. Chang, Z. Ma, B. Guo, P. Wang, H. Yang, J. Cheng, Q. Li, H. Wang, Z. Liu, and A. Nie. Mechanical Robustness Two-Dimensional Silicon Phosphide Flake Anodes for Lithium Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8 :17597–17605, 2020.
- [116] Y. J. Yuan, N. Lu, L. Bao, R. Tang, F. G. Zhang, J. Guan, H. D. Wang, Q. Y. Liu, Q. Cheng, Z. T. Yu, and Z. Zou. SiP Nanosheets : A Metal-Free Two-Dimensional Photocatalyst for Visible-Light Photocatalytic H<sub>2</sub>Production and Nitrogen Fixation. *ACS Nano*, 8 2022.
- [117] MBE-Komponenten GmbH. *Gallium Trapping Cap System*. 2003.
- [118] R. F.C. C Farrow. The evaporation of InP under Knudsen (equilibrium) and Langmuir (free) evaporation conditions. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 7 :2436–2448, 1974.
- [119] S. Glasstone, H.J. Laidler, and H. Eyring. *The theory of rate processes*. Mc grax hill edition, 1941.
- [120] F. Hild. *Etude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb)*. PhD thesis, 2016.
- [121] D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science, year = 2008,*.

- [122] Y. Cao, X. Wang, X. Lin, W. Yang, C. Lv, Y. Lu, Y. Zhang, and W. Zhao. Movable-Type Transfer and Stacking of van der Waals Heterostructures for Spintronics. *IEEE Access*, 8 :70488–70495, 2020.
- [123] K. Sumida, K. Ninomiya, M. Fujii, K. Fujio, S. Hayashi, M. Kodama, and H. Ohta. Electron spin-resonance studies of conduction electrons in phosphorus-doped silicon nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 101, 2007.
- [124] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, and J. Bläsing. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals : A SiO/SiO<sub>2</sub> superlattice approach. *Applied Physics Letters*, 80 :661–663, 1 2002.
- [125] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57 :1046–1048, 1990.
- [126] R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of physics*, 16 :1214–1222, 1983.
- [127] D. Chandler-Horowitz and P. M. Amirtharaj. High-accuracy, midinfrared ( $450\text{ cm}^{-1} < \omega < 4000\text{ cm}^{-1}$ ) refractive index values of silicon. *Journal of Applied Physics*, 97, 2005.
- [128] I. H. Malitson. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica\*,†. *J. Opt. Soc. Am.*, 55(10) :1205–1209, Oct 1965.
- [129] G. Masetti, M. Severi, and S. Solmi. Modeling of Carrier Mobility Against Carrier Concentration in Arsenic-, Phosphorus-, and Boron-Doped Silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 30 :764–769, 1983.
- [130] S. Maekawa. Diffusion of Phosphorus into Silicon. *Journal of the Physical Society of Japan*, 17 :1592–1597, 1962.
- [131] P. Lengsfeld, S. Brehme, K. Brendel, C. Genzel, and N. H. Nickel. Raman spectroscopy of heavily doped polycrystalline and microcrystalline silicon. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 235 :170–178, 2003.
- [132] N. Nickel, P. Lengsfeld, and I. Sieber. Raman spectroscopy of heavily doped polycrystalline silicon thin films. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 61 :15558–15561, 2000.
- [133] S. L. Bennett, J. L. Margrave, and J. L. Franklin. High temperature negative ions. Electron impact study of tetratomic phosphorus vapor. *The Journal of Chemical Physics*, 61 :1647–1651, 1974.
- [134] C. T. Sah, H. Sello, and D. A. Tremjzre. Diffusion of Phosphorus in Silicon Oxide Film. *J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press*, 11 :288–298, 1959.
- [135] S. Y. Lin. Vibrational local modes of a-SiO<sub>2</sub> :H and variation of local modes in different local environments. *Journal of Applied Physics*, 82 :5976–5982, 1997.
- [136] S. Geiskopf, A. Valdenaire, M. Stoffel, X. Devaux, E. André, C. Carteret, A. Bouché, M. Vergnat, and H. Rinnert. Thin Films of SiP Lamellar Alloys : A First Step toward 2D SiP. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125 :3235–3241, 2021.

- [137] H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal, and A. Burneau. Densification of amorphous silicon prepared by hydrogen-ion-beam-assisted evaporation. *Applied Physics Letters*, 69 :1582–1584, 1996.
- [138] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky. Infrared spectroscopic study of SiO<sub>x</sub> films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 4 :689–694, 1986.
- [139] T. Wadsten. Preparative and Crystal Structure Studies on Orthorhombic Silicon Monophosphide. *chimica scripta*, 8 :63–69, 1975.
- [140] E. D. Palik, O. J. Glembocki, I. Heard, P. S. Burno, and L. Tenerz. Etching roughness for (100) silicon surfaces in aqueous KOH. *Journal of Applied Physics*, 70 :3291–3300, 1991.
- [141] K. E. Bean. Anisotropic etching of silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 25 :1185–1193, 1978.
- [142] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben. *Handbook of X'ray Photoelectron Spectroscopy*. 1995.
- [143] R W Olesinski, N Kanani, and G J Abbaschian. The Ge-P (Germanium-Phosphorus) System. *J. Phys. Chem. Solids*, 29 :499–504, 1958.
- [144] H. Hanafusa, N. Hirose, A. Kasamatsu, T. Mimura, T. Matsui, and Y. Suda. Ge flat layer growth on heavily phosphorus-doped Si(001) by sputter epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51, 5 2012.
- [145] J.L. Falconer and R.J. Madix. Flash desorption activation energies : DCOOH decomposition and co desorption from Ni(110). *Surface Science*, 48 :393–405, 1975.

# Remerciements

Pour commencer, c'est avec gratitude que je remercie Hervé Rinnert pour avoir dirigé la thèse, pour son enseignement, sa patience et sa sympathie. Je remercie Mathieu Stoffel pour sa rigueur et ses enseignements. J'adresse mes remerciements à Michel Vergnat pour ces discussions, ces rires, pour ces moments passés ensemble à expérimenter.

Je tiens à remercier les membres du jury, les rapporteurs Jérôme Plain et Bruno Masenelli ainsi que les examinateurs Caroline Bonafos et Aotmane En Naciri.

Je remercie Xavier Devaux ainsi que tous les membres de l'équipe 104 pour leur accueil et leur savoir-faire.

Je remercie sincèrement toutes les personnes ayant contribué à ce travail, les membres du CC3M avec notamment Sylvie Migot-Choux, les membres du CC Daum et tout particulièrement Alexandre Bouché, les membres du CC optique avec Sébastien Hupont, et tous les autres membres de l'Institut Jean Lamour sans qui ce travail n'aurait pas eu lieu.

Je veux remercier Erwan André et Bertrand Kierren pour avoir suivi avec attention et bienveillance mes travaux de recherche et pour avoir travaillé en collaboration sur le composé SiP.

Je remercie également Etienne Talbot pour les mesures de sonde atomique tomographique ainsi que Jean Marie Poumirol pour les simulations des résonances de plasmons de surface localisés.

Un grand merci à Victor Palin ainsi que tous les autres doctorants pour leur sympathie, les coups de main, pour avoir partagé mon bureau.

Pour terminer, je remercie par-dessus tout ma famille et tous mes amis pour leur soutien inconditionnel.

# Résumé

## Étude de l'insertion de dopants dans des nano-objets semi-conducteur du groupe IV : de l'hyperdopage aux alliages lamellaires

Ce travail de thèse concerne l'étude des propriétés structurales et optiques de multicouches de SiO/SiO<sub>2</sub> dopées au phosphore et de couches minces de SiP et de GeP préparées par évaporation sous ultravide. Après recuit, la formation de nc-Si est observée dans les multicouches SiO/SiO<sub>2</sub> dopées avec du phosphore. Le phosphore est localisé principalement dans les nc-Si avec des concentrations pouvant atteindre 10 at.%, bien supérieures à la limite de solubilité du phosphore dans le Si massif. Une résonance de plasmons de surface localisés est mise en évidence dans le moyen infrarouge. Sa position peut être ajustée en variant la concentration de phosphore. Des simulations basées sur la théorie de Mie ont permis de déterminer le taux d'activation qui est voisin de 5% et la mobilité des porteurs qui est de l'ordre de 23,5 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

Afin d'empêcher la désorption et la diffusion du phosphore dans le substrat de silicium, la couche mince de Si :P est déposée entre deux couches de SiO<sub>2</sub> d'épaisseur 20 nm. La formation du composé SiP est observée après recuit à des températures supérieures à 950°C . Celui-ci cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace *Cmc2<sub>1</sub>* . Les couches minces sont constituées de grains de SiP de taille voisines du micron qui coexistent avec des grains de silicium contenant 1 à 2% de phosphore. La structure lamellaire du SiP a été mise en évidence. Les premiers essais d'exfoliation en phase liquide ont été réalisés après décapage de la couche superficielle de SiO<sub>2</sub> et du silicium dopé. Il est montré qu'il est possible de détacher des morceaux de SiP du substrat de Si. Le composé GeP, qui est obtenu après recuit à 500°C , cristallise dans une structure monoclinique de groupe d'espace *C2/m*. Les couches minces sont constituées principalement de grains de GeP qui coexistent avec de plus petits grains de Ge présents au voisinage de la surface. Comme pour le SiP, le GeP est bien lamellaire et l'exfoliation en phase liquide conduit à détacher des morceaux de GeP du substrat.

**Mots-clés :** Couches minces, évaporation, hyperdopage phosphore, nanocristaux de silicium, plasmon, SiP, GeP.

# Abstract

## Study of the insertion of dopants in group IV based semiconductor nano-objects : from hyperdoping to lamellar alloys

This thesis concerns the study of the structural and optical properties in P-doped SiO/SiO<sub>2</sub> multilayers and thin layers of SiP and GeP. They are prepared by evaporation under ultrahigh vacuum. After annealing, Si nanocrystals formation is observed in P-doped SiO/SiO<sub>2</sub> multilayers. P atoms are mainly located in Si nanocrystals' core with concentrations reaching up to 10 at.%, i.e. well beyond the solid solubility limit of P in bulk Si. Infrared absorption measurements give evidence of a localized surface plasmon resonance. The variation of phosphorus concentration allows to tune its position. Simulations, based on the Mie theory, permit to determine both the free charge carrier density, from which a dopant activation rate of about 5% is obtained, as well as the mobility of about 23,5 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

To prevent the phosphorus desorption and diffusion in the Si substrate, the Si :P thin film is grown between two 20nm thick SiO<sub>2</sub> layers. The SiP compound formation is observed after an annealing process higher than 950°C . SiP crystallizes in an orthorhombic structure in the *Cmc2<sub>1</sub>* space group. The thin films are composed of SiP grains with a size close to the micrometer scale which coexist with Si grains containing 1 to 2% of phosphorus. The lamellar structure of SiP was identified. The first liquid phase exfoliation test was performed after an etching to remove SiO<sub>2</sub> surface layer and the doped silicon. It is shown that it is possible to detach SiP flakes from the Si substrate. The GeP compound, which is obtained after a 500°C annealing, crystallizes in a monoclinic structure in the *C2/m* space group. The thin films are mainly composed of GeP grains which coexist with small Ge grains close to the surface. As SiP, GeP is lamellar and the liquid phase exfoliation leads to GeP flakes tear off from the Si substrate.

**Keywords :** Thin films, evaporation, phosphorus hyperdoping, silicon nanocrystals, plasmon, Sip, GeP.