



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



U.F.R. Sciences Fondamentales et Appliquées

## THESE

# Étude des propriétés optiques de nanoparticules de semiconducteurs : Application de l'ellipsométrie aux silicium et germanium nanostructurés

Présentée devant

l'Université Paul Verlaine-METZ

En vue de l'obtention du

### DOCTORAT DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Physique de la matière et des matériaux

Par

Mohammed MANSOUR


Soutenue le 27 octobre 2006 devant la commission d'examen

<b>A. SLAOUI</b>	Directeur de recherche, CNRS InESS-ULP Strasbourg	<b>Rapporteur</b>
<b>F. FERRIEU</b>	Docteur d'état, STMicroelectronics LETI-CEA Grenoble	<b>Rapporteur</b>
<b>J.J. GROB</b>	Directeur de recherche, CNRS InESS-ULP Strasbourg	<b>Examineur</b>
<b>M. VERGNAT</b>	Professeur, Univ. Henri Poincaré, Nancy 1	<b>Examineur</b>
<b>L. JOHANN</b>	Maître de conférences, HDR Univ. Paul Verlaine-Metz	<b>Directeur de thèse</b>
<b>A. EN NACIRI</b>	Maître de conférences, Univ. Paul Verlaine-Metz	<b>Co-encadrant</b>

Laboratoire de Physique des Milieux Denses, Université Paul Verlaine-Metz

*A ma mère*

# Résumé

e silicium et le germanium sont les deux matériaux semiconducteurs les plus étudiés par le monde scientifique. L'intérêt pour ces matériaux provient de leurs propriétés optiques et électroniques et de leur potentiel d'application en nanotechnologie. En effet, l'intense photoluminescence dans le visible observée sur des nanocristaux de silicium et de germanium ouvre des perspectives d'application en optoélectronique mais également en nano-électricité où leur capacité à stocker et restituer des charges est très prometteuse. Cependant, les mécanismes physiques responsables de ces nouvelles propriétés optiques et électroniques sont en cours de développement. Dans ce contexte, ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude des propriétés optiques des nanocristaux de silicium nc-Si et de germanium nc-Ge par une technique optique non destructive, l'ellipsométrie spectroscopique. Ces nanocristaux, élaborés à l'Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes (InESS) à Strasbourg, sont obtenus par implantation ionique et un recuit à haute température. L'objectif de notre étude est de comprendre leur comportement optique à travers la détermination de leur fonction diélectrique complexe dans une large gamme spectrale UV-Visible, les transitions optiques à hautes énergies (Singularités de Van Hove) dans toute la zone de Brillouin ainsi que leur énergie de gap. Nous avons étudié également l'influence des conditions d'élaboration et en particulier la température d'implantation sur les propriétés optiques et structurales des nanocristaux. Des modèles physiques adaptés à chaque échantillon ont été mis au point afin d'extraire la réponse optique de ces nanomatériaux. Les résultats obtenus sont discutés dans le cadre des modèles théoriques basés sur le confinement quantique présentés dans la littérature.

**Mots-Clès : Silicium - Germanium - Nanocristaux - Fonctions diélectriques - Transitions optiques - Ellipsométrie - Spectroscopie Raman - TEM.**

# Abstract

**S**ilicon and germanium are the two semiconductors the most studied by the scientific world due to their interesting fundamental physical properties and their potential applications in nanotechnology. Indeed, the intense photoluminescence in the visible range observed on silicon and germanium of nanometric size open prospects for applications in advanced optoelectronic devices. In nano-electronic field, the capacity to store and restore charges is very promising in thin layers containing nanocrystals. However, physical mechanisms responsible of these new properties remain still under investigations. In this work, we report the study of the optical properties of silicon nc-Si and germanium nc-Ge nanocrystals embedded in silica matrix by a non-destructive optical technique : Spectroscopic ellipsometry. The samples under investigations elaborated at the Institute of Electronics of the Solid and Systems (InESS), are obtained by ionic implantation and subsequent annealing. The aim of our study is to understand the optical behavior of nc-Si and nc-Ge through the determination of their complex dielectric functions in the UV-Visible range, the highest optical transitions (Van Hove Singularities) in the entire Brillouin zone and the optical band gap. We also studied the influence of the elaboration conditions and in particular the implantation temperature on the structural and optical properties of the nanocrystals. Physical models adapted to each sample were developed in order to extract the optical answer from these nanomaterials. The results are discussed in the framework of the theoretical models based on quantum confinement.

**Key words :Silicon - Germanium - Nanocrystals - Dielectric functions - Optical transitions - Ellipsometry - Raman spectroscopy - TEM.**

# Remerciements

*L'ensemble de ce travail a été réalisé au laboratoire de physique des milieux denses au sein de l'équipe d'ellipsométrie.*

*Mes sincères remerciements vont à Luc Johann et Otman En Naciri pour m'avoir accueilli dans l'équipe et m'avoir fait partager leurs connaissances en ellipsométrie spectroscopique. Ces connaissances m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Abdelilah Slaoui, Directeur de recherche au CNRS InESS-ULP de Strasbourg et Monsieur Frédéric Ferrieu, Docteur d'état au STmicroelectronics LETI-CEA à Grenoble pour avoir accepté de rapporter et de juger mon travail.*

*Je voudrais également remercier Monsieur Michel Vergnat, professeur à l'université Henri Poincaré-Nancy 1 pour avoir examiné mon travail et en tant que président de la commission d'examen.*

*Des remerciements particuliers à Monsieur Jean Jacques Grob, Directeur de recherche au CNRS InEES à Strasbourg pour avoir accepté de participer à la commission d'examen. Je le remercie également pour la qualité des échantillons qu'il nous a fournis ainsi que les échanges constructifs tout au long de ce travail de thèse.*

*Mes remerciements vont à Michel Stchakovsky de la société Horiba Jobin Ivon pour nous avoir donné la possibilité de réaliser des mesures à hautes énergies, pour sa gentillesse et sa disponibilité.*

*Je voudrais remercier Laurent Broch ainsi que Christian Louis pour leur sympathie.*

---

*Mes remerciements vont à Patrice Bourson et Sidi Ould Saad pour les mesures de spectroscopie Raman.*

*Je remercie les membres du laboratoire, thésards et permanents pour les discussions scientifiques et les relations humaines que nous avons développées durant les années de thèse. Je citerais en particulier Teddy Titte pour les discussions sur le principe et la mesure Raman, Olivier Pages, G r me Gleize, Stephan Dalmasso, Ayoub Nassour pour les discussions sur les modèles du pseudopotentiel, Issam Abbas pour les calculs d'intégral, Mickael Gillot, Soad Mhiaoui, Jallal Dehmoune, Allal Chafi, les deux Driss (le russe et le grand), Karim Khalouk, Fatima Knider, Nouredine Lahmidi, Said Elazzouzi, El Mendoub Hassan pour les nouveautés musicales et Chien-Cheng Huang.*

*Enfin, j'aimerais exprimer ma gratitude et mes remerciements à ma femme qui m'a toujours soutenu et encouragé dans les moments difficiles. Je ne saurais remercier ni de trouver les mots adéquats pour exprimer ma plus grande gratitude et ma sincère reconnaissance à la personne la plus chère à mon c eur, c'est grâce   toi maman que je suis arrivé là, merci de tout mon c eur.*

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>11</b>
<b>1 Ellipsométrie</b>	<b>14</b>
1.1 Introduction . . . . .	14
1.2 État de polarisation de la lumière . . . . .	15
1.2.1 Polarisation elliptique . . . . .	15
1.2.2 Cas particuliers . . . . .	17
1.3 Représentation matricielle de l'état de polarisation . . . . .	18
1.3.1 Vecteurs de Jones . . . . .	18
1.3.2 Vecteurs de Stokes . . . . .	18
1.4 Représentations matricielles du changement d'état de polarisation . . . . .	20
1.4.1 Matrices de Jones . . . . .	20
1.4.2 Matrices de Mueller . . . . .	20
1.5 Ellipsométrie conventionnelle . . . . .	23
1.6 Techniques de mesures . . . . .	24
1.6.1 L'ellipsomètre à annulation . . . . .	24
1.6.2 Les ellipsomètres photométriques à élément tournant . . . . .	25
1.6.3 L'ellipsomètre à modulateur de phase . . . . .	27
1.6.4 Ellipsomètre à polariseur tournant : Polarizer Rotating Polarizer Spectroscopic Ellipsometer <b>PRPSE</b> . . . . .	27
1.6.5 Expression du flux lumineux . . . . .	29
1.6.6 Calcul des angles ellipsométriques . . . . .	33
1.6.7 Erreurs de mesure . . . . .	33
1.6.8 Ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase : UV. Visible Ellipsometer ( <b>UVISEL</b> ) . . . . .	34



1.7	Exploitation analytique des mesures ellipsométriques . . . . .	36
1.8	Exploitation numérique des mesures ellipsométriques . . . . .	38
1.8.1	Problématique . . . . .	38
1.8.2	Approximation des milieux effectifs <b>EMA</b> . . . . .	39
1.8.3	Lois de dispersion . . . . .	40
1.8.4	Algorithme de minimalisation . . . . .	43
1.8.5	L'inversion point par point . . . . .	44
1.9	Conclusion . . . . .	45
<b>2</b>	<b>Nanostructures et fonction diélectrique : État de l'art</b>	<b>47</b>
2.1	Introduction . . . . .	47
2.2	Théorie électromagnétique dans les milieux diélectriques . . . . .	49
2.2.1	Analyse macroscopique de la fonction diélectrique . . . . .	49
2.2.2	Analyse microscopique et propriétés structurales de la matière. . . . .	51
2.2.3	Cas des transitions optiques directes . . . . .	54
2.2.4	Les transitions optiques indirectes . . . . .	56
2.2.5	Fonction diélectrique et points critiques . . . . .	57
2.3	Caractéristiques structurales et propriétés optiques des nanostructures . . . . .	61
2.3.1	Des nanostructures pour l'optoélectronique . . . . .	61
2.3.2	Nanostructures par implantation ionique . . . . .	63
2.4	Modèle d'interprétation de l'émission des nanocristaux . . . . .	68
2.4.1	Le confinement quantique dans le silicium nanométrique . . . . .	69
2.4.2	États d'interfaces . . . . .	70
<b>3</b>	<b>L'ellipsométrie spectroscopique des nanostructures de silicium</b>	<b>72</b>
3.1	Introduction . . . . .	72
3.2	Implantation ionique . . . . .	74
3.2.1	Implanteur ionique . . . . .	74
3.2.2	Profil d'implantation . . . . .	75
3.3	Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique de nanocristaux de silicium	75
3.3.1	Conditions d'élaboration . . . . .	75
3.3.2	Mesures ellipsométriques . . . . .	76
3.4	Modélisation des spectres ellipsométriques . . . . .	77


3.4.1	Procédure de modélisation . . . . .	78
3.4.2	Modélisation de l'échantillon avant l'implantation . . . . .	80
3.4.3	Modélisation des échantillons avec les nanocristaux de silicium . . . . .	82
3.5	Influence de la température d'implantation . . . . .	90
3.5.1	Influence sur les mesures ellipsométriques . . . . .	90
3.5.2	Modélisation des spectres ellipsométriques . . . . .	93
3.5.3	Bilan . . . . .	97
3.6	Effet du profil d'implantation sur les propriétés optiques . . . . .	100
3.6.1	Nanocristaux de silicium obtenus par simple et multiples implanta- tions . . . . .	100
3.6.2	Mesures ellipsométriques . . . . .	101
3.6.3	Modélisation ellipsométrique : Profil Plat . . . . .	104
3.6.4	Fonctions diélectriques des nanostructures de silicium . . . . .	108
3.6.5	Modélisation : Profil gaussien . . . . .	114
3.6.6	Discussion . . . . .	118
3.7	Bilan . . . . .	121
<b>4</b>	<b>L' ellipsométrie spectroscopique des nanostructures de germanium</b>	<b>123</b>
4.1	Introduction . . . . .	123
4.2	Nanocristaux de germanium par implantation ionique . . . . .	125
4.2.1	Propriétés de l'échantillon . . . . .	125
4.3	Caractérisation optique des nc-Ge par l'analyse Raman . . . . .	126
4.3.1	Principe Raman . . . . .	126
4.3.2	La réduction de la taille . . . . .	127
4.3.3	Mesures Raman de l'échantillon de nc-Ge . . . . .	127
4.4	Analyse par microscopie électronique à transmission . . . . .	129
4.5	Caractérisation optique des nc-Ge par ellipsométrie . . . . .	130
4.5.1	Description de la méthode de modélisation . . . . .	130
4.5.2	Calcul des épaisseurs et de la fraction volumique du germanium . . . . .	131
4.5.3	Fonction diélectrique effective $\varepsilon_{eff}$ . . . . .	132
4.5.4	Fonction diélectrique des nanocristaux de germanium $\varepsilon_{nc-Ge}$ . . . . .	133
4.5.5	Singularités de Van Hove . . . . .	138

*TABLE DES MATIÈRES*

---

4.6 Bilan . . . . .	140
<b>Conclusion générale</b>	<b>142</b>

# Introduction générale

e silicium et le germanium sont les deux matériaux semiconducteurs les plus étudiés par le monde scientifique. L'intérêt pour ces matériaux provient de leur abondance naturelle sur la croûte terrestre, par leur potentiel d'application en ingénierie microélectronique et par leur incroyable capacité d'intégration aux nouvelles technologies. Le silicium et le germanium occupent une partie privilégiée liée au développement des nanotechnologies en raison de leurs multiples formes, en pores de sections nanométriques, ou sphériques dans des matrices isolantes telles que  $SiO_2$  ou  $Al_2O_3$ , ou bien d'îlots encapsulés également entre plusieurs couches de silice ou de silicium. Ces dernières années, un effort considérable a été réalisé par plusieurs équipes de recherche pour l'élaboration de nanocristaux de forme et de taille contrôlée. Principalement, on peut citer l'implantation ionique, les techniques de dépôt en phase vapeur et les techniques de pulvérisation. Dans ce contexte, l'étude de leurs propriétés physiques (luminescence, taille, densité, absorption, gap, porosité, état de surface etc.) est devenue indispensable. De plus, un outil d'analyse et de caractérisation adapté l'est d'autant plus. En effet, différentes techniques expérimentales permettent de caractériser directement ou indirectement leurs propriétés. Concernant les propriétés de luminescence, elle se fait principalement par la photoluminescence (PL) en vue de la compréhension de son comportement mais aussi en raison de la corrélation entre l'énergie de PL et la taille des nanoparticules. La taille est mesurée par la microscopie électronique à transmission (TEM) à faible ou à haute résolution dans le cas des faibles contrastes du silicium et le milieu environnant. Concernant les semiconducteurs, le coefficient d'absorption  $\alpha_\omega$  augmente rapidement après le gap pour atteindre des valeurs caractéristiques très importantes, comprises entre  $10^4$  et  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ . Par conséquent, les longueurs de pénétration du faisceau dans l'échantillon, proportionnelles à  $\alpha^{-1}(\omega)$ , sont très petites. La lumière visible ne peut sonder que la partie supérieure de l'échantillon (au plus 1 micron). De ce fait, les mesures par réflexion sont

les mieux adaptées. Signalons tout de même que ces techniques sont très sensibles à la présence de surfaces contaminées telles que les oxydes ou d'autres polluants.

Effectuer des mesures par réflexion est en effet le domaine par excellence de l'ellipsométrie. C'est une technique optique de caractérisation de couches minces et d'interfaces entre deux ou plusieurs milieux, à l'état solide (cristallin ou amorphe) comme en phase liquide. Elle permet de mesurer l'indice optique complexe d'un matériau après ou en cours d'élaboration, de contrôler les épaisseurs des films déposés, ou de suivre en temps réel, l'évolution d'un système en cours de croissance. A signaler aussi, le caractère non destructif et non perturbateur de l'ellipsométrie, elle est aisément transposable à une chaîne de production de composants microélectroniques. Un autre facteur et non pas le moins important, est la remarquable sensibilité de l'ellipsométrie aux effets de distribution atomique ou moléculaire dans le cas des couches composites par exemple. Cette panoplie de possibilités offerte par l'ellipsométrie la rend plus attractive pour d'autres domaines scientifiques, notamment en chimie, en biologie et de plus en plus, en ingénierie électronique et biomédicale et finalement dans le domaine des nanoparticules.

Ce travail de thèse est consacré à l'étude des propriétés optiques de nanocristaux de silicium et de germanium par ellipsométrie spectroscopique. Les échantillons caractérisés sont obtenus par le procédé d'implantation ionique à l'Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes (InESS) à Strasbourg en collaboration avec J. J. Grob directeur de recherche au sein de l'InESS.

Le premier chapitre sera consacré à la description de l'ellipsométrie spectroscopique. Nous développerons également la technique de mesure ainsi que les méthodes de modélisations utilisées pour la caractérisation de nos échantillons.

Le deuxième chapitre rappelle les propriétés de la fonction diélectrique des semiconducteurs à l'état massif ainsi que les transitions optiques correspondantes. A travers une étude bibliographique, nous traiterons de l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés structurales des nanocristaux. Nous aborderons également les deux principaux modèles d'interprétation de l'émission dans le visible des nc-Si, le modèle de confinement et celui des états d'interfaces.

Dans le chapitre 3, nous décrirons les résultats obtenus par l'ellipsométrie spectro-

scopique sur des nanostructures de silicium (nc-Si). La première partie sera consacrée à l'étude des nc-Si dans des couches de  $SiO_2$  ultra-minces de 25 nm. Nous procéderons tout d'abord à la détermination des fonctions diélectriques des nc-Si, ensuite nous analyserons les effets de la température d'implantation sur le gap des nc-Si. L'interprétation de ces résultats se fera dans le cadre d'une comparaison qualitative et quantitative avec les résultats proposés dans la littérature.


La deuxième partie concerne des nc-Si dans des couches d'oxyde plus épaisses de 250 nm en vue d'une étude de l'influence du profil d'implantation et des transitions optiques à haute énergie. La fonction diélectrique complexe des nc-Si sera déterminée dans une large gamme spectrale (0,6 – 6,5 eV). Nous étudierons principalement le comportement des transitions  $E_1$  et  $E_2$  ainsi que l'influence du confinement sur le processus d'absorption.

Enfin, le chapitre 4 est dédié à l'étude des nanocristaux de germanium (nc-Ge) obtenus également par implantation. L'épaisseur de la couche de silice est déterminée par ellipsométrie et comparée à celle trouvée par l'analyse TEM. Ensuite, une estimation de l'excès de germanium et la détermination de la fonction diélectrique complexe des nc-Ge seront présentées. Nous étudierons le comportement des transitions optiques à haute énergie. Les résultats obtenus seront discutés en fonction de ceux proposés dans la littérature.

# Chapitre 1

## Ellipsométrie

### 1.1 Introduction

 Le principe de l'ellipsométrie est basé sur la mesure de la variation de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface d'un échantillon.

Lorsqu'un faisceau de lumière polarisé atteint une surface, il est réfléchi et voit sa polarisation modifiée. Cette modification dépend des propriétés structurales et optiques du milieu. L'analyse du changement de polarisation permet de remonter aux propriétés optiques du milieu.

Ce chapitre sera consacré au formalisme théorique de l'ellipsométrie. Nous développerons le principe et les représentations de la polarisation de la lumière ainsi que certains dispositifs polarisants. Ensuite, nous traiterons des relations entre les grandeurs ellipsométriques (angles ellipsométriques) caractérisant le changement d'état de polarisation de la lumière et les constantes optiques à travers des exemples de substrat et de système monocouche.

La deuxième partie fera l'objet d'une description des différents ellipsomètres utilisés au cours de ce travail. Nous indiquerons aussi la méthodologie de la mesure ellipsométrique. Pour des systèmes multicouches ou composites, la réponse optique de l'échantillon est globale. Ce constat nécessite une étape de modélisation des échantillons. Alors, nous décrirons les principes des différentes techniques de modélisation dans le cas d'un système simple (substrat), ensuite nous aborderons des modèles plus complexes dans le cadre de l'approximation des milieux effectifs.

## 1.2 État de polarisation de la lumière

L'ellipsométrie est une technique optique basée sur l'exploitation du caractère vectoriel du champ électromagnétique. Au contact d'un milieu, le champ induit une polarisation des porteurs de charges qui à leur tour, provoquent la dispersion de la lumière incidente. Cette dispersion dépend de la discontinuité des propriétés optiques, du caractère biréfringent du matériau mais également, de la nature de la source lumineuse [1]. La théorie ondulatoire de la lumière stipule que le champ électromagnétique est une composition d'un vecteur champ électrique  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{A} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)$  et d'un vecteur champ magnétique  $\vec{H}(\vec{r}, t)$ . Ces deux vecteurs perpendiculaires, vibrent à la même fréquence et perpendiculairement à la direction de propagation (figure 1.2.1) donnée par le vecteur d'onde  $\vec{q}$ . L'interaction de la lumière visible et la matière étant due principalement à l'ac-

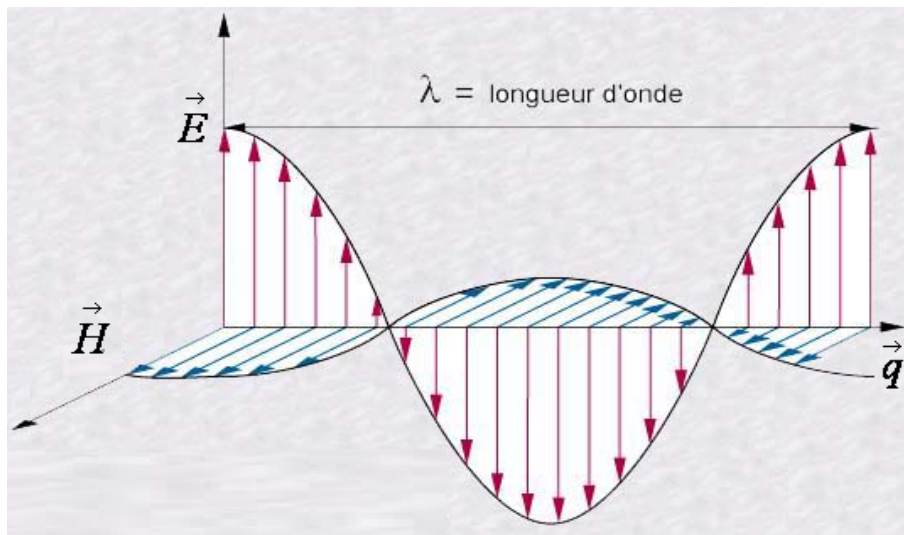


FIG. 1.2.1 – Propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu isotrope.

tion du champ électrique sur les électrons, l'état de polarisation de la lumière est défini par le vecteur champ électrique  $\vec{E}$ . Par conséquent, l'étude de la polarisation d'une onde électromagnétique consiste à déterminer l'évolution de  $\vec{E}$  dans l'espace et le temps.

### 1.2.1 Polarisation elliptique

L'état de polarisation le plus général de lumière est un état de polarisation elliptique. En effet, le champ électrique en un point  $\vec{r}(x, y, z)$  de l'espace, décrit une ellipse dans le temps. Pour une onde plane progressive et monochromatique de pulsation  $\omega$  se propageant



dans un milieu isotrope suivant la direction  $\vec{z}$ , le champ électrique  $\vec{E}$  s'écrit :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_x \vec{x} + E_y \vec{y}, \quad (1.2.1)$$

où :

$$E_x = A_x \exp i(\omega t - qz + \delta_x) \quad (1.2.2)$$

$$E_y = A_y \exp i(\omega t - qz + \delta_y) \quad (1.2.3)$$

$$E_z = 0, \quad (1.2.4)$$

avec :  $A_x$  et  $A_y$  comme amplitudes des vibrations selon les directions  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$  respectivement ;

$\omega = 2\pi\nu$  comme fréquence de vibration ;

$q = \frac{2\pi}{\lambda}$  comme le module du vecteur d'onde ;

$\delta_x$  et  $\delta_y$  comme phases des vibrations.

L'état de polarisation elliptique dépend des amplitudes  $A_x$  et  $A_y$  et du déphasage  $\delta = \delta_x - \delta_y$ . En ne considérant que la partie réelle du champ électrique, on obtient :

$$E_x = A_x \cos(\omega t) \quad (1.2.5)$$

$$E_y = A_y \cos(\omega t) \cos(\delta) - A_y \sin(\omega t) \sin(\delta). \quad (1.2.6)$$

Alors, on peut facilement aboutir à une seule équation décrivant le mouvement du vecteur champ électrique dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation :

$$\left(\frac{E_x}{A_x}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{A_y}\right)^2 - 2\frac{E_x}{A_x}\frac{E_y}{A_y}\cos\delta = \sin^2(\delta). \quad (1.2.7)$$

Cette équation décrit de façon générale une ellipse. La figure (1.2.2) illustre l'évolution du champ électrique dans le temps en fonction de diverses valeurs du déphasage. Les angles  $\psi$  et  $\chi$  caractérisent l'orientation et l'ellipticité, ils dépendent directement du rapport  $\frac{A_x}{A_y}$  et de  $\delta$  selon les équations suivantes :

$$\tan 2\psi = -\tan 2\phi \cos \delta, \quad (1.2.8)$$

$$\sin 2\chi = -\sin 2\phi \sin \delta, \quad (1.2.9)$$

$$\tan \phi = \frac{A_x}{A_y}. \quad (1.2.10)$$

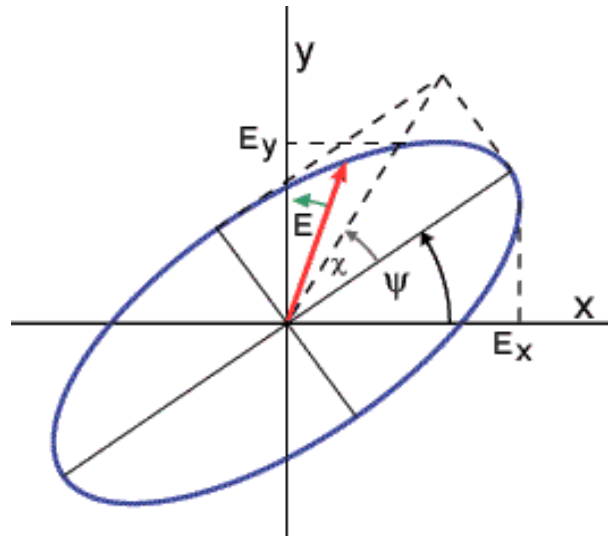


FIG. 1.2.2 – Polarisation elliptique : Évolution de  $\vec{E}$  en fonction des angles  $\psi$  et  $\chi$ .

Il faut noter que la polarisation est dite droite, lorsque la différence de déphasage  $\delta$  est comprise entre  $\pi$  et  $2\pi$ , le champ électrique parcourt l'ellipse dans le sens horaire. Elle est dite gauche, lorsqu'elle est parcourue dans le sens trigonométrique ( $0 < \delta < \pi$ ).

### 1.2.2 Cas particuliers

Il existe d'autres cas où le vecteur champ électrique décrit des lieux géométriques différents (figure 1.2.3) ; ce sont des cas particuliers de la polarisation elliptique. En effet, lorsque les amplitudes  $A_x$  et  $A_y$  sont égales et que le déphasage  $\delta = \pm\frac{\pi}{2}$  alors :

$$E_x^2 + E_y^2 = A_x^2, \quad (1.2.11)$$

le champ électrique évolue sur un cercle. Les deux valeurs possibles de  $\delta$  sont à l'origine de la polarisation circulaire droite ou gauche.

Un autre cas particulier est la polarisation rectiligne, les deux composantes du champ vibrent en phase ( $\delta = 0$  ou  $\pi$ ), son orientation est déterminée par le rapport des amplitudes  $\frac{A_x}{A_y}$ . Dans ce cas l'équation (1.2.7) devient :

$$\left( \frac{E_x}{A_x} \pm \frac{E_y}{A_y} \right)^2 = 0, \quad (1.2.12)$$

correspondant à une droite.

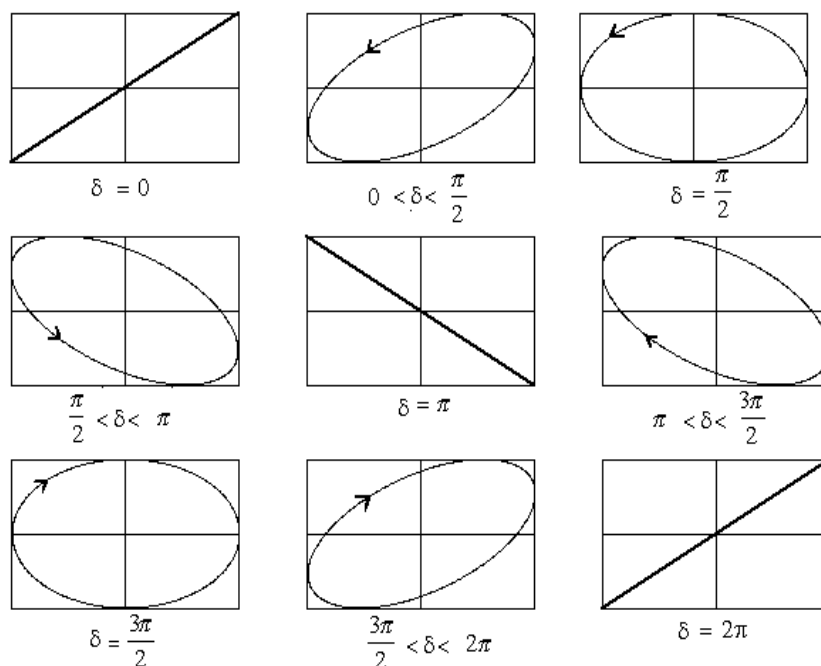


FIG. 1.2.3 – Polarisation de la lumière en fonction du déphasage  $\delta$ .

## 1.3 Représentation matricielle de l'état de polarisation

### 1.3.1 Vecteurs de Jones

La première représentation de la polarisation d'une onde transversale se propageant dans la direction  $\vec{z}$ , est la représentation de Jones. Dans un système d'axes  $(OXYZ)$ , le champ électrique complexe peut s'écrire :

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} |A_x| e^{i\delta_x} \\ |A_y| e^{i\delta_y} \end{pmatrix} e^{i(\omega t - qz)}, \quad (1.3.1)$$

où  $\begin{pmatrix} |A_x| e^{i\delta_x} \\ |A_y| e^{i\delta_y} \end{pmatrix}$  est appelé, vecteur de Jones.

### 1.3.2 Vecteurs de Stokes

Un autre mode de représentation est celui proposé par Stokes. L'état de polarisation dans ce cas, peut être décrit par quatre paramètres dits de Stokes,  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ . Ces paramètres ont les dimensions d'une puissance lumineuse.

Le vecteur de Stokes  $\vec{S}$  d'une onde quasi-monochromatique s'écrit :

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix}, \quad (1.3.2)$$

où :

$$\begin{aligned} S_0 &= \langle E_x^2(t) \rangle + \langle E_y^2(t) \rangle \\ S_1 &= \langle E_x^2(t) \rangle - \langle E_y^2(t) \rangle \\ S_2 &= 2 \langle E_x(t) E_y(t) \cos(\delta_x(t) - \delta_y(t)) \rangle \\ S_3 &= 2 \langle E_x(t) E_y(t) \sin(\delta_x(t) - \delta_y(t)) \rangle, \end{aligned}$$

$\langle X \rangle$  est la moyenne temporelle de la grandeur  $X$  et  $S_0$  représente la puissance totale mesurée expérimentalement.

L'intérêt de cette représentation est d'une part que les paramètres de Stokes sont réels. D'autre part, il est relativement simple de mesurer l'intensité de l'onde, c'est-à-dire le premier paramètre  $S_0$ . Les autres composantes sont déterminées à partir de l'analyse de la lumière transmise par un polariseur ou autre système optique. En revanche, la mesure des paramètres de Stokes ne permet pas de caractériser la phase moyenne de l'onde.

– Cas particulier :

Dans le cas d'une onde non polarisée, seul  $S_0$  est non nul. Le vecteur de Stokes s'écrit alors :

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (1.3.3)$$

## 1.4 Représentations matricielles du changement d'état de polarisation

### 1.4.1 Matrices de Jones

Lorsqu'une onde électromagnétique polarisée traverse un système optique, elle subit un changement de l'état de sa polarisation. Ce changement est matérialisé par la matrice  $\mathbf{J}$  dite de Jones tel que :

$$\begin{pmatrix} E_x^e \\ E_y^e \end{pmatrix} = (\mathbf{J}) \begin{pmatrix} E_x^i \\ E_y^i \end{pmatrix}, \quad (1.4.1)$$

où  $E^i$  et  $E^e$  représentent respectivement, les composantes du champ électrique incident et émergent. Dans un système d'axe  $Oxy$ , la matrice de Jones d'un polariseur dont la direction de passage fait un angle  $\theta$  avec l'axe est :

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{pmatrix}. \quad (1.4.2)$$

Les matrices de Jones facilitent énormément le calcul dans le cadre de systèmes parfaitement polarisants. Cependant, dû au fait qu'elles ne mettent en jeu que le champ électrique de la lumière, il est difficile de prendre en considération la lumière partiellement polarisée ou une éventuelle dépolarisation de la lumière par le système optique.

Pour éviter ce problème, il convient d'introduire un nouveau type de matrice qui met en relation les vecteurs de Stokes  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_e$  de la lumière incidente et émergente : Matrice de Mueller.

### 1.4.2 Matrices de Mueller

Comme on l'a signalé dans le paragraphe ci-dessus, les matrices de Mueller permettent de tenir compte de certains aspects des propriétés des ondes lumineuses. Ce sont des matrices d'ordre 4 qui, comme celles de Jones, ne décrivent que le changement de l'état de polarisation, indépendamment de la direction de propagation. Ces changements de polarisation et dépolarisation (partielle ou totale) sont traités correctement par les matrices de Mueller. Elles permettent de calculer le vecteur de Stokes émergent à partir du vecteur de Stokes incident :

$$\vec{S}_s = \mathbf{M}\vec{S}_i. \quad (1.4.3)$$

Pour un système parfaitement polarisant, il est possible de déduire la matrice de Mueller de celle de Jones par la relation :

$$\mathbf{M} = \mathbf{A} (\mathbf{J}^* \otimes \mathbf{J}) \mathbf{A}^{-1}, \quad (1.4.4)$$

où :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & i & -i & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.4.5)$$

et  $\mathbf{J}$  étant la matrice de Jones.

– Matrices de Mueller pour quelques éléments optiques parfaits.

1. Dans le vide :

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.4.6)$$

2. Pour un polariseur (ou un analyseur) dont la direction est horizontale :

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.4.7)$$

3. Pour un polariseur avec un angle de transmission  $\theta$  :

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ \cos 2\theta & \cos^2 2\theta & \cos 2\theta \sin 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & \cos 2\theta \sin 2\theta & \sin^2 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.4.8)$$

4. lame quart d'onde avec azimut  $\theta$  :

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\theta & \cos 2\theta \sin 2\theta & -\sin 2\theta \\ 0 & \cos 2\theta \sin 2\theta & \sin^2 2\theta & \cos 2\theta \\ 0 & \sin 2\theta & -\cos 2\theta & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.4.9)$$

5. Pour un échantillon quelconque :

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix}, \quad (1.4.10)$$

où les éléments de matrices  $M_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3, 4$ ) sont des nombres réels calculés à partir des coefficients de réflexion de l'échantillon.

6. Pour un échantillon isotrope ou anisotrope ayant la matrice de Jones diagonale :

$$\mathbf{M} = k \begin{pmatrix} 1 & -\cos 2\psi & 0 & 0 \\ -\cos 2\psi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin 2\psi \cos \Delta & \sin 2\psi \sin \Delta \\ 0 & 0 & -\sin 2\psi \sin \Delta & \sin 2\psi \cos \Delta \end{pmatrix}, \quad (1.4.11)$$

avec  $k = (R_p^2 + R_s^2)^2 / 2$  et  $\tan \psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}$ .  $R_p$  et  $R_s$  sont respectivement les coefficients de réflexion, parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence de l'échantillon. Les paramètres  $\Psi$  et  $\Delta$  sont les angles ellipsométriques définis en détail dans la section suivante. La constante  $k$  n'apparaîtra plus dans les calculs ultérieurs et sera implicitement comprise dans le flux  $I_0$ .

## 1.5 Ellipsométrie conventionnelle

La modification du champ électrique après réflexion sur un milieu isotrope est décrite par la matrice de Jones  $\mathbf{J}_s$  :

$$\begin{bmatrix} E_p^r \\ E_s^r \end{bmatrix} = \mathbf{J}_s \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_p & 0 \\ 0 & R_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix}, \quad (1.5.1)$$

où  $E_p^i$ ,  $E_s^i$  sont les composantes parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence de l'onde incidente.  $E_p^r$  et  $E_s^r$  sont les composantes parallèle et perpendiculaire de l'onde réfléchie (figure 1.5.1).

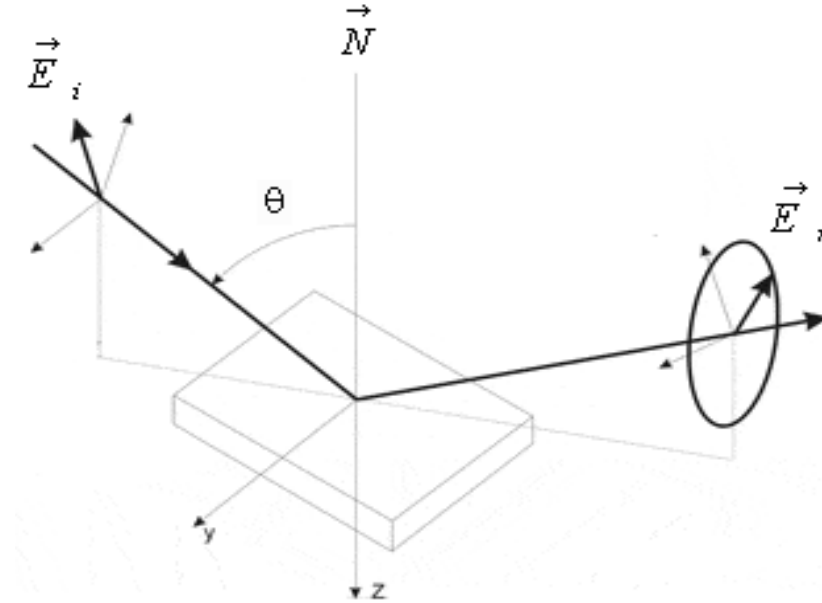


FIG. 1.5.1 – Réflexion d'une onde plane monochromatique sur une surface plane séparant deux milieux. Le plan d'incidence est défini par la normale à l'échantillon  $\vec{N}$  et la direction du faisceau lumineux.  $\theta$  est l'angle d'incidence.

Les coefficients de réflexion complexe  $R_p$  et  $R_s$  sont définis par :

$$R_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{|E_p^r|}{|E_p^i|} e^{i(\delta_p^r - \delta_p^i)} = |R_p| e^{i\delta_p} \quad (1.5.2)$$

$$R_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{|E_s^r|}{|E_s^i|} e^{i(\delta_s^r - \delta_s^i)} = |R_s| e^{i\delta_s}. \quad (1.5.3)$$

Les modules  $|R_p|$  et  $|R_s|$  représentent la variation d'amplitude. Les arguments  $\delta_p$  et  $\delta_s$  sont les changements de phase liés à la réflexion. Le changement de l'état de polarisation



peut alors être défini par le rapport  $\rho$  tel que :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (1.5.4)$$

avec  $\tan \Psi = \left| \frac{R_p}{R_s} \right|$  et  $\Delta = \delta_p - \delta_s$ .

Les angles  $\Psi$  et  $\Delta$  caractéristiques de l'échantillon, sont appelés **angles ellipsométriques**. L'angle  $\Psi$  ( $0 \leq \Psi \leq \frac{\pi}{2}$ ) caractérise le module du rapport des coefficients de réflexion, tandis que l'angle  $\Delta$  ( $0 \leq \Delta \leq 2\pi$ ), caractérise la différence de phase. De façon équivalente en transmission, les angles ellipsométriques sont obtenus à partir du rapport des coefficients de transmission.

A la différence avec les autres techniques de mesure optique telle que la photométrie, la mesure ellipsométrique est indépendante des fluctuations de la source (variation de l'intensité et/ou la phase moyenne) ou d'éventuelles atténuations causées par les éléments optiques. Donc dans un milieu isotrope, les angles ellipsométriques ne dépendent que de l'énergie de la source excitatrice, de l'angle d'incidence et des propriétés optiques du milieu.

## 1.6 Techniques de mesures

Il existe de nombreux montages pour mesurer la polarisation par réflexion, tels que des ellipsomètres à analyseur tournant de haute précision [2, 3, 4]. Ils comportent tous une source lumineuse, un polariseur, et un détecteur d'intensité. On distingue principalement trois types d'ellipsomètres : l'ellipsomètre à annulation, l'ellipsomètre à élément tournant et l'ellipsomètre à modulation de phase. L'ensemble de ces montages ainsi que leurs propriétés sont décrits dans l'ouvrage de Azzam et Baschara [5].

### 1.6.1 L'ellipsomètre à annulation

Cette technique est basée sur la caractérisation de la lumière réfléchi par la recherche d'un minimum du flux réfléchi. Ce montage proposé par Drude [6] comprend une source monochromatique, un polariseur, un compensateur (généralement une lame quart d'onde) et un analyseur. Le flux est nul lorsque la lame quart d'onde est orientée de manière à transformer la vibration elliptique réfléchi par l'échantillon, en une vibration rectiligne,

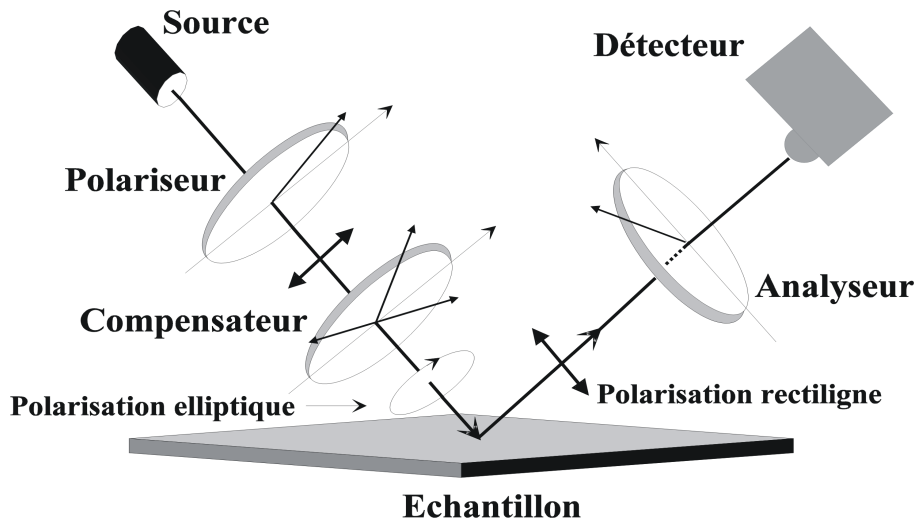


FIG. 1.6.1 – Schéma d'un ellipsomètre à extinction.

qui peut ensuite être éteinte par l'analyseur. Cette méthode simple et précise permet le calcul direct des angles  $\Psi$  et  $\Delta$ . Cependant, elle est relativement lente, même si elle est automatisée (la recherche du minimum d'intensité limite la rapidité des mesures). De plus, l'emploi d'une lame quart d'onde ne permet pas au montage d'effectuer des mesures à plusieurs longueurs d'onde.

A la fin des années 60, grâce aux progrès réalisés en électronique et informatique, les ellipsomètres manuels à extinction ont été progressivement remplacés par des ellipsomètres automatiques à modulateur de phase ou à élément tournant.

### 1.6.2 Les ellipsomètres photométriques à élément tournant

Dans un ellipsomètre, on appelle élément tournant un élément agissant sur la polarisation et tournant avec une vitesse de rotation uniforme autour de l'axe optique du système. Le polariseur, l'analyseur ou le compensateur peuvent jouer ce rôle, ce qui conduit à trois types d'ellipsomètre à élément tournant :

- 1) compensateur tournant (E.C.T) [7, 8, 9, 10],
- 2) analyseur tournant (E.A.T) [11, 12, 13],
- 3) polariseur tournant (E.P.T) [14, 15, 16].

– L'ellipsomètre à analyseur ou à polariseur tournant

Le montage à élément tournant est décrit sur la figure (1.6.2). Le signal est d'abord échantillonné avant d'être analysé par la méthode de la transformée de Fourier discrète

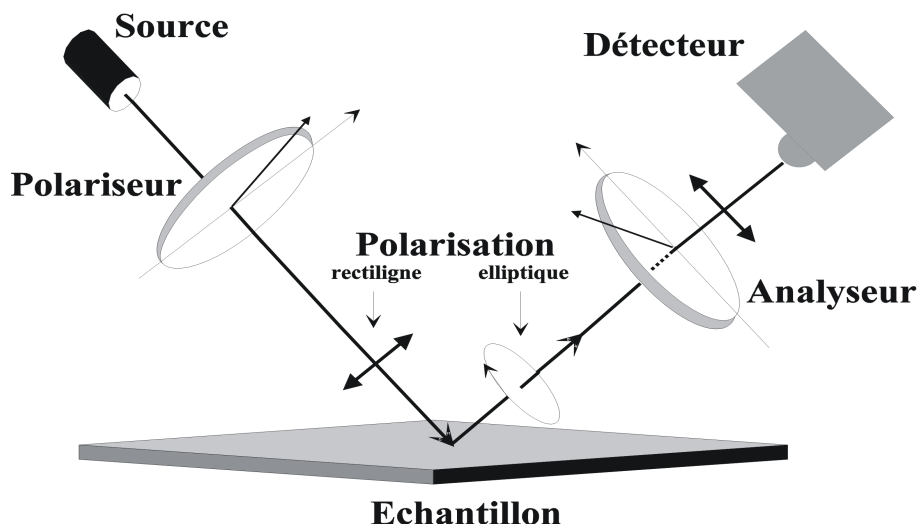


FIG. 1.6.2 – Schéma d'un ellipsomètre photométrique à élément tournant.

(méthode d'Hadamard). Le flux recueilli par le détecteur est une fonction des azimuts du polariseur et de l'analyseur, des angles ellipsométriques et des caractéristiques de la source.

La suppression de la lame quart d'onde rend ces appareils achromatiques dans une large bande spectrale et une source de lumière blanche permet de réaliser des mesures spectroscopiques. Ils présentent néanmoins des inconvénients, surtout l'indétermination sur le signe de  $\Delta$ . Le montage à polariseur tournant est sensible à la polarisation résiduelle de la source, tandis que pour le montage à analyseur tournant, il faut utiliser un détecteur insensible à l'état de polarisation.

Le temps d'acquisition d'une mesure ellipsométrique sur tout un domaine spectral dépend principalement du type de détecteur utilisé. En employant des monochromateurs disposant d'un prisme et d'un réseau, il faut plusieurs minutes pour établir des spectres de  $\Psi$  et  $\Delta$  dans le domaine du visible par exemple. Par contre la nouvelle génération d'ellipsomètres spectroscopiques utilisant des détecteurs multiples ou des détecteurs à barrettes CCD associés à un élément disperser peuvent être utilisés pour des suivis en temps réel avec des temps d'acquisition de l'ordre de 20 millisecondes [17, 14].

– L'ellipsomètre à compensateur tournant

L'ellipsomètre à compensateur tournant permet de s'affranchir de toutes ces contraintes. Il permet de calculer les angles ellipsométriques sans indétermination sur le signe de  $\Delta$ . De plus, il permet d'effectuer des mesures avec des temps d'acquisition très faibles (inférieurs

à la seconde).

### 1.6.3 L'ellipsomètre à modulateur de phase

Son principe est dû à Jasperson et Schnatterly [18]. Comparé au montage d'un ellipsomètre classique (source, polariseur, compensateur, analyseur, détecteur), le compensateur est remplacé ici par modulateur photoélastique. Ce dernier consiste en un barreau de silice collé à un cristal de quartz piézoélectrique. L'excitation du cristal induit une onde stationnaire de contrainte uniaxiale dans le barreau de silice qui crée une biréfringence modulée  $\delta = A \sin \Omega t$ . L'amplitude  $A$  est proportionnelle à la tension d'excitation du cristal et inversement proportionnelle à la longueur d'onde.

Aucune caractéristique particulière n'est requise au niveau de la polarisation pour la source et le détecteur. De plus, la fréquence de modulation élevée autorise une grande vitesse d'acquisition.

En résumé, il n'existe pas un ellipsomètre idéal. Chacun d'entre eux présente des avantages et des inconvénients. Le choix des montages possibles se restreint si l'on désire un ellipsomètre rapide, précis et spectroscopique.

Actuellement, d'autres aspects de l'ellipsométrie tels que l'ellipsométrie infrarouge, l'imagerie ellipsométrique et l'ellipsométrie résolue dans le temps (par exemple ellipsomètre de Mueller achromatique fonctionnant en temps réel [19]) font l'objet de développements importants pour la caractérisation de surfaces et de matériaux volumiques.

Dans la section suivante, nous traitons des deux types d'ellipsomètres utilisés pour la réalisation de ce travail.

### 1.6.4 Ellipsomètre à polariseur tournant : Polarizer Rotating Polarizer Spectroscopic Ellipsometer PRPSE

L'ellipsomètre à polariseur tournant PRPSE représenté sur la figure (1.6.3), est le premier montage utilisé pour la caractérisation optique de nos échantillons. Il a été développé au sein de notre laboratoire, permettant une grande flexibilité et une liberté de disposition des éléments optiques. Sa source lumineuse est une lampe à arc xénon haute pression de 75 W (de faible puissance mais de forte luminance) à polarisation résiduelle très faible. Elle couvre tout le spectre visible, du proche ultraviolet au proche infrarouge. Le faisceau incident traverse le premier polariseur dit fixe, qui impose une polarisation

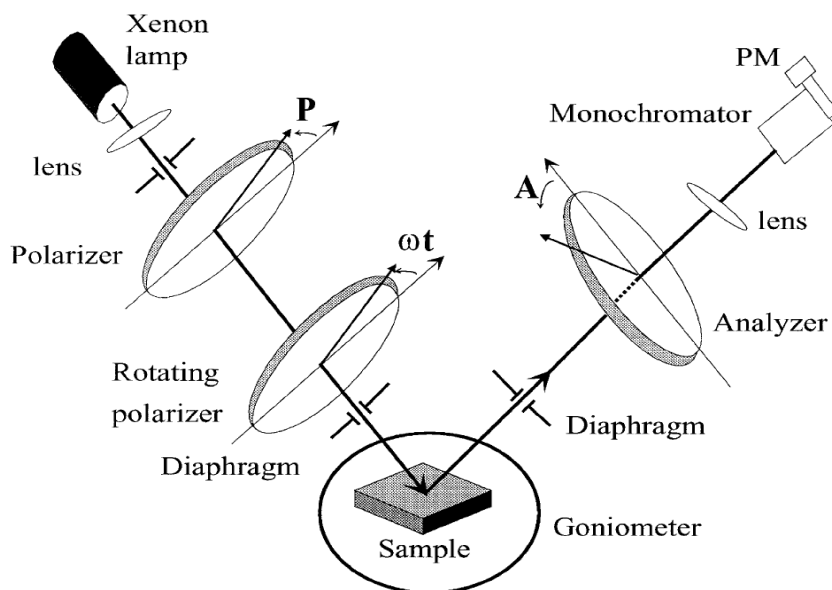


FIG. 1.6.3 – Schéma du montage de l'ellipsomètre PRPSE.

linéaire et élimine toute polarisation résiduelle de la source. Ensuite, le faisceau est modulé par un polariseur tournant.

Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau traverse un analyseur, puis il est focalisé par une lentille sur une fibre optique. Enfin, il arrive sur un système de détection, comprenant un double monochromateur lié à un photomultiplicateur. La méthode de calibrage ainsi que le formalisme de calcul des angles ellipsométriques accessibles par l'ellipsomètre PRPSE,  $\tan \Psi$  et  $\cos \Delta$ , sont détaillés dans l'article de En Naciri *et al.* [20]. L'ellipsomètre PRPSE est spectroscopique couvrant le domaine spectral 1,5 à 3,5 eV. Nous allons voir dans la partie traitant de la modélisation, l'intérêt des mesures spectroscopiques pour inverser les équations ellipsométriques des systèmes multicouches. Néanmoins, le PRPSE présente des inconvénients, telle que l'incertitude sur le signe de  $\Delta$  car il permet d'accéder uniquement au  $\cos \Delta$ . Souvent, lorsque le  $\cos \Delta$  est au voisinage de  $\pm 1$  dans le cas d'un substrat de verre par exemple, on a recours à une lame quart d'onde pour accéder au signe de  $\Delta$ .

L'ellipsomètre à polariseur tournant décrit ci-dessus, nous a permis de faire des mesures sur des échantillons de nanocristaux de silicium et de germanium, dans une gamme spectrale allant de 1,5 à 3,5 eV. Mais, on s'est rendu compte que cette gamme spectrale est assez limitée pour caractériser et interpréter le comportement optique des nanocristaux. En effet, pour une étude approfondie de leurs propriétés optiques, la mesure des transi-

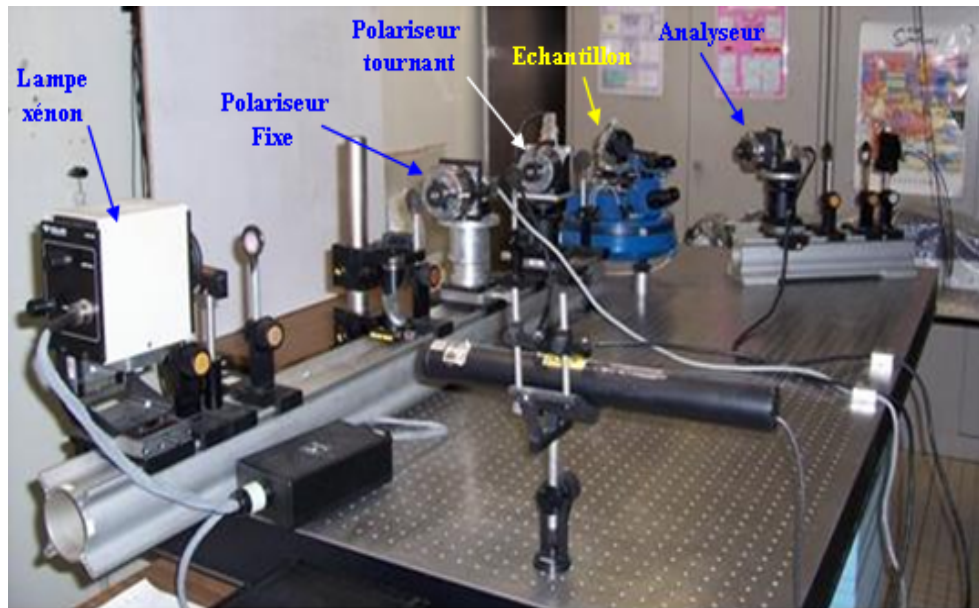


FIG. 1.6.4 – Ellipsomètre PRPSE.

tions aux plus hautes énergies (au delà de  $3,5 \text{ eV}$ ) est nécessaire. Pour atteindre de telles énergies, nous avons tenté d'étendre le PRPSE au domaine ultraviolet. Cependant, la puissance ( $30 \text{ W}$ ) de la lampe deutérium utilisée s'est avérée insuffisante. Le flux détecté après réflexion sur les échantillons était faible, et donc l'erreur sur la mesure est importante. Deux ans plus tard, une collaboration avec la société Jobin-Yvon, nous a permis d'effectuer des mesures par un ellipsomètre à modulation de phase couvrant une large gamme spectrale, allant de  $0,6 \text{ eV}$  jusqu'à  $6,5 \text{ eV}$ .

### 1.6.5 Expression du flux lumineux

L'ellipsométrie photométrique à élément tournant détermine les angles ellipsométriques à partir du flux lumineux détecté. Ce flux est calculé à partir des matrices de Mueller. Dans le cas d'un milieu isotrope ou anisotrope possédant une matrice de réflexion diagonale, nous avons calculé le flux lumineux reçu par le détecteur par la méthode de Stokes-Mueller.

- Cas d'un échantillon isotrope ou anisotrope avec la matrice de réflexion diagonale :

Le vecteur de Stokes  $\vec{S}_f$  de la lumière reçue par le détecteur s'obtient en multipliant le vecteur de Stokes incident  $\vec{S}_i$  par l'ensemble des matrices de Mueller des éléments

constituants l'ellipsomètre (les éléments optiques sont supposés parfaits) :

$$\vec{S}_f = \{M_A R(A)\} M_S \{R^{-1}(P_t) M_{P_t} R(P_t)\} \{R^{-1}(P) M_P\} \vec{S}_i, \quad (1.6.1)$$

avec :

$$\vec{S}_i = (I_0, 0, 0, 0), \quad (1.6.2)$$

représente le vecteur de Stokes de la lumière incidente.  $R(\beta)$  est la matrice de rotation d'angle  $\beta$ .  $M_A$ ,  $M_s$ ,  $M_{P_t}$  et  $M_P$  sont respectivement les matrices de Mueller de l'analyseur, de l'échantillon, du polariseur tournant et du polariseur fixe.  $A$ ,  $P_t$  et  $P$  sont les angles que font les axes de transmission respectifs avec l'axe ( $Ox$ ) du repère de référence, et sont comptés positivement dans le sens trigonométrique par rapport au plan d'incidence en regardant dans le faisceau (les conventions utilisées dans l'ensemble de ce mémoire sont celles proposées par Mueller, au congrès de NEBRASKA en 1969, complétées par celle de Hauge, Mueller et Smith [21, 22]).

Le deuxième polariseur tourne à la vitesse angulaire  $\Omega = 2\pi f$  et le flux transmis devient une fonction périodique de période  $\frac{2\pi}{\Omega}$ . On peut le décomposer en série de Fourier

$$I(t) = I_0 \left[ a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_{nc} \cos n\Omega t + a_{ns} \sin n\Omega t) \right]. \quad (1.6.3)$$

Dans notre cas,  $n = 2, 4$  (harmonique 2 et harmonique 4) si aucune non-linéarité est introduite par le détecteur.

Le flux arrivant sur le détecteur est le premier élément du vecteur de Stockes donné par l'expression (1.6.1) :

$$I = I_0(a_0 + a_{2c} \cos 2P_t + a_{2s} \sin 2P_t + a_{4c} \cos 4P_t + a_{4s} \sin 4P_t), \quad (1.6.4)$$

où  $I_0 a_0$  est le flux moyen de la lumière incidente et  $P_t = \Omega t$  est l'azimut de l'axe de transmission du polariseur tournant au temps  $t$  par rapport au plan d'incidence. Les coefficients de Fourier  $a_0$ ,  $a_{2c}$ ,  $a_{2s}$ ,  $a_{4c}$  et  $a_{4s}$  peuvent être considérés comme les éléments

d'un vecteur  $\vec{a}$  donné par :

$$\vec{a} = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_{2c} \\ a_{2s} \\ a_{4c} \\ a_{4s} \end{bmatrix} . \quad (1.6.5)$$

Par identification avec l'expression (1.6.1) du vecteur de Stokes  $\vec{S}_f$  on obtient les coefficients de Fourier suivants :

$$a_0 = \frac{1}{2}(2 + \cos 2P \cos 2A - \cos 2P \cos 2\Psi - 2 \cos 2A \cos 2\Psi + \cos \Delta \sin 2P \sin 2A \sin 2\Psi) \quad (1.6.6)$$

$$a_{2c} = \cos 2P + \cos 2A - \cos 2\Psi - \cos 2P \cos 2A \cos 2\Psi \quad (1.6.7)$$

$$a_{2s} = \sin 2P - \cos 2A \cos 2\Psi \sin 2P + \cos \Delta \sin 2A \sin 2\Psi \quad (1.6.8)$$

$$a_{4c} = \frac{1}{2}(\cos 2P \cos 2A - \cos 2P \cos 2\Psi - \cos \Delta \sin 2P \sin 2A \sin 2\Psi) \quad (1.6.9)$$

$$a_{4s} = \frac{1}{2}(\cos 2A \sin 2P - \cos 2\Psi \sin 2P + \cos 2P \cos \Delta \sin 2A \sin 2\Psi) . \quad (1.6.10)$$

Les coefficients de Fourier qui tiennent compte du gain total  $G$  de la chaîne de mesure, comprennent non seulement la source (par le terme  $I_0$ ) mais aussi le détecteur et les circuits électroniques associés. La quantité réellement mesurée à la sortie du détecteur suivi de son électronique de traitement s'exprime par :

$$I_{mes} = \alpha_0 + \alpha_{2c} \cos 2P_t + \alpha_{2s} \sin 2P_t + \alpha_{4c} \cos 4P_t + \alpha_{4s} \sin 4P_t, \quad (1.6.11)$$

avec  $\alpha_k = G a_k$  et  $k = 0, 2c, 2s, 4c, 4s$ .

Dans la formule (1.6.11), on considère implicitement que l'origine des temps ( $t = 0$ ) est l'instant où l'axe de transmission du polariseur tournant passe par le plan d'incidence. En pratique, on mesure les composantes  $h_i$  par rapport à un instant origine différent ( $t' = 0$ ), imposé par le montage mécanique de l'élément tournant, et qui correspond au début de l'opération de comptage. Le début du cycle de comptage est effectivement synchrone avec



le "top zéro" du codeur angulaire du polariseur tournant. On aura ainsi :

$$I(t) = h_0 + h_{2c} \cos 2\Omega t' + h_{2s} \sin 2\Omega t' + h_{4c} \cos 4\Omega t' + h_{4s} \sin 4\Omega t' \quad (1.6.12)$$

A l'instant  $t' = 0$ , l'axe de transmission occupe une position caractérisée par l'angle  $P_0$  de cet axe par rapport au plan d'incidence, déterminé lors du calibrage de l'appareillage.

Si on pose :

$$\begin{aligned} P &= \Omega t, \\ P' &= \Omega t', \\ P_0 &= \Omega t_0, \end{aligned}$$

alors  $P' = P - P_0$  en grandeur et en signe et, l'expression (1.6.12) devient :

$$I(t) = h_0 + h_{2c} \cos 2(P - P_0) + h_{2s} \sin 2(P - P_0) + h_{4c} \cos 4(P - P_0) + h_{4s} \sin 4(P - P_0). \quad (1.6.13)$$

En développant cette expression et en identifiant avec l'expression (1.6.11), on obtient :

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= h_0 \\ \alpha_{2c} &= h_{2c} \cos 2P_0 - h_{2s} \sin 2P_0 \\ \alpha_{2s} &= h_{2c} \sin 2P_0 + h_{2s} \cos 2P_0 \\ \alpha_{4c} &= h_{4c} \cos 4P_0 - h_{4s} \sin 4P_0 \\ \alpha_{4s} &= h_{4c} \sin 4P_0 + h_{4s} \cos 4P_0, \end{aligned}$$

et en résolvant le système :

$$\begin{aligned} h_0 &= \alpha_0 \\ h_{2c} &= \alpha_{2c} \cos 2P_0 + \alpha_{2s} \sin 2P_0 \\ h_{2s} &= -\alpha_{2c} \sin 2P_0 + \alpha_{2s} \cos 2P_0 \\ h_{4c} &= \alpha_{4c} \cos 4P_0 + \alpha_{4s} \sin 4P_0 \\ h_{4s} &= -\alpha_{4c} \sin 4P_0 + \alpha_{4s} \cos 4P_0. \end{aligned}$$

Les coefficients  $h_i$  sont calculés par la méthode de Hadamard [23].

### 1.6.6 Calcul des angles ellipsométriques

La mesure des paramètres  $\alpha_{2c}$ ,  $\alpha_{2s}$ ,  $\alpha_{4c}$  et  $\alpha_{4s}$  permet donc de remonter à  $\cos \Delta$  et  $\tan \Psi$  sans connaître la valeur absolue du flux.

L'inversion analytique des équations (1.6.6) à (1.6.10) conduit aux grandeurs  $\cos \Delta$  et  $\tan \Psi$ . Alors on a :

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

$$\cos \Delta = \frac{2 \operatorname{sgn}(A)(\alpha_{4s} \cos 2P - \alpha_{4c} \sin 2P)}{[B_1^2 - 4(1 - 4 \cos^2 2P)B_2^2 - 8B_1B_2 \cos 2P]^{1/2}},$$

avec :  $B_1 = 2\alpha_{4c} + \alpha_{2c} \cos 2P + \alpha_{2s} \sin 2P$ ,  $B_2 = \alpha_{4c} \cos 2P + \alpha_{4s} \sin 2P$ ,  $\operatorname{sgn}(A) = 1$  pour  $A > 0$  et  $\operatorname{sgn}(A) = -1$  pour  $A < 0$ .

Le fait de mesurer  $\cos \Delta$  et non  $\Delta$  présente deux inconvénients :

- $\Delta$  n'est connu qu'au signe près.
- la mesure précise de  $\Delta$  pour certains échantillons pour lesquels  $\cos \Delta$  est très proche de  $\pm 1$  est délicate puisque l'expression de la différentielle prédit une erreur importante.

$$d\Delta = \frac{-d(\cos \Delta)}{\sin \Delta} \quad (1.6.14)$$

### 1.6.7 Erreurs de mesure

La mesure ellipsométrique nécessite un positionnement précis des axes des éléments optiques par rapport à un plan de référence. En général, c'est le plan d'incidence. Donc, une localisation incorrecte de ce plan engendre des erreurs sur l'azimut des éléments optiques. Ces erreurs dites erreurs systématiques, se répercutent directement sur les angles ellipsométriques ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ), elles peuvent être explicitées analytiquement par un calcul des matrices de perturbation de chaque élément optique. Ces expressions sont détaillées dans les références [24, 20]. Concernant l'ellipsomètre PRPSE, une mesure double-zone permet de corriger au premier ordre les erreurs systématiques. Elle consiste à effectuer des mesures en deux positions symétriques de l'analyseur, par rapport au plan d'incidence :  $A = \pm 45^\circ$  avec une position du polariseur à  $P = 0^\circ$ . Ces erreurs sont antisymétriques par rapport à

$A$  et s'annulent en faisant la moyenne des mesures double-zone ( tableau 1.1).

	$\delta \tan \Psi$	$\delta \cos \Delta$
$\delta A$	$2 \operatorname{sgn} A \tan \Psi$	0
$\delta P$	$2 \operatorname{sgn} A \cos \Delta (\cos 2\Psi - 1) / (1 + \cos 2\Psi)$	$2 \operatorname{sgn} A \operatorname{csc} 2\Psi (-\cos^2 \Delta - \cos 2\Psi \sin^2 \Delta)$
$\delta P_t$	$2 \operatorname{sgn} A \cos \Delta (2 - \cos 2\Psi) / (1 + \cos 2\Psi)$	$2 \operatorname{sgn} A \operatorname{csc} 2\Psi (\cos^2 \Delta + 2 \cos 2\Psi \sin^2 \Delta)$
$\gamma A$	0	$-2 \operatorname{sgn} A \sin \Delta$
$\gamma P$	0	0
$\gamma P_t$	$2 \operatorname{sgn} A \sin \Delta \cos 2\Psi / (1 + \cos 2\Psi)$	$-\operatorname{sgn} A \sin 2\Delta \operatorname{csc} 2\Psi$

TAB. 1.1 – Erreurs systématiques sur  $\tan \Psi$  et  $\cos \Delta$ . Cas particulier :  $A = \pm 45^\circ$  et  $P = 0^\circ$ .

Il existe aussi des erreurs aléatoires dont l'origine est principalement due aux bruits de la source lumineuse et du détecteur. Bien que moins gênantes que les erreurs systématiques, elles ont pour conséquence la limitation de la sensibilité de l'ellipsomètre. Afin de limiter les effets de ces erreurs aléatoires, l'augmentation du temps d'acquisition de la mesure est souvent recommandée. Il est également possible d'utiliser des méthodes dites de "tracking", en positionnant l'analyseur à  $A = \pm \Psi$ . Cette technique et d'autres plus sophistiquées sont décrites dans la référence [20]

### 1.6.8 Ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase : UV. Visible Ellipsometer (UVISEL)

L'ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase **UVISEL** développé par la société Jobin-Yvon, est un instrument dont l'élément polarisant est constitué par un polariseur suivi d'un modulateur photo élastique. Celui-ci est constitué d'un barreau de silice collé à un cristal de quartz piézoélectrique. L'excitation du cristal induit une contrainte dans le barreau de silice qui crée une biréfringence modulée. Le barreau amène donc, un déphasage  $\delta = A \sin \omega t$  entre les composantes parallèles et perpendiculaires du champ électrique de la lumière incidente. L'amplitude de la tension de modulation  $A$  est proportionnelle à la tension d'excitation maximale  $V_m$  du barreau et inversement proportionnelle à la longueur d'onde, elle est donnée par :

$$A = \frac{2\pi}{\lambda} d K V_m \Delta n, \quad (1.6.15)$$

où  $d$  est l'épaisseur du barreau,  $K$  est une constante et  $\Delta n$  est la différence entre les indices ordinaire et extraordinaire du barreau. La matrice de Jones  $\mathbf{J}$  de l'ellipsomètre dans le plan d'incidence est la résultante des matrices de Jones de l'ensemble des éléments qui composent l'ellipsomètre, c'est-à-dire, celle de l'analyseur  $\mathbf{A}$ , de l'échantillon  $\mathbf{J}_s$ , du modulateur  $\mathbf{M}$  et du polariseur  $\mathbf{P}$  :  $\mathbf{J} = \mathbf{A}\mathbf{J}_s\mathbf{M}\mathbf{P}$ .

Le vecteur de Jones de la lumière émergente  $\mathbf{E}^e$  est le produit de la matrice de l'ellipsomètre et le vecteur de Jones de la lumière incidente  $\mathbf{E}^i$  :

$$\begin{pmatrix} E_p^e \\ E_s^e \end{pmatrix} = [\mathbf{J}] \begin{pmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{pmatrix}.$$

Pour simplifier le calcul des propriétés optiques, il est plus commode de se placer dans des configurations particulières du polariseur, du modulateur et de l'analyseur. En effet, lorsque les angles du polariseur et de l'analyseur sont orientés à  $45^\circ$  du modulateur ( $P = A = 45^\circ$  et  $M = 0^\circ$ ), la matrice de Jones de l'ellipsomètre se simplifie comme suit :

$$[\mathbf{J}] = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_p & 0 \\ 0 & R_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\delta} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}. \quad (1.6.16)$$

L'onde incidente est polarisée par le polariseur  $P$  d'angle  $P = 45^\circ$ , alors :

$$\begin{pmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos P \\ \sin P \end{pmatrix} E_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.6.17)$$

Le vecteur de Jones émergent s'écrit alors :

$$\begin{pmatrix} E_p^e \\ E_s^e \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2}E_0}{4} (R_p e^{i\delta} + R_s) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (1.6.18)$$

où  $E_0$  est l'amplitude réelle du champ électrique.

Finalement, l'intensité  $I$  détectée à la sortie de l'analyseur s'écrit sous la forme :

$$I = (E_p^{e*} \ E_s^{e*}) \begin{pmatrix} E_p^e \\ E_s^e \end{pmatrix} = \frac{E_0^2}{4} (|R_p|^2 + |R_s|^2 + R_p R_s^* e^{i\delta} + R_s R_p^* e^{-i\delta}). \quad (1.6.19)$$

Les relations (1.5.4) reliant les coefficients de réflexion  $R_p$  et  $R_s$  de l'échantillon aux angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$ , permettent de réécrire l'équation du flux (équation 1.6.19) sous la forme suivante :

$$I = \left( \frac{E_0^2}{4} (|R_p|^2 + |R_s|^2) \right) (1 + \sin 2\Psi [\cos \Delta \cos \delta - \sin \Delta \sin \delta]), \quad (1.6.20)$$

qu'on peut écrire aussi sous la forme  $I = I_0 + I_c \cos \delta + I_s \sin \delta$ . Avec :

$$I_0 = \left( \frac{E_0^2}{4} (|R_p|^2 + |R_s|^2) \right),$$

où  $I_s = I_0 \sin 2\Psi \sin \Delta$  et  $I_c = I_0 \sin 2\Psi \cos \Delta$ .

Dans cette configuration, les mesures de  $I_0$ ,  $I_s$  et  $I_c$  permettent de remonter aux angles ellipsométriques  $\Psi$ ,  $\Delta$  et donc, aux propriétés optiques de l'échantillon. Comparé aux ellipsomètres à éléments tournants, l'UVISEL détermine avec grande précision les angles ellipsométriques, offrant ainsi la meilleure sensibilité pour la caractérisation des substrats transparents, des couches ultra minces et des couches à faible contraste d'indice. Il ne nécessite pas un alignement très précis et garantit une vitesse d'acquisition très rapide (jusqu'à  $1ms/\text{point}$ ), une vitesse importante pour les études dynamiques. En revanche, son utilisation requiert une électronique performante, capable de faire la saisie du signal et son traitement à des fréquences comparables aux fréquences de modulation d'environ  $50 \text{ kHz}$ .

## 1.7 Exploitation analytique des mesures ellipsométriques

L'exploitation analytique des mesures ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  ne peut se faire que dans le cadre de systèmes simples, des substrats et dans des cas particuliers de systèmes monocouches où la détermination de l'épaisseur est analytique si les autres paramètres du substrat et de la couche sont connus. Alors, l'inversion de l'équation (1.5.4) est directe.

A l'interface air/substrat, les équations de continuité des composantes parallèle et perpendiculaire des champs, permettent de déterminer les coefficients de réflexion  $R_p$  et  $R_s$  du substrat. La figure (1.7.1) montre les simulations  $\psi$  et  $\Delta$  d'un substrat de silicium (Si)

en fonction de l'énergie, pour différents angles d'incidence  $\theta$ . Dans ce cas, pour chaque

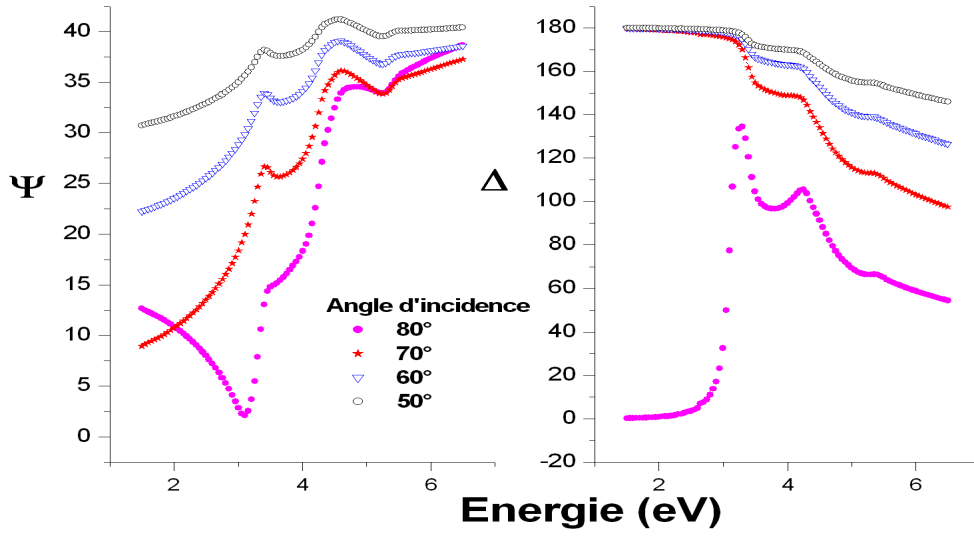


FIG. 1.7.1 – Variation de  $\Psi$  et  $\Delta$  d'un substrat de Si en fonction de  $\theta$ .

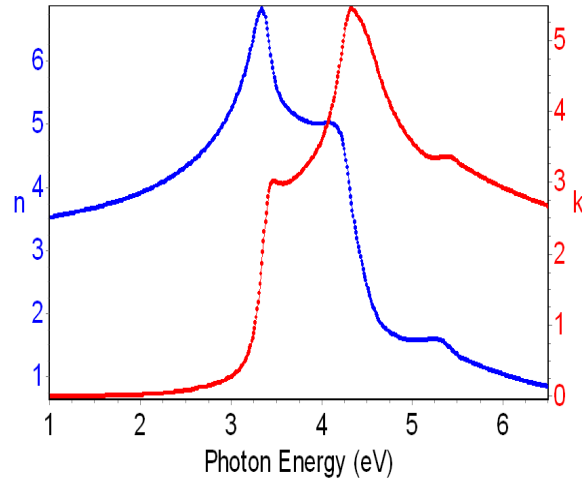


FIG. 1.7.2 – Indices de réfraction et d'absorption d'un substrat de silicium.

longueur d'onde, l'indice optique complexe  $N = (n - ik)$  est relié directement aux angles ellipsométriques et à l'angle d'incidence  $\theta$  par l'équation suivante [25] :

$$n^2 - k^2 = n_0^2 \sin^2 \theta \left( 1 + \tan^2 \theta \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \right) \quad (1.7.1)$$

$$2nk = n_0^2 \sin^2 \theta \tan^2 \theta \frac{\sin 4\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2}. \quad (1.7.2)$$

$n_0$  est l'indice de réfraction du milieu ambiant. La mesure de  $\Psi$  et  $\Delta$  à une longueur d'onde et à un angle d'incidence est suffisante pour déterminer les deux grandeurs optiques in-

connues (l'indice d'absorption et de réfraction). La figure (1.7.2) montre les indices de réfraction  $n$  et d'absorption  $k$  d'un substrat de silicium calculés par les équations (1.7.1) et (1.7.2). Les mesures ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  sont effectuées à angle d'incidence  $\theta = 70^\circ$ . Cependant, dans la plupart des cas, les échantillons correspondent à des systèmes complexes où le nombre de paramètres inconnus (épaisseurs des couches, mélanges de plusieurs matériaux, leur densité, leur répartition dans la couche...etc) est très important. Une inversion analytique des équations ellipsométriques n'est pas envisageable. Dans ce contexte, seule une exploitation numérique via des modèles est possible pour déterminer les propriétés optiques.

## 1.8 Exploitation numérique des mesures ellipsométriques

### 1.8.1 Problématique

La caractérisation optique de couches minces par ellipsométrie est confrontée à des problèmes d'inversion mathématique des équations ellipsométriques. En effet, lorsque l'échantillon possède un caractère composite c'est-à-dire, un mélange de plusieurs matériaux, les propriétés optiques d'un ou plusieurs constituants de l'échantillon sont noyées dans la mesure ellipsométrique. La figure (1.8.1) représente un film mince d'épaisseur  $e$

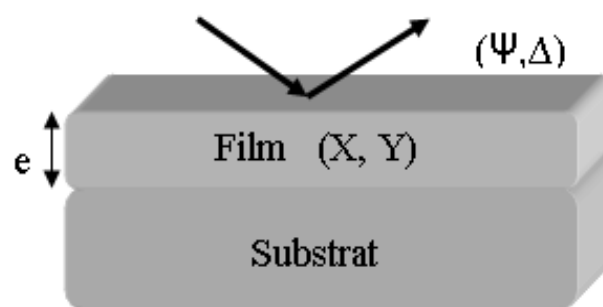


FIG. 1.8.1 – Un film mince composite sur un substrat.

composé de deux matériaux  $X$  (connu) et  $Y$  (inconnu). Cette composition est caractérisée par les fractions volumiques  $f_X$  et  $f_Y$  des constituants  $X$  et  $Y$ . Dans ce cas de figure, les mesures ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  sont des fonctions de l'angle d'incidence  $\theta$ , de l'épaisseur  $e$ , des fractions volumiques  $f_i$  et des fonctions diélectriques  $\varepsilon_i$  des deux matériaux :

$$\Psi = h(\theta, e, f_i, \varepsilon_X, \varepsilon_Y) \text{ et } \Delta = g(\theta, e, f_i, \varepsilon_X, \varepsilon_Y).$$

Les fonctions  $h$  et  $g$  ne sont pas linéaires. Par conséquent, les propriétés optiques du matériau  $Y$ , l'épaisseur  $e$  de la couche et  $f_Y$  ne peuvent être déterminés que dans le cadre d'une modélisation adéquate.

### 1.8.2 Approximation des milieux effectifs EMA

L'approximation des milieux effectifs initiée par Bruggeman en 1935 [26] permet de décrire la fonction diélectrique d'un milieu composite en fonction de celles des matériaux composant le milieu. Elle est basée sur l'additivité des polarisabilités  $\alpha_i$  des différents constituants selon l'équation de Clausius-Mossoti :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i, \quad (1.8.1)$$

où  $N_i$  est le nombre de dipôles par unité de volume.

Dans l'exemple cité ci-dessus (figure 1.8.1), cette approximation consiste à considérer le film comme un milieu effectif caractérisé par une seule fonction diélectrique effective  $\varepsilon_{eff}$  dépendant de  $\varepsilon_X$  et  $\varepsilon_Y$  des matériaux  $X$  et  $Y$ . On peut distinguer deux cas de figures pour décrire la dépendance de  $\varepsilon_{eff}$  vis-à-vis de  $\varepsilon_X$  et  $\varepsilon_Y$ . Le premier cas est décrit par l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (1.8.2 (a)) où les constituants  $X$  et  $Y$  sont répartis d'une manière aléatoire et s'enchevêtrent l'un dans l'autre. Le deuxième cas correspond à l'approximation de Maxwell-Garnett [27] où l'un des matériaux est considéré comme matrice hôte ( $X$  par exemple). L'autre constituant ( $Y$ ) de forme sphérique et de fraction volumique assez faible (figure 1.8.2 (b)) est considéré comme une inclusion.

Alors, dans le cadre de l'EMA de Maxwell-Garnett, un matériau sphérique de rayon  $r$  et de constante diélectrique  $\varepsilon_1$  inclus dans un matériau hôte de constante diélectrique  $\varepsilon_h$ , la polarisabilité est donnée par :

$$\alpha = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_h}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_h} r^3. \quad (1.8.2)$$

A partir des équations (1.8.1) et (1.8.2), on établit la relation (1.8.3) qui permet de relier la fonction diélectrique effective  $\varepsilon_{eff}$  de l'échantillon aux fonctions diélectriques de chaque



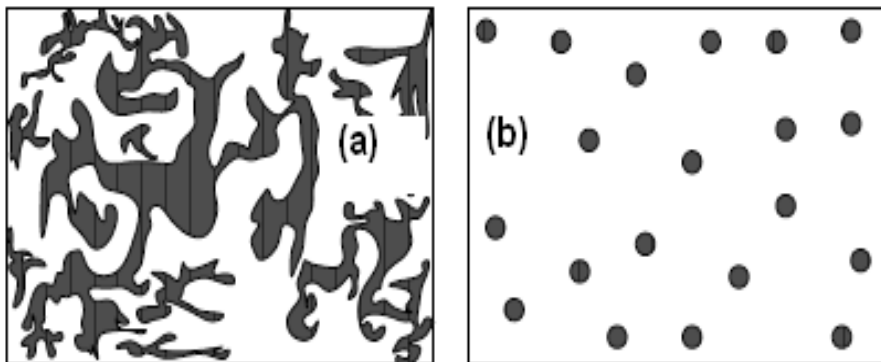


FIG. 1.8.2 – Représentation schématique des milieux effectifs : (a) selon Bruggeman et (b) selon Maxwell-Garnett.

constituant pondérées par leurs fractions volumiques respectives :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_h} = \sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}, \quad (1.8.3)$$

où  $\varepsilon_h$  est la fonction diélectrique du milieu hôte sans les inclusions,

$\varepsilon_i$  est la fonction diélectrique du matériau  $i$  considéré comme une inclusion.

$f_i$  est la fraction volumique du matériau  $i$  ( $\sum_i f_i = 1$ ).

Il est important de signaler que ces fractions volumiques doivent être constantes dans la couche considérée. Les couches implantées sous un profil gaussien ou autres profils non réguliers doivent être modélisées de telle sorte que les fractions volumiques restent constantes, tout en respectant le profil d'implantation.

Dans notre étude sur les nanostructures de silicium et de germanium implantées dans des couches de silice, la mesure ellipsométrique effectuée sur ces échantillons permet d'accéder à la fonction diélectrique globale  $\varepsilon_{eff}$ . La fonction diélectrique  $\varepsilon_h$  du milieu hôte correspond à celle de la silice dont le spectre est extrait de la référence [28]. La dose d'implantation nous permet d'avoir une première estimation de la fraction volumique des nanostructures présentes dans la couche de silice. Alors, la modélisation numérique permet de déterminer la fonction diélectrique des inclusions  $\varepsilon_i$ .

### 1.8.3 Lois de dispersion

Cette seconde technique de modélisation consiste à sélectionner un modèle de loi de dispersion qui se substitue à la fonction diélectrique du matériau inconnu. Il existe

plusieurs modèles parmi lesquels nous avons utilisé :

1. Le modèle de Forouhi et Bloomer : FB.

A l'origine, ce modèle à un seul oscillateur ( $q = 1$ ) a été développé pour l'étude de l'indice complexe des matériaux semiconducteurs amorphes [29]. Il a été adapté ensuite aux matériaux cristallins en intégrant plusieurs oscillateurs ( $q > 1$ ) [30]. Cette nouvelle paramétrisation des constantes optiques permet de tenir compte du gap par le paramètre  $E_g$  mais également des transitions optiques pouvant se produire au dessus de l'énergie de gap. L'indice de réfraction  $n(E)$  est calculé à partir de l'indice d'absorption  $k(E)$  par la relation de Kramers-Kronig.

Ce modèle reproduit correctement les résultats expérimentaux effectués sur le silicium et le germanium dans une large gamme d'énergie, allant jusqu'à 20 eV.

$$k(E) = \left[ \sum_{i=1}^q \frac{A_i}{E^2 - B_i E + C_i} \right] (E - E_g)^2, \quad E > E_g \quad (1.8.4)$$

$$n(E) = \sqrt{\varepsilon_\infty} + \sum_{i=1}^q \frac{B_{0i} E + C_{0i}}{E^2 - B_i E + C_i}, \quad (1.8.5)$$

où  $\varepsilon_\infty$ ,  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  et  $E_g$  sont les variables d'ajustement et

$$B_{0i} = \frac{A_i}{Q_i} \left[ -\frac{B_i^2}{2} + E_g B_i - E_g^2 + C_i \right],$$

$$C_{0i} = \frac{A_i}{Q_i} \left[ (E_g^2 + C_i) \frac{B_i}{2} - 2E_g C_i \right],$$

$$Q_i = \frac{1}{2} \sqrt{4C_i - B_i^2}.$$

2. Le modèle de Tauc Lorentz.

La fonction proposée par Jellison *et al.* [31] est une nouvelle paramétrisation de la fonction diélectrique des matériaux amorphes. Elle est calculée à partir du modèle établi par Tauc *et al.* [32] et le modèle standard de Lorentz [5].

$$\varepsilon_i(E) = \left[ \frac{A E_0 C (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 E^2} \cdot \frac{1}{E} \right], \quad E > E_g \quad (1.8.6)$$

$$\varepsilon_i(E) = 0, \quad E \leq E_g. \quad (1.8.7)$$

$$\varepsilon_r(E) = \varepsilon_\infty + \frac{A C a_{ln}}{2\pi \xi^4 \alpha E_0} \ln \left[ \frac{(E_0^2 + E_g^2 + \alpha E_g)}{(E_0^2 + E_g^2 - \alpha E_g)} \right] - \frac{A a_{atan}}{\pi \xi^4 E_0} \left[ \pi - \arctan \left( \frac{2E_g + \alpha}{C} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{Aa_{atan}}{\pi\xi^4 E_0} \left[ \arctan \left( \frac{-2E_g + \alpha}{C} \right) \right] + 2\frac{AE_0 C}{\pi\xi^4} \left\{ E_g (E^2 - \gamma^2) \left[ \pi + 2 \arctan \left( \frac{\gamma^2 - E_g^2}{\alpha C} \right) \right] \right\} \\
 & -2\frac{AE_0 C}{\pi\xi^4} \cdot \frac{E^2 + E_g^2}{E} \ln \left( \frac{|E - E_g|}{E + E_g} \right) + 2\frac{AE_0 C E_g}{\pi\xi^4} \ln \left[ \frac{|E - E_g|(E + E_g)}{\sqrt{(E_0^2 - E_g^2)^2 + E_g^2 C^2}} \right],
 \end{aligned}$$

avec  $A$ ,  $E_0$ ,  $C$  et  $E_g$  comme paramètres d'ajustement. Les constantes  $a_{ln}$ ,  $a_{atan}$ ,  $\xi$ ,  $\alpha$  et  $\gamma$  sont définies par :

$$\begin{aligned}
 a_{ln} &= (E_g^2 - E_0^2) E^2 + E_g^2 C^2 - E_0^2 (E_0^2 + 3E_g^2), \\
 a_{atan} &= (E^2 - E_0^2) (E_0^2 - E_g^2) + E_g^2 C^2, \\
 \xi^4 &= (E^2 - \gamma^2)^2 + \frac{\alpha^2 C^2}{4}, \\
 \alpha &= \sqrt{4E_0^2 - C^2}, \\
 \gamma &= \sqrt{E_0^2 - C^2/2}.
 \end{aligned}$$

### 3. Le modèle d'oscillateur de Lorentz [5].

La fonction diélectrique est donnée par la relation :

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^4 \frac{f_i \omega_{0i}^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\Gamma_i \omega}, \quad (1.8.8)$$

avec  $\varepsilon_\infty$  est la constante diélectrique à haute fréquence,

$f_i$  est la force d'oscillateur du  $i$ ème oscillateur,

$\omega_i$  est la fréquence de résonance du  $i$ ème oscillateur,

$\Gamma_i$  est le facteur d'amortissement du  $i$ ème oscillateur "damping factor".

La modélisation d'un échantillon se fait en deux parties. Une partie "optique" qui consiste à définir le type de modèle. Lorsqu'il s'agit de matériaux dont les fonctions diélectriques sont inconnues, on utilise l'approximation des milieux effectifs ou les modèles de lois de dispersion ou bien un couplage entre les deux.

La deuxième partie "numérique", qui consiste à ajuster les paramètres du modèle (les variables d'ajustement des lois de dispersion, les épaisseurs des couches, les fractions volumiques... ) jusqu'à minimaliser l'écart entre les points mesurés et calculés.

### 1.8.4 Algorithme de minimalisation

Cet algorithme permet d'exploiter les mesures ellipsométriques dans leur ensemble. Dans ce cas, les mesures spectroscopiques c'est-à-dire, des mesures en fonction de plusieurs énergies, trouvent tout leur intérêt. En effet, plus le nombre de mesures est important, plus le nombre d'équations est important et plus la probabilité de trouver le bon résultat est élevée. Les résultats trouvés par le calcul numérique obéissent à une fonction  $\chi^2$  dite critère de qualité. Dans le cas des mesures  $\Psi$  et  $\Delta$ , elle est définie par :

$$\chi^2 = \frac{1}{2n - m - 1} \sum_{i=1}^n [(\Psi_i^e - \Psi_i^c)^2 + (\Delta_i^e - \Delta_i^c)^2], \quad (1.8.9)$$

où  $n$  est le nombre de mesures,  $m$  le nombre de paramètres inconnus,  $e$  et  $c$  indiquent respectivement une grandeur expérimentale et calculée.

Les résultats obtenus par cette méthode correspondent à une minimalisation de l'écart entre les mesures expérimentales et les calculs, c'est-à-dire, pour des valeurs de  $\chi^2$  proches de zéro. Cependant, il faut être vigilant vis-à-vis de l'interprétation des valeurs de  $\chi^2$ , qui rappelons-le, est le critère de qualité des résultats obtenus par le modèle.

La figure (1.8.3) représente la variation de  $\chi^2$  en fonction de l'épaisseur  $e$  d'une couche de silice sur un substrat de silicium. Elle montre deux résultats possibles correspondant

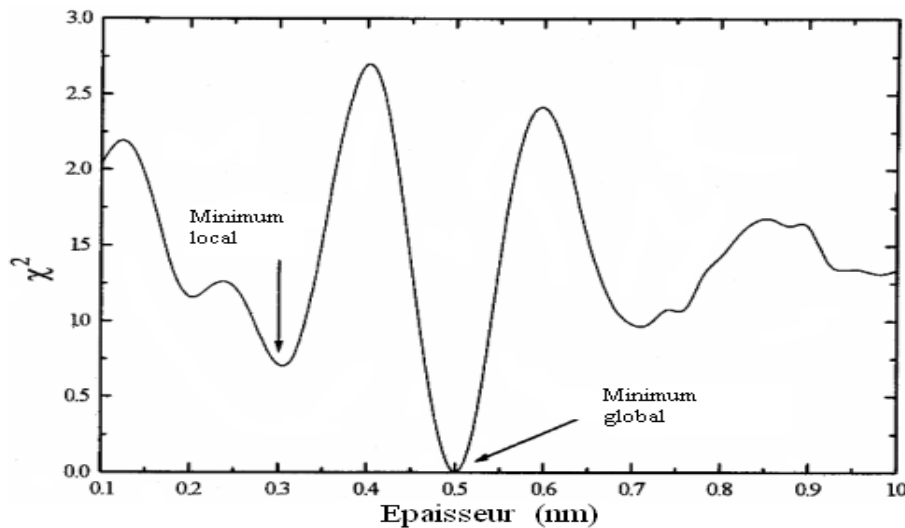


FIG. 1.8.3 – Variation de  $\chi^2$  en fonction de l'épaisseur de la couche [25].

à deux minimums, local et global, de la fonction  $\chi^2$ . Il est évident que seul l'un des deux résultats  $e = 0,3 \mu m$  ou  $e = 0,5 \mu m$  est correct. Face à cette difficulté, le choix des valeurs initiales des grandeurs inconnues, en l'occurrence ici  $e$ , est primordial. Seule une valeur

initiale comprise entre  $0,4 \mu m$  et  $0,6 \mu m$  aboutit à un minimum global, c'est-à-dire à la bonne solution.

Les valeurs de départ nécessaires pour initialiser les grandeurs recherchées sont un élément déterminant pour la convergence de l'algorithme de minimisation vers le bon résultat, et ceci quelle que soit la grandeur inconnue.

### 1.8.5 L'inversion point par point

L'inversion point par point consiste à résoudre pour chaque valeur de l'énergie  $E_i$ , deux équations à deux inconnues en annulant l'écart entre les angles ellipsométriques mesurés et calculés. Pour chaque couple  $(\Psi_i^e, \Delta_i^e)$ , il existe une solution pour, au maximum, deux grandeurs recherchées. En effet, si l'on applique cette technique à l'échantillon décrit par la figure (1.8.1), l'inversion point par point nous permet de déterminer les constantes optiques du matériau  $Y$  si et seulement si les valeurs, de l'épaisseur  $e$  et de la fraction volumique  $f_Y$  sont connues. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite aucun paramètre d'ajustement.

La figure (1.8.4) montre la fonction diélectrique de la silice, en couche mince de  $252 \text{ nm}$  sur un substrat de silicium, calculée par l'inversion point par point à partir des mesures ellipsométriques données sur la figure (1.8.5). Le résultat est très satisfaisant, l'écart entre les mesures et les calculs est très faible et peut être expliqué par une légère incertitude sur l'épaisseur.

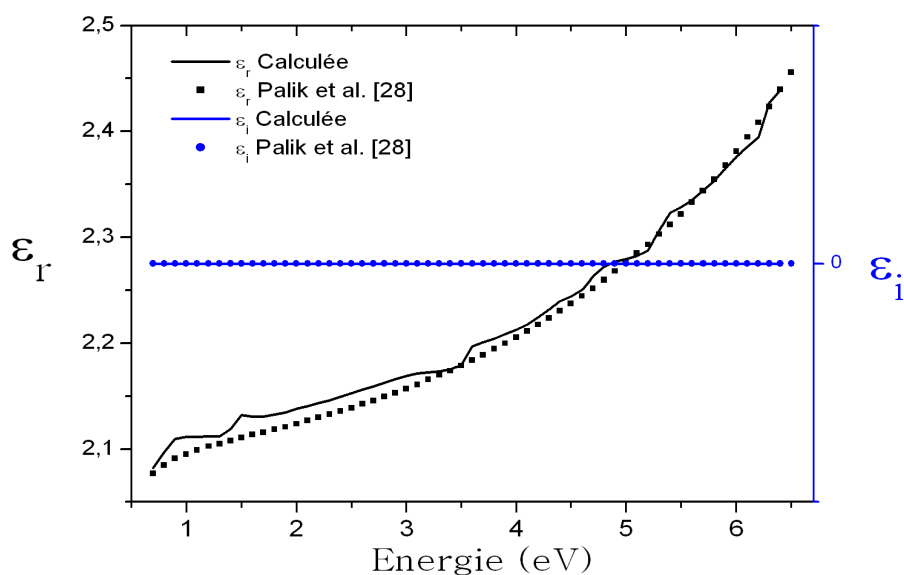


FIG. 1.8.4 – Comparaison entre les fonctions diélectriques de la silice, extraite de la référence [28] et calculée par l'inversion de  $\Psi$  et  $\Delta$  par la méthode point par point.

L'exemple ci-dessous montre l'efficacité de cette technique à extraire les grandeurs optiques d'un échantillon. Cependant, plus l'incertitude sur les grandeurs connues de l'échantillon augmente, et plus l'erreur sur les grandeurs recherchées est importante. En résumé, l'inversion point par point impose une bonne connaissance des paramètres physiques de l'échantillon et seule une combinaison de plusieurs techniques permettra de s'en assurer.

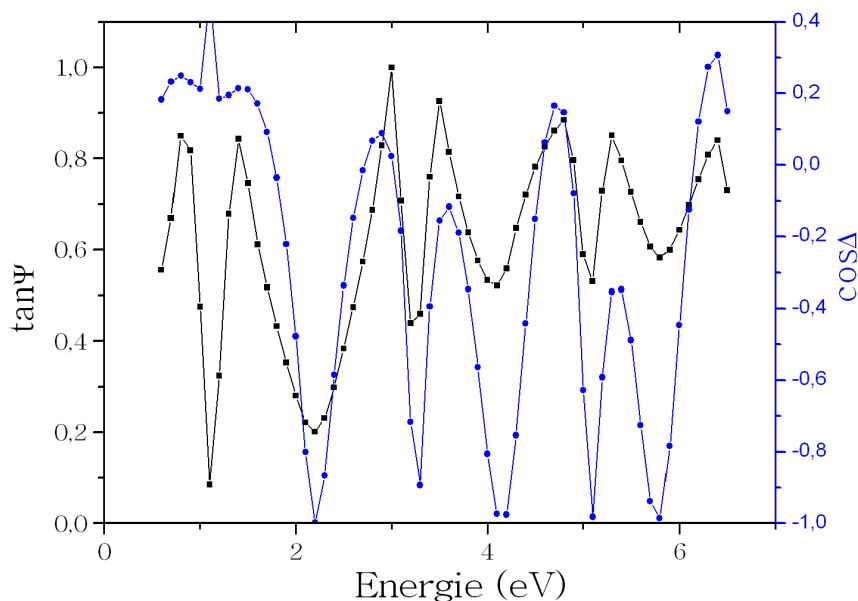


FIG. 1.8.5 – Mesures ellipsométriques d'un échantillon composé d'un film mince de  $\text{SiO}_2$  de 250 nm déposé sur un substrat de silicium.

## 1.9 Conclusion


Ce chapitre a été consacré aux principes de base de la théorie ellipsométrique. De la polarisation de la lumière jusqu'à l'extraction des propriétés optiques, en passant par la mesure des grandeurs ellipsométriques ( $\Psi; \Delta$ ) et ( $I_c; I_s$ ). Nous avons décrit les deux instruments de mesure, l'ellipsomètre PRPSE pour le visible et UVISEL pour les mesures visible-Ultraviolet. Ensuite, nous avons introduit le principe de modélisation numérique basée sur l'approximation des milieux effectifs de Maxwell-Garnett. La première technique de calcul est l'utilisation d'une fonction de dispersion de Forouhi-Bloomer avec des paramètres d'ajustements permettant de reproduire les mesures. La seconde technique est l'inversion point par point pour déterminer les fonctions diélectriques sans paramètres d'ajustement mais qui nécessite une bonne connaissance des propriétés des échantillons.

Nous avons essayé de mettre l'accent sur les outils d'analyse expérimentale et numérique, nécessaires à la compréhension de la suite de ce travail.

# Chapitre 2

## Nanostructures et fonction diélectrique : État de l'art

### 2.1 Introduction

 L'intérêt croissant porté à l'étude de matériaux de taille nanométrique ne cesse de soulever des interrogations à la fois d'ordre fondamental et expérimental. La physique de ces systèmes de basse dimensionnalité n'est pas à ses balbutiements, toutefois il reste beaucoup à faire afin de mieux comprendre et maîtriser cette nouvelle technologie. Pour cela, la recherche fondamentale des propriétés électroniques et optiques s'impose comme un moteur vers le monde nanométrique.

Les propriétés optiques dans les semiconducteurs résultent de l'interaction entre une onde électromagnétique et les électrons du milieu. Cette interaction donne naissance à plusieurs processus optiques dont l'exploitation permet de caractériser le milieu en question. En général, les processus optiques les plus importants sont l'absorption et la réflexion car ils mettent en jeu le premier ordre des interactions entre l'onde électromagnétique et les excitations élémentaires à l'intérieur du solide. La diffusion de l'onde par d'autres excitations élémentaires tels que les phonons optiques ou les plasmons est connue par la diffusion Raman. Lorsque l'onde électromagnétique est diffusée par des inhomogénéités ou par différentes transitions interbandes ou intrabandes au sein du cristal, c'est le processus de photoluminescence (PL).

La première section de ce chapitre est une introduction à la théorie électromagnétique



des milieux diélectriques ainsi qu'à l'étude des propriétés de la fonction diélectrique et les différents liens entre les propriétés optiques et la structure électronique des semiconducteurs.

Au cours de la deuxième partie, nous dresserons un bilan de l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés structurales d'une population de nanocristaux. Ensuite, nous aborderons les deux principaux modèles d'interprétation de l'émission dans les nanocristaux.

## 2.2 Théorie électromagnétique dans les milieux diélectriques

### 2.2.1 Analyse macroscopique de la fonction diélectrique

Lorsqu'un champ électrique sinusoïdal et externe  $\vec{E}(\vec{q}, t) \sin(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega \cdot t)$  de vecteur d'onde  $\vec{q}$  et de fréquence de vibration  $\omega$ , se propage dans un milieu diélectrique homogène et isotrope tels que les semiconducteurs, il induit une perturbation traduite par une délocalisation spatiale des porteurs de charges. Cet état hors équilibre résulte de l'interaction

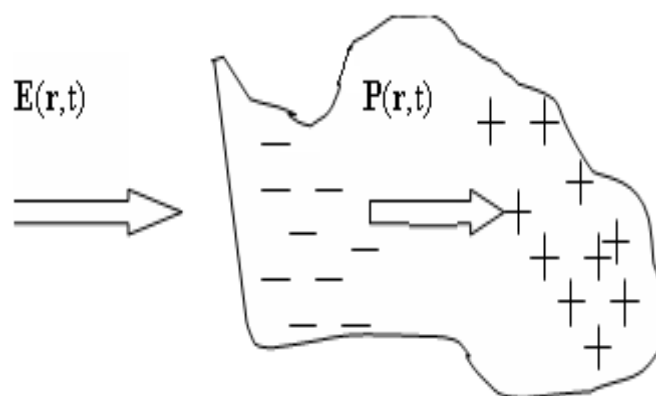


FIG. 2.2.1 – Polarisation de la matière par un champ électrique.

entre les atomes du matériau et le champ incident. En réponse, le matériau réorganise sa structure électronique qui se traduit par une polarisation du milieu, caractérisée par un vecteur polarisation électrique  $\vec{P}(\vec{r}, t)$  défini par :

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \chi(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t). \quad (2.2.1)$$

Le champ à l'intérieur de la matière est la superposition de l'onde incidente et les ondes émises par les charges. L'effet de toutes ces contributions est pris en compte par des paramètres macroscopiques telle que la susceptibilité électrique  $\chi(\vec{r}, t)$ , ou par la permittivité diélectrique du milieu  $\varepsilon(\vec{r}, t)$  tel que :

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t), \quad (2.2.2)$$

où  $\vec{D}(\vec{r}, t)$  est le vecteur induction électrique relié au vecteur polarisation électrique par la relation :

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, t) + 4\pi\vec{P}(\vec{r}, t). \quad (2.2.3)$$

En principe, toutes les propriétés optiques linéaires sont déterminées par la susceptibilité diélectrique. Néanmoins, pour des comparaisons expérimentales, il est plus commode de définir la permittivité diélectrique. Les deux équations (2.2.2) et (2.2.3) permettent de relier la susceptibilité électrique à la permittivité diélectrique :

$$\varepsilon(\vec{r}, t) = 1 + 4\pi\chi(\vec{r}, t). \quad (2.2.4)$$

L'ensemble des grandeurs physiques,  $\vec{D}(\vec{r}, t)$ ,  $\vec{P}(\vec{r}, t)$ ,  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  et  $\varepsilon(\vec{r}, t)$  citées ci-dessus peuvent s'écrire en terme de transformée de Fourier en remplaçant les variables de position  $\vec{r}$  et de temps  $t$  par le vecteur d'onde  $\vec{q}$  et la fréquence  $\omega$ . Notons que les fonctions de variables position et de temps sont réelles, alors que leurs transformées de Fourier peuvent être complexes. En effet, la permittivité diélectrique  $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$  est complexe pour les milieux absorbants et réelle pour les milieux transparents telle que la silice par exemple. Plus généralement  $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$  est une fonction complexe pour les milieux isotropes et un tenseur pour les milieux anisotropes.

Les parties réelle et imaginaire  $\varepsilon_{\mathbf{r}}(\vec{q}, \omega)$  et  $\varepsilon_{\mathbf{i}}(\vec{q}, \omega)$  de la fonction diélectrique sont définies par :

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_{\mathbf{r}}(\vec{q}, \omega) \pm i\varepsilon_{\mathbf{i}}(\vec{q}, \omega) \quad (2.2.5)$$

Le choix du signe  $\pm$  dépend des conventions utilisées.

Cependant, dans la gamme spectrale visible, les longueurs d'onde de la lumière sont plus grandes que les dimensions propres de la matière. En effet, les longueurs d'onde caractéristiques de la lumière visible se situent entre 380 et 770 nm alors que les paramètres de mailles du silicium et du germanium par exemple sont respectivement de l'ordre de 0,543 et 0,566 nm. Dans ce cas, le déplacement électronique  $\vec{r}$  lié à l'excitation du champ électromagnétique est très faible devant la portée du vecteur d'onde  $\vec{q}$ . Par conséquent, la fonction diélectrique est indépendante du vecteur d'onde. On peut noter alors  $\varepsilon(\vec{q}, \omega) \approx \varepsilon(\omega)$ .

Rappelons que les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont reliées par

les relations de Kramers-Kronig :

$$\varepsilon_{\mathbf{r}}(\omega) = 1 + \frac{4}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \varepsilon_{\mathbf{i}}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2.2.6)$$

où  $P$  est la valeur principale de Cauchy.

Souvent, la fonction diélectrique est accessible expérimentalement par la mesure des indices de réfraction  $n$  et d'absorption  $k$ . Ces constantes optiques sont reliées à la fonction diélectrique par les relations suivantes :

$$\varepsilon(\omega) = (n - ik)^2, \quad (2.2.7)$$

$$\varepsilon_{\mathbf{r}}(\omega) = n^2 - k^2, \quad (2.2.8)$$

$$\varepsilon_{\mathbf{i}}(\omega) = 2nk. \quad (2.2.9)$$

Une autre constante optique peut aussi être mesurée, le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  du milieu. Lorsque la lumière incidente traverse un milieu absorbant d'un point  $\vec{r}_1$  à un autre point  $\vec{r}_2$ , elle perd une partie de son énergie en fonction de  $\alpha(\omega)$  :

$$I(\vec{r}_2) = I(\vec{r}_1) \exp(-\alpha |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|), \quad (2.2.10)$$

où  $I(\vec{r})$  est l'intensité au point  $r$ . Le coefficient d'absorption est relié à l'indice d'absorption  $k$  par l'équation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda_0}, \quad (2.2.11)$$

où  $c$  et  $\lambda_0$  sont respectivement la vitesse et la longueur d'onde de la lumière.

### 2.2.2 Analyse microscopique et propriétés structurales de la matière.

L'analyse des spectres expérimentaux de la fonction diélectrique des semiconducteurs (figure 2.2.2) montre certaines caractéristiques en terme de position et de forme des pics d'absorption. Ces structures sont révélatrices des comportements optiques des matériaux semiconducteurs. En effet, à la différence avec les matériaux conducteurs, la dispersion énergétique dans les semiconducteurs présente une bande interdite aux électrons caractérisée par une énergie de gap. Les électrons ne peuvent se mouvoir dans le cristal que

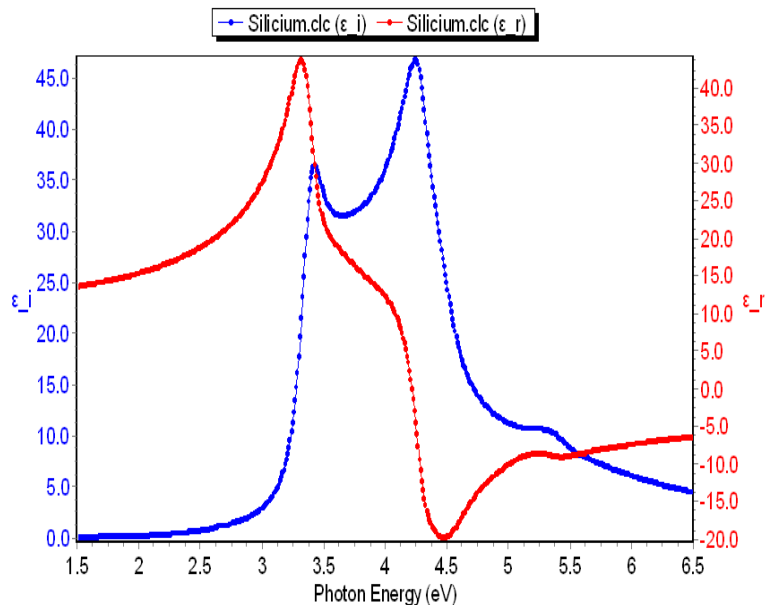


FIG. 2.2.2 – Fonction diélectrique du silicium cristallin.

si leurs énergies sont supérieures ou égales à la largeur de la bande interdite. Par conséquent, le matériau reste transparent pour toutes les excitations inférieures à son gap. Ce qui explique que  $\varepsilon_i(\omega)$  est nulle dans la partie inférieure du spectre de la figure (2.2.2). Ensuite, on constate une forte et rapide absorption, visible sur le spectre de la fonction diélectrique par la position énergétique des pics et leurs intensités. Cette forte absorption résulte des différentes transitions optiques entre la bande de valence et de conduction au sein du cristal. En effet, les états électroniques dans un cristal et en particulier dans un semiconducteur, sont répartis en bandes d'énergies. Ainsi, pour décrire ces transitions optiques, il faut examiner les interactions entre la lumière et les électrons. L'hamiltonien de ces interactions peut être traité par une approche semiclassique où l'électron est décrit d'une manière quantique par une fonction de Bloch  $\psi_{nk}$ , alors que l'onde électromagnétique est traitée d'une manière purement classique. Soulignons que l'interaction du champ électromagnétique avec la matière résulte essentiellement de la force exercée par le champ électrique  $\vec{E}$  sur les électrons, plus intense que l'action du champ magnétique  $\vec{B}(q, \omega)$ . En notation complexe, la fonction de Bloch  $\psi_{nk}$  et le champ électrique  $\vec{E}$  sont donnés par :

$$\psi_{nk} = U_{\mathbf{nk}}(\vec{r}) \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r})] \quad (2.2.12)$$

$$\vec{E}(\vec{q}, \omega) = \vec{E} \exp(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t). \quad (2.2.13)$$

$U_{\mathbf{nk}}(\vec{r})$  est la partie périodique de la fonction de Bloch,  $n$  est le nombre quantique correspondant à la bande d'énergie,  $k$  est le vecteur d'onde de l'électron.  $E$  et  $q$  sont respectivement, l'amplitude et le vecteur d'onde du champ électromagnétique. Cette approche n'est pas tout à fait rigoureuse, mais elle rend compte de certains résultats similaires à l'approche purement quantique.

L'hamiltonien d'un électron de charge  $-e$  et de masse  $m$  en mouvement dans un champ électromagnétique s'écrit :

$$H = \frac{1}{2m} \left[ \vec{p} + \left( \frac{e\vec{A}}{c} \right) \right]^2 + V(\vec{r}), \quad (2.2.14)$$

où  $\vec{A}(\vec{q}, \omega)$  est le potentiel vecteur, relié aux vecteurs champ électrique  $\vec{E}(\vec{q}, \omega)$  et magnétique  $\vec{B}(\vec{q}, \omega)$  par les relations (2.2.15).  $\vec{p}$  est l'opérateur impulsion et  $V(\vec{r})$  est le potentiel d'interaction de l'électron et du noyau.

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \text{ et } \vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (2.2.15)$$

Le potentiel vecteur peut s'écrire alors sous la forme :

$$\vec{A} = \frac{-E}{2q} \{ \exp [i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)] + \exp [-i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)] \} \vec{e}, \quad (2.2.16)$$

où  $\vec{e}$  est un vecteur unitaire dans la direction de  $\vec{A}$  :  $\vec{A} = A\vec{e}$ .

Le terme  $\left[ \vec{p} + \left( \frac{e\vec{A}}{c} \right) \right]^2$  peut être simplifié par certaines considérations tel que le choix du potentiel vecteur  $\vec{A}$  et en ne tenant pas compte des termes du deuxième ordre dépendant de  $\vec{E}$ . L'hamiltonien du système peut donc s'écrire en fonction de l'hamiltonien de l'électron en l'absence du champ électromagnétique  $H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$  et l'hamiltonien d'interaction entre l'électron et l'onde électromagnétique  $H_i$  tel que :

$$H = H_0 + \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (2.2.17)$$

L'hamiltonien d'interaction  $H_i = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}$  correspond à l'approximation dipolaire électrique dans la mesure où le vecteur d'onde  $\vec{q}$  de la lumière est petit par rapport à la zone de Brillouin. Cette condition est vérifiée lorsqu'il s'agit de la lumière du spectre visible. Dans

ces conditions, la détermination de la fonction diélectrique du semiconducteur nécessite l'évaluation de la probabilité de transition optique d'un électron d'énergie  $E_v$  et de vecteur d'onde  $\vec{q}_v$  de la bande de valence  $|v\rangle$  à la bande de conduction  $|c\rangle$  avec une énergie  $E_c$  et un vecteur d'onde  $\vec{q}_c$ . Pour cela, il faut déterminer les éléments de matrice dipolaire électrique  $|\langle c|H_i|v\rangle|^2$  :

$$|\langle c|H_i|v\rangle|^2 = \left(\frac{e}{mc}\right)^2 \left|\langle c|\vec{A}\cdot\vec{p}|v\rangle\right|^2. \quad (2.2.18)$$

Les fonctions de Bloch d'un électron de la bande de conduction  $|c\rangle$  et de valence  $|v\rangle$  sont données par les relations :

$$|c\rangle = U_{\mathbf{nk}_c}(\vec{r}) \exp[-i(\vec{k}_c \cdot \vec{r})] \quad (2.2.19)$$

$$|v\rangle = U_{\mathbf{nk}_v}(\vec{r}) \exp[-i(\vec{k}_v \cdot \vec{r})] \quad (2.2.20)$$

### 2.2.3 Cas des transitions optiques directes

Lorsqu'un électron initialement dans la bande de valence est excité par absorption d'un photon vers la bande de conduction, les lois de conservation des vecteurs d'ondes permettent d'écrire :

$$\vec{k}_c = \vec{k}_v + \vec{q}. \quad (2.2.21)$$

Or, dans le domaine des longueurs d'ondes visibles,  $q$  est de l'ordre  $10^4 - 10^6 \text{cm}^{-1}$  alors que ceux des électrons  $k$  dans la zone de Brillouin sont de l'ordre de  $10^8 \text{cm}^{-1}$ . Le vecteur d'onde de la lumière est donc négligeable d'où :

$$\vec{k}_c = \vec{k}_v = \vec{k}. \quad (2.2.22)$$

La figure (2.2.3) illustre ainsi le processus des transitions optiques interbandes où l'électron conserve son vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Ces transitions sont dites directes ou verticales.

A partir des expressions (2.2.16) du potentiel vecteur  $\vec{A}$  et des fonctions de Bloch (2.2.20), les éléments de matrice dipolaire électrique peuvent s'écrire alors sous la forme :

$$|\langle c|H_i|v\rangle|^2 = \left(\frac{e}{mc}\right)^2 \left|\frac{E}{2q}\right|^2 |P_{cv}|^2 \quad (2.2.23)$$

$$|P_{cv}|^2 = |\langle c|\vec{e}\cdot\vec{p}|v\rangle|^2 \quad (2.2.24)$$

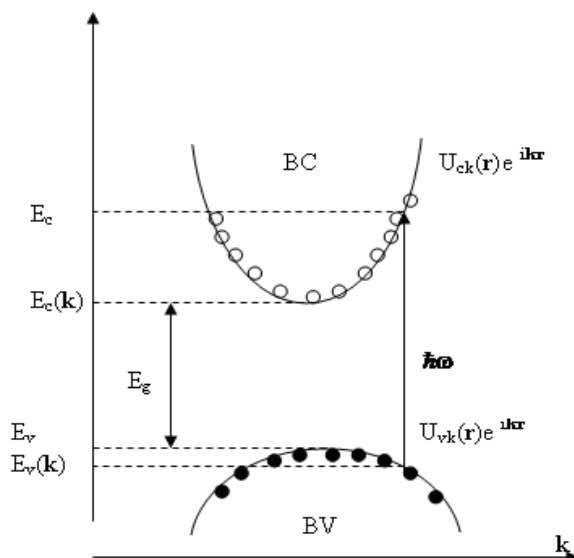


FIG. 2.2.3 – Processus de transition direct par absorption d'un photon.

Le taux de probabilité de transition direct dipôle électrique  $P_{dir}$  par absorption d'un photon d'énergie  $\hbar\omega$  est :

$$P_{dir} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k_c k_v} |\langle c | H_i | v \rangle|^2 \delta(E_c(k_c) - E_v(k_v) - \hbar\omega), \quad (2.2.25)$$

$$P_{dir} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{e}{m\omega} \right)^2 \left| \frac{E}{2} \right|^2 \sum_k |P_{cv}|^2 \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega). \quad (2.2.26)$$

Le terme dans la fonction de Dirac traduit la conservation de l'énergie :

$$\hbar\omega = E_c(k) - E_v(k). \quad (2.2.27)$$

L'énergie cédée par l'onde électromagnétique au matériau lors du processus d'absorption est égale au taux de probabilité de transition multiplié par l'énergie de chaque photon.

$$-\frac{dI}{dt} = P_{dir} \hbar\omega = \frac{\varepsilon_i \omega I}{n^2}, \quad (2.2.28)$$

$\varepsilon_i$  est la partie imaginaire de la fonction diélectrique qui caractérise la partie absorption du matériau,  $n$  est l'indice de réfraction du milieu.  $I$  est relié à l'amplitude du champ



électrique par :

$$I = \frac{n^2}{8\pi} |E|^2. \quad (2.2.29)$$

Finalement, la partie imaginaire de la fonction diélectrique du semiconducteur peut s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon_i(\omega) = \left(\frac{2\pi e}{m\omega}\right)^2 \sum_k |P_{cv}|^2 \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega). \quad (2.2.30)$$

Les relations de Kramers-Kronig (2.2.6) permettent ensuite, de retrouver l'expression de la partie réelle  $\varepsilon_r$  :

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{4\pi e}{m} \left[ \sum_k \left( \frac{2}{m\hbar\omega_{cv}} \right) \frac{|P_{cv}|^2}{\omega_{cv}^2 - \omega^2} \right]. \quad (2.2.31)$$

#### 2.2.4 Les transitions optiques indirectes

Lorsque les transitions optiques au sein du semiconducteur se produisent à des vecteurs d'ondes différents, cela nécessite généralement l'intervention d'une vibration du réseau atomique quantifiée par un phonon. C'est le cas des semiconducteurs à gap indirect tels que le silicium et le germanium. En effet, le minimum énergétique de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ne se situent pas aux mêmes vecteurs d'onde. La figure (2.2.4) montre deux processus possibles de transitions optiques entre les deux bandes. Dans le premier, l'électron de valence initialement dans l'état  $|0\rangle$  est excité verticalement par l'interaction  $H_{ep}$  avec un photon vers un état intermédiaire  $|i\rangle$  de la bande de conduction. Ensuite, la seconde transition permet à l'électron de passer de l'état  $|i\rangle$  à l'état final  $|f\rangle$  correspondant au minimum de la bande de conduction, par absorption ou émission d'un phonon. Le deuxième processus nécessite en premier lieu l'interaction  $H_{en}$  de l'électron avec un phonon, ensuite une interaction avec un photon.

Les règles de conservation des vecteurs d'ondes et des énergies imposent dans ce cas :

$$\hbar\omega = E_c - E_v \pm \hbar\omega \text{ et } \vec{k}_c - \vec{k}_v = \pm Q. \quad (2.2.32)$$

Les différentes transitions possibles ne peuvent donc s'effectuer que par l'intermédiaire de l'absorption (+) ou d'émission (-) d'un phonon d'énergie  $E_n$  et de vecteur d'onde  $Q$ . Ce processus indirect rend les transitions optiques moins probables et le taux de recombinaison

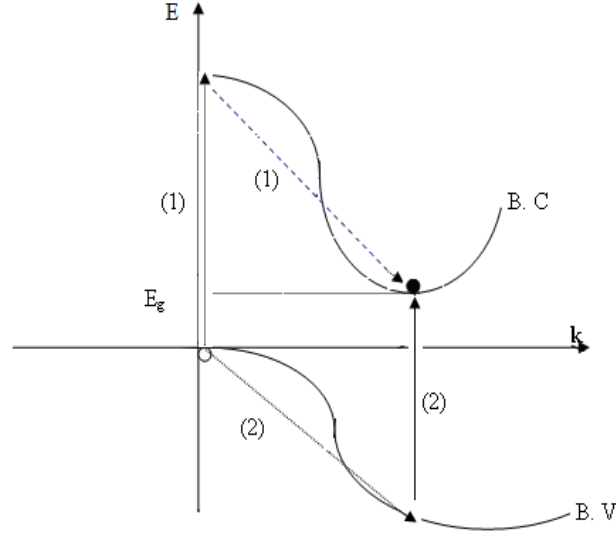


FIG. 2.2.4 – Processus de transitions optiques indirectes d'un électron (cercle plein) et création d'un trou (cercle vide).

son radiatif des électrons et des trous très faible. Le taux de probabilité de transitions optiques indirectes est :

$$P_{ind} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k_c k_v} \left| \sum_i \frac{|\langle f | H_{en} | i \rangle| |\langle i | H_{en} | 0 \rangle|}{E_i - E_0 - \hbar\omega} \right|^2 \delta(E_c(k_c) - E_v(k_v) - \hbar\omega \pm E_n). \quad (2.2.33)$$

Enfin, la fonction diélectrique du processus d'absorption indirect est donnée par l'équation :

$$\varepsilon_i(\omega) = \left( \frac{4\pi}{E} \right)^2 \sum_{k_c k_v} \left| \sum_i \frac{|\langle f | H_{en} | i \rangle| |\langle i | H_{en} | 0 \rangle|}{E_i - E_0 - \hbar\omega} \right|^2 \delta(E_c(k_c) - E_v(k_v) - \hbar\omega \pm E_n). \quad (2.2.34)$$

### 2.2.5 Fonction diélectrique et points critiques

L'étude des spectres des fonctions diélectriques des semiconducteurs, en particulier celle du silicium et du germanium, révèle des pics d'absorption caractéristiques des transitions interbandes. Ces comportements optiques sont liés aux structures de bandes électroniques de ces matériaux. Leur densité d'états électroniques présente des points de singularité, appelés points de Van Hove ou points critiques. Ces points, correspondant

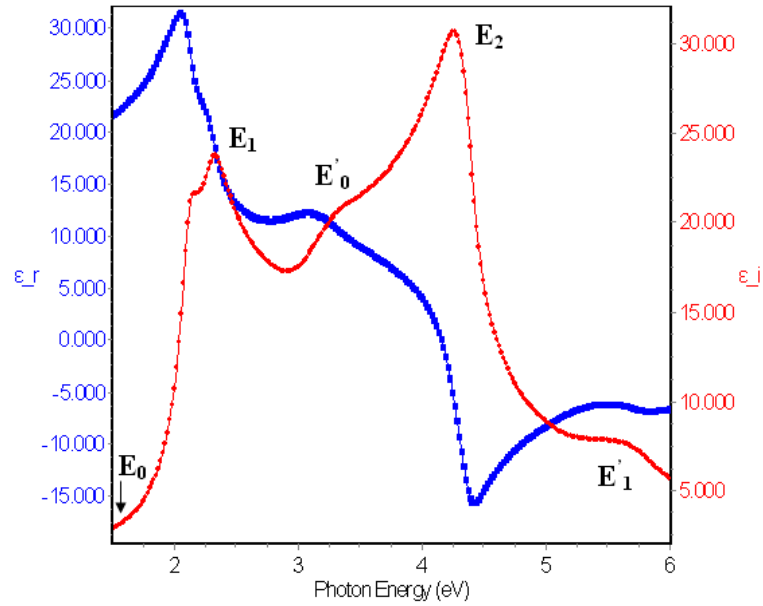


FIG. 2.2.5 – Fonction diélectrique du germanium montrant les différents pics d'absorption [37].

aux différentes transitions directes entre les bandes de valence et de conduction, sont à l'origine des formes et des positions énergétiques des pics d'absorption [33, 34, 35].

En trois dimensions (3D), il existe quatre types de points critiques  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  [36], définis selon le signe des masses effectives  $m_x$ ,  $m_y$  et  $m_z$  dans l'expression suivante :

$$E_c - E_v = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{k_x^2}{2m_x} + \frac{k_y^2}{2m_y} + \frac{k_z^2}{2m_z} \right) + E_g. \quad (2.2.35)$$

Lorsque les masses effectives sont positives, le point critique  $M_0$  est un minimum.  $M_1$  et  $M_2$  sont des points "selles", ils correspondent respectivement au cas de deux et une seule masse positive. Le maximum  $M_3$  correspond au cas où toutes les masses effectives sont négatives.

Les figures (2.2.5) et (2.2.6) montrent la fonction diélectrique et la structure de bande du germanium cristallin avec les différents points critiques  $E_0$ ,  $E'_0$ ,  $E'_1$ ,  $E_1$  et  $E_2$ . En effet, dans le germanium, le gap fondamental correspond à des transitions indirectes entre le haut de la bande de valence situé au point  $\Gamma$  au centre de la zone de Brillouin (figure 2.2.7) et le bas de la bande de conduction situé au voisinage du point  $L(\Gamma_{25'} \rightarrow \Lambda_1)$ .

$E_0$  est la transition directe la plus faible en énergie (0,8 eV), elle est du type  $M_0$  (3D) et elle correspond à une transition entre la bande de valence et de conduction au point  $\Gamma(\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{2'})$ . A noter que la bande  $\Gamma_{2'}$  est dégénérée par l'interaction spin-orbite, cela

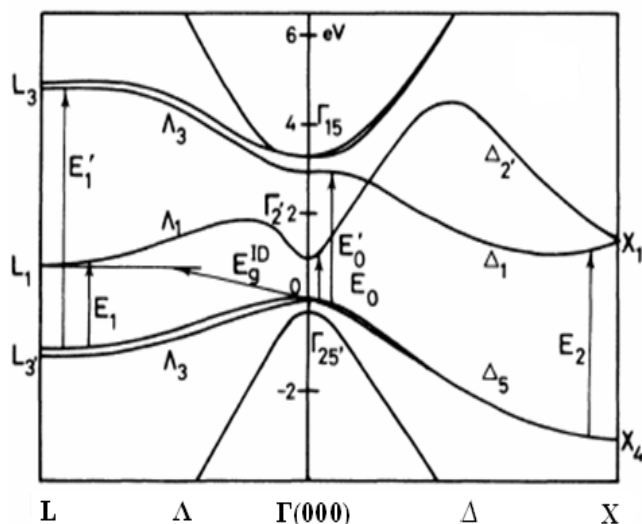


FIG. 2.2.6 – Structure de bande du germanium montrant les différentes transitions directes et indirectes responsables des pics d'absorption de la partie imaginaire de la fonction diélectrique [38].

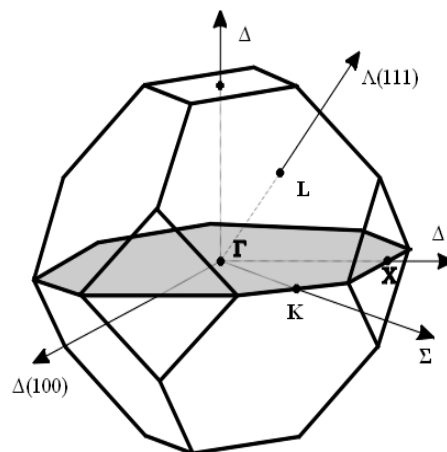


FIG. 2.2.7 – Première zone de Brillouin de la structure diamant, avec les différentes directions dans l'espace des vecteurs d'ondes.

permet une deuxième transition  $E_0 + \Delta_0$  dont l'écart énergétique  $\Delta_0$  est relativement faible. Ces transitions ne sont pas visibles sur le spectre de la fonction diélectrique car la densité d'états associée à la bande de conduction  $\Gamma_{2'}$  est très faible.

Au dessus du gap fondamental, la fonction diélectrique présente un pic asymétrique  $E_1$  du type  $M_1(3D)$  correspondant à des transitions interbandes ( $\Gamma_{25'} \rightarrow L_1$ ) le long de la direction  $\Lambda(100)$ . Cette transition est dominée par un caractère local excitonique, lié à l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou. Comme on peut le constater sur la figure (2.2.6), une deuxième transition  $E_1 + \Delta_1$  est permise et dont l'origine est l'interaction spin-orbite.

On peut aisément observer sur la figure (2.2.5) un pic très important, à la fois en largeur et en intensité, c'est la transition  $E_2$  au voisinage du point  $X$ . La nature de cette transition est cependant, très difficile à déterminer car elle ne correspond pas à un seul point critique précis. Ceci est dû à une coïncidence 'accidentelle' entre un point critique de type  $M_1(3D)$  correspondant à la transition  $X_4 \rightarrow X_1$  et  $M_2(3D)$  correspondant à la transition  $\Sigma_3 \rightarrow \Sigma_2$  le long de la direction (110). En résumé, ce pic résulte des différentes contributions des transitions à haute énergie au voisinage du point  $X$  de la zone de Brillouin. Les pics  $E_0'$  et  $E_1'$  correspondent respectivement à des transitions impliquant la bande de valence et la deuxième bande de conduction le long de la direction  $\Lambda$  et au

voisinage du point  $\Gamma$ .

Qualitativement, la différence entre les spectres optiques du germanium et du silicium est principalement due à la position relative de la bande  $\Gamma_{2'}$  ainsi qu'aux bandes  $\Gamma_{25'}$  et  $\Gamma_{15'}$  (figure (2.2.8)). Une conséquence directe de cela est la modification des positions énergé-

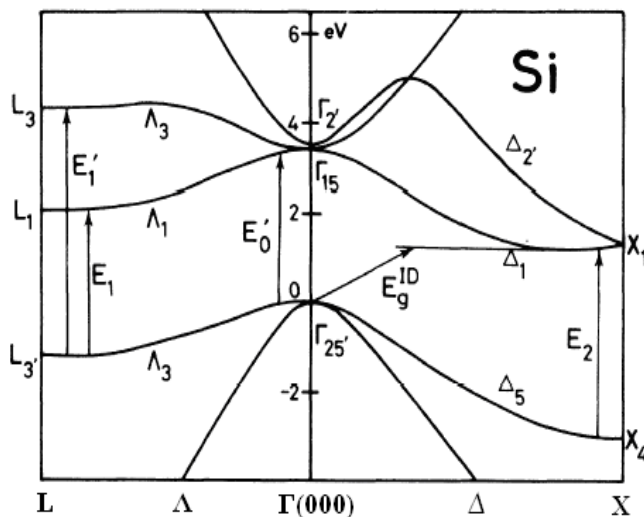


FIG. 2.2.8 – Structure de bande du silicium massif illustrant les transitions optiques (selon Adachi [38]).

tiques des points critiques. Pour le silicium, par exemple, la plus petite transition directe est la transition  $E'_0$  et non pas  $E_0$  comme dans le cas du germanium. Les deux transitions  $E'_0$  au point  $\Gamma$  et  $E_1$  dans la direction  $\Lambda$  sont faiblement dégénérées, les écarts énergétiques liés à l'interaction spin-orbite sont très faibles, ils sont de l'ordre de  $\Delta_0 = 0,044$  et  $\Delta_1 = \frac{2}{3}\Delta_0 = 0,029$  eV. Cardona *et al.* [33] ont constaté que ces deux pics ne peuvent être observés séparément sur la fonction diélectrique que sous certaines conditions de températures supérieures à 350 K. Le pic  $E'_1$  correspond à des transitions impliquant la bande de valence et la deuxième bande de conduction le long de la direction  $\Lambda$ .

Pour mettre en évidence les différents points critiques à partir des spectres de mesure des fonctions diélectriques, le calcul de la dérivée seconde en fonction de l'énergie  $\frac{d^2\varepsilon_1(\omega)}{d^2\omega}$  est nécessaire. La figure (2.2.9) illustre les positions des points critiques calculés à partir de la dérivée seconde de la fonction diélectrique mesurée du silicium [33]. Les différences principales dans les fonctions diélectriques entre les semiconducteurs, et en particulier les semiconducteurs du type diamant et zinc-blende, résident alors dans leurs énergies de transitions. Néanmoins, ils possèdent plusieurs similarités telles que la forme des parties imaginaires de  $\varepsilon(\omega)$ . De ce fait, l'analyse des positions et des formes des pics de la fonction diélectrique à travers les points critiques, fournit certains éléments pour l'étude des transi-

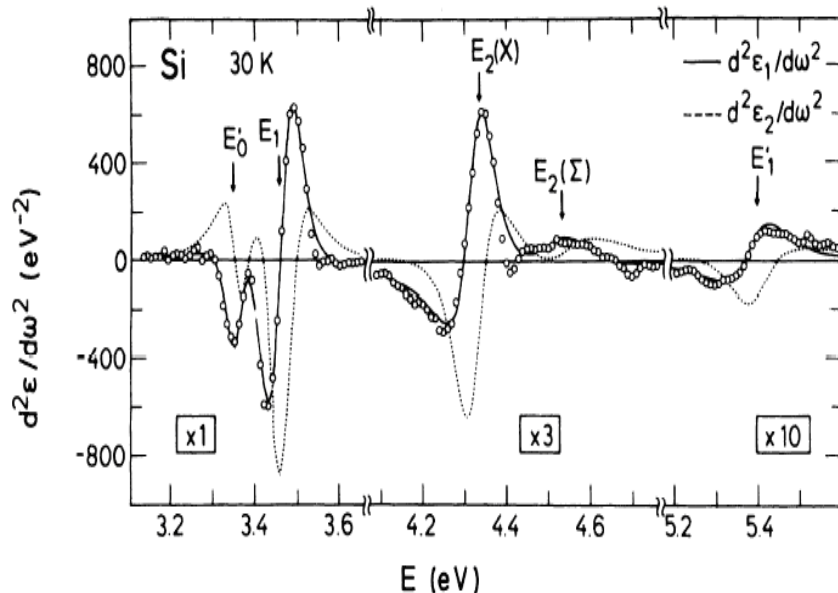


FIG. 2.2.9 – Simulation de la dérivée seconde de la fonction diélectrique du silicium cristallin mesurée à 30 K avec les positions énergétiques des points critiques (d'après Cardona *et al.* [33]).

tions interbandes en différents points  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin. En effet, ces points critiques traduisent les différentes interactions physiques et les effets des paramètres extérieurs au sein du cristal, leurs positions et la largeur de leurs pics dépendent intrinsèquement des variations de température, de la structure du semiconducteur et de sa taille comme nous allons le constater au cours de cette thèse. Cette analyse permet ainsi d'explorer les structures de bande des semiconducteurs et de quantifier les différents facteurs pouvant agir et modifier sensiblement la structure électronique et les propriétés optiques de la matière. Dans cette optique, un outil d'analyse expérimentale, fiable et sensible s'avère important pour confronter les prévisions théoriques aux résultats expérimentaux.

## 2.3 Caractéristiques structurales et propriétés optiques des nanostructures

### 2.3.1 Des nanostructures pour l'optoélectronique

Le germanium et le silicium en particulier sont les deux semiconducteurs de base de la technologie microélectronique et ceci, grâce à leurs propriétés optiques et électroniques mais aussi à leur abondance naturelle et à leur faible coût d'exploitation. En 1990, L.T.

Canham [39] a fait une découverte qui a remis le silicium, et ensuite le germanium, au devant de la recherche. En effet, ces travaux sur le silicium poreux de section nanométrique ont révélé une intense luminescence dans le visible de ce système. Une propriété optique insoupçonnée jusqu'alors, puisque le rendement radiatif du silicium cristallin est très faible à cause de la nature indirecte de son gap. Les spectres de photoluminescence (PL) réalisés sur le silicium poreux montrent deux bandes de pics d'absorption, la première est située dans le rouge entre 1,4 et 1,6 eV [39, 40], à cela s'ajoute une deuxième bande située vers le bleu [40]. La figure (2.3.1) montre ces deux bandes de PL à température ambiante, obtenues après une oxydation du silicium poreux sous atmosphère thermique.

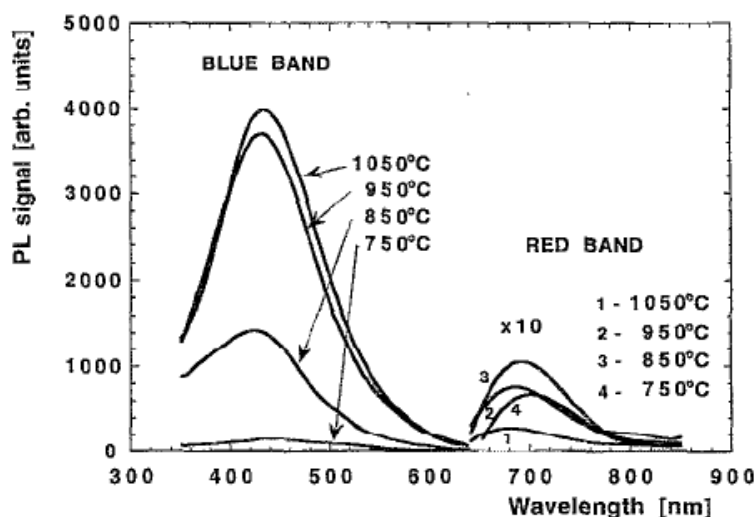


FIG. 2.3.1 – Photoluminescence du silicium poreux oxydé en fonction de la température de recuit [41].

Après cette découverte, plusieurs équipes de recherche se sont penchées sur l'élaboration de systèmes contenant des nanoparticules dont les propriétés de photoluminescence sont similaires au silicium poreux mais qui présentent une bonne tenue structurale en vue d'une future intégration à la technologie du silicium. Pour ne citer que les plus courantes, l'implantation ionique du fait qu'elle a été associée bien avant à la microélectronique comme technique de dopage, les techniques de pulvérisation (sputtering), les techniques chimiques de déposition ou de précipitation en phase vapeur assisté par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition : PECVD, Low Pressure Chemical Vapor Deposition : LPCVD,...), l'ablation laser...

### 2.3.2 Nanostructures par implantation ionique

L'implantation ionique, décrite plus en détails dans le chapitre 3, est une technique compatible avec les processus de la microélectronique à grande échelle. Elle consiste à bombarder une cible par des ions  $\text{Si}^+$  ou  $\text{Ge}^+$  d'un plasma. La cible est constituée par une couche de silice thermique  $\text{SiO}_2$  sur un substrat de silicium, le choix de la matrice  $\text{SiO}_2$  est lié à la maîtrise de ses procédés de fabrication mais aussi à ses propriétés optiques et mécaniques. C'est une matrice robuste à gap très large ( $8,8 \text{ eV}$ ), ce qui permet d'avoir un système de meilleure tenue mécanique que le silicium poreux mais aussi un bon confinement des porteurs de charges à l'intérieur du nanocristal. Ensuite, l'échantillon subit un recuit thermique à haute température, sous différentes atmosphères en vue d'une bonne démixtion des phases  $\text{Si/SiO}_2$  ou  $\text{Ge/SiO}_2$  et la passivation des défauts créés par l'implantation. L'avantage de cette technique est le contrôle du nombre d'ions et leur distribution en profondeur dans la couche au moyen de la maîtrise de la dose et de l'énergie d'implantation.

Lors du processus d'implantation, les collisions entre les ions incidents et les atomes de la silice provoquent la déformation du réseau de celle-ci et la formation de défauts structuraux. Ces défauts agissent comme des centres de nucléation où les atomes de l'espèce implantée convergent et forment des agrégats et des formes de silice stoechiométrique  $\text{SiO}_x$ . Par un phénomène de diffusion, une séparation des phases  $\text{Si}$  et  $\text{SiO}_2$  s'installe et les agrégats vont croître en taille et se cristallisent pendant le processus de recuit thermique. A ce stade de la croissance, la taille des agrégats ainsi que le degré de cristallisation dépendent du coefficient de diffusion des ions implantés dans la matrice hôte et du degré de la température de recuit. Ensuite, les particules arrivent à maturation par un transfert de matière des agrégats de faibles taille vers les agrégats de grandes taille. Ce processus est décrit par le procédé de maturation d'Ostwald "Ostwald ripening" qui stipule que le potentiel chimique est inversement proportionnel à la taille des grains [42]. Cette différence de potentiel provoque la migration des atomes de surface des grains de faibles taille vers les grandes taille jusqu'à la saturation du processus. La figure (2.3.2) montre le schéma du processus de croissance de nanocristaux de silicium dans la silice obtenus par implantation ionique suivie d'un recuit thermique d'après Iwayama *et al.* [43].

Les caractéristiques des nanostructures telles que la taille moyenne et sa dispersion, la densité, la fraction volumique et la distribution spatiale dans le film sont déterminées par



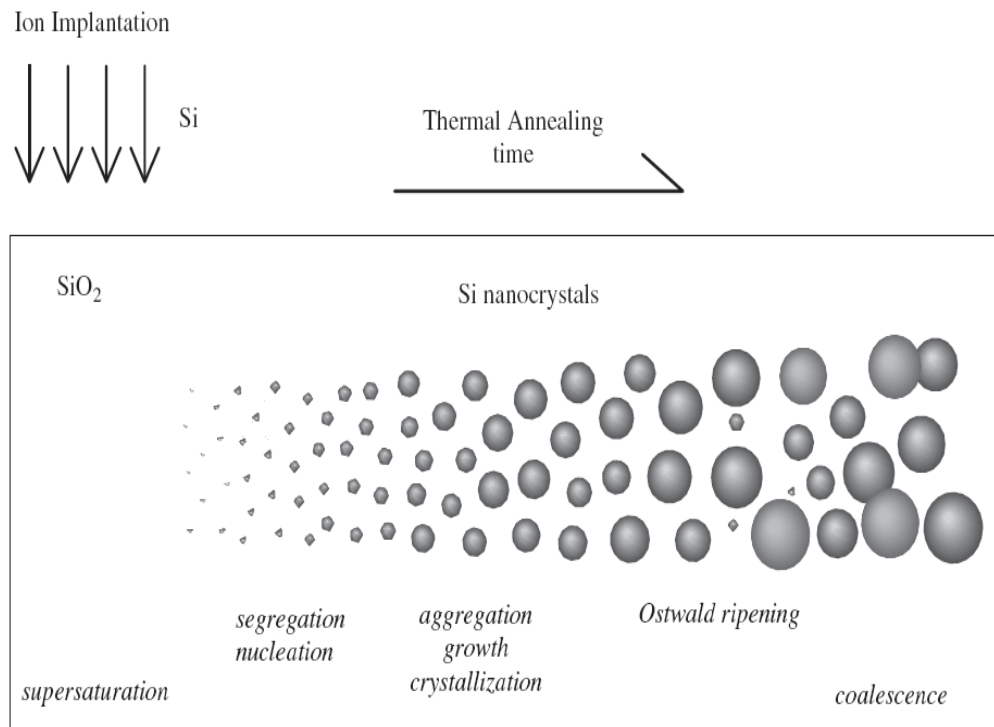


FIG. 2.3.2 – Description schématique de la croissance du silicium nanocristallin en fonction du processus de recuit d'après Iwayama *et al.* [43].

les conditions d'élaboration. Le niveau de sursaturation des ions dans la couche, lié à la dose d'implantation et les paramètres de recuit tels que la température de recuit ( $T_{ann}$ ) (annealing), le temps de recuit ( $t_{ann}$ ) et l'atmosphère de recuit sont les principaux facteurs déterminants de la structure des nanoparticules et en particulier leur taille. Actuellement, il est admis par l'ensemble des chercheurs que la réduction de taille des matériaux à quelques nanomètres est à l'origine des nouvelles propriétés optiques et électroniques de ces matériaux. Il est donc, impératif d'examiner de près la dépendance de la taille en fonction des différents paramètres d'élaboration.

– Influence de la température de recuit  $T_{ann}$

Les études de caractérisation structurale des nanoparticules de germanium et de silicium réalisées par Bonafos *et al.* [44, 45, 46] ont montré que la taille des nanocristaux augmente fortement avec la température de recuit  $T_{ann}$ . Ceci est lié à l'activation thermique du processus de croissance des nanoparticules. La croissance de la taille et la cristallisation des nanostructures en fonction de la  $T_{ann}$  est indiscutable, cependant des recuits à faibles ou très hautes températures ne favorise pas leur formation ni leur cristallisation. La précipitation de la phase germanium n'a été observée qu'à partir d'un

recuit à  $900^{\circ}\text{C}$  [44]. Marstein *et al.* [47] ont étudié l'influence de  $T_{ann}$  sur la structure de nanoparticules de germanium dans une large gamme de température. Ils ont constaté qu'aux températures de recuit en-dessous de  $800^{\circ}\text{C}$ , les nanoparticules ainsi formées sont amorphes alors que pour des températures supérieures à  $1000^{\circ}\text{C}$ , une couche d'oxyde de germanium est formée. Ils attribuent cela à une contamination par l'oxygène et/ou la vapeur d'eau provenant de l'atmosphère de recuit, une contamination d'autant plus importante que la diffusion est importante ce qui est le cas à  $1000^{\circ}\text{C}$  plus qu'à  $800^{\circ}\text{C}$ . Guha *et al.* [48] ont observé bien avant le même phénomène d'oxydation mais pour des nanoparticules de silicium. A noter que les températures de recuit nécessaires à la croissance et à la cristallisation des nanoparticules dépendent de la technique d'élaboration.

– Influence de la durée de recuit  $t_{ann}$

Les études de l'influence de la température de recuit sur les nanostructures de silicium et de germanium obtenues par implantation ionique, montrent que la taille est relativement peu sensible à la durée de recuit  $t_{ann}$ . La figure (2.3.3) montre la dépendance de la taille des nanocristaux de silicium nc-Si pour différents taux de sursaturation et une température de recuit de  $1100^{\circ}\text{C}$ . Tandis que la faible dépendance de la taille des nc-Si avec  $t_{ann}$  (figures

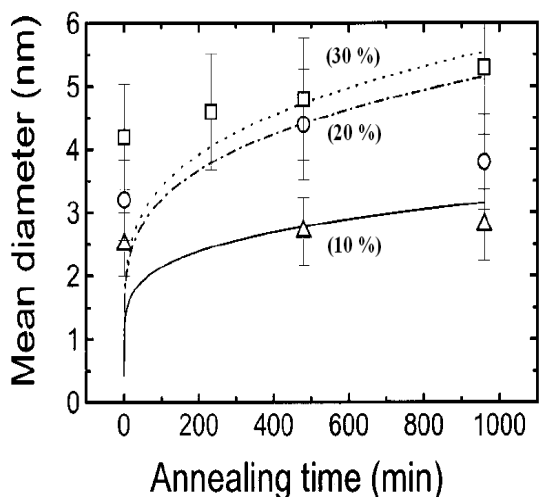


FIG. 2.3.3 – Diamètre moyen de nc-Si pour 10%, 20% et 30% de taux de sursaturation du silicium en fonction du temps de recuit (d'après Garrido *et al.* [49]).

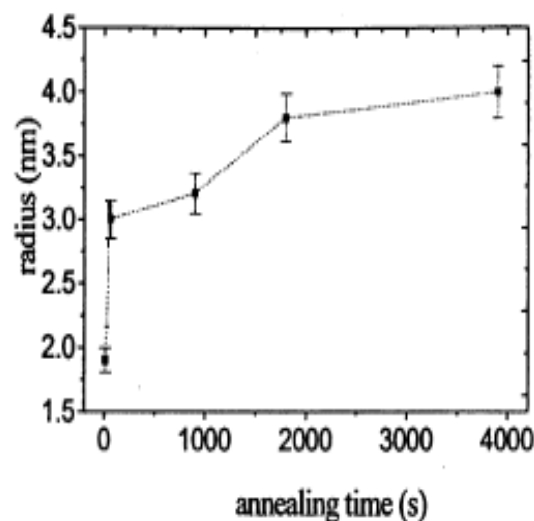


FIG. 2.3.4 – Diamètre moyen de nc-Ge recuit à  $1000^{\circ}\text{C}$  en fonction du temps de recuit (d'après Bonafos *et al.* [50]).

2.3.3 et 2.3.4) est facilement attribuée aux faibles valeurs du coefficient de diffusion des

atomes de silicium dans  $\text{SiO}_2$  ( $5 \cdot 10^{-18}$  à  $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), la dépendance des nc-Ge avec  $t_{\text{ann}}$  peut être expliquée par le processus de maturation d'Ostwald [50]. En effet, au cours du recuit des échantillons implantés par le germanium, Bonafos *et al.* [50, 45] ont constaté que le diamètre moyen des nc-Ge augmente de 2 à 4 nm avec le temps de recuit mais en même temps leur densité diminuait.

– Influence de la dose d'implantation

Selon le processus de maturation d'Ostwald, à température et au temps de recuit fixes, on est amené à penser que la densité des nanoparticules augmente avec la dose d'implantation des atomes de Si ou de Ge mais pas leur taille. Bonafos *et al.* [45] réfute cette hypothèse. Pour un recuit de 16h à  $1100^\circ\text{C}$ , elle a observé une augmentation du rayon moyen des nc-Si de 66% lorsque la concentration augmente de 10 à 30 at.%. La figure (2.3.5) montre des images TEM de nanocristaux de silicium pour différentes doses d'implantaion.

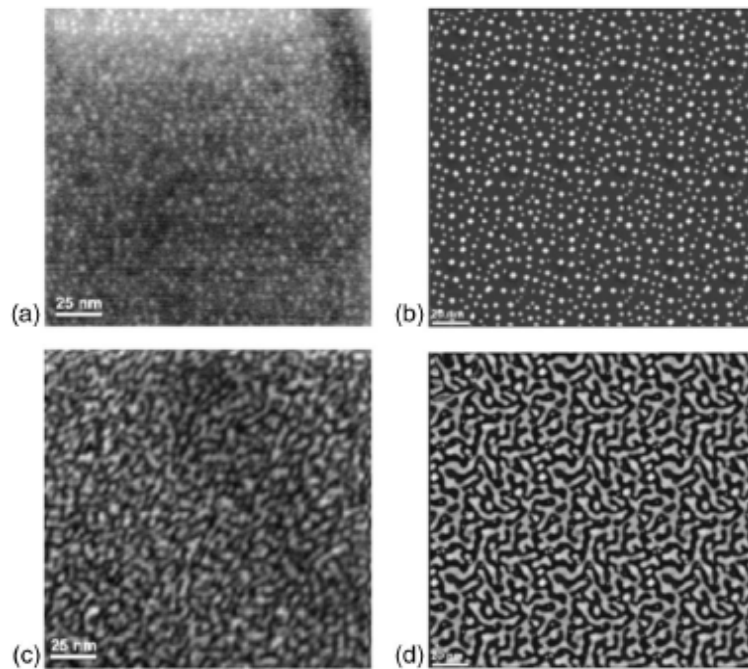


FIG. 2.3.5 – Densité et forme des nc-Si pour des doses d'implantation de  $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$  (a) et  $2 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$  (c). Les images (b) et (d) correspondent à la densité des nc-Si déterminées par des simulations KMC (Kinetic Monte Carlo) de  $3 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  et  $8 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  respectivement (d'après Müller *et al.* [51]).

– Influence de l'atmosphère de recuit

Wendler *et al.* [52] ont étudié les effets de l'atmosphère de recuit sur les nanocristaux de silicium (figure 2.3.6). Ils ont constaté que le recuit sous air induit une oxydation du

silicium à partir de la surface et jusqu'au maximum de la concentration des atomes de Si en excès. En revanche, le recuit sous une atmosphère d'azote favorise une redistribution des atomes de Si sans oxydation notable. Donc, les recuits sous atmosphère non oxydante

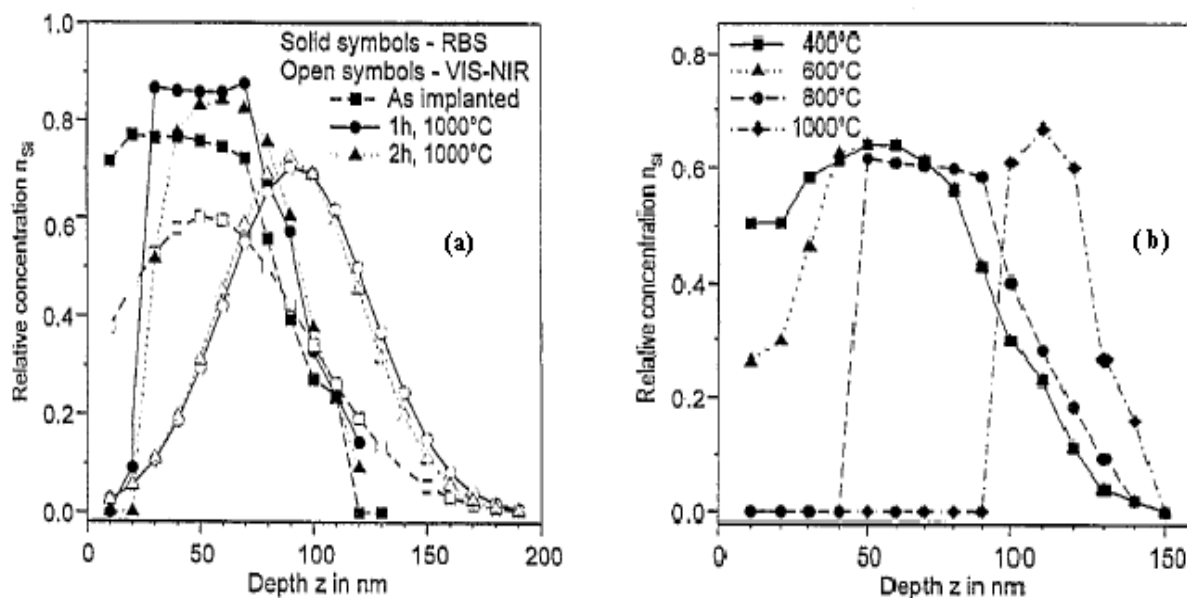


FIG. 2.3.6 – La concentration relative de l'excès de silicium déterminée par RBS sous azote  $N_2$  (a) et sous air (b) (d'après Wendler *et al.* [52]).

favorise une augmentation de la taille (Ostwald ripening) sans modifier la densité des nanocristaux. Les recuits sous air font diminuer le nombre d'atome en excès, ce qui induit une diminution à la fois de la taille et de la densité des nanocristaux. Ceci a été confirmé par l'étude récente (2006) faite par Coffin *et al.* [53]. Ils ont observé le comportement de nanocristaux de silicium recuit à  $900^\circ C$  sous une atmosphère d'azote oxygéné ( $N_2 + 1,5\% O_2$ ). La figure (2.3.7) montre la chute du rayon et la densité des nc-Si en fonction de la durée de recuit. Bien que l'ensemble de ces facteurs jouent un rôle déterminant dans la structure et les caractéristiques d'une population de nanocristaux, d'autres variables telle que la température d'implantation peuvent également les modifier. En effet, Sias *et al.* [54, 55] ont démontré l'influence de la température d'implantation sur la distribution en taille des nanocristaux. Ils ont constaté que la taille moyenne augmente de 3 à 3,8 nm lorsque l'implantation se fait à température ambiante et à  $700^\circ C$  respectivement.

En résumé, les propriétés structurales d'une population de nanocristaux telles que la taille et la distribution en taille dépendent de plusieurs paramètres d'élaboration :

- La taille augmente fortement avec la température de recuit  $T_{ann}$ .
- La taille augmente avec la densité des atomes en excès.

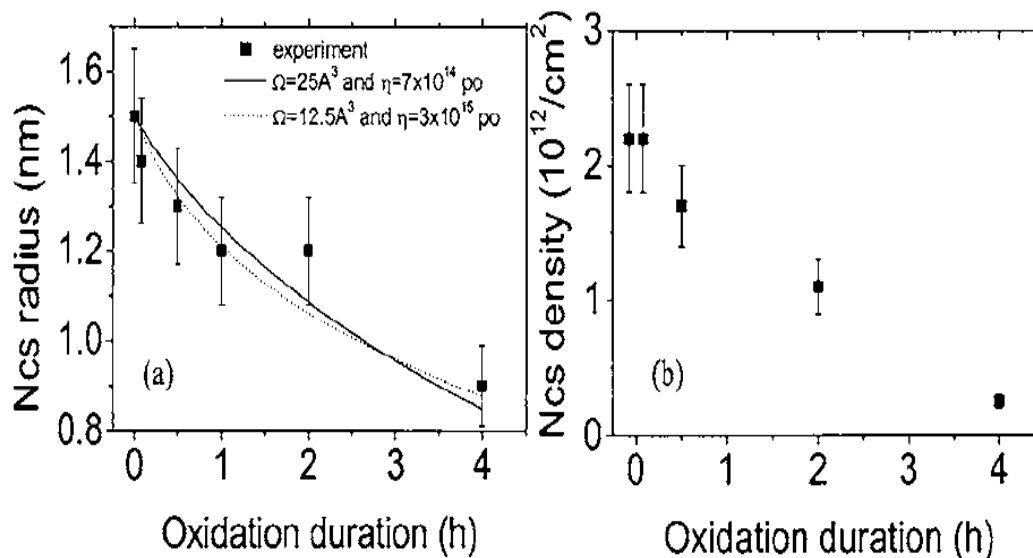


FIG. 2.3.7 – Évolution du rayon moyen (a) et de la densité (b) en fonction de  $t_{ann}$  sous atmosphère composée de  $N_2 + O_2$  (d'après Coffin *et al.* [53]).

- La taille augmente lentement avec la durée de recuit  $t_{ann}$ .
- La taille augmente avec la température d'implantation.
- La taille diminue en atmosphère oxydante.

## 2.4 Modèle d'interprétation de l'émission des nanocristaux

Comme on l'a constaté dans la section précédente, les propriétés structurales d'une population de nanostructures sont fortement liées aux conditions d'élaboration. Ces mêmes conditions jouent un rôle important sur les propriétés d'absorption et d'émission de ces nanomatériaux. En effet, les nanocristaux à base de silicium et de germanium possèdent un spectre d'émission intense situé dans la partie visible ( $1,5 - 3 \text{ eV}$ ) qui dépend de la taille. A l'état massif, cette émission est interdite par la nature indirecte du gap ainsi que sa largeur. Alors, pour expliquer le comportement de la photoluminescence dans le silicium poreux, Canham [39] a avancé l'idée d'un confinement des porteurs de charges à l'intérieur des nanopores.

### 2.4.1 Le confinement quantique dans le silicium nanométrique

Le concept du confinement quantique est lié à la notion du rayon de Bohr excitonique. En effet, lorsque les dimensions du cristal sont de l'ordre de grandeur de la somme des rayons de Bohr de l'électron et du trou, les effets du confinement se font ressentir sur les propriétés optiques et électroniques du matériau. Ces effets se traduisent par une discrétisation des niveaux d'énergie, une augmentation de la probabilité de transition et un élargissement du gap optique d'une valeur correspondant à l'énergie du confinement. Une particule sphérique de rayon  $R$  dans un puits de potentiel infini (assuré par la silice ou par des liaisons pendantes d'hydrogène) voit sa bande interdite s'élargir selon l'équation (2.4.1) :

$$E_g = E_{g_0} + \frac{\hbar\pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right),$$

où  $E_{g_0}$  est le gap du matériau massif.

Le deuxième terme correspond à l'énergie de confinement où  $m_e^*$  et  $m_h^*$  sont les masses effectives de l'électron et du trou.

Cette équation simple montre que l'énergie du confinement est inversement proportionnelle au carré du rayon de la particule. D'une manière générale, l'énergie du confinement varie en fonction de la taille suivant une loi de type :  $\frac{C_{te}}{R^\alpha}$ , où  $0,6 < \alpha < 2$  selon les auteurs [56, 57, 58]. Par la suite, des études montrent que le maximum de PL est constaté pour une température d'environ 100 K et qu'à température ambiante, la durée de vie de la PL est de l'ordre de la microseconde ( $\mu s$ ). Cette durée tend à augmenter ( $ms$ ) à basse température. Le modèle postule que lorsqu'un exciton est photogénéré, l'interaction coulombienne électron-trou augmente son énergie et lève la dégénérescence de ses états électroniques. Chaque état électronique est subdivisé selon le spin de l'électron et du trou en un état singulier et un état triplet dont l'écart énergétique  $\Delta_{exch}$  correspond à l'interaction d'échange électron-trou ( $\Delta_{exch}$  dépend de l'énergie de confinement). Ces deux états possèdent deux temps de vie radiatif différents. Dans l'état singulier, le temps de vie est de l'ordre de la  $\mu s$ , ce qui permet d'expliquer le temps de vie de la PL observée. Quant à l'état triplet, le temps de vie est en principe infini mais il devient de l'ordre de la  $ms$  en raison de l'interaction spin orbite. Par conséquent, à basse température lorsque l'énergie thermique de l'exciton est inférieure à  $\Delta_{exch}$ , la recombinaison radiative se fait à partir

de l'état triplet avec un temps de vie long ( $ms$ ) et une intensité plus faible. Inversement, au voisinage de  $100 K$ , la recombinaison se fait principalement à partir de l'état singulier avec un temps de vie plus faible et une intensité plus importante. Au delà de  $100 K$ , l'énergie de PL diminue par l'activation des centres de recombinaison non-radiatifs.

Le modèle du confinement quantique permet de décrire assez convenablement les propriétés de PL observées dans les nc-Si en considérant que le processus d'émission se passe à l'intérieur de la cristallite. Cependant, il ne permet pas de rendre compte du décalage entre l'absorption et l'émission ni du fait que le pic de PL n'évolue plus à partir d'une taille de  $3 nm$  de diamètre.

### 2.4.2 États d'interfaces

L'une des premières équipes soulignant le rôle des états d'interface dans le processus de PL dans les nanocristaux de silicium est celle de Kanemitsu *et al.* [59]. En effet, ces auteurs n'ont pas constaté d'évolution significative du pic de PL en fonction de la taille [60]. Alors pour expliquer ce comportement, ils ont proposé un modèle qui considère que le processus d'absorption optique s'effectue à l'intérieur des nanocristaux et que l'émission se fait à travers des défauts radiatifs localisés à l'interface entre la particule et la matrice. Ces défauts dépendent de la structure chimique de l'échantillon, ils peuvent être sous forme de coquilles d'oxyde de silicium à stoechiométrie variable du type  $SiO_X$  ( $0 < X < 2$ ) qui enveloppent le grain nanométrique ou par des variations de longueur et d'angle de liaisons Si-Si à la surface du grain. Lorsqu'un exciton est photogénéré dans un nanograin de silicium de gap excitonique supérieur à l'énergie de l'état d'interface, l'exciton migre vers celui-ci et la recombinaison se fait avec une énergie plus faible. Dans le cas contraire, l'exciton se recombine à l'intérieur du grain. En 1998, T. S-Iwayama *et al.* [61] ont généralisé ce modèle en tenant compte de l'interaction entre les nanocristaux qui a pour effet de modifier la position énergétique de l'état d'interface (figure 2.4.1).

Ce modèle décrit convenablement le décalage entre l'absorption et l'émission dans les nanostructures de silicium passivées à l'oxygène mais ne permet pas de les décrire lorsque le confinement est réalisé par de l'hydrogène. Kanemitsu *et al.* [62] ont apporté plus tard une modification de leur modèle d'état d'interface en y ajoutant le modèle de confinement (Fig 2.4.1, Région 1). Cette nouvelle approche considère que le processus d'absorption et d'émission s'effectue à l'intérieur des nanocristaux dans le cas des passivations par

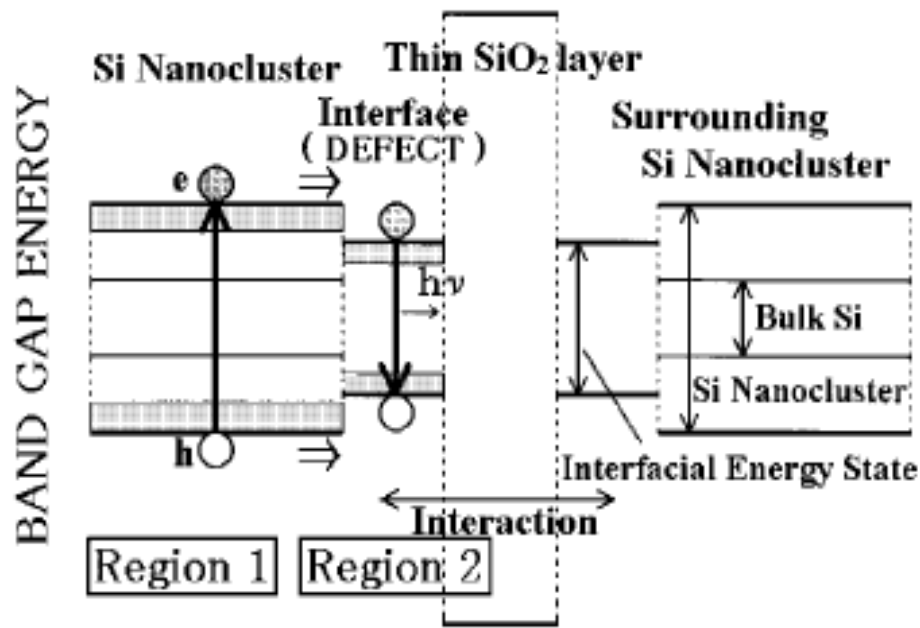


FIG. 2.4.1 – Représentation du modèle de l'état d'interface faisant intervenir le rôle des états d'interfaces ainsi que l'interaction entre les nanocristaux selon Iwayama *et al.* [61].

l'hydrogène. Par conséquent, le modèle de confinement décrit correctement l'émission. En revanche, dans le cas des passivations par l'oxygène, l'exciton est confiné dans l'état d'interface, la PL est alors décrite par le modèle des états d'interfaces (Fig 2.4.1, Région 2)



# Chapitre 3

## L' ellipsométrie spectroscopique des nanostructures de silicium

### 3.1 Introduction

**C**e chapitre présente la caractérisation optique par ellipsométrie spectroscopique des échantillons de nanocristaux de silicium (nc-Si) élaborés par implantation ionique. L'objectif est de déterminer les fonctions diélectriques des nc-Si de tailles différentes. Ensuite, il convient d'examiner l'influence de leurs propriétés structurales sur leurs réponses optiques. Ces résultats seront confrontés à ceux publiés dans la littérature, pour en tirer une meilleure analyse qualitative et quantitative des mécanismes d'absorption dans ces nanostructures.

La première partie sera consacrée à l'étude des fonctions diélectriques des nanocristaux de silicium implantés dans des couches minces de silice de 25 *nm*, dans le domaine spectral 1,5 – 3,5 *eV*. Nous procéderons à une analyse quantitative des spectres ellipso-métriques réalisés sur différents échantillons implantés et non implantés. Cette première analyse était importante au début de ce travail car peu de travaux, par ellipsométrie, existaient sur les nc-Si. Une étude a été déjà réalisée par Charvet *et al.* [63, 64, 65], mais elle concernait des nc-Si obtenus par pulvérisation magnétron radiofréquence. Ensuite, nous procéderons à une étude de l'influence de la température d'implantation sur les propriétés optiques des nc-Si, à travers une modélisation adéquate des échantillons par les différentes techniques décrites dans le chapitre précédent. Finalement, nous mettrons en

évidence la corrélation entre la taille des nanoparticules, la température d'implantation et l'énergie du gap.

Le deuxième volet de ce chapitre sera consacré à l'étude des fonctions diélectriques à haute énergie des nc-Si implantés dans des couches de silice de  $250\text{ nm}$ . Nous chercherons à déterminer l'influence du confinement des porteurs de charge sur les transitions optiques situées au delà du gap optique ( $3,5 - 6,5\text{ eV}$ ). Cette étude permettra de donner une idée expérimentale sur le comportement optique des nc-Si. Les résultats seront confrontés aux prédictions du modèle de confinement.

## 3.2 Implantation ionique

L'implantation ionique est une technique de dopage de matériaux semiconducteurs adaptée à l'élaboration des nanostructures. Elle consiste à introduire des particules dans un solide afin de modifier ses propriétés électroniques et optiques. Élaborée en 1954 par Schockley, l'implantation ionique a connu un développement considérable à partir des années 1970, en vue de son intégration dans l'industrie microélectronique à grande échelle. Le principe de base est tel que, des atomes dopants sont vaporisés, ionisés, accélérés et projetés sur un matériau à doper dans lequel se produisent de nombreuses collisions avec les atomes cibles. Dès lors, les ions subissent une perte graduelle d'énergie cinétique jusqu'à ce qu'ils s'arrêtent à une certaine profondeur. La profondeur moyenne est contrôlée en ajustant l'énergie d'accélération des ions et la dose d'impuretés implantées. La dose d'implantation correspond à la quantité d'ions qui traversent la surface de l'échantillon pendant toute la durée de l'implantation. Elle se mesure donc en nombre d'atomes par unité de surface. Le principal effet secondaire de l'implantation ionique est l'endomma-

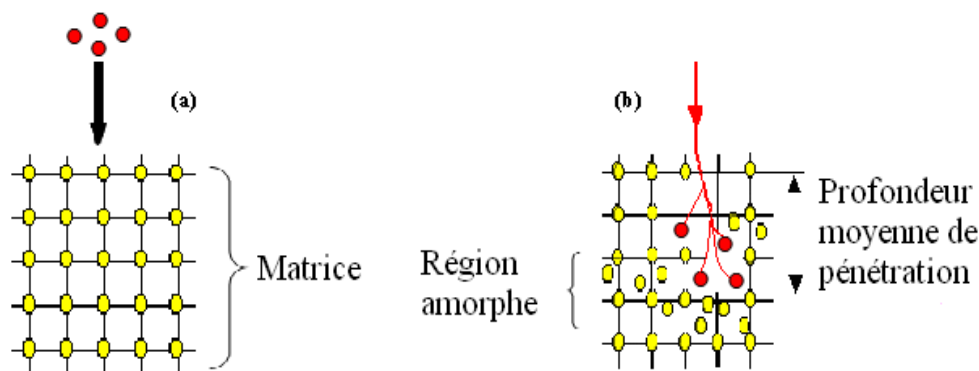


FIG. 3.2.1 – Schéma du processus d'implantation : (a) avant implantation et (b) après implantation.

gement de la structure cristalline de la cible dû principalement aux collisions nucléaires. Afin de remédier à cela, un recuit thermique à haute température est alors nécessaire. Il permet aussi une redistribution des atomes dopants par diffusion.

### 3.2.1 Implanter ionique

L'implanteur est un accélérateur de particules, destiné à délivrer un faisceau d'ions monoénergétique. Le faisceau, extrait d'une source solide, liquide ou gazeuse où est entre- tenu un plasma excité, est préaccélééré par une électrode d'extraction. L'espèce à implanter

est ensuite sélectionnée dans un champ magnétique. Les ions pénètrent alors dans une colonne d'accélération pour parvenir jusqu'à l'échantillon. Un système de balayage permet une exposition uniforme de la cible au faisceau incident. L'ensemble est maintenu sous un vide poussé et des éléments d'optique ionique permettent d'obtenir une bonne définition du faisceau.

### 3.2.2 Profil d'implantation

Après avoir été accélérés, les ions incidents perdent leur énergie cinétique par chocs successifs avec les noyaux et le nuage électronique des atomes cibles. Ces collisions sont de nature statistique ; ainsi les ions implantés perdent progressivement leur énergie et s'arrêtent à diverses profondeurs. Généralement, ces profondeurs appelées profil d'implantation suivent une distribution gaussienne. On peut également obtenir des profils constants ou plats par multiples implantations de doses à des énergies différentes. Ces profils ne sont pas décrits de façon analytique, mais approchés par des estimations théoriques multiples, soit au moyen d'équations différentielles, soit par simulations informatiques telles que les simulations TRIM (Transport and Range of Ions in Matter) basées sur une procédure de calcul du type Monte-Carlo.

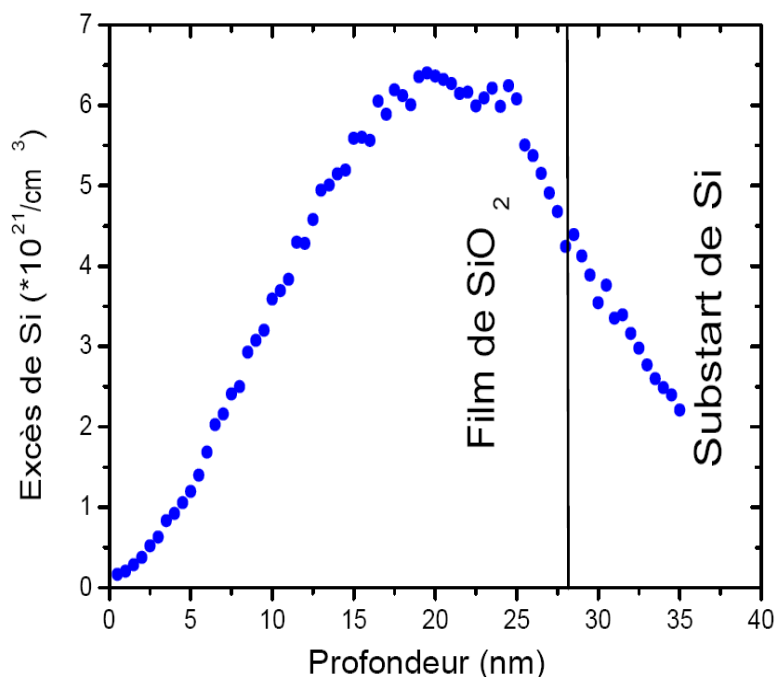
## 3.3 Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique de nanocristaux de silicium

### 3.3.1 Conditions d'élaboration

La première série d'échantillons étudiée au cours de ce travail correspond à des matrices de silice thermique contenant des nanocristaux de silicium obtenus par implantation ionique. La couche de  $\text{SiO}_2$  de 25 nm d'épaisseur est obtenue par une oxydation sèche du silicium et est formée sur un substrat de silicium orienté (111). Les conditions d'élaboration des nc-Si sont récapitulées dans le tableau (3.1). La figure (3.3.1) montre la distribution en profondeur de l'excès du silicium calculée à partir des simulations TRIM. Elle correspond à une fonction gaussienne.

Échantillon	Dose $at.cm^{-2}$	Température d'implantation ( $^{\circ}C$ )	Énergie ( $keV$ )	$T_{ann}$ ( $^{\circ}C$ )	Temps de recuit ( $t_{ann}$ ) sous $N_2$ (h)
$E_{amb}$	$1,5 \times 10^{16}$	T. ambiante	12,5	1100	2
$E_{400}$	$1,5 \times 10^{16}$	400	12,5	1100	2
$E_{500}$	$1,5 \times 10^{16}$	500	12,5	1100	2
$E_{600}$	$1,5 \times 10^{16}$	600	12,5	1100	2

TAB. 3.1 – Paramètres d'élaboration des échantillons implantés et recuits sous une atmosphère d'azote.


 FIG. 3.3.1 – Simulation TRIM de la concentration du silicium en excès après implantation dans la couche de  $SiO_2$ . Elle correspond à l'implantation de  $1,5 \times 10^{16} at.cm^{-2}$  avec une énergie de  $12,5 keV$ .

### 3.3.2 Mesures ellipsométriques

Les premières mesures réalisées avaient pour objectif de savoir si l'ellipsométrie était sensible à la présence de nanostructures dans la couche de silice de faible épaisseur. Par conséquent, des mesures ellipsométriques comparatives entre les échantillons avant et après implantation étaient nécessaires. La figure (3.3.2) montre des spectres ellipsométriques mesurés avec un angle d'incidence  $\theta = 65^{\circ}$ , de l'échantillon de référence (non implanté) et de l'échantillon  $E_{amb}$ . La réponse ellipsométrique liée à la présence des nanostructures dans les couches de silice est manifeste en particulier sur  $\cos \Delta$ .

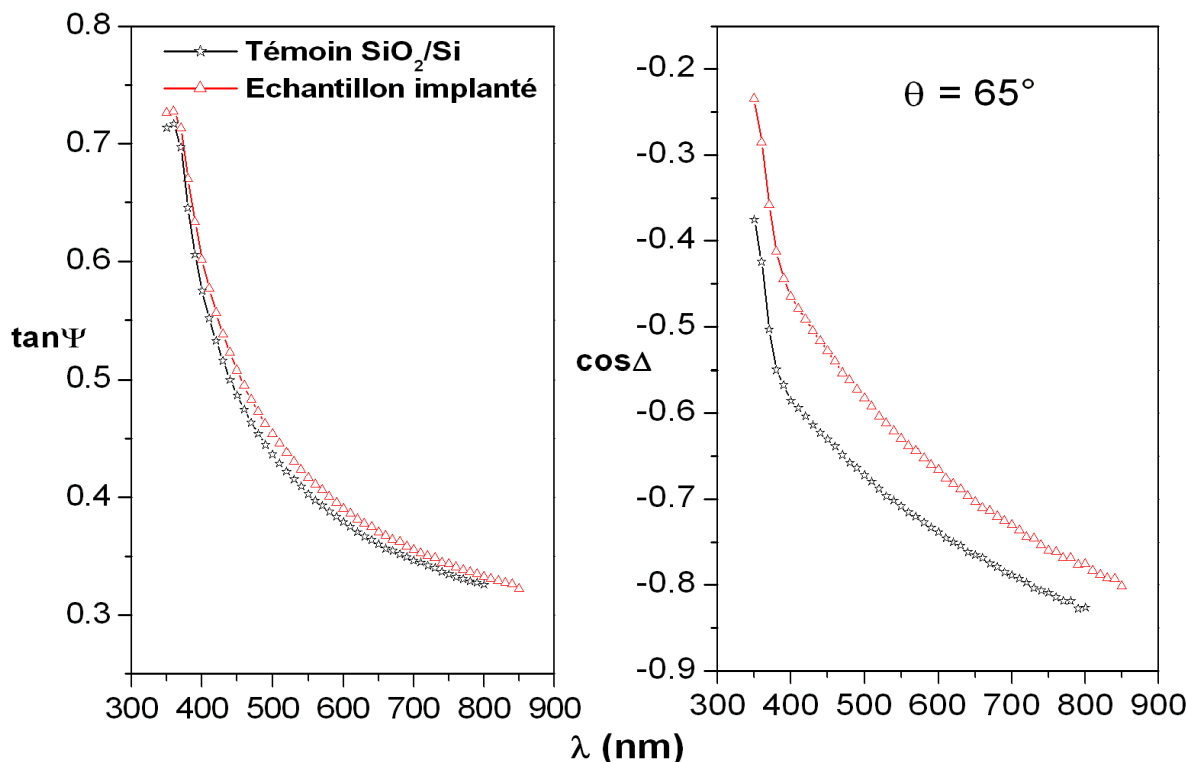


FIG. 3.3.2 – Comparaison entre l'échantillon implanté à température ambiante et non implanté.

Les spectres, réalisés par l'ellipsomètre PRPSE, sur des échantillons implantés aux températures indiquées sont représentés sur la figure (3.3.3). Nous constatons une nette différence entre les différents échantillons. Plus la température d'implantation augmente, plus les spectres se rapprochent de l'échantillon de référence. Cette différence est liée à la température d'implantation puisqu'elle est le seul paramètre qui varie entre ces échantillons. Elle joue un rôle important sur la réponse ellipsométrique et donc sur les propriétés optiques des échantillons. Afin de quantifier ce rôle, l'extraction des fonctions diélectriques des nc-Si dans les différents échantillons est nécessaire, ainsi que la corrélation entre ces fonctions diélectriques et les propriétés structurales. Cette étude fera l'objet de la section (3.5).

### 3.4 Modélisation des spectres ellipsométriques

Les spectres de mesures ellipsométriques traduisent une réponse globale de l'échantillon considéré, c'est-à-dire celle du substrat, de la couche de silice et des nanostructures. Par conséquent, la réponse optique des nanocristaux de silicium est dissimulée dans la

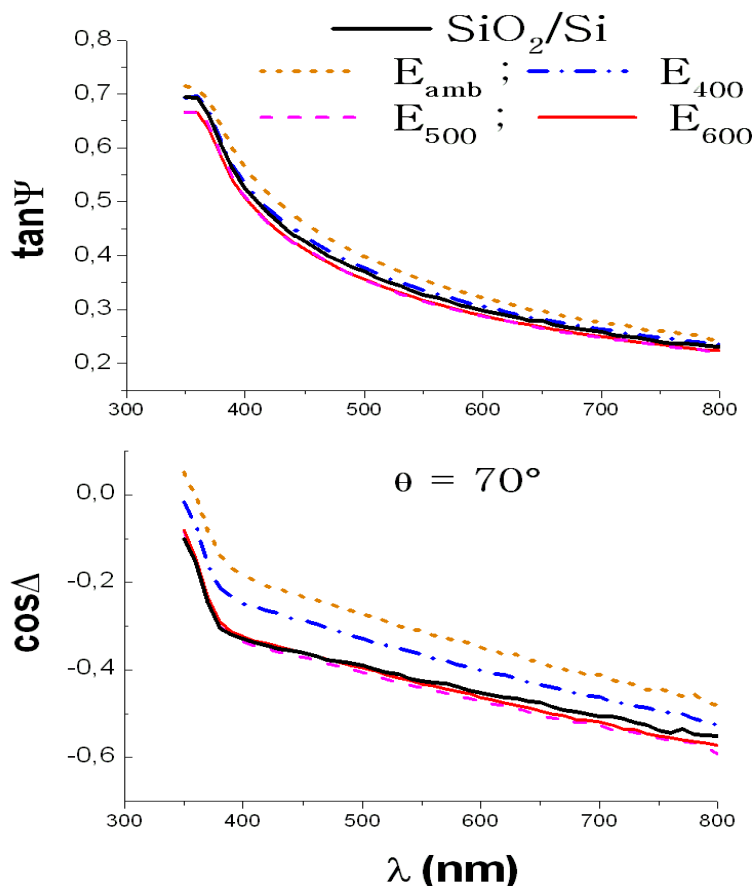


FIG. 3.3.3 – Spectres ellipsométriques à  $\theta = 70^\circ$  en fonction des températures d'implantation.

réponse globale de chaque échantillon. Pour extraire les fonctions diélectriques des nc-Si, une modélisation des spectres des échantillons est nécessaire.

### 3.4.1 Procédure de modélisation

Pour l'exploitation des spectres, nous avons élaboré plusieurs modèles physiques adaptés à chaque échantillon. En effet, comme on l'a constaté dans la section précédente, les mesures de  $\tan \Psi$  et  $\cos \Delta$  dépendent de la température d'implantation et donc, des propriétés structurales de chaque échantillon. Ces modèles tiennent compte du caractère composite de nos couches (des mélanges de silice et de nc-Si) et du caractère variable des fractions volumiques (profil d'implantation). La figure (3.4.1) schématise une configuration typique des modèles utilisés dans la description des échantillons après le processus d'implantation et le recuit subséquent.

Dans le modèle, la couche de silice contenant les nc-Si est subdivisée en plusieurs sous-couches  $C_i$  d'épaisseur  $e_i$  ( $1 \leq i \leq 10$ ), pour tenir compte du caractère variable de la

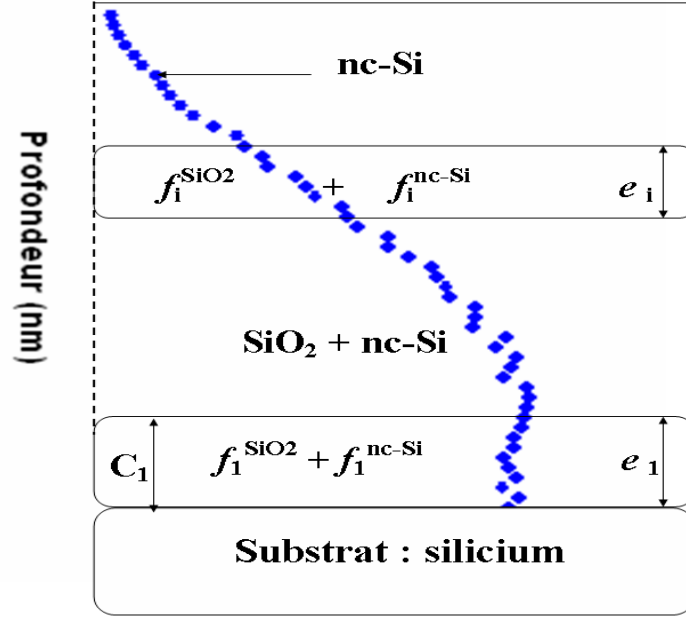


FIG. 3.4.1 – Représentation schématique du modèle utilisé pour reproduire les spectres de  $\tan \Psi$  et  $\cos \Delta$  des différents échantillons. La fraction volumique des inclusions de silicium n'est pas constante dans toute la couche de silice. Après la subdivision de la matrice, à chaque sous-couche d'épaisseur  $e_i$  située à une profondeur déterminée correspond une fraction volumique moyenne  $f_i$  constante. Les indices optiques des nc-Si sont décrits par la loi de Forouhi-Bloomer.

fraction volumique des nc-Si sur l'ensemble de la couche de SiO<sub>2</sub>. Chaque sous-couche est alors caractérisée par une épaisseur  $e_i$  et une fraction volumique moyenne  $f_i^{nc-Si}$ . La valeur de  $f_i^{nc-Si}$  est considérée constante et dépend de la position en profondeur de la  $i^{eme}$  sous-couche.

Le caractère composite de chaque sous-couche  $C_i$  s'inscrit dans le cadre de la théorie des milieux effectifs (EMA) élaborée par Maxwell-Garnett [27]. L'utilisation de ce modèle est justifiée d'une part, par le caractère supposé sphérique des nanograins et d'autre part, par les faibles doses d'implantation. La validité de cette approximation au cas des nanocristaux est largement discutée dans la référence [66]. Enfin, la fonction diélectrique des nc-Si est décrite, pour chaque échantillon, au moyen d'une loi de dispersion de Forouhi-Bloomer (FB) à un oscillateur [29] dont les coefficients sont des paramètres ajustables permettant la reproduction des spectres ellipsométriques. A noter que les fonctions diélectriques de la silice et du silicium utilisées comme spectres de référence dans ces modèles, correspondent aux données extraites de la référence [28].



Il est important de signaler que les résultats de la modélisation des spectres dépendent fortement de la bonne description physique des échantillons. Étant conscient du nombre important de paramètres dans notre modèle (les 10 valeurs de  $f_i^{nc-Si}$  + 5 paramètres de FB), nous avons décidé de modéliser les échantillons avant l'implantation pour minimiser d'une part, l'erreur sur l'épaisseur totale de la couche. D'autre part, il semble que l'épaisseur joue un rôle sur les propriétés de luminescence des nc-Si [67] d'où l'intérêt de déterminer sa valeur avec la grande précision possible. Cette étape permet également de vérifier les fonctions diélectriques de la silice et du silicium par rapport à celles reportées dans la référence [28]. Ces résultats (épaisseurs et fonctions diélectriques de la silice et du silicium) sont utilisés dans la modélisation des échantillons implantés. Par la suite, l'étude a été réalisée à plusieurs angles d'incidence. En effet, la variation de l'angle d'incidence est une technique efficace de contrôle des résultats de la modélisation car les mesures ellipsométriques varient en fonction de l'angle d'incidence alors que les propriétés optiques lui sont indépendantes. A noter que lors de l'étape de modélisation, l'ajustement des paramètres se fait simultanément pour tous les angles d'incidence. Cette technique a l'avantage de réduire les erreurs de la modélisation. Enfin, des mesures de réflectance ont été réalisées et modélisées afin de les confronter aux résultats de la modélisation ellipsométrique.

En résumé, nous avons un modèle compliqué (10 sous-couches) mais, nous possédons un grand nombre d'informations (10 spectres de mesures ellipsométriques, un spectre de mesure de réflectance et l'épaisseur totale connue). La validité des résultats du modèle est soumise aux critères de convergence de la fonction de minimisation  $\chi^2$  qui mesure l'écart quadratique moyen entre les courbes expérimentales et celles calculées. Le deuxième critère de validité est que les résultats du modèle doivent reproduire les spectres expérimentaux pour tous les angles d'incidence ainsi que les mesures de réflectance.

### 3.4.2 Modélisation de l'échantillon avant l'implantation

Le modèle décrivant l'échantillon avant l'implantation est très simple dans la mesure où on suppose que les fonctions diélectriques de la couche de silice et celle du substrat de silicium sont connues. La figure(3.4.2) compare les spectres ( $\tan \psi$  ;  $\cos \Delta$ ) mesurés à ceux calculés pour deux angles d'incidence,  $65^\circ$  et  $70^\circ$ . On constate dans les deux cas un bon accord entre les mesures et les résultats de la modélisation. Les valeurs des épaisseurs de

la couche de silice obtenues par les deux modélisations sont reportées sur le tableau 3.2.

Angle d'incidence	$\theta = 65^\circ$	$\theta = 70^\circ$
Épaisseur de la couche de silice	$28,11 \pm 0,04 \text{ nm}$	$27,73 \pm 0,06 \text{ nm}$
Fraction volumique de la silice	100%	100%
Fonction $\chi^2$	0,09	0,35

TAB. 3.2 – Valeurs des épaisseurs de la couche de silice pour l'échantillon avant l'implantation, obtenues à partir de la modélisation des spectres ellipsométriques.

Les valeurs des épaisseurs de la couche de silice, obtenues par les deux modélisations sont reportées sur le tableau 3.2. Comme on peut le constater dans les deux cas, le critère de validité de la modélisation, à savoir la fonction de minimisation  $\chi^2$ , est très faible. Nous adopterons une valeur de  $28 \text{ nm}$  comme épaisseur initiale dans le modèle.

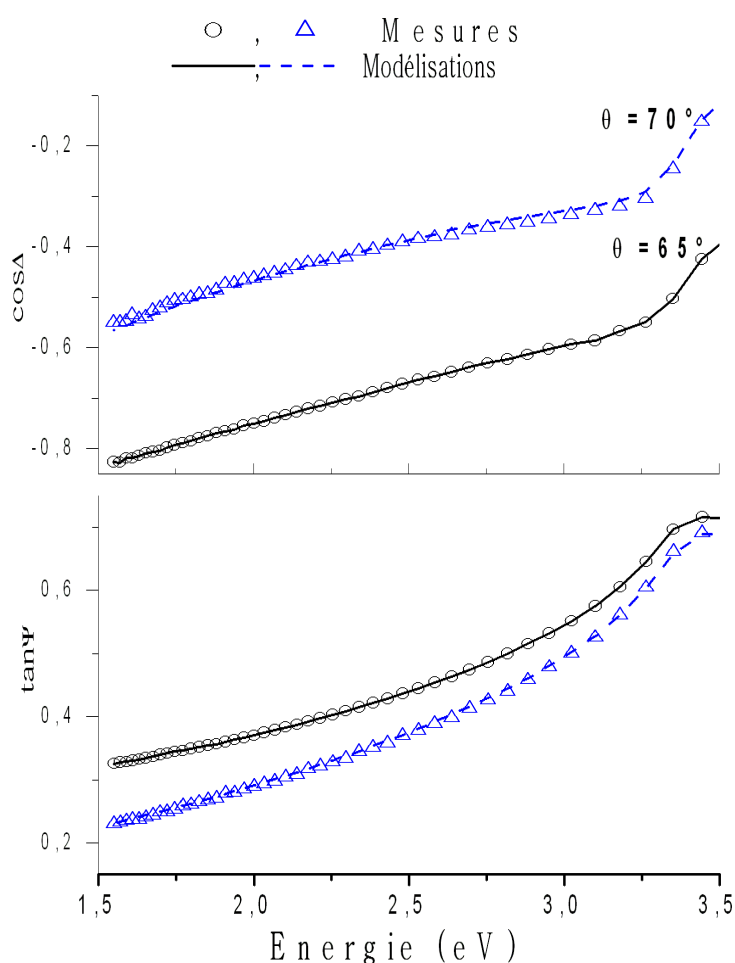


FIG. 3.4.2 – Comparaison entre les spectres  $\tan \Psi$ ;  $\cos \Delta$  mesurés et calculés à  $\theta = 65^\circ$  et  $\theta = 70^\circ$ . Le calcul des spectres est obtenu par l'ajustement de la valeur de l'épaisseur de la couche de silice.

### 3.4.3 Modélisation des échantillons avec les nanocristaux de silicium

- Échantillon implanté et recuit à température ambiante :  $E_{amb}$ .

L'objectif de cette modélisation est d'ajuster les coefficients de la loi de FB et les fractions volumiques  $f_i^{nc-Si}$  afin de reproduire les spectres expérimentaux. Rappelons que la modélisation des mesures est simultanée pour tous les angles d'incidence. La figure (3.4.3) montre la comparaison des mesures ellipsométriques ( $\tan \Psi; \cos \Delta$ ) à celles calculées à partir du modèle à dix sous-couches où l'on peut constater un très bon accord entre les spectres expérimentaux et calculés. Le bon accord entre les spectres calculés et mesurés pour les cinq angles d'incidence, la faible valeur de la fonction quadratique  $\chi^2$  constituent des éléments qui attesteraient de la validité de la modélisation. Les valeurs des fractions volumiques  $f_i^{nc-Si}$  et les épaisseurs  $e_i$  correspondantes pour chaque sous-couche sont reportées sur le tableau (3.3).

La sous-couche	Épaisseur	Fraction volumique
$C_1$	3,8 nm	9,30%
$C_2$	3,8 nm	9,50%
$C_3$	2,8 nm	9,40%
$C_4$	2,8 nm	8,80%
$C_5$	2,8 nm	7,90%
$C_6$	2,8 nm	6,60%
$C_7$	2,8 nm	5,20%
$C_8$	2,8 nm	3,50%
$C_9$	2,8 nm	1,90%
$C_{10}$	4,5 nm	0,00%
Épaisseur totale	31,70 nm	
Fonction $\chi^2$	0,68	

TAB. 3.3 – Valeurs des épaisseurs des sous-couches et les fractions volumiques des nanocristaux de silicium correspondantes. Ces valeurs sont obtenues à partir de la modélisation des spectres ellipsométriques à  $\theta = 50, 60, 65, 67$  et  $70^\circ$ .

L'épaisseur totale de la couche de silice, correspondant à la somme des épaisseurs des dix sous-couches, est légèrement supérieure (31,7 nm) à celle trouvée pour l'échantillon

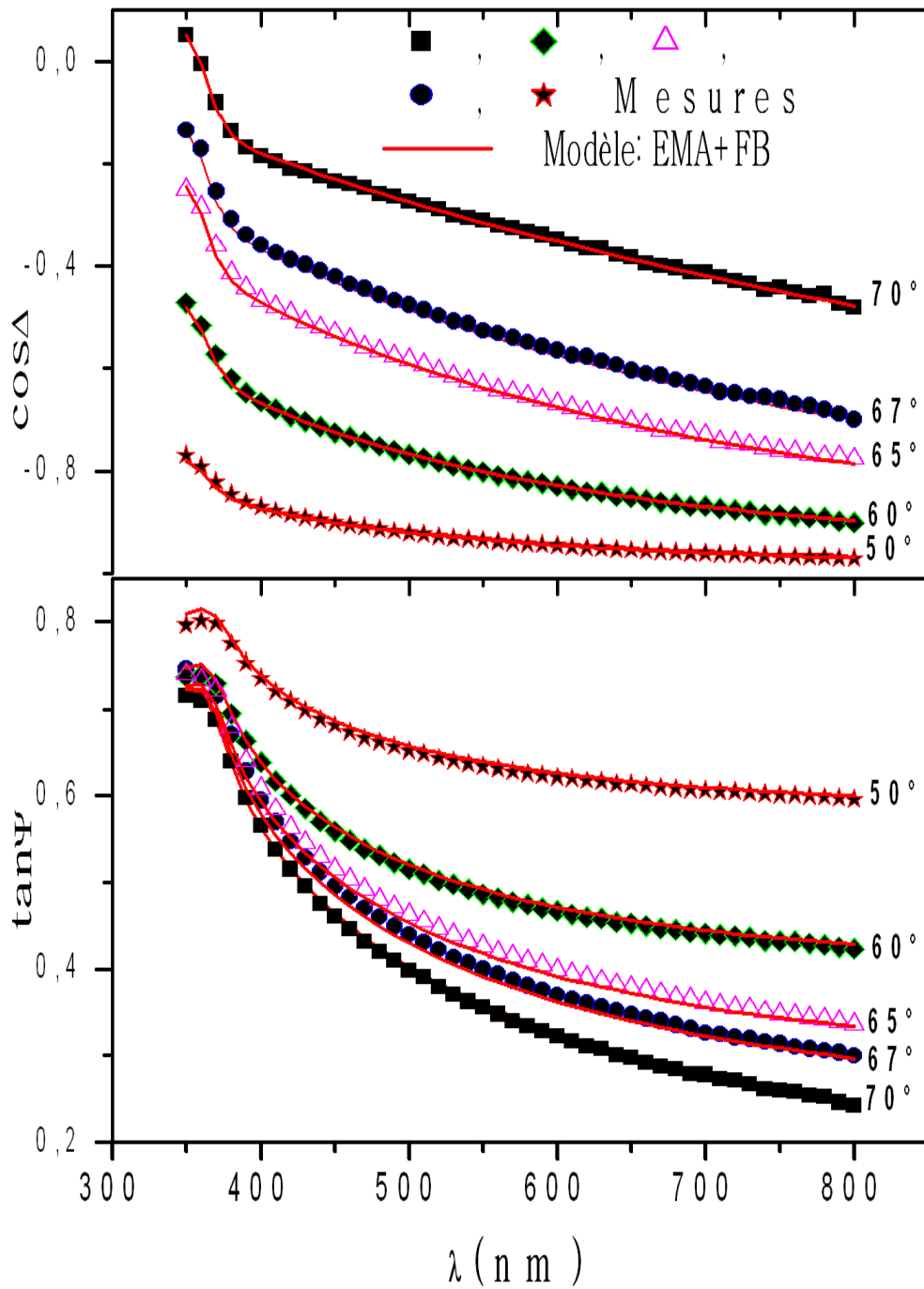


FIG. 3.4.3 – Spectres ellipsométriques mesurés (symbole) et calculés (ligne) de l'échantillon  $E_{amb}$ , implanté à température ambiante et recuit à  $1100^{\circ}C$  sous azote pendant 2 h. Les nc-Si sont décrits par la loi de Forouhi-Bloomer (FB).

avant l'implantation (28 nm). Par conséquent, on peut se poser la question sur l'origine de cette augmentation de l'épaisseur totale. Deux cas de figures se présentent alors : ou la couche de silice a subi une croissance liée à l'oxydation en surface d'une partie de silicium implantée, ou bien tout simplement l'augmentation de l'épaisseur est liée à la modélisation. Par souci de vérification, nous allons confronter les résultats de la modélisation par ellipsométrie à ceux obtenus par une autre technique optique, la réflectance.

Nous allons donc calculer la réflectance à partir des données du modèle ellipsométrique et ensuite, la comparer aux mesures de réflectance effectuées directement sur l'échantillon.

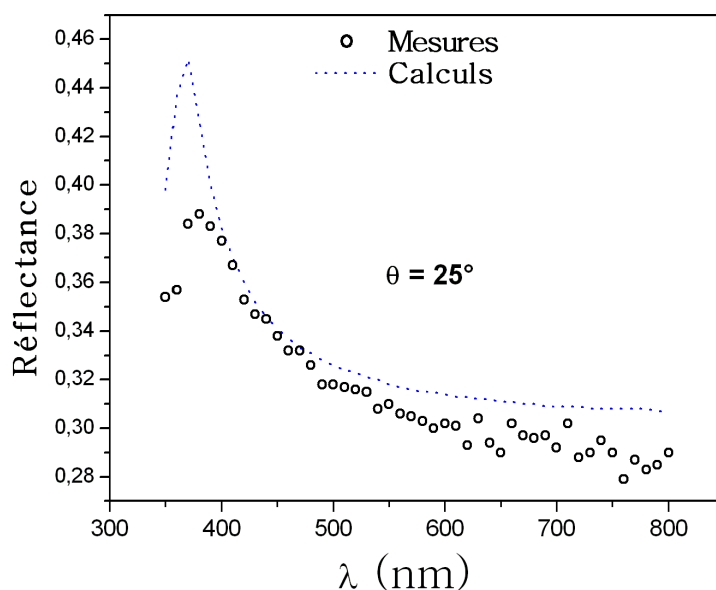


FIG. 3.4.4 – Comparaison entre les spectres de réflectance mesurés et calculés à  $\theta = 25^\circ$  de l'échantillon contenant les nc-Si.

On constate que le spectre calculé présente la même allure que la réflectance mesurée (figure 3.4.4), bien que la reproduction n'est pas très satisfaisante. Ceci est dû au fait que les mesures présentent des dispersions liées à la sensibilité de la mesure de réflectance aux fluctuations de la source. En effet, la réflectance est basée sur le rapport des flux lumineux réfléchi et incident. Par conséquent, elle est très sensible aux fluctuations de la source. Globalement, on retient que le résultat reproduit correctement les mesures de réflectance. Ainsi, la légère augmentation de l'épaisseur peut être expliquée par une oxydation en surface due à la présence d'oxygène ou de vapeur d'eau résiduelle dans l'atmosphère de recuit [53, 52].

Le tableau (3.4) résume le résultat de la modélisation des spectres ellipsométriques.

Épaisseur		31,70 nm
Fonction $\chi^2$		0,68
Paramètres de FB	$\varepsilon_\infty$	1,00
	$E_g$	1,73
	A	0,24
	B	8,28
	C	17,68

TAB. 3.4 – Épaisseur de la couche de silice et les valeurs des coefficients de la loi de Forouhi-Bloomer pour l'échantillon  $E_{amb}$  déterminés par la modélisation des spectres ellipsométriques.

Les propriétés optiques des nanocristaux de silicium nc-Si décrites par la loi de Forouhi-Bloomer sont représentées sur la figure (3.4.5). A titre de comparaison, nous avons reporté les spectres du silicium cristallin [28] et les spectres de  $\varepsilon_i$  trouvés dans la littérature des nc-Si élaborés par différentes techniques. On constate que les indices optiques sont différents selon la technique d'élaboration. Ceci est dû probablement à l'influence des caractéristiques structurales des échantillons contenant les nanoparticules mais aussi aux erreurs expérimentales propres à chaque technique. En effet, l'étude de Aman *et al.* [70] a été réalisée sur des échantillons de nc-Si de 3,5 nm de diamètre, obtenus par pyrolyse laser de silane ; celle de Gallas *et al.* [69] portait sur des nc-Si de 4,5 nm dans des couches de SiO<sub>1,9</sub> de 0,6  $\mu$ m d'épaisseur, obtenus par évaporation par bombardement électronique ; Losurdo *et al.* [71] concernait des nc-Si de taille de 1,5 nm obtenus par pulvérisation magnétron et caractérisés par le modèle de FB. Finalement, l'étude de Chen *et al.* [68] sur des nc-Si de 4 nm obtenus par implantation de Si<sup>+</sup> dans 550 nm de SiO<sub>2</sub> et caractérisés par un modèle de FB à trois oscillateurs.

Néanmoins, on retrouve globalement le même comportement optique quelle que soit la technique d'élaboration. Il convient donc de tenir compte de cette observation et admettre l'existence d'une incertitude sur les amplitudes des indices optiques des inclusions lors de l'interprétation de leur fonction diélectrique.

Par ailleurs, on constate que les valeurs de nos indices optiques des nc-Si sont réduits d'une manière drastique comparées à ceux du silicium cristallin. Cette réduction est largement observée expérimentalement sur les nanostructures élaborées par d'autres techniques telle que la copulvérisation magnétron [63, 64, 65] ou par pyrolyse laser de silane [70]. Elle

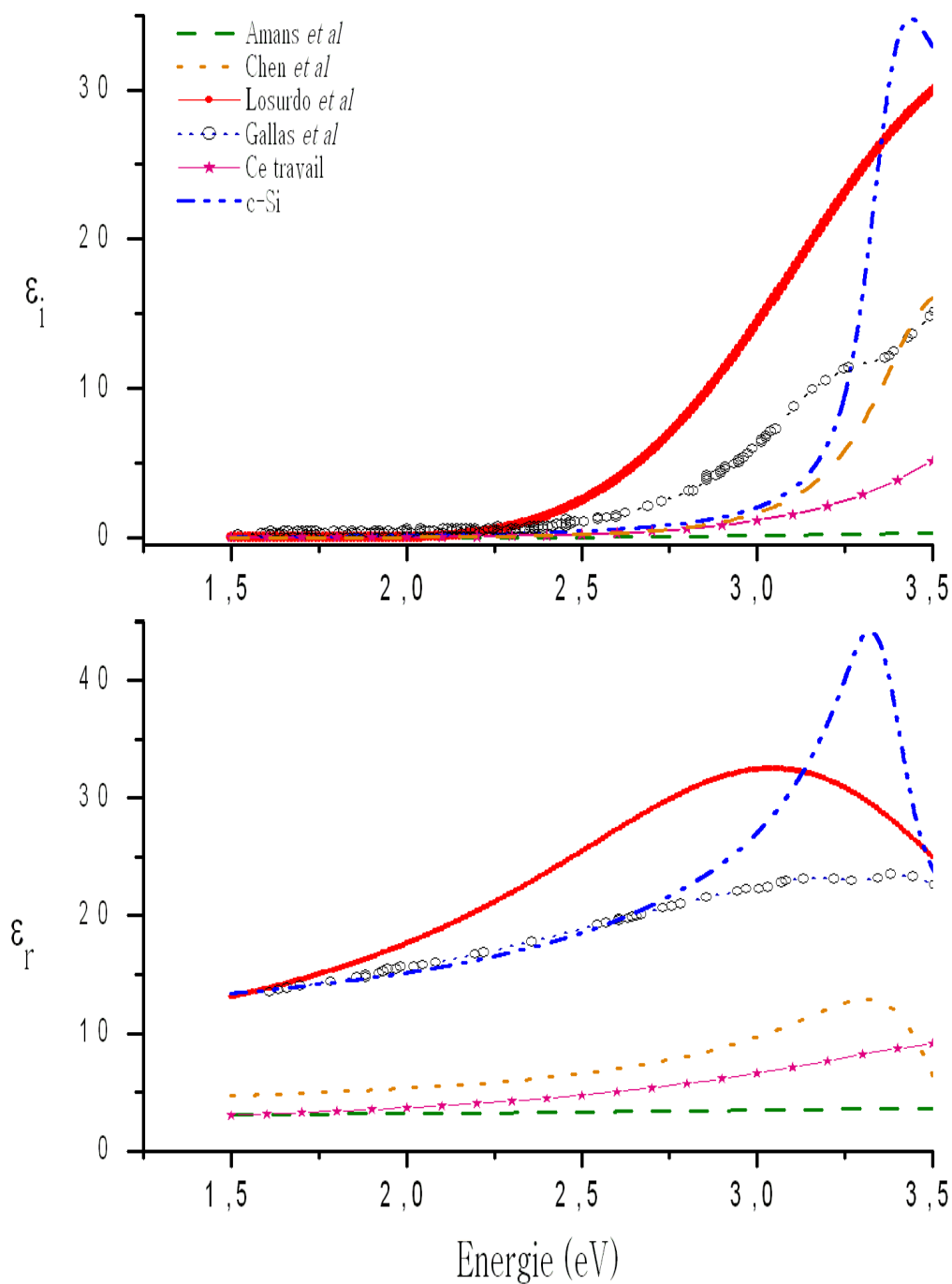


FIG. 3.4.5 – Fonctions diélectriques des nanocristaux de silicium obtenus par implantation ionique de  $1,5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$  à température ambiante, dans une couche de silice et recuit à  $1100^\circ\text{C}$  pendant deux heures sous une atmosphère d'azote. A titre de comparaison, les spectres des nc-Si obtenus par Chen *et al.* [68], Gallas *et al.* [69], Aman *et al.* [70], Losurdo *et al.* [71] et du silicium cristallin [28] sont reportés sur la figure.

a été prévue théoriquement lorsque la taille des systèmes physiques confinés est de l'ordre de grandeur du rayon excitonique [72, 56, 73]. Quant à l'origine de cette réduction, elle peut être due à une diminution de la polarisabilité totale des nc-Si induite par l'augmentation du gap optique. Zunger *et al.* [56] ont calculé la constante diélectrique statique  $\epsilon_s$  (polarisation totale) en fonction de la taille des nc-Si. Ils ont constaté une diminution de sa valeur par rapport au silicium massif.

Le pic d'absorption visible sur la partie imaginaire de la fonction diélectrique du silicium massif est déplacé vers les hautes énergies dans le cas des nc-Si. A signaler que la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer utilisée dans ce travail est une fonction à un seul oscillateur, elle ne permet donc pas d'avoir plusieurs pics d'absorptions fins, comme c'est le cas pour le silicium cristallin. Le choix d'utiliser un seul oscillateur pour la modélisation des propriétés optiques des inclusions de silicium a été motivé par la limitation au domaine visible des mesures ellipsométriques.

Par ailleurs, le coefficient  $E_g$  de la loi de Forouhi-Bloomer, caractérisant l'énergie du gap du matériau, révèle une expansion de la valeur du gap de 1,12 eV [74] pour le silicium cristallin à environ 1,73 eV pour les nc-Si. Cette énergie localisée vers le rouge nous rappelle le pic de photoluminescence à 1,6 eV observé pour des nanocristaux de silicium [61, 75] obtenus par implantation ionique. Un comportement similaire a également été mis en évidence par ellipsométrie en 2005 par Ding *et al.* [68] pour des nanocristaux de silicium implantés à température ambiante et recuit à 1000°C pendant 30 min. Ces auteurs ont également observé une réduction de la fonction diélectrique complexe des nc-Si accompagnée d'un élargissement du gap optique  $E_g = 1,736$  eV. Cette valeur a été obtenue en utilisant la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer à trois oscillateurs. Les études de Wendler *et al.* [52] et de Garrido *et al.* [76] qui portaient sur des échantillons de nc-Si par implantation ionique ont aussi révélé un gap de 1,7 eV pour des nc-Si de taille de 2 à 3 nm.

L'aspect le plus important de cette analyse est la démonstration d'une augmentation d'environ 0,6 eV du gap optique des nanocristaux de silicium par rapport au silicium massif. Cette valeur est en accord avec le gap de Tauc ( $E_g = 1,74$  eV) déduit de l'extrapolation de la partie linéaire de  $(\alpha \times E)^{1/2}$  (figure 3.4.6) selon l'équation (3.4.1) :

$$(\alpha \times E)^{1/2} \propto (E - E_g), \quad (3.4.1)$$



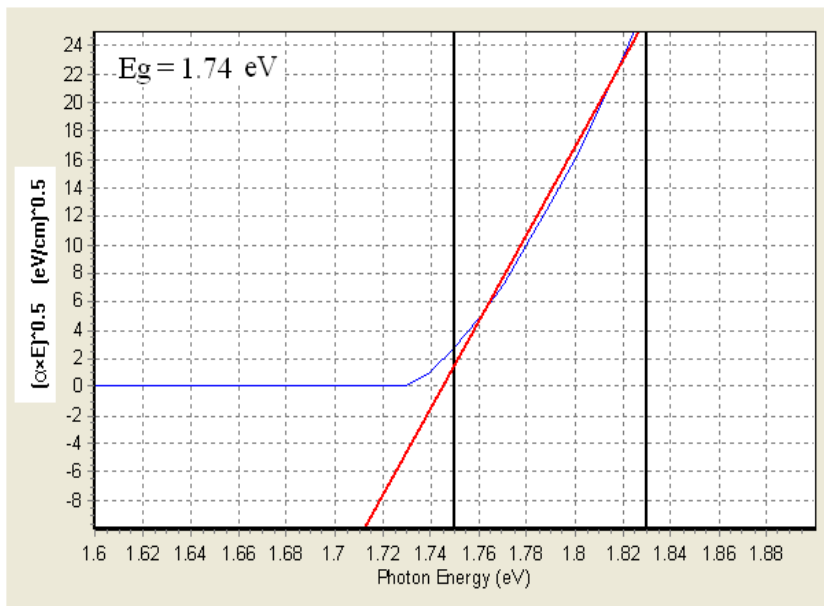


FIG. 3.4.6 – La courbe du gap selon tauc en fonction de l'énergie, caractérisant les transitions optiques indirectes pour les nc-Si implantés à température ambiante dans une matrice de SiO<sub>2</sub>. La valeur du gap correspond à l'intersection de la courbe modélisant la partie linéaire de  $(\alpha \times E)^{1/2}$  avec l'axe des énergies.

où  $\alpha = \frac{2\pi}{\lambda}k$  est le coefficient d'absorption. La valeur du gap trouvée par la modélisation ellipsométrique est donc en bon accord avec les résultats publiés dans la littérature.

Les études théoriques, basées sur le confinement quantique des états électroniques d'un système dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur de son rayon de Bohr excitonique, montrent que l'expansion de l'énergie du gap optique est étroitement liée au diamètre du nanocristal. Cette corrélation a été vérifiée par les observations expérimentales au moyen de la microscopie électronique à transmission (TEM) et des mesures de photoluminescence. L'ensemble de ces travaux aboutit à un modèle simple décrivant le gap comme une fonction inversement proportionnelle aux rayons des nanoparticules suivant l'équation [56, 77, 57, 75, 68] :

$$E_g = E_g^{Bulk} + (\alpha/D)^n, \quad (3.4.2)$$

où :

- $E_g^{Bulk}$  est le gap du matériau massif,
- $D$  est le diamètre moyen du nanocristal,
- $\alpha$  et  $n$  sont des paramètres dont les valeurs dépendent des approximations théoriques utilisées dans le calcul des spectres de l'énergie de gap en fonction de la taille. Ces valeurs varient en fonction des auteurs.

Brus *et al.* [58] ont proposé bien avant un modèle (équation 3.4.3) simple basé sur la théorie du confinement faisant apparaître les masses effectives des électrons  $m_e$ , des trous  $m_h$  et le rayon  $R$  des nanoparticules.

$$E_g = E_g^{Bulk} + (1/m_e + 1/m_h) h^2/8R^2 \quad (3.4.3)$$

Les équations (3.4.2) et (3.4.3) ainsi que l'énergie de gap calculées par la modélisation ellipsométrique nous ont permis d'estimer la taille des nanocristaux de silicium de l'échantillon  $E_{amb}$ . A noter que les valeurs des coefficients  $\alpha$  et  $n$  que nous avons utilisées sont extraites des références [56, 57, 58]. Zunger *et al.* [56] ont utilisé la méthode du pseudopotentiel empirique dans une base d'ondes planes pour calculer les propriétés optiques et électroniques sans tenir compte de l'énergie excitonique. Ils ont trouvé que les valeurs de  $\alpha$  et  $n$  sont 26, 33 et 1, 37. Chelikowsky *et al.* [57] ont utilisé la même approche que celle de Zunger avec des termes correctifs de l'interaction excitonique et de la self-énergie, les valeurs trouvées sont de 3, 05 et 1, 22. Les estimations de la taille des nc-Si de nos échantillons sont reportées sur le tableau (3.5).

Parallèlement, la modélisation ellipsométrique de l'échantillon  $E_{amb}$  montre un pic maxi-

	$E_g$	Diamètre d'après Zunger <i>et al.</i> [56]	Diamètre d'après Chelikowsky <i>et al.</i> [57]	Diamètre d'après Brus <i>et al.</i> [58]
Tauc Gap	1,74 eV	3,70 nm	4,47 nm	2,52 nm
FB	1,73 eV	3,77 nm	4,56 nm	2,55 nm

TAB. 3.5 – La taille moyenne des nc-Si calculée à partir de l'équation (3.4.2) en utilisant les paramètres  $\alpha$  et  $n$  des références [56, 57] comparée à celle calculée par le modèle de Brus *et al.* [58].

mal de concentration de l'excès de silicium d'environ 9%, au voisinage de l'interface SiO<sub>2</sub>/Si. Avec  $T_{ann}$  légèrement supérieur (1150°C) par rapport à notre cas, Sias *et al.* [54] ont estimé, par l'analyse TEM, la taille des cristallites à 3,0 nm avec une dispersion de 1,61 nm comme le montre la figure (3.4.7). Garrido *et al.* [49] sont arrivés à la même estimation d'environ 3 nm avec une distribution de 0,7 nm pour un recuit à 1100°C. Ceci suggère que la taille de nos nanocristaux de silicium est entre 2,5 et 3 nm.

En résumé, nous venons de voir que la modélisation des spectres ellipsométriques a permis

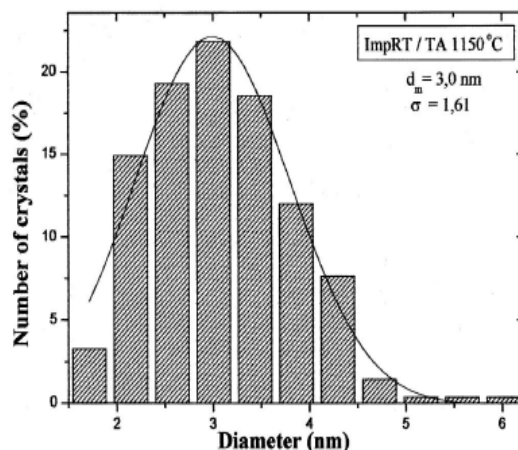


FIG. 3.4.7 – Distribution de taille d’après l’analyse des images TEM (dark-field configuration) pour des nanostructures de silicium implantées à température ambiante et recuit à  $1150^{\circ}\text{C}$  pendant 1 h. (d’après Sias *et al.* [54]).

de déterminer les fonctions diélectriques des nc-Si, le gap optique et ensuite d’en déduire la taille des nanocristaux de silicium.

## 3.5 Influence de la température d’implantation

### 3.5.1 Influence sur les mesures ellipsométriques

Au début de cette étude, peu de travaux portaient sur l’influence de la température d’implantation. Par conséquent, il nous semblait important d’examiner ce facteur et son influence sur les propriétés optiques et structurales. La figure (3.5.1) représente les mesures ellipsométriques  $\tan \Psi$  et  $\cos \Delta$  en fonction de la température d’implantation, pour des échantillons préalablement implantés par une dose de  $1,5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$  d’ions  $\text{Si}^+$ , suivi d’un recuit thermique à haute température ( $1100^{\circ}\text{C}$ ) pendant deux heures sous  $\text{N}_2$ . L’analyse de ces spectres révèle deux aspects qui nous semblent importants à soulever avant de procéder à l’extraction des indices optiques des nc-Si. Tout d’abord, on constate que les valeurs de  $\tan \Psi$  et  $\cos \Delta$  diminuent lorsque la température d’implantation augmente et ceci quelque soit l’angle d’incidence. En effet, les amplitudes des angles ellipsométriques diminuent systématiquement lorsque la température d’implantation augmente de  $20^{\circ}\text{C}$  (température du laboratoire) à  $500^{\circ}\text{C}$ . Shimizu-Iwayama *et al.* [61] ont suggéré que les implantations à haute température induisent une augmentation du nombre de centres de nucléation ou d’agrégat de silicium par rapport aux implantations à tempé-

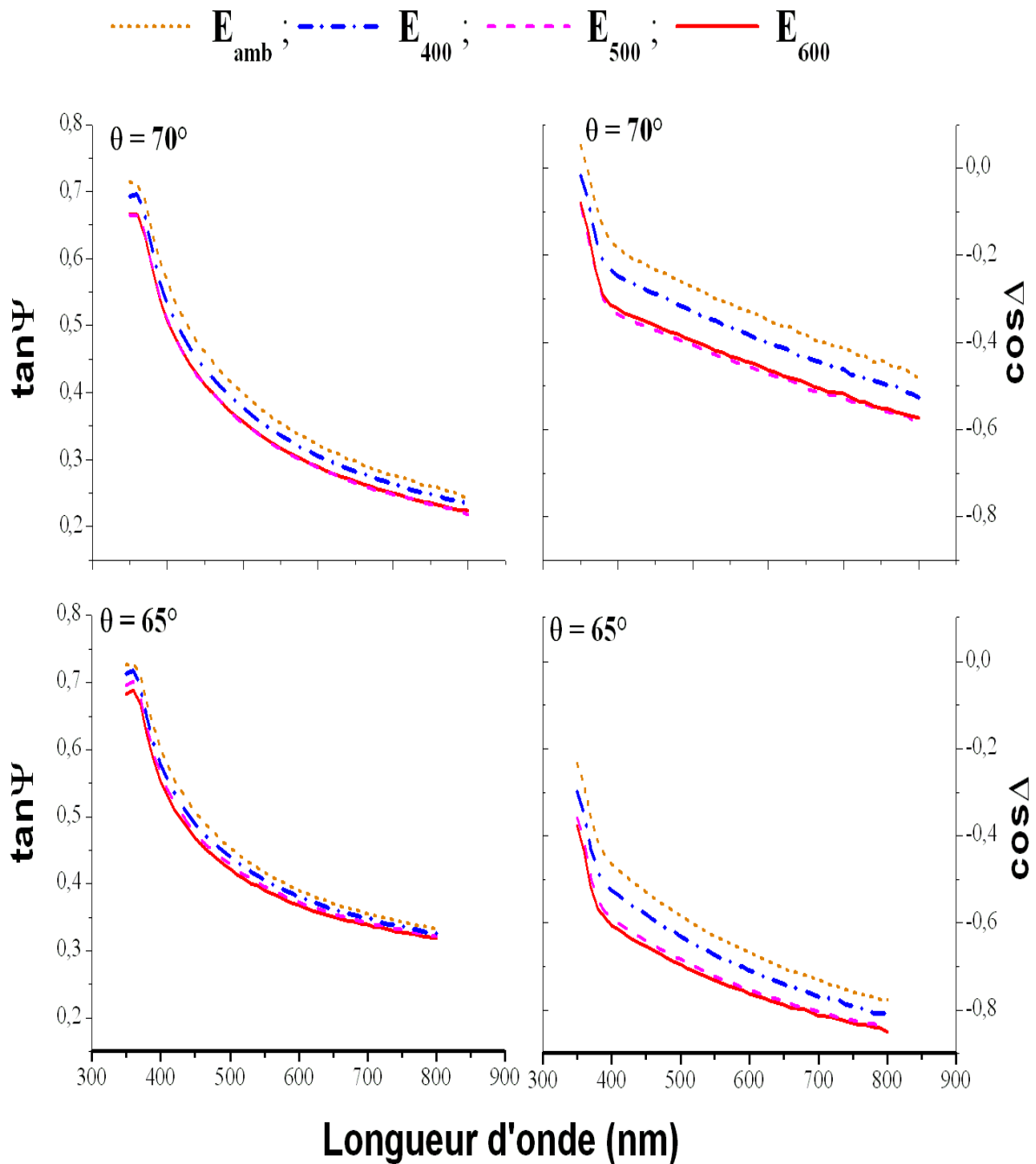


FIG. 3.5.1 – Spectres ellipsométriques  $\tan \psi$  et  $\cos \Delta$  mesurés aux deux angles d'incidence  $\theta = 65^\circ$  et  $70^\circ$ . Ces mesures sont effectuées sur des échantillons implantés par  $1,5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$  à différentes températures (ambiante,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ ). Ensuite, ils ont subi un recuit à  $1100^\circ\text{C}$  pendant deux heures.

rature ambiante. Donc, pour une température et un temps de recuit fixes, la densité des agrégats de silicium, arrivant à maturation pendant le recuit, augmente probablement avec la température d'implantation. Par conséquent, cette augmentation réduit la distance inter-particules favorisant ainsi la concentration de l'excès de silicium et la croissance de nanoparticules de diamètres supérieurs. Par analogie, on peut supposer que la réduction des angles ellipsométriques est liée à un effet de taille.

Le deuxième point intéressant est que les mesures ellipsométriques des échantillons implantés à  $500^{\circ}\text{C}$  et  $600^{\circ}\text{C}$  sont quasiment identiques. Deux hypothèses sont alors avancées : une probable contamination de l'un des échantillons pendant le processus d'élaboration ou bien l'écart de température ( $100^{\circ}\text{C}$ ) est insuffisant pour induire un changement dans les propriétés structurales et optiques (saturation du processus de croissance des nanoparticules).

La première hypothèse est écartée car l'implantation ionique assure une bonne reproductibilité des échantillons. Cette reproductibilité est confirmée par les mesures ellipsométriques (figure 3.5.2) de deux échantillons identiques de nanostructures de silicium élaborés séparément. Par conséquent, les mesures de  $\tan \Psi$  et  $\cos \Delta$  sont identiques pour les deux

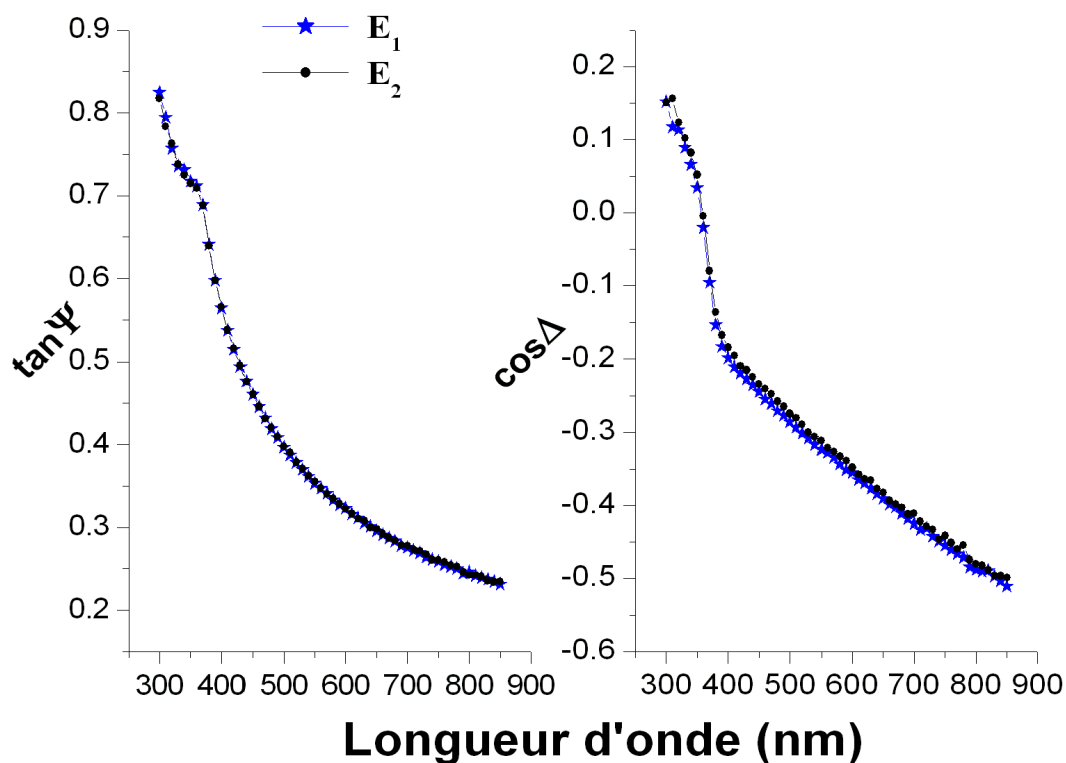


FIG. 3.5.2 – Spectres ellipsométriques  $\tan \psi$  et  $\cos \Delta$  mesurés à  $70^{\circ}$  sur deux échantillons identiques élaborés séparément.

températures d'implantation car la taille des nanocristaux n'a pas varié significativement. Un comportement similaire a été observé en 2005 par Sias *et al.* [54, 55] sur les spectres de photoluminescence et confirmé par les images TEM, entre des échantillons implantés à  $600^{\circ}\text{C}$  et  $700^{\circ}\text{C}$ . En effet, ils n'ont constaté aucune évolution notable de la position du pic ni de l'intensité de la photoluminescence entre ces deux températures. Les images TEM démontrent ensuite que les tailles moyennes des nanocristaux sont identiques ( $3,8\text{ nm}$ ). Donc, nous pensons qu'il n'y a pas de variation de taille entre nos échantillons implantés à  $500^{\circ}\text{C}$  et  $600^{\circ}\text{C}$ .

Cependant, une analyse directe des mesures ellipsométriques ne permet pas d'accéder au comportement optique des nanostructures. Afin d'extraire leurs fonctions diélectriques et tenter d'en déduire l'énergie du gap, nous nous sommes tenus à la même procédure de modélisation appliquée à l'échantillon  $E_{amb}$ .

### 3.5.2 Modélisation des spectres ellipsométriques

Les figures (3.5.3) et (3.5.4) montrent la comparaison entre les spectres mesurés par ellipsométrie et réflectance à ceux calculés. Ces mesures concernent des échantillons recuits à  $1100^{\circ}\text{C}$  pendant deux heures et préalablement implantés à différentes températures d'implantation, allant de la température ambiante (TA) et jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$ .

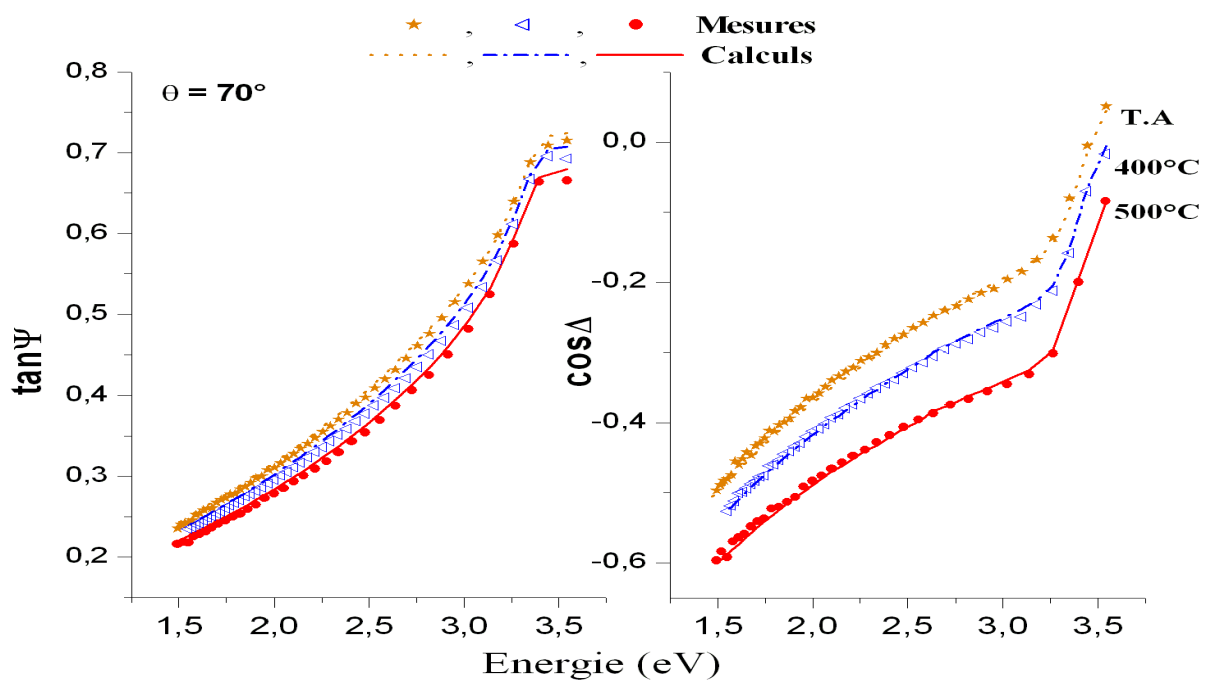


FIG. 3.5.3 – Comparaison entre les spectres ellipsométriques mesurés et calculés à  $\theta = 70^{\circ}$ .

On constate un bon accord entre les modélisations et les mesures effectuées par les deux techniques. Rappelons que les modélisations sont obtenues par l'approximation des milieux effectifs (EMA) et la loi de Forouhi-Bloomer. L'ajustement des coefficients de cette loi permet de reproduire à la fois les spectres ellipsométriques pour tous les angles d'incidence et les spectres de réflectance. A noter que, pour chaque échantillon la modélisation a été réalisée simultanément pour les cinq angles d'incidence.

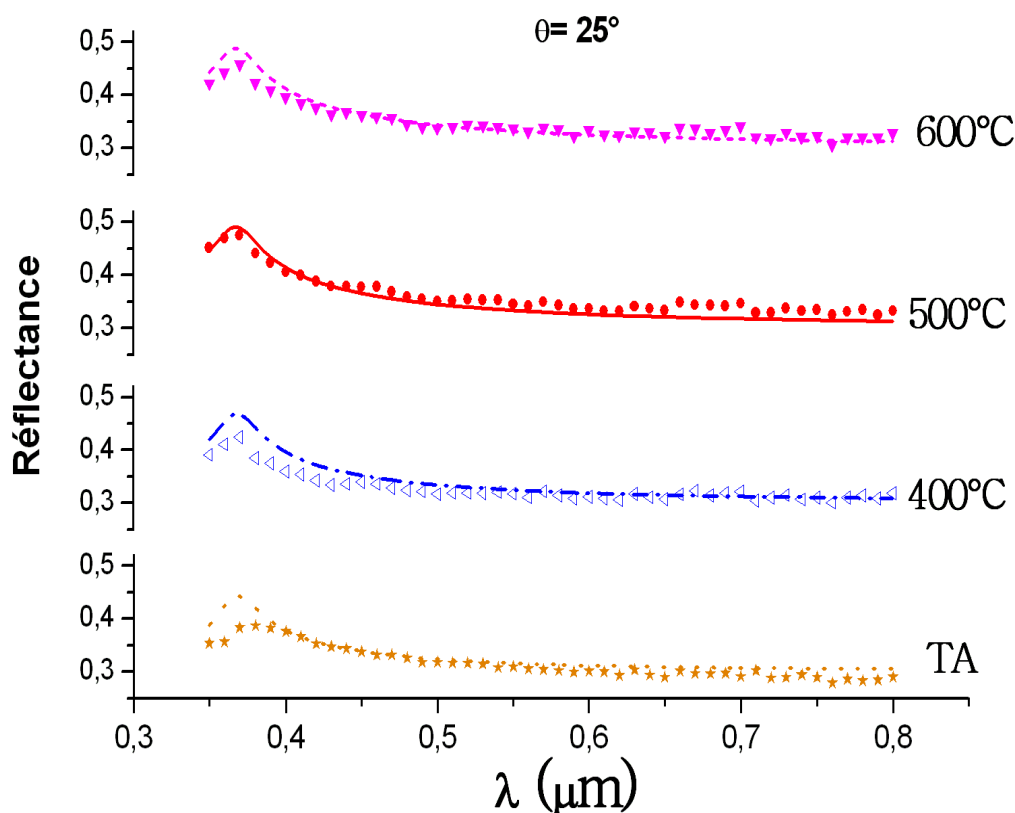


FIG. 3.5.4 – Comparaison entre les spectres de réflectance mesurés à  $\theta = 25^\circ$  et ceux calculés à partir des résultats de la modélisation des spectres ellipsométriques, pour les différentes températures d'implantation indiquées.

Sur la figure (3.5.5) nous avons reproduit les spectres de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_r$  et ceux de la partie imaginaire  $\varepsilon_i$  en fonction de la température d'implantation.

On constate que  $\varepsilon_r$  est maximale sur toute la gamme spectrale pour une température d'implantation de  $500^\circ\text{C}$ . A l'inverse, pour la température ambiante  $\varepsilon_i$  est maximale même si l'écart est faible. Donc, les fonctions diélectriques semblent étroitement liées aux températures d'implantation. En revanche, il apparaît clairement que l'allure des  $\varepsilon_i$  des trois

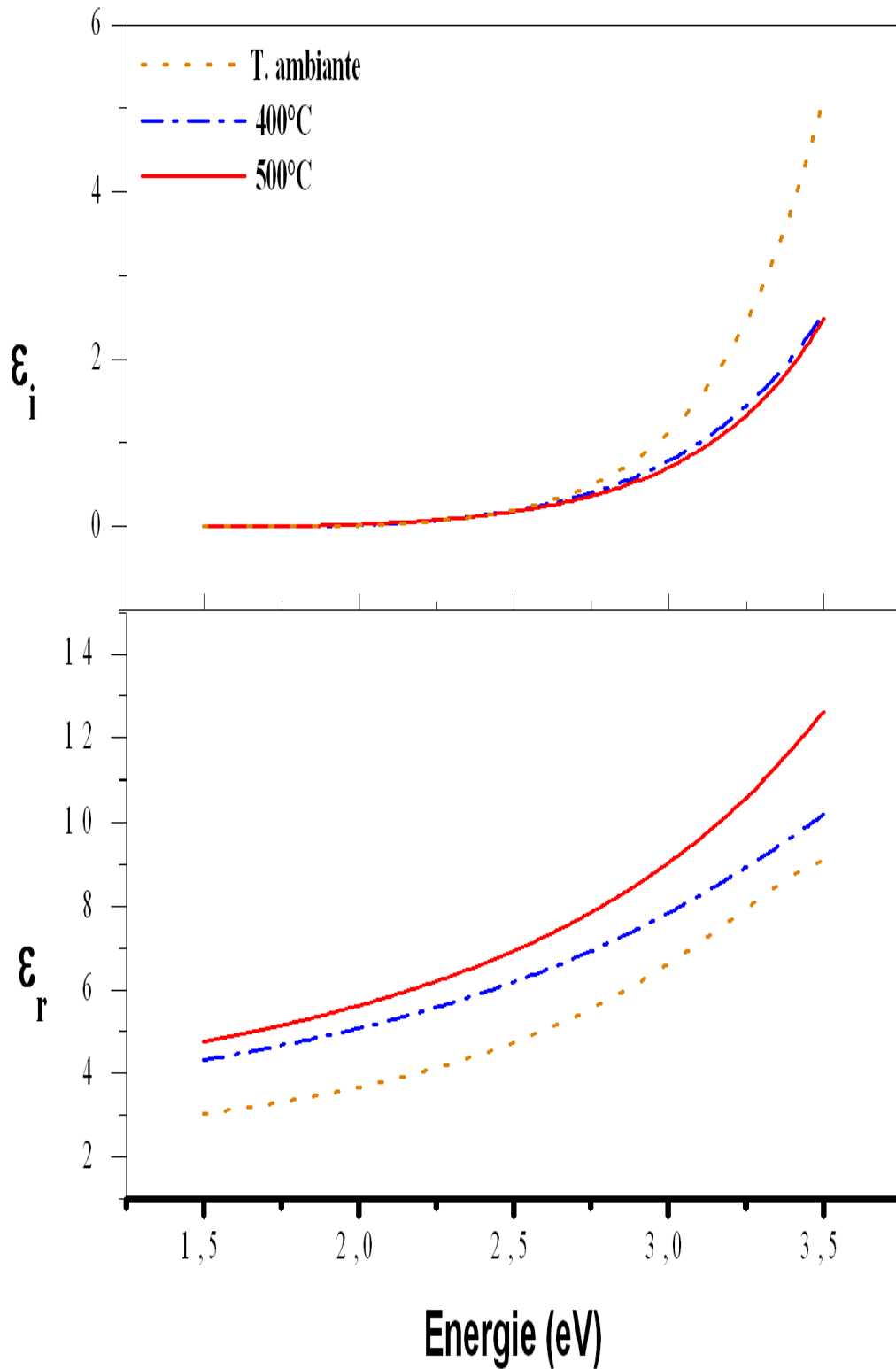


FIG. 3.5.5 – Comportement des fonctions diélectriques des nanostructures de silicium en fonction de la température d'implantation.



échantillons est similaire à celle du silicium massif et que les amplitudes sembleraient moins sensibles aux effets du confinement. Ce comportement semble en opposition aux observations de la photoluminescence des nc-Si, qui rappelons le, est caractérisée par un pic d'émission intense dans le visible.

Par ailleurs, l'analyse des coefficients de la loi de Forouhi-Bloomer et particulièrement le paramètre  $E_g$  montre une diminution de l'énergie de gap ( $\approx 0,2 \text{ eV}$ ) lorsque la température d'implantation augmente de TA à  $500^\circ\text{C}$ . La température d'implantation est directement corrélée à l'énergie de gap. Ces énergies se décalent progressivement vers le rouge (figure 3.5.6), c'est-à-dire une tendance vers le gap du silicium massif. Cette tendance peut être interprétée par une croissance de la taille des nanocristaux de silicium en fonction de la température d'implantation.

Paramètres de FB	Température	d'implantation	( $^\circ\text{C}$ )
	T.A	400	500
$\varepsilon_\infty$	1,00	1,14	1,11
$E_g$	1,73	1,66	1,52
A	0,24	0,377	0,23
B	8,28	9,765	9,90
C	17,68	25,15	25,01

TAB. 3.6 – Valeurs des coefficients de la loi de Forouhi-Bloomer caractérisant les propriétés optiques des nc-Si en fonction de la température d'implantation.

Bien que nous ne disposons pas d'image TEM pour évaluer directement les tailles des nanocristaux de silicium dans les différents échantillons, nous avons tenté de les évaluer à partir des modèles proposés par la littérature. Brus et al [58] propose un modèle simple, décrit par l'équation (3.4.3), basé sur la théorie du confinement. Dans ce modèle, nous avons introduit les énergies du gap déduites de la modélisation ellipsométrique pour chaque échantillon. Le résultat est représenté sur la figure (3.5.7). A titre de comparaison, nous avons reproduit sur la figure (3.5.7) les tailles des nc-Si selon Sias *et al.* [54, 55] comparées à nos valeurs calculées selon les modèles indiqués. A noter que ces auteurs ont évalué les tailles à partir des images TEM. Comme on peut le constater, sur l'ensemble des températures d'implantation, les valeurs moyennes de la taille calculées à partir du modèle de Brus *et al.* [58], sont relativement proches à  $0,5 \text{ nm}$  près, comparées à celles

observées par Sias. Quant au modèle de Zunger *et al.* [56], il les surestime de 0,7 nm. L'écart entre les valeurs de la taille peut s'expliquer par la difficulté des modèles théoriques à décrire correctement l'ensemble des mécanismes physiques dans les matériaux de basse dimensionnalité, mais aussi par l'erreur commise sur les énergies de gap déduite de la modélisation des spectres ellipsométriques.

Globalement, l'allure de l'évolution de la taille en fonction de la température d'implantation est quasiment identique à celle observée par TEM. Connaissant les difficultés de la modélisation de nos échantillons à cause de leur épaisseur très mince et des faibles concentrations en excès de Si, et vu les faibles écarts entre nos valeurs et celles rapportées dans la littérature, nous pouvons accrédi-ter une bonne confiance aux résultats trouvés.

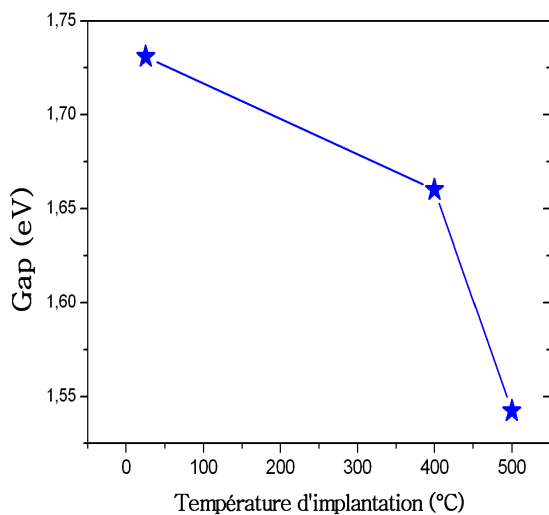


FIG. 3.5.6 – Variation de l'énergie de gap des nanostructures de silicium en fonction de la température d'implantation.

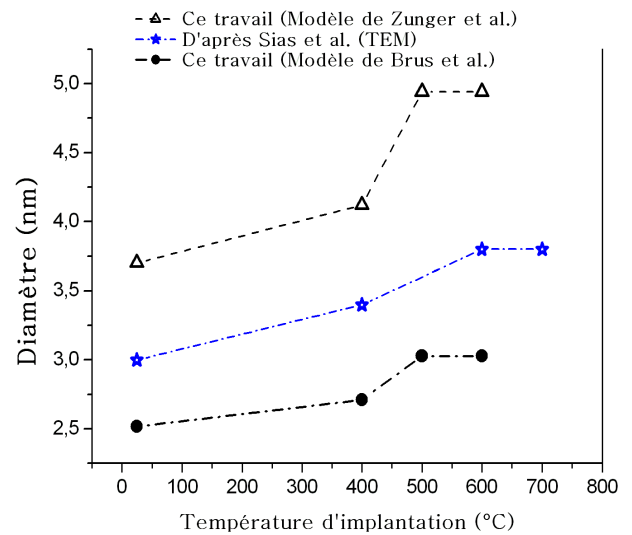


FIG. 3.5.7 – Comparaison entre la taille des nanocristaux obtenus par le modèle de Brus *et al.* [58] et par les paramètres de chen et al [68] incluant les énergies de gap obtenues par ellipsométrie. A titre de comparaison la variation de la taille des nanocristaux selon Sias *et al.* [54, 55] est également reportée.

### 3.5.3 Bilan

L'analyse du comportement des spectres ellipsométriques ( $\tan \Psi$  et  $\cos \Delta$ ) des échantillons recuits à  $1100^{\circ}\text{C}$  pendant deux heures sous une atmosphère non oxydante, en fonction de la température d'implantation a révélé les caractéristiques suivantes :

- Les amplitudes de  $\tan \Psi$  et  $\cos \Delta$  sont corrélées à la température d'implantation. Cependant, aucune variation entre les spectres ellipsométriques n'est constatée entre  $500^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ . Ceci suggère que le processus de croissance des grains est saturé à  $500^\circ\text{C}$  et donc il n'y a pas de variation significative des propriétés structurales entre ces deux températures et qu'une taille optimale de nanocristaux est déjà atteinte pour des implantations à  $500^\circ\text{C}$ . En d'autres termes, l'excès de silicium présent dans la matrice a totalement participé au processus de croissance des nc-Si à  $500^\circ\text{C}$ . Par conséquent, la taille des nc-Si n'évolue plus.
- Le minimum de  $\tan \Psi$  et  $\cos \Delta$  sur toute la gamme d'énergie est constaté pour une température d'implantation de  $600^\circ\text{C}$ .

Quant aux résultats de la modélisation des spectres ellipsométriques, ils confirment d'une part, l'influence des implantations à haute température sur les propriétés optiques et particulièrement sur le processus d'absorption des nanocristaux de silicium. D'autre part, l'étroite corrélation de la taille et l'augmentation de l'énergie de gap. L'évolution du gap nous montre bien un décalage de l'absorption vers le rouge de  $1,7\text{ eV}$  à  $1,5\text{ eV}$  lorsque la température d'implantation augmente de  $TA$  à  $500^\circ\text{C}$ . Celle-ci favorise la création d'importants centres de nucléations, induisant la formation (après le recuit thermique) de nanocristaux de large diamètre. Ainsi, l'effet du confinement quantique est moins important qu'à température ambiante. Par conséquent, l'expansion du gap optique est d'autant plus faible.

L'amplitude de la fonction diélectrique des inclusions de silicium diminue comparé au silicium massif et en particulier l'indice de réfraction. En revanche, on ne constate aucune singularité sur  $\varepsilon_i$  au voisinage de l'énergie du gap. Le comportement de l'indice d'absorption est semblable au silicium massif, suggérant que le caractère indirect du gap du silicium reste bien présent dans les nanoparticules. En effet, les nanocristaux de large diamètre possèdent une section efficace d'absorption  $\sigma(E)$  (taux de transition optique) plus faible même si la force d'oscillateur de transition radiative  $f(E)$  est plus importante puisque leur structure électronique présente une forte densité d'états par rapport aux nanoparticules de diamètre inférieur.

Le processus d'absorption dans les nanostructures est fortement influencé par le degré d'interpénétration des fonctions d'ondes de l'électron et du trou (confinement) mais aussi de la densité des états électroniques  $g(E)$  disponibles (équation (3.5.1) selon Garcia et al

[78]) :

$$\sigma(E) = f(E) \times g(E), \quad (3.5.1)$$

Ces deux mécanismes, opposés et en compétition, ne laissent pas apparaître un accroissement important dans l'amplitude d'absorption, bien que dans notre cas, il semble que la réduction de  $g(E)$  domine sur la force d'oscillateur. En effet, la faible variation des indices d'absorption entre les différents échantillons peut se traduire par une faible variation de la densité d'états. La diminution du gap optique peut s'expliquer par une augmentation de la taille des nc-Si. Par conséquent, l'absorption des nanocristaux de large diamètre tend vers un comportement similaire au silicium massif. Ceci explique la faible absorption dans le visible mais aussi la réduction de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_i$  en fonction de la température d'implantation.

## 3.6 Effet du profil d'implantation sur les propriétés optiques

### 3.6.1 Nanocristaux de silicium obtenus par simple et multiples implantations

La deuxième série d'échantillons étudiée correspond à des implantations d'ions de silicium dans des matrices de silice thermique d'épaisseurs plus importantes d'environ 250 nm formées sur des substrats de silicium. Le choix d'épaisseur plus épais permet d'éviter les problèmes de modélisation rencontrés au cours de la première série d'échantillons.

Leur particularité est la variation du profil d'implantation. L'échantillon  $E_{P.Platt}$  correspond à des nanostructures obtenues par multiples implantations de différentes doses à différentes énergies d'implantation. Le but est d'obtenir une densité assez homogène (9,3%) d'inclusion de silicium (Profil Plat) dans toute la couche de silice. En ce qui concerne l'échantillon  $E_{P.Gaussien}$ , l'implantation des ions de silicium suit un profil gaussien dont le maximum est situé à 125 nm pour un excès de 10,6%. Les conditions d'implantation sont données sur le tableau suivant :

Échantillon	Doses ( $\text{at.cm}^{-2}$ )	Énergie (keV)	$T_{ann}$	$T_{impl}$	$t_{ann}$
$E_{P.Gaussien}$	$8 \times 10^{16}$	80	$1100^\circ C$	TA	2h
$E_{P.Platt}$	$10^{17}$	150			
	$3 \times 10^{16}$	80			
	$1,5 \times 10^{16}$	45			
	$10^{16}$	20			
Total	$1,55 \times 10^{17}$		$1100^\circ C$	TA	2h

TAB. 3.7 – Conditions d'élaboration des échantillons de nanocristaux de silicium.  $T_{imp}$  = température d'implantation,  $T_{ann}$  = température de recuit,  $t_{ann}$  = temps de recuit et TA= température ambiante.

Les figures (3.6.1) et (3.6.2) représentent le résultat des simulations SRIM des profils

d'implantation des ions silicium dans la matrice de silice pour les deux types d'échantillons.

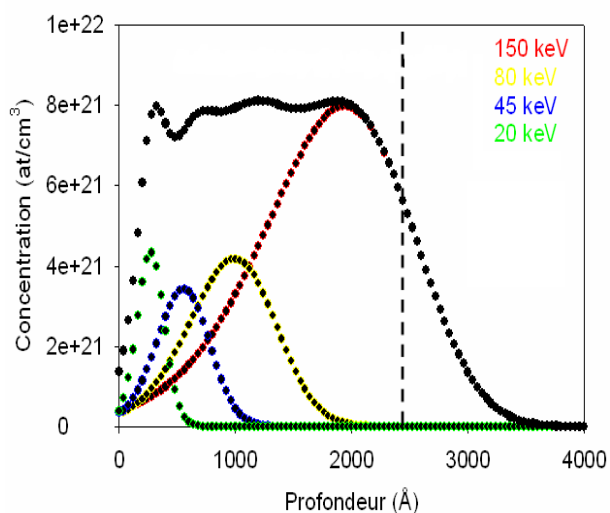


FIG. 3.6.1 – Profil en profondeur obtenu par des simulations SRIM, pour des implantations à multiples doses et d'énergies.

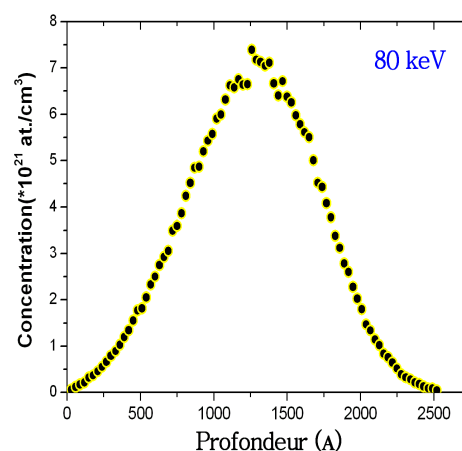


FIG. 3.6.2 – Profil gaussien d'implantation d'ions de silicium dans la matrice SiO₂.

L'ensemble de ces implantations est effectué à température ambiante, ensuite les échantillons sont recuits à  $1100^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures sous azote pour provoquer la précipitation et la formation de nanostructures de silicium. D'après les études réalisées par Garrido *et al.* [49, 76] pour les mêmes conditions d'élaboration que nos échantillons, la taille moyenne des nc-Si est estimée à environ 3 à 5 nm de diamètre.

### 3.6.2 Mesures ellipsométriques

La figure (3.6.3) représente les mesures ellipsométriques ( $I_c$ ,  $I_s$ ), à un angle d'incidence  $\theta = 70^{\circ}$  dans une large gamme spectrale allant du visible et jusqu'à l'ultraviolet ( $0,7 - 6,5 \text{ eV}$ ). A titre de comparaison, nous avons reproduit les spectres des échantillons avant le processus d'implantation (figure 3.6.4). Les oscillations observées sur les mesures ellipsométriques sont le résultat du phénomène d'interférence lié aux réflexions multiples sur la couche de silice.

L'analyse des spectres ellipsométriques révèle d'une part, un décalage des pics d'oscillation vers les basses énergies dans les échantillons implantés par rapport aux échantillons de référence. Ceci est probablement lié aux inclusions de silicium mais à ce stade

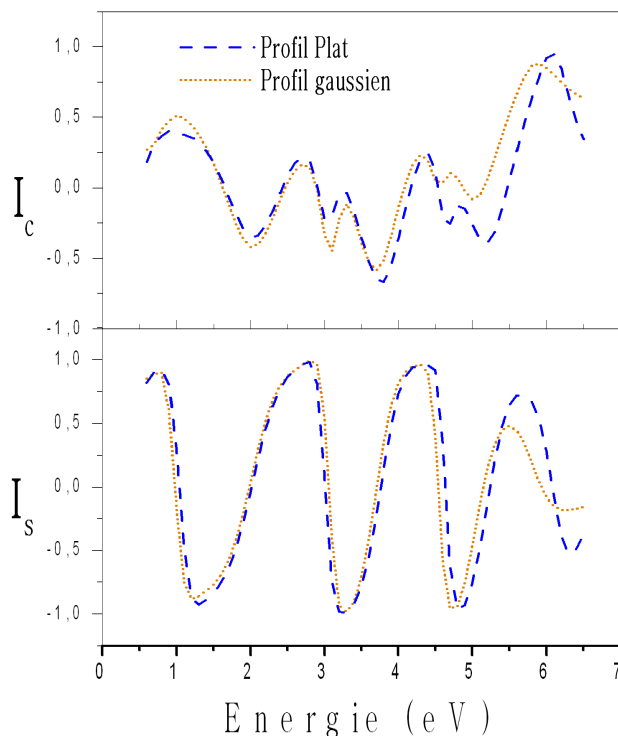


FIG. 3.6.3 – Comparaison entre les mesures ellipsométriques des échantillons contenant des nc-Si dont les distributions de l'excès de silicium sont gaussienne (dot) et constante (dash). Les nc-Si sont obtenus par implantation et un recuit à  $1100^{\circ}\text{C}$  pendant  $2h$  sous  $N_2$

de l'étude, nous ne pouvons pas quantifier cette influence. D'autre part, dans le spectre visible, on constate une certaine similitude dans le comportement et les positions énergétiques des pics entre les échantillons à profil plat et gaussien, accompagnée d'une légère variation des amplitudes en faveur du premier et particulièrement au niveau de  $I_c$ . Cela peut être expliqué par une faible variation de la taille des inclusions de silicium entre les deux échantillons mais aussi par une faible absorption des nc-Si dans cette gamme spectrale. A noter que l'écart entre les amplitudes s'accroît progressivement à hautes énergies à partir de  $4\text{ eV}$ , probablement du fait que les nc-Si de très faible taille participent au processus d'absorption mais aussi par la variation des densités des inclusions entre les deux échantillons. Il est important de rappeler que les propriétés d'émission et d'absorption dépendent de la densité des nanocristaux dans la couche de silice.

Un autre facteur aussi important est la distribution en taille, plus large, dans l'échantillon à profil gaussien qu'à profil plat [75, 48]. En effet, les implantations avec des multiples doses et d'énergies induisent, après le recuit, la formation de nanoparticules avec une distribution de taille plus étroite, alors que les implantations à une certaine dose et éner-

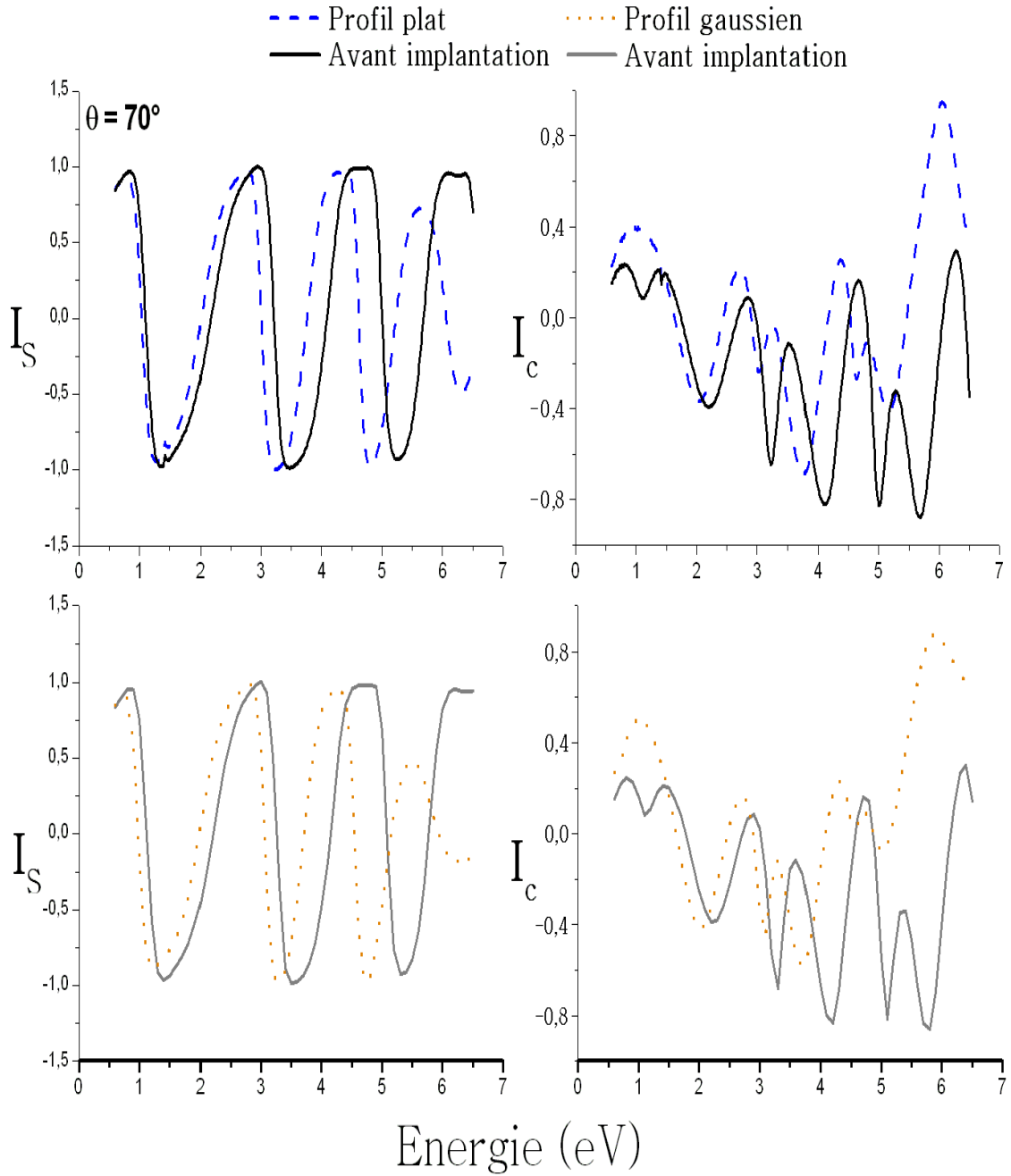


FIG. 3.6.4 – Comparaison entre les mesures ellipsométriques des échantillons avant et après le processus d'implantation.



gie produisent des nanoparticules de taille plus variée. Par conséquent, les excitations à hautes énergies provoquent la réponse optique des nanocristaux de très petite taille dont le confinement des porteurs de charge est très efficace en matière d'absorption et de recombinaison radiative. Les études de photoluminescence vont dans ce sens et montrent que les pics d'émission des nc-Si sont directement corrélés à la puissance d'excitation. Ils sont situés à haute énergie comparés aux cas des faibles excitations [55]. Dans notre cas, les mesures ellipsométriques couvrent la gamme des faibles et fortes excitations, donc on peut s'attendre concernant l'échantillon à profil gaussien, à une réponse des nanocristaux de très petite taille.

### 3.6.3 Modélisation ellipsométrique : Profil Plat

La distribution en profondeur des nanostructures de silicium, obtenue par multiples implantations de doses et d'énergies différentes est constante dans toute la couche de silice. Cela permet de limiter notre modèle ellipsométrique à un système formé de deux sous-couches sur un substrat. La figure (3.6.5 (a)) représente le schéma du modèle utilisé pour extraire l'épaisseur totale  $e_t$  de la couche de silice à partir de la modélisation du spectre de l'échantillon avant l'implantation. Quant au modèle schématisé sur la figure (3.6.5 (b)), il permet de calculer la fonction diélectrique effective de la sous-couche supposée homogène  $\varepsilon_{eff}$ , c'est-à-dire celle du mélange de la silice et des nanocristaux de silicium. Ce modèle est composé de deux sous-couches d'épaisseurs  $e_1$  et  $e_2$  correspondant respectivement aux régions riches en nanograins de silicium et à la silice pure au voisinage de l'interface air/SiO<sub>2</sub>. Il comporte trois inconnues,  $\varepsilon_{eff}$ ,  $e_1$  et  $e_2$ . En revanche, l'épaisseur totale  $e_t \approx e_1 + e_2$  de la couche de silice est obtenue à partir des mesures ellipsométriques de l'échantillon de référence (figure 3.6.5, (a)). Un réajustement de  $e_t$  sera effectué par la suite car l'épaisseur peut augmenter après l'implantation ionique.

La première étape de la modélisation consiste à ajuster les deux épaisseurs  $e_1$  et  $e_2$ , ensuite extraire la fonction diélectrique effective de la couche composite. Elle est déterminée par la méthode d'inversion point par point PP (ou longueur d'onde par longueur d'onde), une méthode quasianalytique qui ne nécessite aucun modèle de loi de dispersion ou de paramètres d'ajustement. Cependant, cette inversion est très sensible aux paramètres de départ, c'est-à-dire aux spectres des différents matériaux de référence (silicium du substrat et SiO<sub>2</sub> du film) et à l'épaisseur du film. Cette sensibilité se traduit aussi sur les spectres

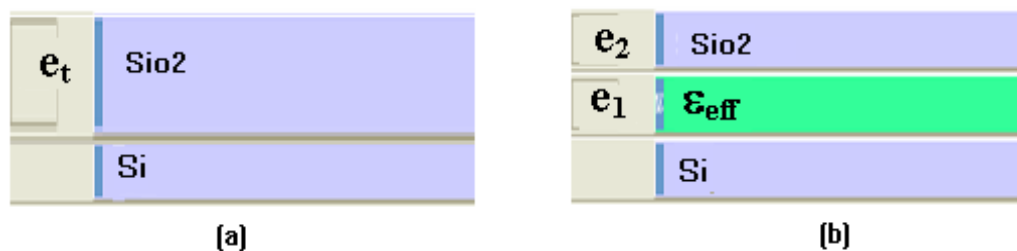


FIG. 3.6.5 – Schémas des modèles ellipsométriques : (a) pour extraire l'épaisseur totale du film  $e_t$ . (b) pour extraire la fonction diélectrique effective du film composite.

calculés par de nombreux artefacts ponctuels dont l'origine sont des divergences de l'algorithme de calcul et qui n'ont aucun fondement ni interprétation physique. Afin de limiter ces erreurs, les valeurs des épaisseurs sont modélisées à partir des spectres ellipsométriques de l'échantillon avant l'implantation. Les résultats sont représentés sur le tableau (3.8). On constate un très bon accord entre les épaisseurs avant et après implantation.

Échantillon	$e_1$ (nm)	$e_2$ (nm)	$e_t$ (nm)
Implanté	221, 37	33, 21	254, 58
Non implanté	× × ×	× × ×	254, 50

TAB. 3.8 – Épaisseur de la couche de silice avant et après l'implantation.

La figure (3.6.6) représente la fonction diélectrique effective  $\varepsilon_{eff}$  de la couche composite de nanocristaux de silicium et de la silice. D'après ces spectres, nous constatons une nette différence entre l'absorption de l'échantillon implanté et la référence. En effet, la partie imaginaire de  $\varepsilon_i^{eff}$  manifeste une augmentation importante de son amplitude comparée à celle de la silice qui est transparente sur toute la gamme d'énergie considérée. Cette variation est attribuée à la réponse optique des nanostructures incrustées dans la couche de silice. En revanche, sur les spectres du coefficient d'absorption  $\alpha$  et  $\varepsilon_i^{eff}$ , on distingue clairement deux bandes centrées autour de 2,7 eV et 4,4 eV. Ces bandes sont associées à des défauts radiatifs du type  $O_3 \equiv Si-Si \equiv O_3$  présents dans la matrice SiO<sub>2</sub>. Elles sont répertoriées comme des lacunes d'oxygène dans la référence [79]. La bande centrée autour de 2,7 eV a été déjà identifiée sur des spectres de photoluminescence (figure 3.6.7) par plusieurs auteurs [80, 81] sur des échantillons de nc-Si implantés et déposés, et est attribuée selon les auteurs à des lacunes d'oxygène. Par conséquent,

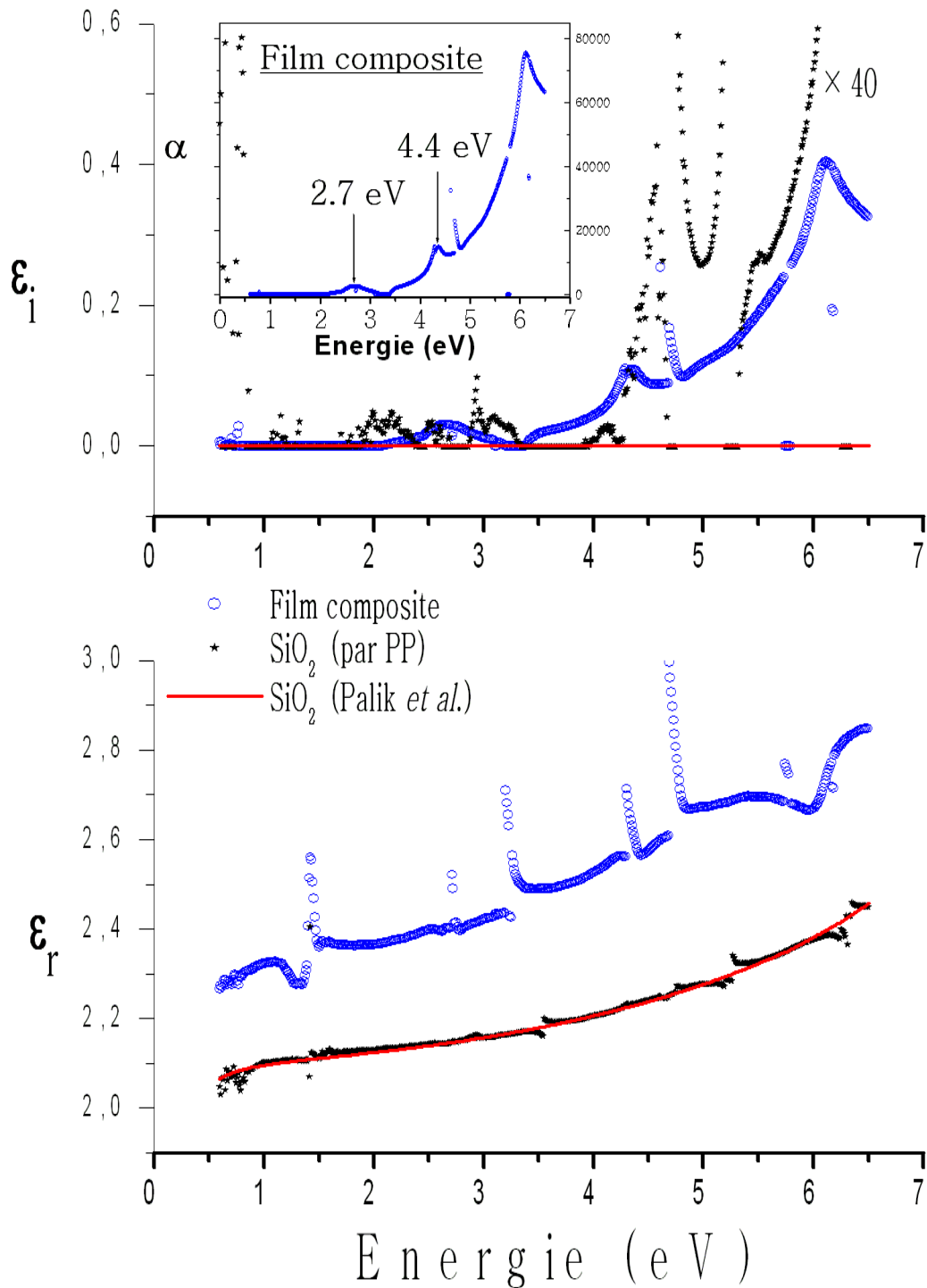


FIG. 3.6.6 – Fonction diélectrique effective du film de 250 nm composé de nc-Si et de SiO<sub>2</sub>. A titre de comparaison, la fonction diélectrique de la silice extraite, par la méthode point par point (PP), des mesures ellipsométriques de l'échantillon avant implantation ainsi que celle donnée par Palik *et al.* [28]. On a rapporté dans l'insert le comportement du coefficient d'absorption  $\alpha$  du film composite.

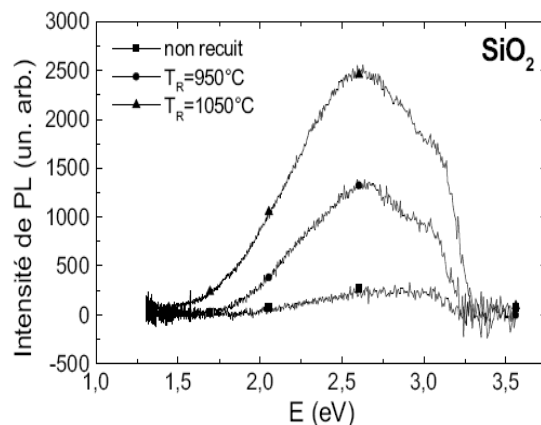


FIG. 3.6.7 – Spectres de photoluminescence d'une couche mince de silice non recuite et recuite aux différentes températures indiquées (selon O. Jambois [81]).

il nous semblerait que ces deux signatures ne soient pas associées à l'absorption des nanocristaux de silicium mais plutôt à des défauts radiatifs.

Par ailleurs, le spectre de  $\varepsilon_i^{SiO_2}$  calculé par PP montre des bandes d'absorption allant de 2 eV à 3 eV ainsi qu'à hautes énergies. Certes, leurs intensités sont assez faibles ( $\times 40$  sur la figure 3.6.6), mais nous pensons que les implantations multiples et les recuits à hautes températures favorisent une augmentation de ces centres radiatifs. Cela pourrait expliquer l'intensité des pics d'absorption au niveau de la fonction diélectrique effective du film composite. A noter que, l'utilisation des spectres de  $\varepsilon_{SiO_2}$  de la référence [28] pour modéliser le film composite, introduit des erreurs négligeables dans les amplitudes des pics observés sur  $\varepsilon_{eff}$ , mais en aucun cas sur leurs positions énergétiques.

Quant à la partie réelle  $\varepsilon_r^{eff}$ , on constate une augmentation constante de son amplitude sur toute la gamme d'énergie sans variation notable de son comportement optique par rapport à la référence. Ceci est lié au fait que la fraction volumique de la silice contenue dans la composition du film est importante.

Nous avons poursuivi notre modélisation du film composite contenant les nc-Si à l'aide de la fonction de dispersion de Forouhi-Bloomer laquelle, à la différence du cas des couches minces de 25 nm, intègre trois oscillateurs. Ce choix est motivé par la largeur du domaine spectrale des mesures ellipsométriques permettant ainsi de rendre compte des transitions optiques à haute énergie. La figure (3.6.8) illustre une comparaison entre les fonctions diélectriques effectives calculées par les modèles de Forouhi-Bloomer et celles déterminées

par le modèle point par point. Dans ce cas le critère de qualité  $\chi^2$  est donné par l'équation suivante :

$$\chi^2 \approx (I_{C_{cal}} - I_{C_{mes}})^2 + (I_{S_{cal}} - I_{S_{mes}})^2,$$

où les indices *cal* et *mes* désignent respectivement les entités calculées et mesurées. On

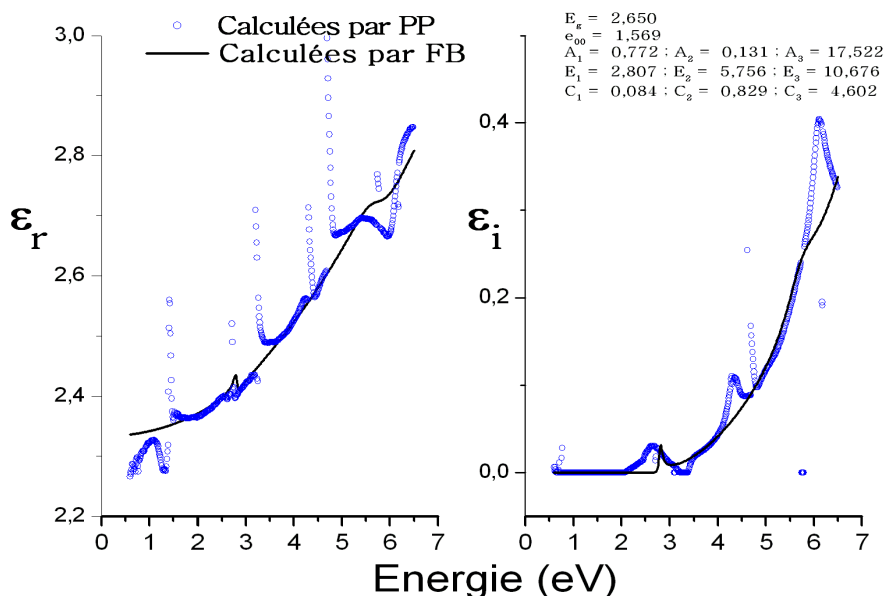


FIG. 3.6.8 – Comparaison entre les fonctions diélectriques effectives calculées par la méthode point par point et par la loi de Forouhi-Bloomer à trois oscillateurs. Les paramètres de la loi sont reportés dans la légende.

peut constater un bon accord entre les deux modèles à la fois pour le comportement optique des fonctions diélectriques, mais aussi au niveau de leurs amplitudes. Toutefois, dans le modèle de FB, la bande d'absorption centrée autour de 2,7 eV constatée par le modèle PP, ressemble à un pic assez étroit au voisinage de 2,8 eV, alors que la deuxième bande à 4,4 eV n'est pas constatée. A notre sens, cela proviendrait de la modélisation par la loi de FB. En effet, l'écart quadratique moyen  $\chi^2$  est relativement élevé (13,08). Les effets de cet écart sont bien visibles sur la figure (3.6.9) représentant la comparaison de  $I_s$  et  $I_c$  entre le spectre calculé et mesuré. On peut aisément constater les écarts aux mêmes points énergétiques que sur les fonctions diélectriques effectives.

### 3.6.4 Fonctions diélectriques des nanostructures de silicium

La deuxième étape de cette modélisation consiste à extraire la fonction diélectrique des nanocristaux de silicium  $\epsilon_{nc}$  à partir de la fonction diélectrique effective du film composite

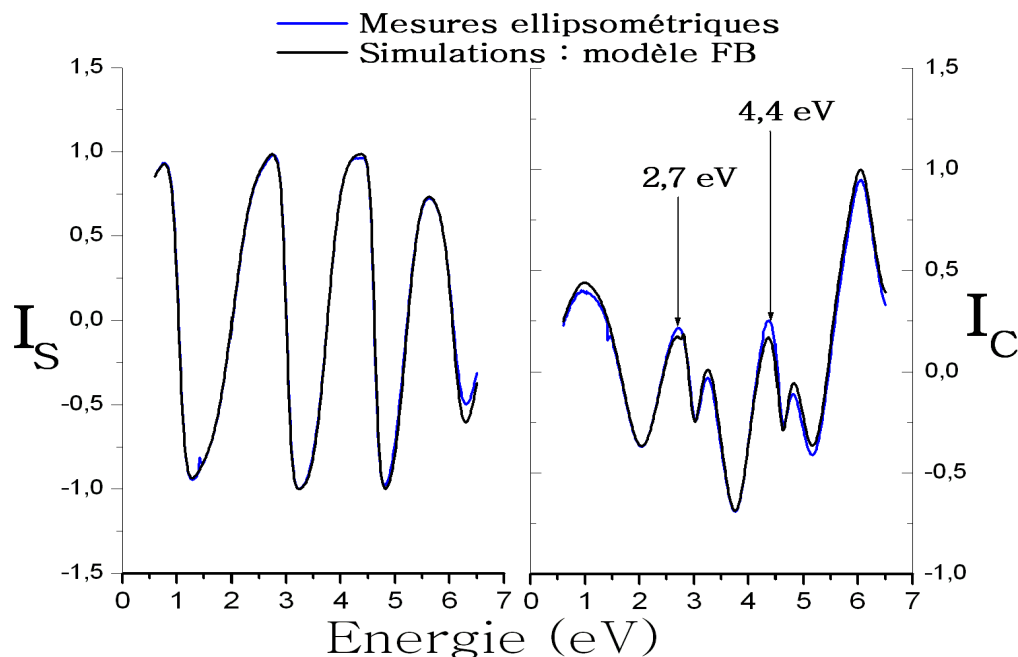


FIG. 3.6.9 – Reproduction des mesures ellipsométriques  $I_s$  et  $I_c$  par le modèle (a) décrit sur la figure (3.6.5) et où la couche composite est représentée par la loi de FB. Les paramètres d’ajustement de cette loi sont indiqués sur la figure (3.6.8).

$\varepsilon_{eff}$ . Dans le cadre des faibles concentrations, le modèle de Maxwell-Garnett décrit la fonction diélectrique effective du milieu composite en fonction de celles de la silice  $\varepsilon_{SiO_2}$ , des nc-Si  $\varepsilon_{nc-Si}$  ainsi que leurs fractions volumiques respectives  $f_{SiO_2}$  et  $f_{nc-Si}$  :

$$\varepsilon_{eff} = f(\varepsilon_{SiO_2}, \varepsilon_{nc-Si}, f_{nc-Si}) \text{ avec } f_{nc} + f_{SiO_2} = 1.$$

L’utilisation de ce modèle est justifiée par la faible fraction volumique initiale implantée ( $\approx 9\%$ ) et que cette fraction tend à diminuer après le recuit [48]. Cependant, l’extraction de  $\varepsilon_{nc-Si}$  nécessite la connaissance de la valeur exacte de la fraction volumique des nanostructures dans la couche, une valeur dont on ne dispose pas actuellement (des mesures RBS sont envisageables). Dans un premier temps, nous avons donc remplacé  $\varepsilon_{nc-Si}$  dans le modèle par la fonction diélectrique du silicium massif. Ensuite, dans le domaine spectral  $1,8 - 3 \text{ eV}$ , par ajustement, nous avons calculé la fraction volumique du silicium. Cette restriction du domaine spectral est motivée par le fait que les nanocristaux de faible taille sont relativement peu sensibles aux excitations du visible, où leur absorption est assez faible.

La figure (3.6.10) montre le résultat du calcul des spectres ellipsométriques en ajustant la

fraction volumique du silicium incorporée dans la matrice de silice. La valeur de l'excès de silicium obtenue est de 5,04 %.

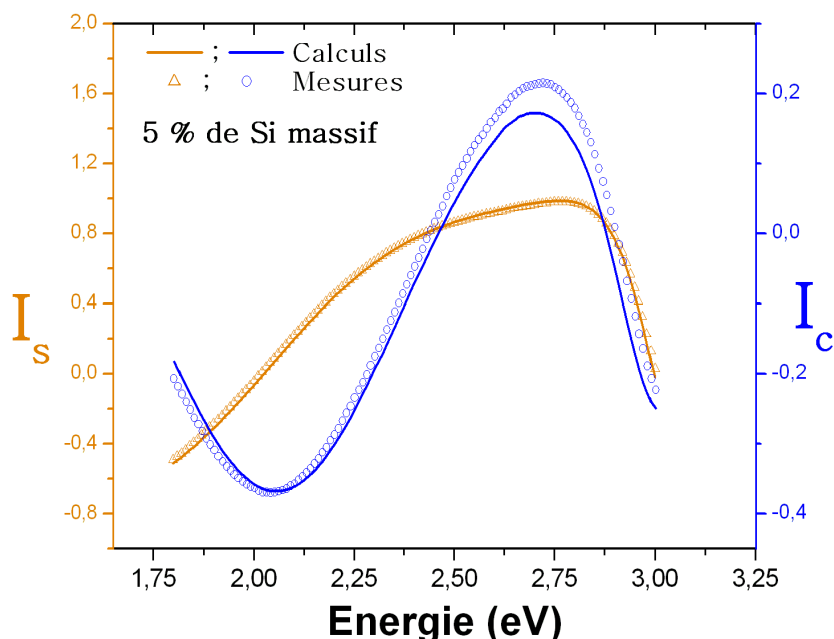


FIG. 3.6.10 – Reproduction des mesures ellipsométriques  $I_s$  et  $I_c$  dans le domaine 1,8 – 3 eV, par l'ajustement de la fraction volumique du silicium.

Globalement, on constate une bonne reproductibilité des spectres ellipsométriques ( $\chi^2 = 7,14$ ), mais une divergence réside tout de même vers 2,7 eV en raison de l'absorption des lacunes d'oxygène, qui n'ont pas été prises en compte dans le modèle. Par conséquent, nous pensons que la valeur de la fraction volumique calculée par cette approximation, est une bonne estimation de l'excès de silicium.

Par souci de vérification des résultats de ce modèle, nous avons calculé  $\varepsilon_{nc}$  pour toute une série de fractions volumiques allant du maximum 9 % (concentration initiale en Si) et jusqu'à 4,4 % correspondant à une perte de la moitié de la dose initiale. Cette limite nous semble raisonnable compte tenu des résultats proposés par Guha *et al.* [48] (pour un excès initial de 10 % de silicium, le recuit sous  $N_2$  durant 1h, réduit l'excès à 6,59 %). A noter que nos échantillons implantés ont tous subi un recuit pendant 2h sous  $N_2$ .

La figure (3.6.11) présente les résultats du calcul de la fonction diélectrique des nanostructures de silicium en fonction des différentes fractions volumiques  $f_{nc-Si}$  situées dans l'intervalle de valeurs considérées ci-dessus. Pour des raisons de clarté, nous avons reproduit uniquement les spectres à 4,6 %, 4,8 %, 5,0 %, 5,2 % et 4,4 %. Bien que les

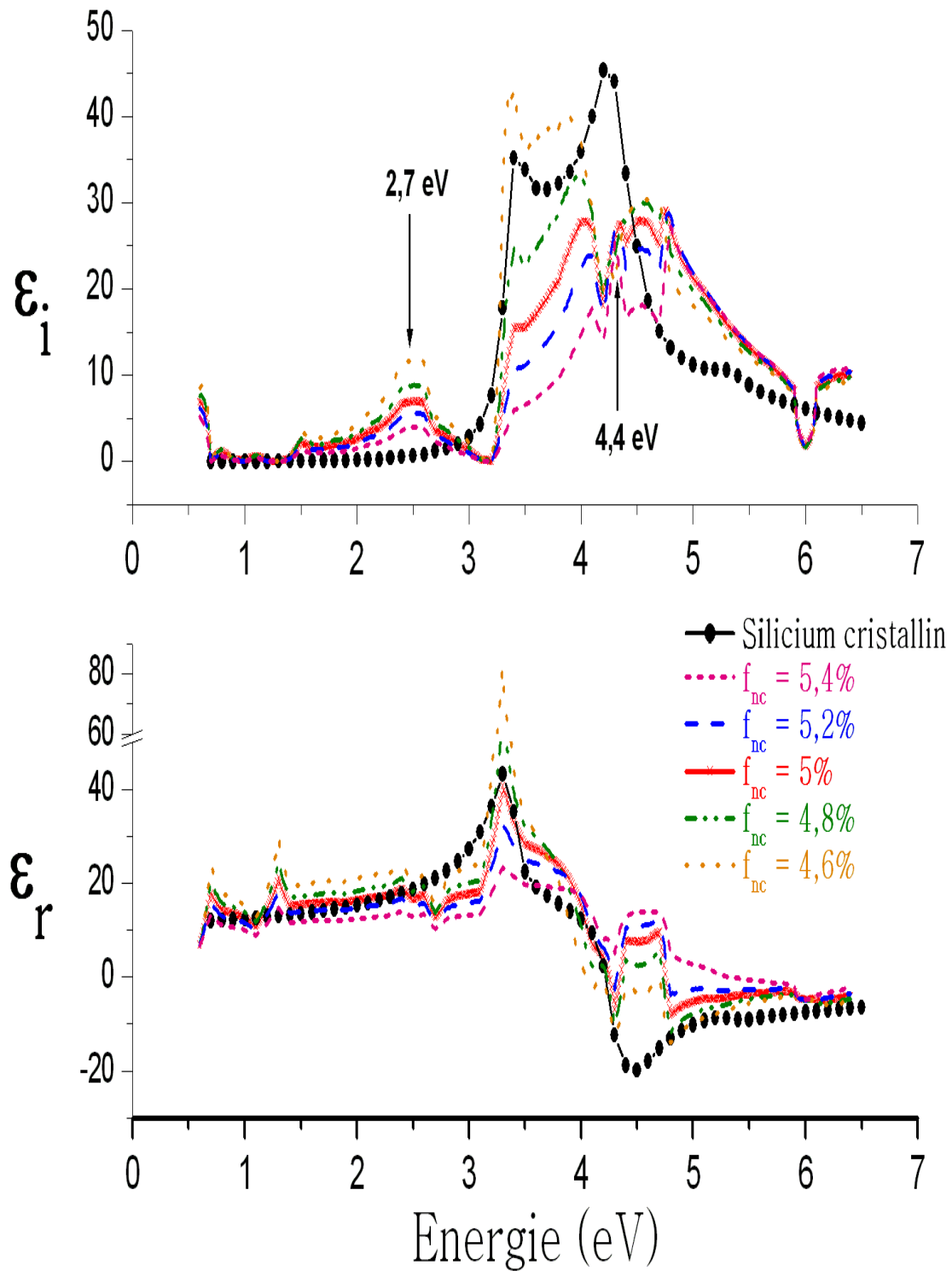


FIG. 3.6.11 – Fonctions diélectriques des nanostructures de silicium en fonction de la fraction volumique. A titre de comparaison, le spectre du silicium massif (ligne+cercle) est représenté aussi.



amplitudes des fonctions diélectriques des nc-Si dépendent des fractions volumiques, on retrouve le même comportement optique quelque soit la valeur de la fraction considérée. Ce comportement est très similaire à celui du silicium massif.

L'analyse de la figure (3.6.11) permet de retenir les observations suivantes :

- Les bandes d'absorption observées sur  $\varepsilon_{eff}$  et attribuées aux lacunes d'oxygène dans  $\text{SiO}_2$ , ne changent pas de positions énergétiques sur  $\varepsilon_{nc-Si}$ .
- Les amplitudes de  $\varepsilon_{nc-Si}$  diminuent lorsque la fraction volumique augmente.
- Sur  $\varepsilon_i^{nc}$ , le pic d'absorption situé à 3,5 eV est probablement une réponse des nc-Si, son amplitude diminue lorsque  $f_{nc-Si}$  augmente. Quant à sa position, elle reste quasiment inchangée.
- Le pic centré autour de 4,5 eV est assez large et ne montre aucun décalage de position énergétique. Son amplitude diminue lorsque la fraction volumique augmente. Ce pic est probablement une signature à haute énergie des nc-Si.
- Quelques incertitudes sur le comportement  $\varepsilon_{nc-Si}$  caractérisées par des oscillations situées entre 4,5 et 5 eV. Les principales nous sembleraient des artefacts liées à l'inversion PP.
- Une chute brutale de l'absorption centré autour de 6 eV, elle est liée aux centres non radiatifs  $E'$  [82].
- La partie réelle  $\varepsilon_r^{nc-Si}$  présente des fluctuations entre 0,6 et 3 eV. Elle sont probablement liées au choix de  $\varepsilon_r^{Si}$  comme point de départ pour déterminer les fractions volumiques. Ces fluctuations sont moins importantes sur  $\varepsilon_i^{nc-Si}$  car l'absorption des nc-Si dans ce domaine spectral est d'autant plus faible que celle du silicium massif.

Cette étude ne permet pas d'identifier clairement l'origine des deux pics constatés à 3,5 et 4,5 eV. Cependant, une étude de l'influence de la fraction volumique sur la fonction diélectrique nous permettra de clarifier un peu plus leur origine. Elle nécessite une bonne connaissance des matériaux constituant l'échantillon ainsi que leurs fractions volumiques. Pour cela, nous avons calculé les spectres ellipsométriques  $I_s$  et  $I_c$  d'un échantillon composé d'un film mince de 250 nm sur un substrat de silicium. Le film est un mélange de  $f_{Si} = 5\%$  de silicium massif et de  $f_{SiO_2} = 95\%$  de  $\text{SiO}_2$ , décrit par l'approximation des milieux effectifs de Maxwell-Garnett. L'objectif est d'extraire en premier lieu, la fonction

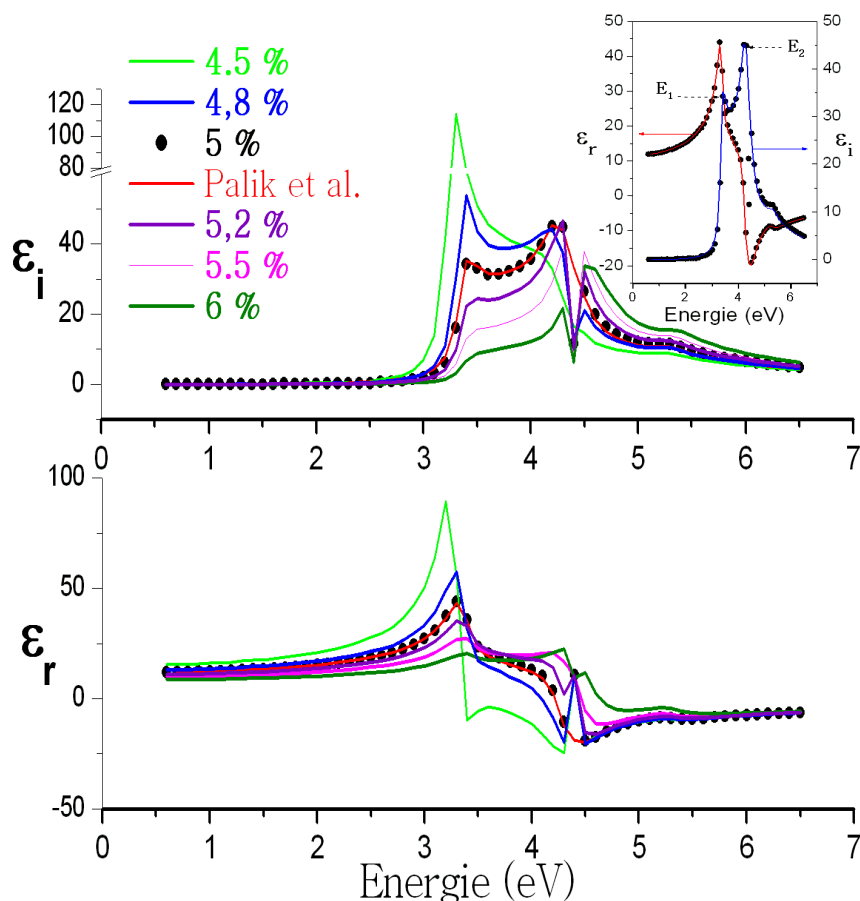


FIG. 3.6.12 – Comportement de la fonction diélectrique du silicium en fonction de sa fraction volumique dans la silice.

diélectrique effective du film composite par la méthode PP, ensuite faire varier la fraction volumique  $f_{Si}$  autour de 5%. Cette variation nous permet d'observer l'évolution des positions et des amplitudes des pics d'absorption du silicium massif, lorsque l'on s'écarte de la valeur de la fraction initiale  $f_{Si} = 5\%$ . La figure (3.6.12) montre le résultat des calculs de la fonction diélectrique du silicium massif à partir de la fonction diélectrique effective, pour des valeurs de la fraction volumique de silicium allant de 4,5 à 6%. A noter, pour  $f_{Si} = 5\%$ , on obtient exactement la fonction diélectrique du silicium (encart de la figure 3.6.12), ceci prouve que  $\varepsilon_{eff}$  calculée par l'inversion PP est correcte.

Par ailleurs, les spectres des fonctions diélectriques, illustrés sur la figure (3.6.12), en fonction des fractions volumiques, montrent des similitudes intéressantes avec ceux des nanocristaux de silicium (figure 3.6.11). En effet, on constate que :

- Les amplitudes diminuent lorsque la fraction volumique est surestimée, alors qu'elles augmentent lorsque cette fraction est sous estimée.

- Dans la fonction diélectrique du silicium  $\varepsilon_{Si}$ , le pic  $E_1$  caractéristique de la transition optique entre les bandes  $L_{3'} \rightarrow L_3$  dans la direction  $\Lambda$  de la zone de Brillouin, voit son amplitude diminuer sans décalage notable de sa position énergétique.
- La transition  $E_2$  de  $\varepsilon_{Si}$  (une mélange de deux transitions ( $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$ ) et ( $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$ ) au point  $X$ ) subit quasiment les mêmes variations que celles observées pour le pic à 4 eV de  $\varepsilon_{nc-Si}$ , une diminution de son amplitude et un léger décalage de sa position vers les hautes énergies, lorsque la fraction volumique augmente.

Cette étude montre les effets de la fraction volumique sur les propriétés optiques des matériaux. Ils sont d'autant plus importants à hautes énergies, c'est-à-dire à partir de 3 eV. L'incertitude sur la fraction volumique présente donc un handicap majeur sur la détermination de la fonction diélectrique exacte des nanostructures de silicium. Néanmoins, elle nous permet de confirmer d'une part, que les pics à 3, 5 et 4 eV observés sur  $\varepsilon_{nc-Si}$  proviennent bien de la réponse optique des nc-Si. D'autre part, l'erreur sur la fraction volumique a une influence importante sur les amplitudes des pics d'absorption mais sans incidence majeure sur leurs positions énergétiques.

### 3.6.5 Modélisation : Profil gaussien

La modélisation de l'échantillon à profil gaussien s'effectue en deux étapes :

- **Épaisseur de la couche de silice et les fractions volumiques du silicium.**

Cette étape consiste à déterminer la valeur de l'épaisseur  $e_t$  de la couche de silice, grâce à l'échantillon de référence. Cette modélisation a démontré que l'épaisseur  $e_t = 249,85 \text{ nm}$ . A la différence avec l'échantillon à profil plat, la fraction volumique n'est pas constante dans toute la couche de silice. Donc, pour tenir compte de la distribution gaussienne de l'excès de silicium dans la couche de silice, elle est subdivisée en 10 sous-couches d'épaisseur égale à  $e_i = 25 \text{ nm}$ , et dont la somme est égale à  $e_t$ . En première approximation à la détermination des fractions volumiques du silicium  $f_i$ , chaque sous-couche est caractérisée par un mélange des fonctions diélectriques  $\text{SiO}_2$  et de Si massif, décrit par les milieux effectifs de Maxwell-Garnett. La fraction volumique  $f_i$  dans chaque sous-couche est considérée constante. A noter que l'ajustement des fractions volumiques pour le calcul des mesures ellipsométriques est limité au domaine spectral 1,5 – 3 eV (figure 3.6.14). Les valeurs de  $f_i$  obtenues sont reportées sur la figure (3.6.13).

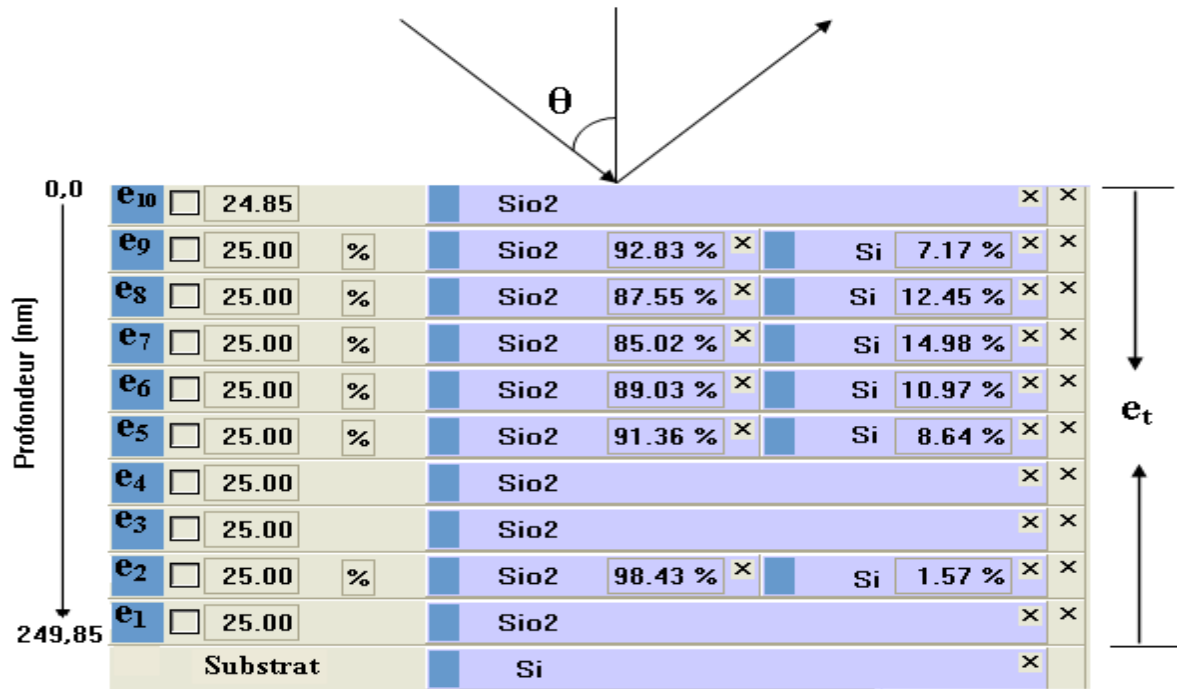


FIG. 3.6.13 – Schéma du modèle multicouche utilisé pour la reproduction des spectres ellipsométriques. Les fractions volumiques du silicium ainsi obtenues sont représentées en fonction de la profondeur dans la couche de silice. Les spectres de référence de la silice et du silicium massif (SiO<sub>2</sub>, Si) utilisés dans ce modèle sont extraits de la référence [28].

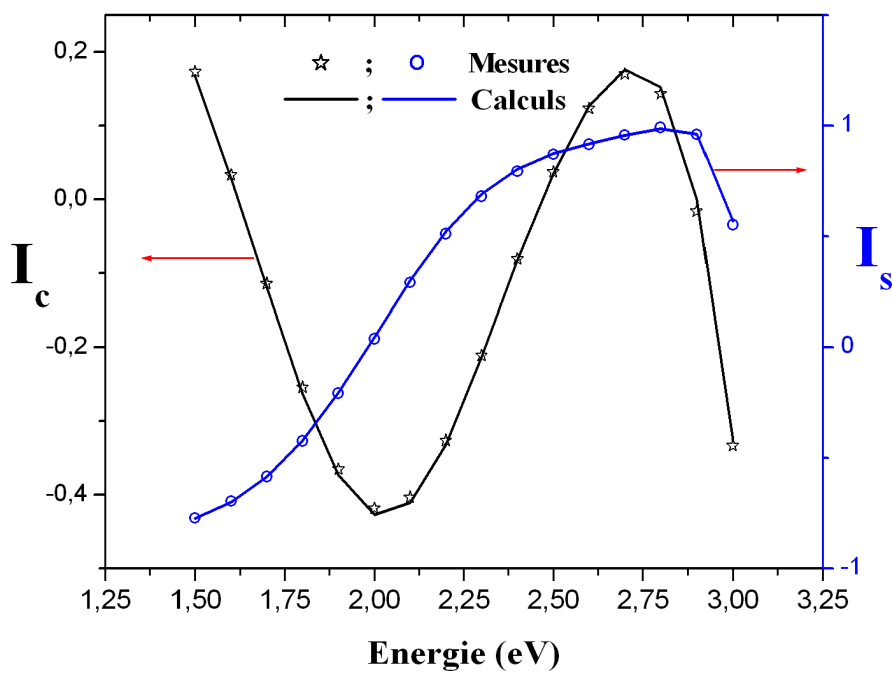


FIG. 3.6.14 – Comparaison entre les paramètres ellipsométriques mesurés et calculés par l'ajustement des fractions volumiques dans la gamme 1,5 – 3 eV.

On constate que la reproduction des mesures ellipsométriques par ce modèle est très satisfaisante (figure 3.6.14). Nous avons estimé les fractions volumiques du silicium par l'équation suivante [68] :

$$f(z) = \frac{DI(z)}{N_{Si} \int_0^e I(z) dz}, \quad (3.6.1)$$

où  $I(z)$  correspond à l'excès de silicium calculé par TRIM en fonction de la profondeur  $z$  dans la matrice.

$D$ ,  $N_{Si}$  et  $e$  sont respectivement la dose d'implantation  $8 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ , la densité volumique du silicium ( $5 \times 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$ ) et l'épaisseur de la couche de silice  $249,85 \text{ nm}$ .

Les allures des fractions volumiques obtenues par ellipsométrie et à partir des simulations TRIM sont données sur la figure (3.6.15). D'après cette comparaison, le modèle ellipso-

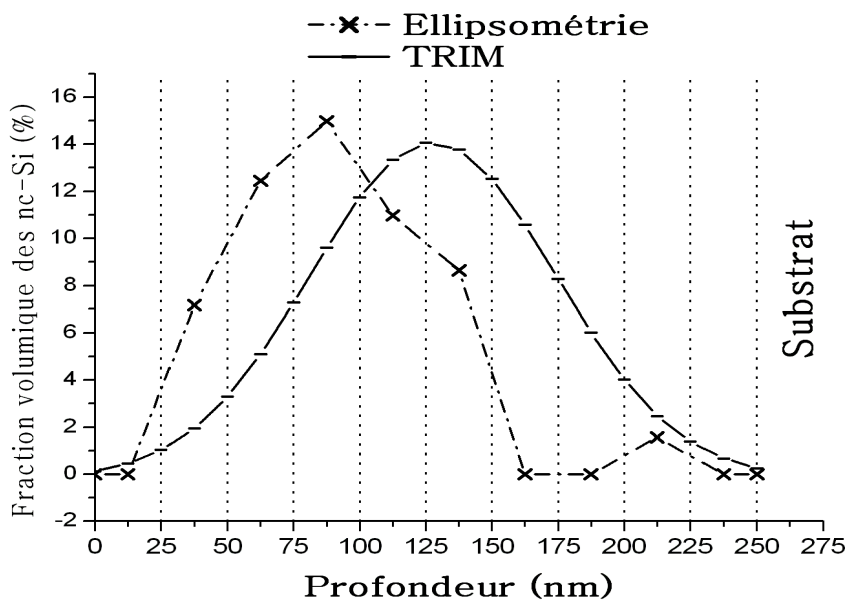


FIG. 3.6.15 – Fractions volumiques calculées à partir des simulations TRIM par l'équation (3.6.1), comparées à celles obtenues par le modèle ellipsométrique.

métrique indique une légère redistribution de l'excès de silicium dans la matrice, avec un maximum situé à environ  $90 \text{ nm}$  de l'interface air/SiO<sub>2</sub>. Quant aux couches profondes, elles sont constituées essentiellement que de silice pure. Ce constat est en accord avec la faible valeur du coefficient de diffusion du silicium dans la silice [83]. Toutefois, l'écart constaté provient du fait que les simulations TRIM ne décrivent pas correctement les phénomènes de diffusion ou d'éventuelle perte de matière durant le recuit thermique. Cependant, cette comparaison nous permet d'accorder une certaine confiance aux fractions volumiques trouvées par ellipsométrie.

## – Fonction diélectrique des nc-Si :

La deuxième étape de la modélisation consiste à extraire  $\varepsilon_{nc}$  en utilisant les fractions volumiques ainsi que les épaisseurs déterminées auparavant. La figure (3.6.16) représente le comportement de la fonction diélectrique des nc-Si, calculée par la méthode d'inversion point par point (PP). Il apparaît clairement que les comportements des deux fonctions

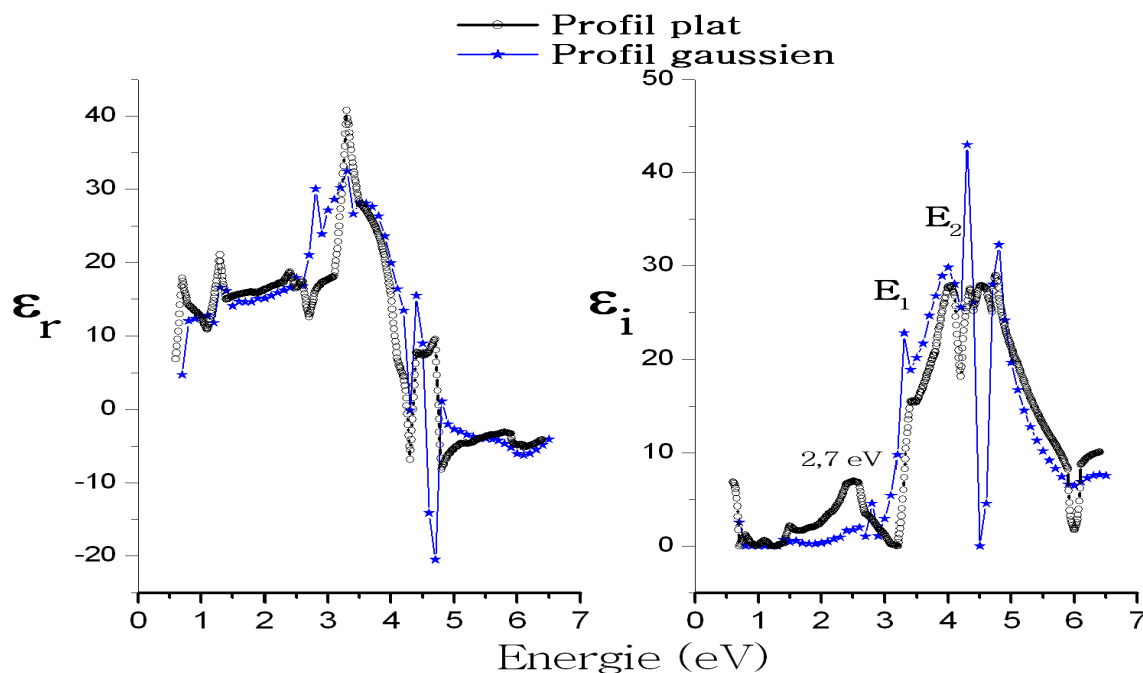


FIG. 3.6.16 – Comparaison des fonctions diélectriques  $\varepsilon_{nc}$  des nanocristaux de silicium incrustés dans les matrices de l'échantillon à profil gaussien et à profil plat.

diélectriques des nc-Si dans chaque échantillon, sont très similaires. En effet, le pic d'absorption centré sur  $2,7 \text{ eV}$  et attribué aux lacunes d'oxygène présentes dans  $\text{SiO}_2$ , est bien présent sur  $\varepsilon_i^{nc}$  de l'échantillon à profil gaussien. Néanmoins, son amplitude est moins importante par rapport à celle du profil plat. Ceci peut s'expliquer probablement par une diminution du nombre des centres radiatifs  $O_3 \equiv Si - Si \equiv O_3$  dans la couche de silice. Nous pensons que les multiples implantations contribuent à l'augmentation des défauts dans la matrice et qu'un bon nombre de ces défauts subsistent même après le recuit à haute température. Il est aussi intéressant de constater que dans les deux échantillons, les fonctions diélectriques présentent les mêmes comportements 'anormaux' entre  $4,4$  et  $5 \text{ eV}$ . Ces structures sont beaucoup plus prononcées dans le cas du profil plat. Par conséquent, il serait judicieux de ne pas les attribuer à de simples artefacts liés à l'inversion PP mais plutôt à des défauts de structure de la matrice de silice. Ils nous semble aussi important de signaler qu'à ce jour, aucune étude sur les phénomènes d'absorption dans

les nanostructures de silicium implantées dans la silice n'a évoqué un tel comportement dans cette gamme d'énergie.

### 3.6.6 Discussion

Les fonctions diélectriques représentées sur la figure (3.6.16) et calculées par la méthode point par point, ne donne pas d'indications sur une éventuelle augmentation du gap fondamental des nc-Si. Ceci est lié au fait que leur absorption dans la gamme  $1,5 - 3 \text{ eV}$  est très faible et que les transitions optiques les plus importantes sont situées à hautes énergies. Par conséquent, nous allons nous intéresser au comportement de  $\varepsilon_i^{nc}$  au voisinage des énergies de transition  $E_1$  et  $E_2$ , qui dans le massif, correspondent aux singularités dans la densité d'état (singularités de Van Hove). Actuellement, il est établi que le confinement spatial affecte la structure de bande des semiconducteurs et cela sur l'ensemble de la zone de Brillouin. Or, une grande partie des modèles théoriques traitant du confinement quantique se limitent aux états proches du gap et négligent des effets excitoniques. A savoir que dans le silicium massif, la transition  $E_1$  par exemple, est fortement dominée par les effets excitoniques. Par conséquent, sa force d'oscillateur ainsi que sa position énergétique sont fortement influencées par les effets du confinement. Donc, pour avoir une idée globale de ces effets sur la structure de bande, il est impératif de donner une description correcte de la fonction diélectrique des nc-Si au delà du spectre visible. Pour cela, il est nécessaire de la mesurer expérimentalement et d'analyser son comportement à haute énergie.

Dans  $\varepsilon_i$  des nanocristaux de Si, on peut constater que l'amplitude du pic  $E_1$  se réduit fortement et tend à disparaître pour ne former avec  $E_2$ , qu'un seul et unique pic assez large et centré autour de  $4,5 \text{ eV}$ . Ce comportement est typique de la transition  $E_1$  dans les nanostructures de silicium et de germanium. Il a été observé par plusieurs auteurs [71, 69, 84] lorsque la taille des nanoparticules diminue. Ce comportement peut être expliqué par la réduction de la densité d'état qui tend à faire diminuer voire disparaître pour les très petites tailles, l'effet excitonique. Par conséquent, la force d'oscillateur totale associée à cette transition diminue. La figure (3.6.17) illustre le calcul de  $\varepsilon_i$  ainsi que les forces d'oscillateur associées aux transitions optiques en fonction des différentes tailles selon Weissker *et al.* [77]. A noter que ces auteurs n'ont pas tenu compte de l'effet excitonique dans le formalisme de calcul, d'où l'absence de  $E_1$  dans les spectres des nc-Si de grande taille. Globalement, on peut noter d'une part, que les forces d'oscillateur dimi-

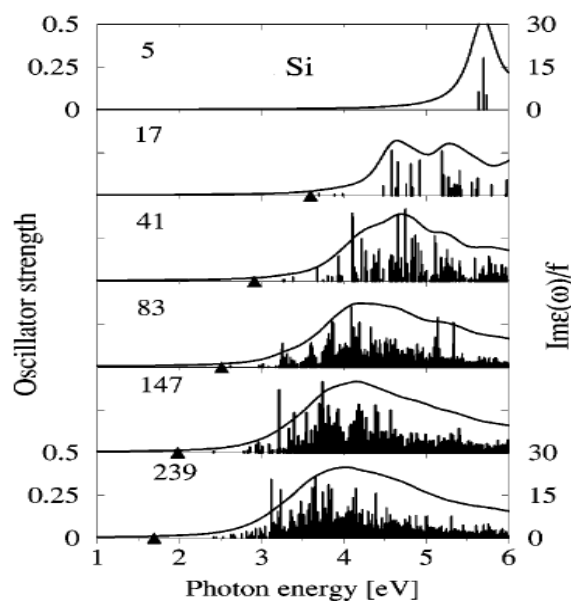


FIG. 3.6.17 – Forces d'oscillateur des transitions optiques (lignes verticales) et  $\varepsilon_i$  normalisées des nc-Si passivées à l'hydrogène. Le nombre d'atome formant chaque nanoparticule est indiqué aussi (d'après Weissker *et al.* [77]).

nient en fonction de la taille ce qui permet la convergence des structures caractérisant le silicium massif vers un seul pic d'absorption. D'autre part, un transfert de ces forces des basses vers les hautes énergies [73], ce qui explique l'importance de l'amplitude de la transition  $E_2$ .

Une autre hypothèse pouvant expliquer la contribution de  $E_1$  à la partie imaginaire  $\varepsilon_i$  est de remettre en cause l'existence d'une structure de bande dans les nanocristaux de très petites tailles. Et donc les transitions optiques associées [69]. Cela expliquerait la disparition de la transition  $E_1$  pour les très petites tailles.

Quant à l'élargissement du pic de la fonction diélectrique de l'échantillon à profil gaussien, il peut être dû aussi aux différentes contributions liées à la distribution en taille des nc-Si. En effet, l'absorption totale correspond à la somme des absorptions de plusieurs nanoparticules de forme et de taille différente [85, 71] pouvant ainsi être excitées dans une fourchette d'énergies rapprochées.

Par ailleurs, la comparaison des amplitudes de  $E_1$  et la largeur du pic  $E_2$  pour les deux échantillons, nous donne une première indication sur la taille et la distribution en taille des nanocristaux. En effet, dans le profil plat, l'amplitude de  $E_1$  est légèrement plus faible, donc on pourrait supposer que la taille moyenne des nc-Si est relativement moins importante. Alors que l'élargissement du pic  $E_2$  est plus important dans l'échantillon à profil



gaussien, ce qui peut être expliqué par une distribution en taille plus large. Cependant la différence des densités en volume des nc-Si entre les deux échantillons peut contribuer à cela. Dans tous les cas, les faibles variations de ces transitions en amplitude et en position énergétique entre les deux fonctions diélectriques indiquent que probablement la variation de taille entre les deux échantillons n'est pas très importante, ce qui est prévisible vu la faible variation de l'excès de silicium entre les deux échantillons.

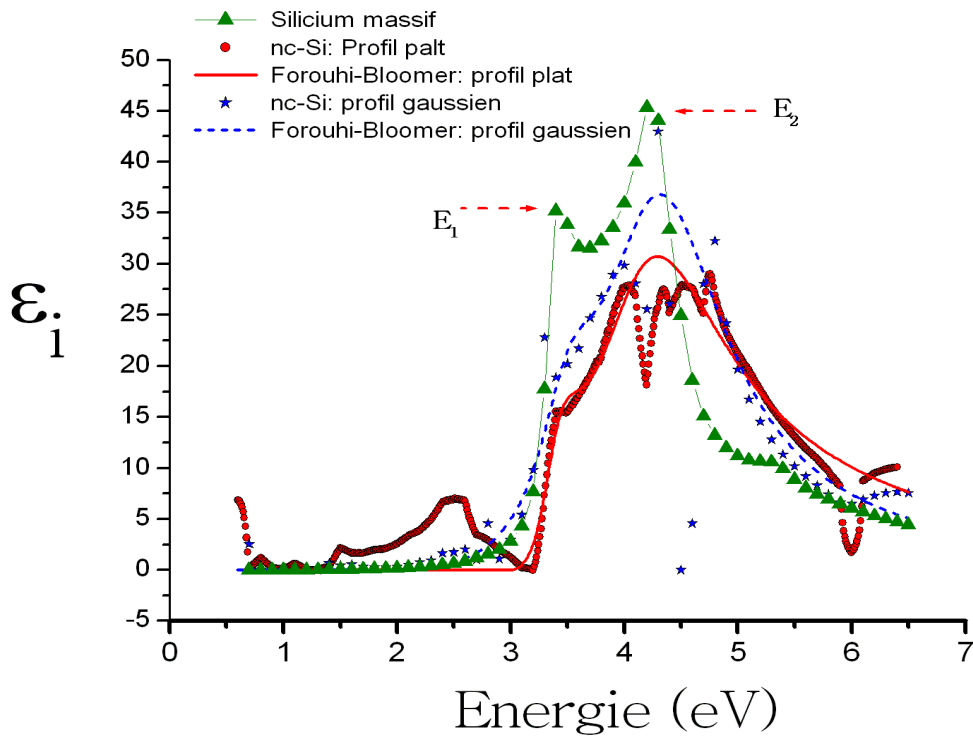


FIG. 3.6.18 – Reproduction des fonctions diélectriques des nc-Si par le modèle de Forouhi-Bloomer à 2 oscillateurs. Les deux transitions principales sont les pics  $E_1$  et  $E_2$ . A titre de comparaison, le spectre de silicium massif est représenté.

La deuxième transition importante est caractérisée par le pic  $E_2$ , qui dans le massif est située à  $4,2$  eV et correspond à la contribution de plusieurs points de la zone de Brillouin. Cependant, sur la figure (3.6.18), on constate des oscillations dans les fonctions diélectriques des nc-Si sur la gamme  $4$  à  $4,7$  eV. Ces oscillations ne permettent pas d'identifier clairement la position énergétique du pic  $E_2$ , alors on a tenté de reproduire ces fonctions diélectriques par la loi de Forouhi-Bloomer à deux oscillateurs. Le résultat est reporté sur la figure (3.6.18). Globalement, les spectres calculés par le modèle de Forouhi-Bloomer sont en bon accord avec ceux déterminés par la méthode point par point. A noter que le pic situé à  $2,7$  eV n'est pas pris en compte par le calcul. Dès lors, on peut constater que

les positions du pic  $E_2$  sont situées à  $4,3 \text{ eV}$  pour les deux échantillons. Cette position est très proche de celle du silicium massif si l'on considère l'effet de la distribution en taille évoqué ci-dessus (élargissement du pic d'absorption). Par conséquent on n'observe pas de décalage de la transition  $E_2$  vers le bleu. Ce résultat est en accord avec les calculs de Ramos *et al.* [86] ainsi que ceux de Weissker *et al.* [77]. Ces auteurs ont constaté un léger décalage de  $E_2$  pour des nanoparticules de très petites tailles (inférieures à  $2 \text{ nm}$ ) passivées à l'hydrogène, et il est admis que le confinement quantique dans les nanostructures passivées à l'hydrogène est plus efficace que dans celles passivées à l'oxygène. En revanche, des calculs ont prévu un déplacement vers le bleu de cette transition comme une conséquence des effets du confinement quantique sur tous les états électroniques [73, 85].

### 3.7 Bilan

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés optiques de nanocristaux de silicium dans une matrice hôte de silice. La première partie a fait l'objet de la détermination des constantes optiques à travers une modélisation spécifique de chaque échantillon. La détermination de l'énergie de gap des nc-Si a été ensuite déduite de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Nous avons constaté une augmentation de l'énergie de gap de  $0,6 \text{ eV}$  pour des implantations à température ambiante. Cette augmentation est attribuée à la réduction de la taille des nc-Si. L'influence de la température d'implantation a été étudiée et une corrélation avec le gap est établie. Nous avons constaté que le gap optique est inversement proportionnel à la température d'implantation. En revanche, nous n'avons pas observé de variation significative des propriétés optiques des nc-Si entre les températures d'implantation  $500^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ . Ceci suggère que la taille des nc-Si obtenue est la même.

Par la suite, nous avons étudié le comportement des transitions optiques  $E_1$  et  $E_2$  à haute énergie à travers la détermination des fonctions diélectriques des nc-Si. Ces deux transitions manifestent des comportements complètement différents concernant les effets du confinement. Nous avons constaté une réduction drastique de l'amplitude de  $E_1$  accompagnée d'un très faible décalage de sa position énergétique. Quant à la transition  $E_2$ , elle est caractérisée par un pic assez large et une amplitude plus importante que celle de  $E_1$ . Nous avons attribué ce comportement aux effets de la distribution en taille des nc-Si. En effet,

ce pic est encore plus large dans le cas de l'échantillon à profil gaussien où la distribution est supposée plus large par rapport à l'échantillon à profil plat.

L'étude de l'influence du profil d'implantation nous a montré que les implantations multiples augmentent la densité de défauts radiatifs dans la silice. Cette augmentation est caractérisée par un pic d'absorption assez large centré autour de  $2,7 \text{ eV}$  lié aux lacunes d'oxygène et la signature des centres non radiatifs  $E'$  à  $6 \text{ eV}$ . Elle a mis également en évidence le même comportement optique des nc-Si entre les deux échantillons. Ainsi, les caractéristiques structurales des deux populations de nc-Si est quasiment la même. En revanche, du point de vue de la modélisation ellipsométrique, l'échantillon à profil plat est plus avantageux car il permet de limiter le nombre de paramètres et donc les erreurs de modélisation.

# Chapitre 4

## L' ellipsométrie spectroscopique des nanostructures de germanium

### 4.1 Introduction

Après le silicium nanocristallin, plusieurs équipes de recherche se sont penchées sur l'étude des systèmes nanodimensionnels à base de germanium, tels que les nanocristaux de germanium (nc-Ge) dans une matrice de silice formée sur un substrat de silicium. L'intérêt porté à ces systèmes réside dans l'exploitation de l'expansion de l'énergie de gap des nc-Ge jusqu'au visible, permettant ainsi le développement de dispositifs électroluminescents. Parallèlement, il semblerait que leur application dans le domaine de la nano-électronique, où leur capacité à stocker et restituer des charges est prometteuse [87, 88].

A l'état massif, le germanium présente une structure de bande du type indirect avec une faible valeur du gap optique de  $0,66 \text{ eV}$ . Ses principales différences avec le silicium se situent au niveau des positions relatives des bandes de conduction ( $\Gamma_{2'}$  et  $\Gamma_{15}$ ), modifiant ainsi les positions énergétiques des transitions optiques. Un autre facteur aussi important est le rayon de Bohr excitonique du germanium ( $a_B = 24,3 \text{ nm}$  [89]), beaucoup plus large que celui du silicium ( $a_B = 5 \text{ nm}$ ). Par conséquent, la réduction de sa taille à quelques nanomètres induit une forte énergie de confinement de l'exciton comparé au silicium de même taille. Donc, on peut prévoir que les effets du confinement sur les propriétés optiques et électroniques seront plus prononcés. En effet, le pic de Photoluminescence des nc-Ge observé dans le visible indique un élargissement important du gap optique

comparé au nc-Si. A l'inverse du silicium, la différence des densités atomiques entre le germanium et la silice permet d'avoir un contraste de phase important, permettant une bonne caractérisation structurale des nanocristaux de germanium par la microscopie électronique à transmission (TEM) [50].

Ce chapitre sera consacré à l'étude des propriétés optiques de nanocristaux de germanium obtenus par implantation ionique dans une couche de silice. La caractérisation de cet échantillon débutera par une analyse du spectre Raman. Cette analyse a été confrontée plus tard aux résultats des images (TEM). Ensuite, nous déterminerons la fonction diélectrique des nc-Ge dans la gamme  $0,6 - 6,5 \text{ eV}$  à partir des mesures ellipsométriques et une modélisation adaptée. Puis, nous analyserons ses caractéristiques à travers la détermination des points de singularité de Van Hove. Les résultats obtenus seront comparés à ceux publiés par les différents auteurs.

## 4.2 Nanocristaux de germanium par implantation ionique

### 4.2.1 Propriétés de l'échantillon

Une couche de silice de 250 nm sur un substrat de silicium maintenu à température ambiante est implantée par une dose de  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  d'ions de germanium avec une énergie de 150 keV. Selon les simulations TRIM (figure 4.2.1), la distribution en profondeur de l'excès de germanium est donnée par un profil gaussien dont le maximum est situé vers 80 nm de l'interface air/SiO<sub>2</sub>. Après le processus d'implantation, l'échantillon a subi un recuit thermique à 950°C pendant 1 h sous une atmosphère d'azote. En général, le recuit

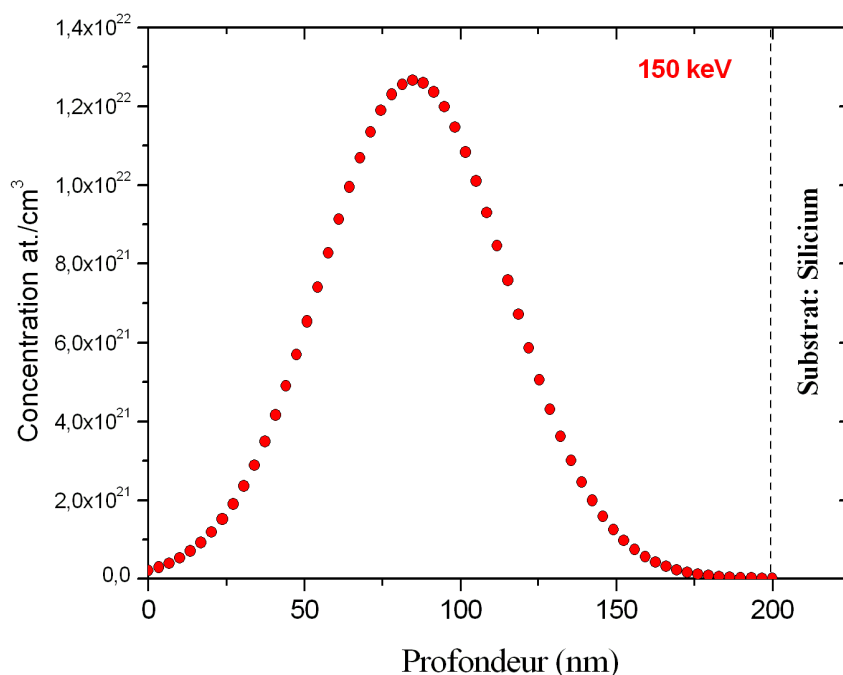


FIG. 4.2.1 – Distribution en profondeur de l'excès de germanium dans la couche de silice, déterminée par les simulations TRIM.

d'échantillons riches en germanium n'excède pas 1000°C afin d'éviter la formation d'oxyde de germanium ou du germanium amorphe [47] mais également pour éviter que l'excès de germanium quitte la matrice de silice.

## 4.3 Caractérisation optique des nc-Ge par l'analyse Raman

### 4.3.1 Principe Raman

L'effet Raman est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière mis en évidence en 1928 par Chandrasekhara Venkata Raman. Ce processus consiste à exciter un cristal par une lumière laser monochromatique. Une partie de l'énergie du faisceau incident est transférée au matériau. Ceci se traduit par une variation entre l'énergie du photon incident  $\hbar\omega_i$  et diffusé  $\hbar\omega_d$ , d'une valeur  $\hbar\Omega$  correspondant au quantum d'une vibration du réseau cristallin appelé phonon.

Lors du processus de diffusion Raman, deux phénomènes peuvent se produire. Le premier dit de Stokes, correspond au cas où l'énergie du photon diffusé est inférieure à celle de l'incident avec création d'un phonon. Le cas anti-Stokes, un phonon est absorbé pour permettre la conservation de l'énergie  $\hbar\omega_d = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega$ . Une représentation simplifiée d'un spectre Raman est montrée sur la figure (4.3.1) [90].

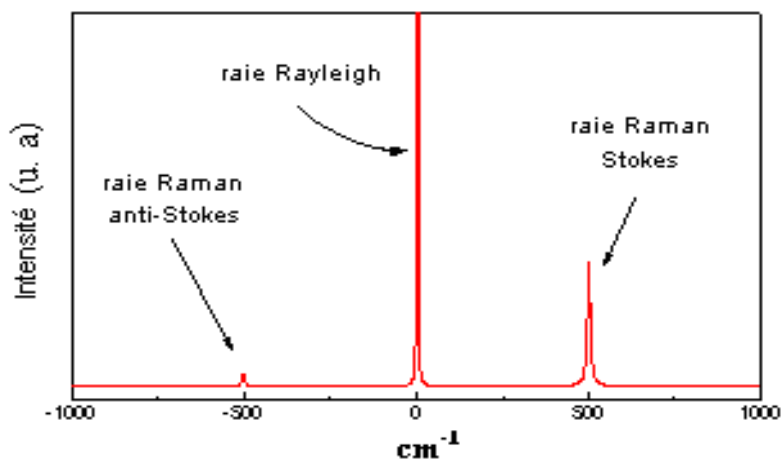


FIG. 4.3.1 – Spectre Raman où les processus Stokes et anti-Stokes sont représentés par des raies de diffusion. La raie Rayleigh correspond au cas des diffusions quasi-élastiques.

En résumé, la spectroscopie Raman est une technique non destructive qui permet d'analyser la structure chimique des solides. Dans notre cas, elle fournit la preuve de la formation des liaisons Ge-Ge et donc la formation d'agrégat de germanium.

### 4.3.2 La réduction de la taille

La réduction de la taille des matériaux provoque le confinement des phonons et le repliement de leurs courbes de dispersion au centre de la zone de Brillouin. Ceci entraîne une relaxation de la règle de conservation du vecteur d'onde ( $\vec{k}_d = \vec{k}_i \pm \vec{q}$ ). Par conséquent, l'ensemble des modes de phonons de la zone de Brillouin peuvent contribuer à la diffusion Raman. Ce phénomène se traduit par un élargissement des raies de phonons dans le spectre Raman mais aussi, par un déplacement de sa fréquence de vibration. La figure (4.3.2) montre le cas particulier du confinement des modes transverse optique TO dans des superréseaux de  $(GaAl)As$  sur le spectre Raman d'après [91].

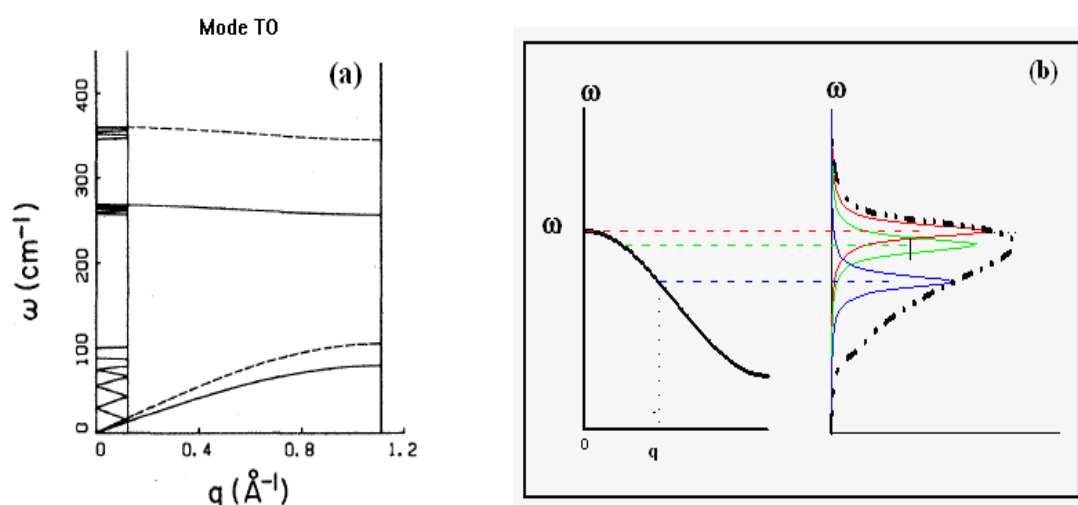


FIG. 4.3.2 – Repliement des courbes de dispersion des modes TO dans la zone de Brillouin (a) et l'élargissement du pic Raman.

Par ailleurs, des approches théoriques basées sur le modèle de confinement des phonons [92, 93] permettent de corrélérer la largeur et le décalage en fréquence du pic Raman à la taille des nanocristaux [94, 95].

### 4.3.3 Mesures Raman de l'échantillon de nc-Ge

Les mesures Raman effectuées sur l'échantillon de nanocristaux de germanium sont représentées sur la figure (4.3.3). A noter, le germanium à l'état massif est caractérisé par un pic Raman symétrique situé à une fréquence de  $300 \text{ cm}^{-1}$ .

L'analyse du spectre Raman de l'échantillon implanté révèle un pic assez étroit au voisinage de  $300 \text{ cm}^{-1}$ , indiquant la cristallisation des nc-Ge dans la couche de silice. Ce pic légèrement asymétrique est décalé vers les basses fréquences car la fonction de dispersion



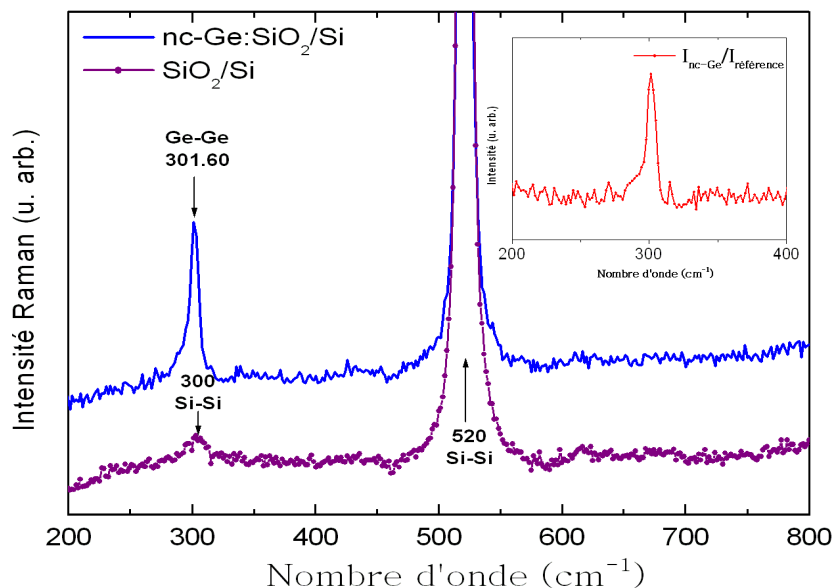


FIG. 4.3.3 – Spectre Raman d'échantillon de nc-Ge réalisé avec un laser vert ( $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ). A titre de comparaison, un spectre de référence SiO<sub>2</sub>/Si est reporté aussi. L'insert représente le rapport des intensités relatives entre l'échantillon de nc-Ge et la référence.

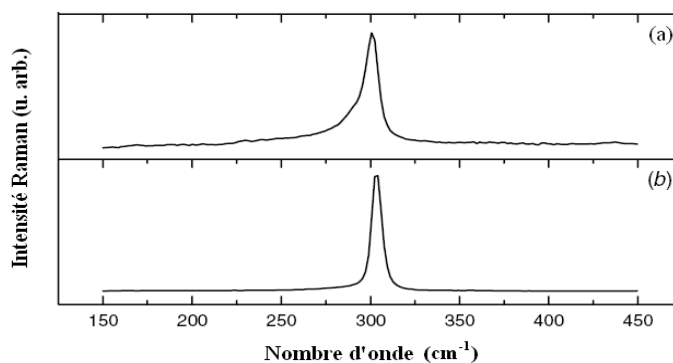


FIG. 4.3.4 – (a), Spectre Raman d'échantillon de nc-Ge obtenus par implantation de  $1 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$  et un recuit à  $900^\circ\text{C}$  pendant  $1 \text{ h}$  ainsi que celui du germanium massif (b) (d'après Serincan *et al.* [95]).

des phonons  $w(q)$  est décroissante en fonction de  $q$ . La forme de ce pic indique également que la taille moyenne des nc-Ge est probablement importante. En effet, plus le confinement est important, plus l'asymétrie et le décalage du pic Raman sont importants [96, 97]. Ce phénomène est une conséquence des effets de la réduction de la taille sur les modes des phonons.

La forme et la largeur du pic sont similaires à celles mesurées par Serincan *et al.* [95] (figure 4.3.4 (a)) sur un échantillon élaboré dans les mêmes conditions, sauf que la température de recuit est de  $900^\circ\text{C}$ , au lieu de  $950^\circ\text{C}$  dans notre cas. Il est important de signaler que le silicium massif possède une deuxième réponse Raman de faible intensité située à

$300\text{ cm}^{-1}$ , visible sur le spectre de référence de la figure (4.3.3). Cependant, le rapport des intensités relatives Raman entre l'échantillon implanté et la référence montre que le pic à  $300\text{ cm}^{-1}$  reste inchangé, d'où la faible contribution du silicium à cette fréquence. Serincan *et al.* [95] ont réalisé des mesures Raman sur des échantillons avant et après avoir supprimé la couche de silice contenant les nc-Ge. Ils ont constaté que la contribution du silicium est négligeable. A noter également, l'absence de pic caractéristique des liaisons Si-Ge à  $420\text{ cm}^{-1}$ .

En résumé, les spectres Raman ont permis une analyse qualitative des propriétés structurales de l'échantillon. Ils ont démontré la formation et la cristallisation des nc-Ge.

## 4.4 Analyse par microscopie électronique à transmission

Des informations structurales concernant la formation et la taille des nanocristaux de germanium sont obtenues par la microscopie électronique à transmission (**TEM**) et illustrées sur la figure (4.4.1). On constate la formation de nc-Ge de forme sphérique avec une distribution de taille assez large. En effet, le diamètre des nc-Ge varie entre  $5\text{ nm}$  pour les petites particules et  $35\text{ nm}$  pour les plus larges. Parallèlement, la densité des nc-Ge de large diamètre est plus importante réduisant la distance inter-nanoparticules. Ceci indique que le recuit à  $950^\circ\text{C}$  favorise la formation de nanocristaux de large diamètre au détriment des plus petits.

Quant à la distribution en volume des nc-Ge dans la couche de silice, elle est répartie en trois régions. La première située après l'interface  $\text{SiO}_2$ /substrat d'épaisseur  $e_1$  ainsi que la troisième d'épaisseur  $e_3$  située au voisinage immédiat de l'interface  $\text{SiO}_2$ /air, sont constituées quasiment de silice pure. La région intermédiaire d'épaisseur  $e_2$  est cependant, riche en nanocristaux de germanium.

La deuxième information importante est la valeur de l'épaisseur totale de la couche de silice, elle est d'environ  $250\text{ nm}$ . Nous allons utiliser ces informations concernant la structure de l'échantillon (distribution en volume des nc-Ge et l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$ ) afin de bien contrôler les paramètres du modèle ellipsométrique et ainsi réduire les erreurs de modélisation

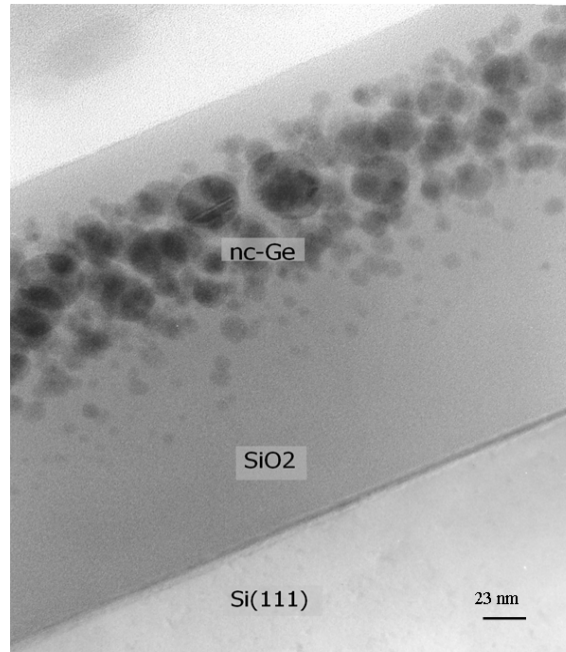


FIG. 4.4.1 – Image TEM de l'échantillon contenant des nc-Ge obtenus par implantation et un recuit à  $950^{\circ}\text{C}$  pendant  $1\text{ h}$  sous  $\text{N}_2$ .

## 4.5 Caractérisation optique des nc-Ge par ellipsométrie

La démarche que nous avons suivie pour l'étude de la couche de silice incrustée par les nanocristaux de germanium est semblable à celle utilisée pour les nc-Si. A la différence du cas des nc-Si, l'analyse TEM nous permet de bien distinguer la position en profondeur de la couche composite en germanium ainsi qu'une idée sur les valeurs des épaisseurs des différentes sous-couches. Ces deux informations permettent de limiter le nombre d'inconnues à la fraction volumique des nc-Ge et leur fonction diélectrique  $\varepsilon_{nc-Ge}$ .

### 4.5.1 Description de la méthode de modélisation

La première étape de la modélisation consiste à évaluer les valeurs des épaisseurs  $e_1$ ,  $e_2$  et  $e_3$  ainsi que la fraction volumique du germanium  $f_{nc-Ge}$ . Comme dans le cas de la modélisation des nc-Si, la reproduction des spectres ellipsométriques est restreinte au domaine du visible ( $1,5 - 3,5\text{ eV}$ ). Pour cela, nous avons utilisé un modèle à trois couches où la fonction diélectrique des nc-Ge est substituée par celle du germanium massif dont le spectre est extrait de la référence [37]. Cette première approximation peut être justi-

fiée par l'importance de la taille des nc-Ge observée par TEM mais aussi par le domaine spectral de modélisation considéré.

La deuxième étape consiste à calculer la fonction diélectrique effective de la couche composite c'est-à-dire celle du mélange de la silice et des nanostructures de germanium. Pour cela, on utilise également un deuxième modèle à trois couches où les épaisseurs sont maintenues fixes aux valeurs trouvées au cours de la première étape de la modélisation. Ensuite, en introduisant la valeur de la fraction volumique du germanium dans le modèle de Maxwell-Garnett, nous déterminerons la fonction diélectrique des inclusions de germanium. Enfin, nous procéderons à un deuxième réajustement des trois épaisseurs mais en tenant compte de la fonction diélectrique des nanocristaux.

#### 4.5.2 Calcul des épaisseurs et de la fraction volumique du germanium

La figure (4.5.1) montre une comparaison des spectres ellipsométriques ( $I_s$ ,  $I_c$ ) mesurés et calculés pour un angle d'incidence de  $70^\circ$ . Bien que le modèle reproduit correctement l'allure des mesures ellipsométriques, on constate un écart entre les valeurs et principalement au niveau de  $I_c$ .

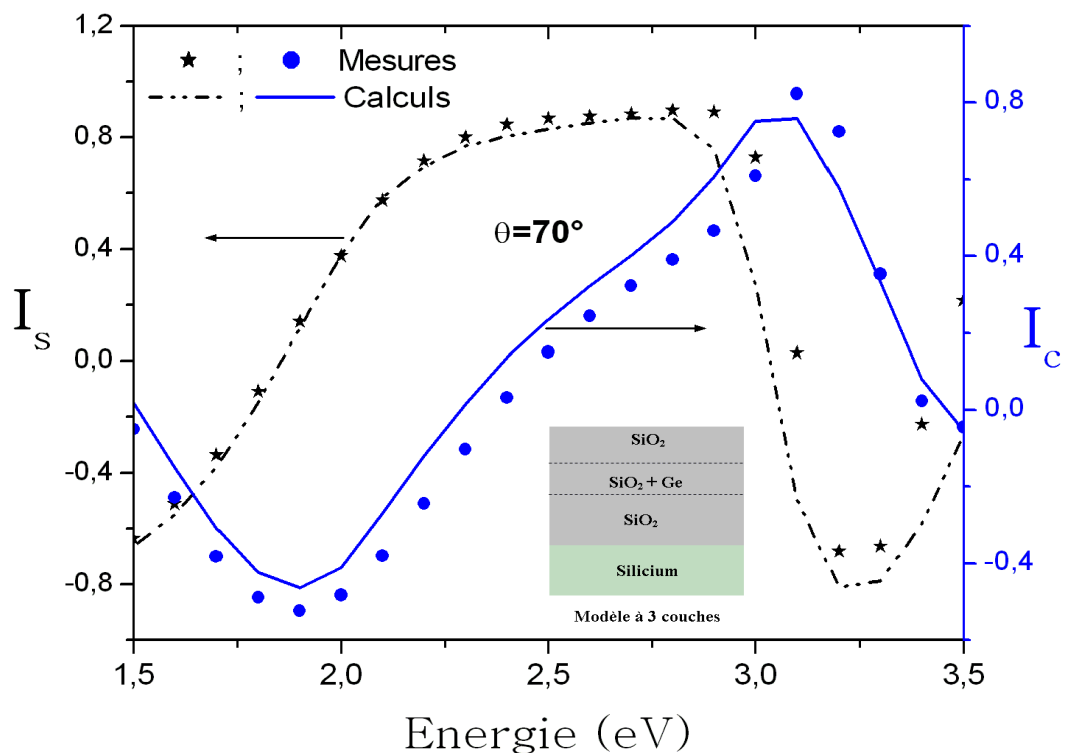


FIG. 4.5.1 – Spectres expérimentaux et calculés de l'échantillon contenant les nc-Ge. La reproduction des spectres est obtenue avec un modèle à trois couches où les inclusions de germanium sont assimilées à du germanium massif (Ge). Le schéma du modèle utilisé est représenté sur la figure.

Cet écart est lié au comportement de la fonction diélectrique du germanium massif où les positions énergétiques des gap indirect ( $E_g = 0,66 \text{ eV}$ ) et direct ( $E_0 = 0,89 \text{ eV}$ ) sont assez proches. Une éventuelle expansion du gap lié au confinement ralentirait le processus d'absorption dans la partie visible de la fonction diélectrique des nc-Ge. Cela se répercute sur le modèle car la variation entre la fonction diélectrique des nc-Ge et celle du germanium massif devient significative même dans le visible.

Le tableau (4.1) récapitule les résultats obtenus par la première étape de la modélisation. On constate un bon accord entre les épaisseurs calculées à partir du modèle ellipsométrique (242 nm) et celles déduites directement de l'analyse TEM (250 nm). Ce modèle indique également une valeur de la fraction volumique du germanium de 30%. L'ensemble de ces résultats montre que le modèle utilisé est approprié pour la détermination de la fonction diélectrique effective de la couche composite.

	TEM	Ellipsométrie
$f_{Ge}$ (%)	× × ×	30
$e_1$ (nm)	145	$137 \pm 4,4$
$e_2$ (nm)	77,2	$63,3 \pm 5,1$
$e_3$ (nm)	27,8	$42,2 \pm 1,6$
$e_{totale}$ (nm)	250	242,5

TAB. 4.1 – Les valeurs des épaisseurs et de la fraction volumique du germanium comparées à celles calculées à partir de l'analyse de l'image TEM.

### 4.5.3 Fonction diélectrique effective $\varepsilon_{eff}$

A ce stade de l'étude, le premier modèle nous a permis de calculer les valeurs de chaque épaisseur ainsi que la fraction volumique du germanium dans la deuxième couche. Ainsi, l'extraction de la fonction diélectrique effective  $\varepsilon_{eff}$  est possible via l'inversion point par point. Le schéma du modèle utilisé est reporté sur la figure (4.5.2). Il comporte trois couches dont la deuxième est la couche composite caractérisée par  $\varepsilon_{eff}$ . A noter que les spectres de référence de la silice et du silicium utilisés dans ce modèle sont extraits de la référence [28].

La figure (4.5.3) représente la fonction diélectrique effective comme le résultat de l'inver-

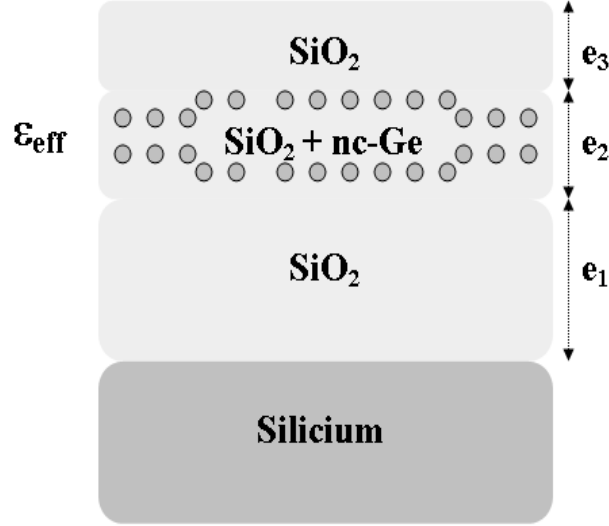


FIG. 4.5.2 – Représentation schématique de la configuration de l'échantillon riche en germanium utilisée pour le calcul de la fonction diélectrique effective.

sion des mesures ellipsométriques. L'allure de  $\varepsilon_i^{eff}$  montre clairement une absorption à partir de  $1,7 \text{ eV}$ , son comportement est caractéristique des semiconducteurs à gap indirect. Le pic assez large centré autour de  $3 \text{ eV}$  est probablement associé aux transitions optiques  $E_1$  et  $E_1 + \Delta_1$ , qui dans le cas du germanium massif sont situées respectivement à  $2,13$  et  $2,31 \text{ eV}$  [34]. A noter que l'absorption à  $2,7 \text{ eV}$  des défauts radiatifs liée aux lacunes d'oxygène, peuvent contribuer à l'amplitude de ce pic. Un deuxième pic assez large et plus intense que le premier est également constaté après  $4,5 \text{ eV}$ , il correspond probablement aux transitions à hautes énergies  $E_2$ . Ces pics semblent être des réponses optiques caractéristiques des nanostructures de germanium étant donné que la silice est transparente sur toute la gamme d'énergie considérée.

#### 4.5.4 Fonction diélectrique des nanocristaux de germanium $\varepsilon_{nc-Ge}$

A présent, la fonction diélectrique des inclusions de germanium  $\varepsilon_{nc-Ge}$  est déterminée par l'approximation des milieux effectifs de Maxwell-Garnett. La fraction volumique du germanium considérée est de  $30\%$  correspondant à la valeur calculée par la première étape de modélisation. A noter que la couche est considérée homogène et que la forme des inclusions de germanium est sphérique. Le modèle de Maxwell-Garnett ne permet pas de tenir compte de la distribution en taille des nanoparticules. La fonction diélectrique calculée correspond donc à une réponse moyenne de l'ensemble des tailles présentes dans

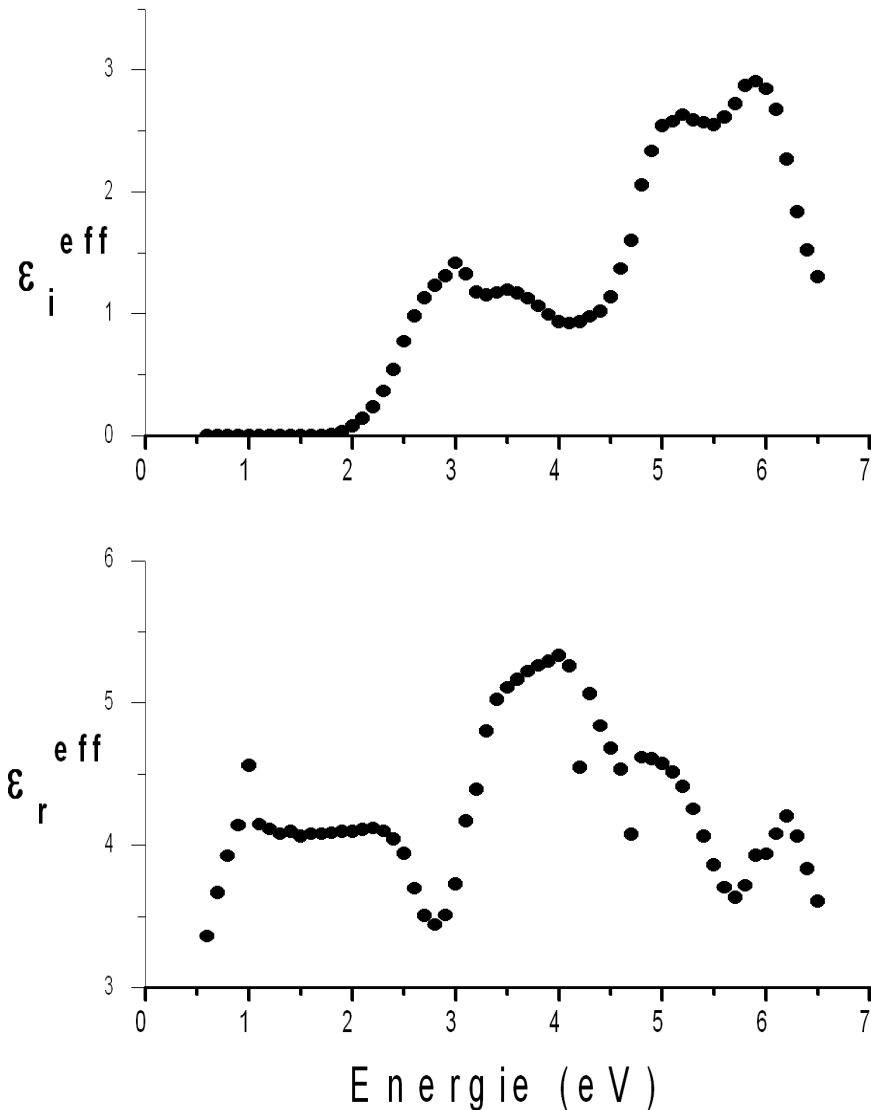


FIG. 4.5.3 – Fonction diélectrique effective de la couche composite calculée par la méthode d'inversion point par point à partir des mesures ellipsométriques.

la couche.

La figure (4.5.4) présente le comportement de la fonction diélectrique des nanocristaux de germanium  $\epsilon_{nc-Ge}$  sur une large gamme spectrale allant de 0,6 à 6,5 eV. Le point situé au voisinage de 4,2 eV est un artefact lié à l'inversion point par point, il subira un lissage dans la suite de l'étude. Bien que la taille moyenne des nc-Ge dans cet échantillon soit importante d'après l'image TEM et l'analyse Raman, les effets du confinement des états de l'exciton semblent bien visibles sur la fonction diélectrique. En effet, on constate un décalage de l'absorption vers le visible résultant de l'expansion de l'énergie du gap par le confinement. Cette expansion du gap optique est observée expérimentalement [98] et prévue théoriquement par les différents modèles résumés dans la référence [99]. On constate

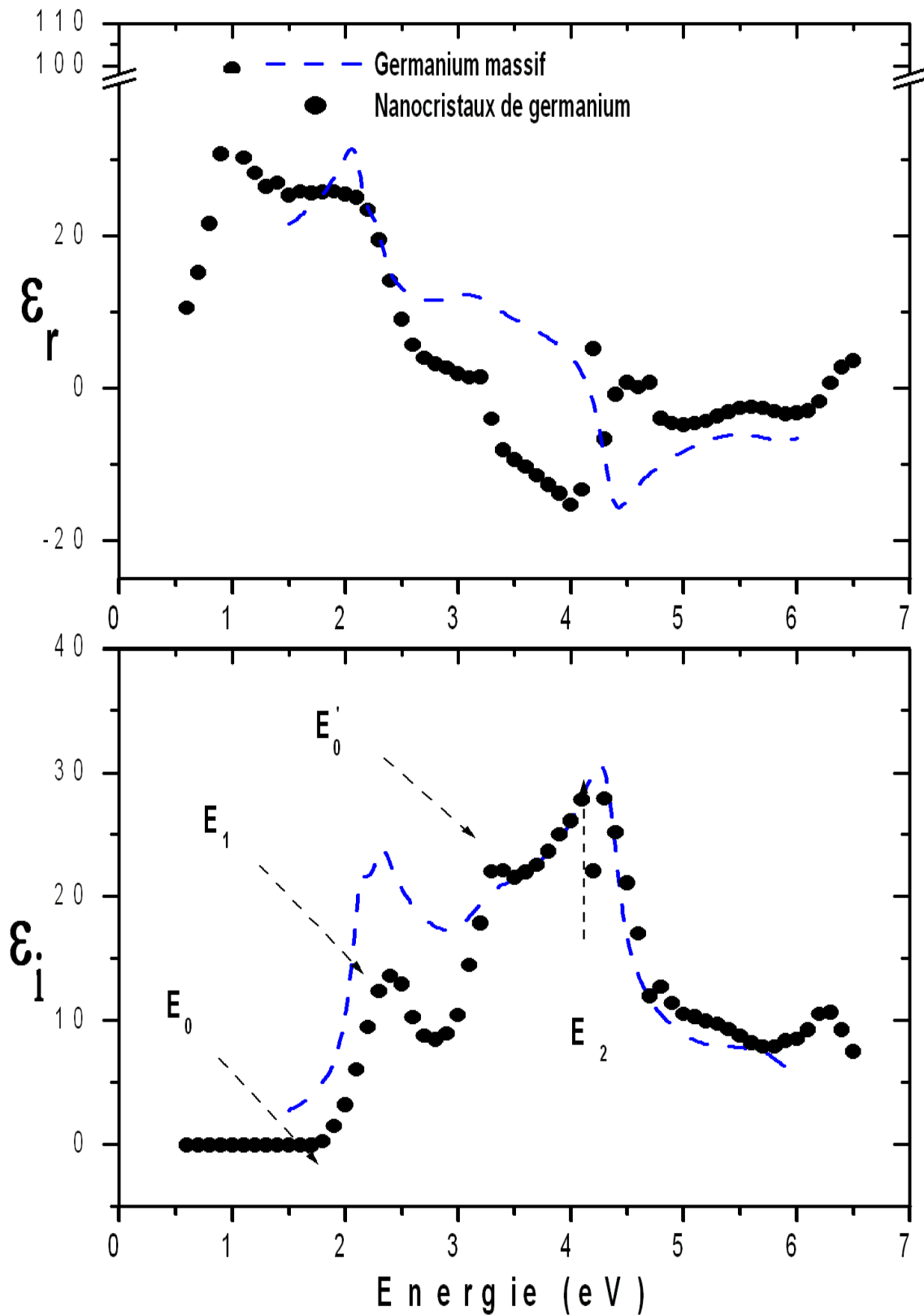


FIG. 4.5.4 – Fonction diélectrique des nanocristaux de germanium extraite de  $\varepsilon_{eff}$  par le modèle de Maxwell-Garnett. Les positions énergétiques des points critiques sont indiquées sur la figure. A titre de comparaison, la fonction diélectrique du germanium massif [37] est également reportée.



également, une réduction de l'amplitude de  $\varepsilon_i^{nc-Ge}$  par rapport à  $\varepsilon_i^{Ge}$  sur toute la gamme visible. Elle peut être attribuée aux effets de taille, interprétée dans le cadre du modèle du confinement [73].

Actuellement, il est admis que les effets de la réduction de la taille sont plus prononcés sur le pic  $E_1$  du fait de la nature excitonique de cette transition.  $E_1$  tend à disparaître pour les petites tailles inférieures à 2 nm, une conséquence de la réduction de la densité d'état qui tend à effacer l'effet excitonique et à transférer les forces d'oscillateur vers les hautes énergies. Cependant, l'air en-dessous du pic  $E_1$  centré autour de 2,5 eV reste importante. Cela pourrait être expliquée par le fait que la taille des nc-Ge est importante, réduisant ainsi l'énergie du confinement au profit de l'interaction excitonique. Un autre facteur aussi important est l'absorption liée aux lacunes d'oxygène, comme on a pu le constater sur le spectre de la fonction diélectrique des nc-Si. Bien que nous n'ayons pas observé de signature caractéristique de ces lacunes à 700  $cm^{-1}$  sur le pic Raman (figure 4.3.3), probablement dues à leur faible densité, nous pensons qu'elles apportent une contribution à l'amplitude de cette transition. La réduction de l'amplitude de  $E_1$  par le confinement est toujours accompagnée d'une diminution des forces d'oscillateur comme le montrent les études de Weissker *et al.* [77] et soutenues par des observations expérimentales [100, 98]. En revanche, peu de variations sont constatées dans la partie des plus hautes énergies. L'amplitude de la transition  $E_2$  centrée autour de 4 eV semble insensible aux effets du confinement quantique, elle est comparable à celle du germanium massif. Ce comportement est difficile à interpréter quantitativement car  $E_2$  résulte de plusieurs transitions optiques au point  $X$  de la zone de Brillouin. Mais, la tendance générale observée est que les forces d'oscillateur de  $E_2$  diminuent et tendent vers la limite du germanium massif lorsque la taille des nanocristaux augmente. Dans notre cas, il semblerait que les forces d'oscillateur substituées à  $E_1$  vont au profit de la transition  $E'_0$  située à 3,2 eV.

La partie réelle de  $\varepsilon_{nc-Ge}$  montre un comportement similaire au germanium massif avec un décalage vers les basses énergies du maximum de dispersion (1 eV) dans la zone où l'absorption est nulle. On constate également un décalage de son minimum de 0,5 eV par rapport au massif.

Il est souvent difficile de mener à bien une comparaison quantitative des résultats expérimentaux publiés dans la littérature compte tenu de la grande diversité des techniques d'élaboration, nécessitant une bonne connaissance de l'influence de certains mécanismes

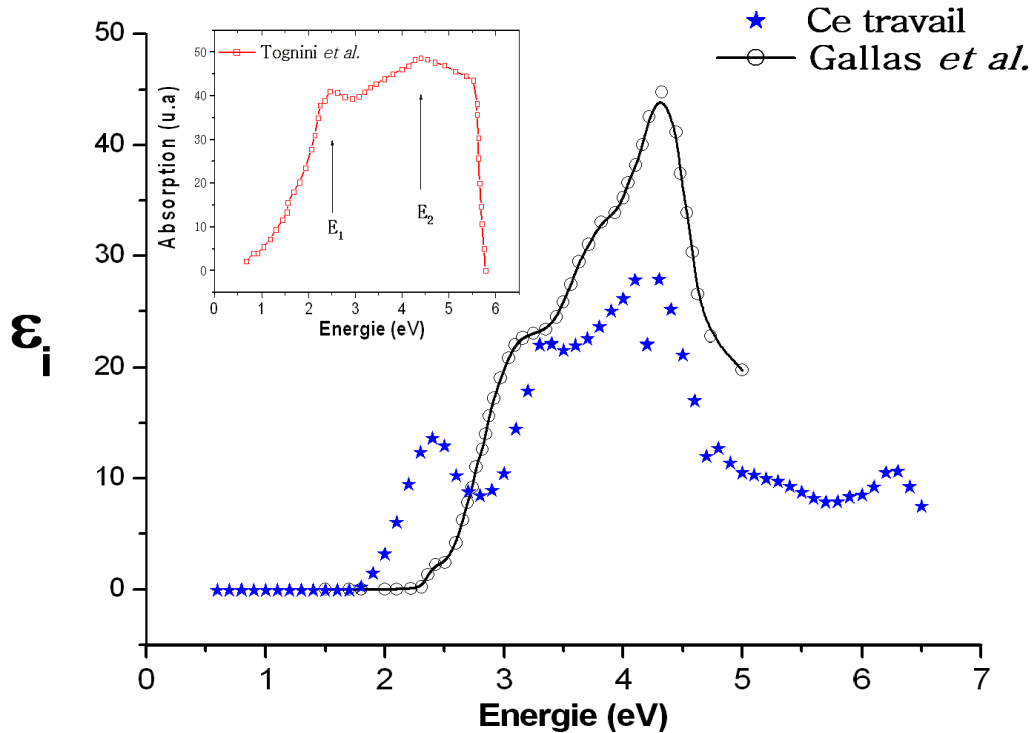


FIG. 4.5.5 – Comparaison des fonctions diélectriques des nc-Ge obtenus par implantation (ce travail) et par épitaxie par jets moléculaires (Gallas *et al.* [98]). Nous avons représenté également le spectre d'absorption de nc-Ge obtenus par déposition selon Tognini *et al.* [100].

autres que le confinement quantique sur les processus d'absorption et d'émission dans les nanoparticules. Toutefois, on peut observer la convergence de certaines caractéristiques au delà de l'environnement des nanocristaux. La figure (4.5.5) illustre la fonction diélectrique des nanocristaux de germanium de 30 nm de diamètre, déterminée par Gallas *et al.* [98] par la méthode point par point, en comparaison avec celle calculée dans ce travail. Le spectre d'absorption des nc-Ge de 12,5 nm déterminé par Tognini *et al.* [100] est également reporté dans l'encart. Qualitativement, on observe le même comportement de l'absorption en fonction de l'énergie. Les pics caractéristiques des transitions optiques sont situés quasiment aux mêmes positions énergétiques avec un décalage du début de l'absorption vers les hautes énergies. On constate également une réduction du pic  $E_1$  en faveur des transitions localisées à haute énergie. En revanche, les amplitudes des pics ne sont pas comparables, ceci peut être lié à la densité en volume des nc-Ge dans chaque échantillon, aux effets de la matrice environnante ainsi qu'aux différents défauts susceptibles d'être formés à l'interface nc-Ge/milieu hôte.

### 4.5.5 Singularités de Van Hove

Les caractéristiques de la fonction diélectrique  $\varepsilon_{nc-Ge}$  présentée sur la figure (4.5.4) sont corrélées à la structure de bande des nanocristaux de germanium (encart de la figure 4.5.6). Les portions de la zone de Brillouin où les bandes de conduction et de valence sont parallèles donnent naissance à des points critiques qui sont à l'origine des singularités observées sur le spectre de la fonction diélectrique. Par conséquent, les effets de la réduction de la taille des cristaux affectent leurs positions énergétiques et leurs intensités. Généralement, elles sont déterminées à partir de la dérivée seconde de la partie imaginaire  $\varepsilon_i$  de la fonction diélectrique. La figure (4.5.6) présente le spectre de  $\frac{d^2\varepsilon_i^{nc-Ge}}{d^2E}$  en fonction de l'énergie des nc-Ge. On distingue clairement trois minimums attribués aux points critiques. Le quatrième minimum à environ 2,7 eV est moins évident à attribuer car il est situé dans le domaine d'absorption des lacunes d'oxygène. Nous l'avons attribué à la transition  $E_1 + \Delta_1$  tout en gardant une réserve quant à l'interprétation de son comportement optique. Le point critique  $E_0$  situé aux environs de 1,7 eV semble le plus décalé de 0,9 eV vers le visible par rapport à sa position dans le germanium massif (0,8 eV [101]). Ce décalage est lié au confinement quantique. Sa valeur est importante vu la taille moyenne des nc-Ge. A notre connaissance, cette transition n'a pas fait l'objet d'étude approfondie probablement car dans le massif, elle est très proche (de 0,14 eV) du gap indirect et donc elle n'a pas suscité d'intérêt particulier. Heath *et al.* [102] suggèrent que cette transition ainsi que la transition située à  $E'_0$  sont fortement affectées par les effets de la réduction de la taille, plus que les transitions  $E_1$  et  $E_2$ . Sur le spectre de  $\varepsilon_i$  reporté dans la référence [98] (figure 4.5.5), les auteurs n'ont pas évoqué l'énergie de cette transition mais il nous semble qu'elle est située au voisinage de 2 eV, décalée donc de 1,2 eV par rapport au massif. A notre sens, cette transition mérite une étude approfondie par une autre technique telle que la photoluminescence excitatrice (PLE) pour quantifier l'effet du confinement sur le décalage de son énergie. Les positions des points critiques  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_1 + \Delta_1$ ,  $E'_0$  et  $E_2$  sont reportées sur la tableau (4.2) en comparaison avec celles reportées dans les références [98, 103].

On constate que les valeurs retrouvées dans le cadre de notre étude sont en accord avec les résultats publiés dans la littérature. L'analyse des positions des points critiques de notre échantillon révèle un déplacement vers les hautes énergies de toutes les transitions optiques exceptée la transition  $E_2$ .

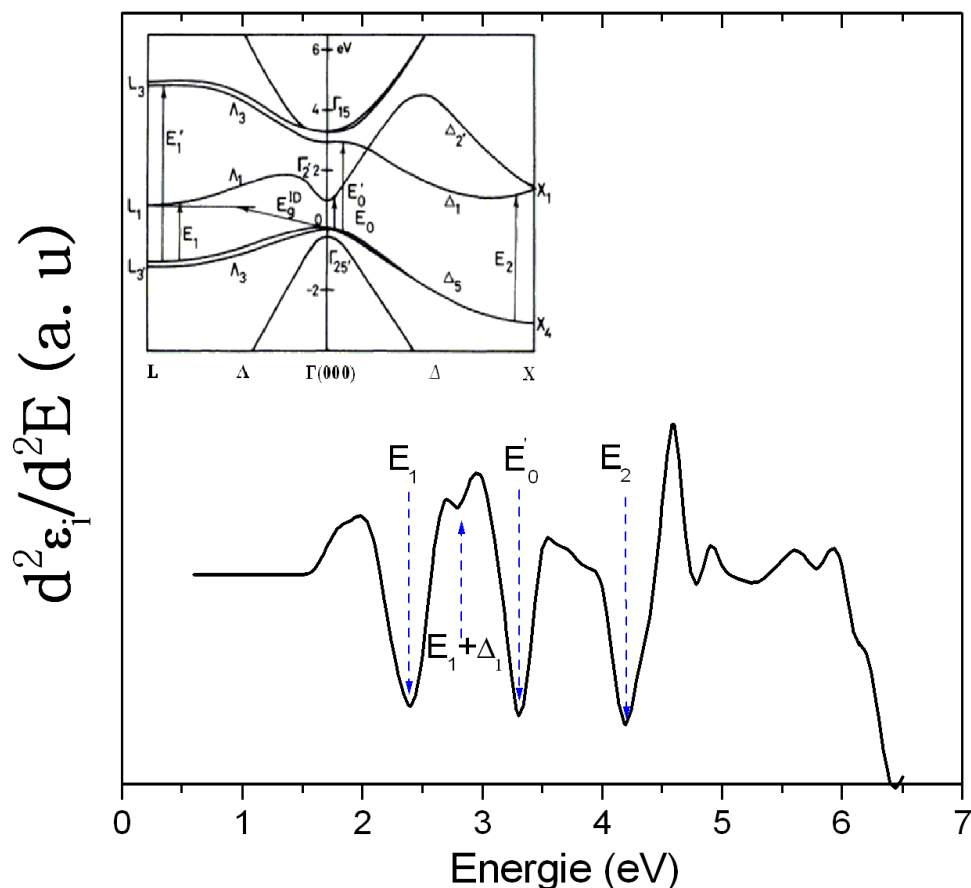


FIG. 4.5.6 – Dérivée seconde de la partie imaginaire de la fonction diélectrique des nc-Ge. Les positions des points critiques sont indiquées par des flèches et sont attribuées aux transitions optiques  $E_1/E_1 + \Delta_1$ ,  $E'_0$  et  $E_2$ . L'encart représente la structure de bande du germanium massif avec les transitions optiques correspondant aux points critiques [38].

Point critique	Ge massif	Ce travail	Gallas <i>et al.</i> [98]	Teng <i>et al.</i> [103]
$E_0$ (eV)	0,8	1,7	$\approx 2$	××
$E_1$ (eV)	2,11	2,4	2,92	2,37
$E_1 + \Delta_1$ (eV)	2,30	2,79	3,17	××
$E'_0$ (eV)	3,03	3,31	3,65	××
$E_2$ (eV)	4,39	4,34	4,25	4,43

TAB. 4.2 – Énergies des différents points critiques déterminées à partir de la dérivée seconde de la fonction diélectrique des nc-Ge. A titre de comparaison, nous reportons des valeurs retrouvées dans la littérature [98, 103]. Les valeurs extraites de la référence [103] correspondent à des nc-Ge de 26 nm de diamètre dans une matrice de  $Al_2O_3$ .

Les transitions  $E_1$  et  $E'_0$  manifestent le même déplacement d'environ 0,3 eV par rap-

port à leurs positions respectives dans le germanium massif. Cette valeur est en accord avec le résultat de Teng *et al.* [103] ( $0,26 \text{ eV}$ ) déterminée par spectrométrie en transmission. Ceci est attribué aux effets du confinement car même en présence de défaut radiatif, le processus d'absorption s'effectue à l'intérieur de la nanocristallite. De plus, les mesures Raman ne montrent pas de liaisons  $\text{GeO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) pouvant contribuer à l'absorption. La transition située à  $2,79 \text{ eV}$  attribuée à  $E_1 + \Delta_1$  est décalée de  $0,5 \text{ eV}$  avec une valeur importante de  $\Delta_1$  d'environ  $0,4 \text{ eV}$ . Cette valeur indique donc une augmentation de l'écart (splitting) entre les deux bandes de valence et une levée de la dégénérescence par le confinement.

La transition  $E_2$  est cependant, insensible aux effets de la taille rejoignant ainsi les résultats publiés dans les références [98, 100]. Par ailleurs, les calculs de Weissker *et al.* [77] prévoient un décalage constant de  $E_2$  de  $0,25 \text{ eV}$  même pour des nc-Ge de tailles inférieures à  $2 \text{ nm}$  passivés par l'hydrogène. Selon ces auteurs, ce faible déplacement est attribué aux effets de champ local et non pas à la quantification des états électroniques. En revanche, nos résultats sur  $E_1$  semblent en opposition avec l'étude menée par Téo *et al.* [97] par diffusion Raman résonante sur des nc-Ge obtenus par implantation. En effet, dans leur travaux l'énergie de l'exciton  $E_1$  ne subit pas de déplacement pour des diamètres supérieurs à  $14 \text{ nm}$ .

## 4.6 Bilan

La modélisation des spectres ellipsométriques de l'échantillon de nanocristaux de germanium selon le modèle que nous avons proposé a permis une analyse quantitative des propriétés optiques. La structure géométrique de notre modèle ellipsométrique est basée sur l'image TEM (modèle à trois couches sur un substrat) et l'analyse Raman (absence d'autres composés que le germanium). Ces informations étaient capitales dans la mesure où elles nous ont permis de réduire le nombre de paramètres et de contrôler les résultats de la modélisation. Nous avons pu déterminer ainsi, la valeur de l'épaisseur de la couche de silice qui est en bon accord avec la valeur déterminée par l'analyse TEM. L'erreur commise sur cette valeur liée à l'approximation qui consiste à introduire le germanium massif dans le premier modèle, n'affecte pas les résultats obtenus. En effet, en tenant compte de la fonction diélectrique des nanocristaux de germanium, l'épaisseur retrouvée est de


242,8 nm, une valeur identique au premier résultat (242,5 nm).

La comparaison entre les résultats de l'ellipsométrie et les autres techniques a validé l'approche que nous avons utilisée pour la détermination des propriétés optiques des nc-Ge. La fraction volumique du germanium incorporée dans la matrice est obtenue au moyen d'une modélisation basée sur l'approximation des milieux effectifs (**EMA**). Dans ce cas, le caractère non destructif de l'ellipsométrie joue un rôle important car l'échantillon ne subit aucune modification de sa structure.

Enfin la fonction diélectrique  $\varepsilon_{nc-Ge}$  des nanocristaux de germanium a été déterminée par la méthode point par point, sans aucune loi de dispersion ni paramètres d'ajustement. Son comportement optique suggère, d'une part, la réduction de son amplitude par rapport au germanium massif. D'autre part, l'analyse des singularités de Van Hove révèle le déplacement systématique des maximums d'absorption vers les hautes énergies d'environ 0,4 eV excepté la transition  $E_2$ . La transition  $E_0$  semble la plus affectée par la réduction de la taille. Parallèlement, nous avons mis en évidence la différence du comportement optique entre les transitions  $E_1$  et  $E_2$  vis-à-vis du confinement. Cette différence se manifeste à la fois au niveau des forces d'oscillateur associées à chaque transition mais aussi en terme de déplacement énergétique. Nous avons constaté une réduction des forces d'oscillateurs liées à  $E_1$  en faveur de  $E'_0$  principalement.

La réduction de l'amplitude de  $\varepsilon_i$  s'interprète par la diminution de la polarisation totale des nanocristaux de germanium. Ce comportement a également été observé dans le cas des nc-Si que nous avons caractérisés au chapitre 3. Quant au déplacement des transitions optiques, il pourrait résulter des effets de taille quantiques, bien que, la taille moyenne des nc-Ge soit importante. Le germanium massif est caractérisé par une large fonction diélectrique et par des faibles masses effectives. Par conséquent, les effets de confinement sont observables même à des tailles aussi importantes.

# Conclusions générales

e travail de thèse que nous avons mené avait pour objectif une contribution à l'étude des propriétés optiques et structurales des nanocristaux de silicium et de germanium obtenus par implantation d'ions dans des matrices à gap élevé (silice thermique). Nous proposons par l'ellipsométrie spectroscopique une autre alternative à la caractérisation des nanomatériaux. Notre approche est originale dans la mesure où elle permet à la fois d'estimer l'excès de silicium ou de germanium mais aussi d'analyser le comportement optique des nanostructures sans porter aucun dommage structural aux échantillons. Nous avons étudié le processus d'absorption dans nc-Si passivés à l'oxygène dans le domaine spectral 1,5 – 3,5 eV. Nous avons déterminé le comportement d'absorption ainsi que l'énergie du gap des nc-Si à travers la détermination de leur fonction diélectrique. Les résultats suggèrent une expansion du gap vers le visible montrant que les nc-Si conservent le caractère indirect du gap du silicium massif. Ensuite, nous avons démontré l'influence de la température d'implantation  $T_{imp}$  sur le gap optique des nc-Si. Nous avons démontré que l'énergie du gap diminue lorsque  $T_{imp}$  augmente de la température ambiante à 500°C. Nous avons constaté que pour les mêmes conditions de recuit, de doses d'implantation et de durée de recuit, les mesures ellipsométriques ne varient plus à partir de  $T_{imp} = 500^\circ C$ . Ce constat suggère qu'une taille optimale est atteinte à partir de 500°C (dans les conditions d'élaboration de nos échantillons), rejoignant ainsi les observations récentes de Sias *et al.* [54, 55]. Par ailleurs, grâce aux modèles théoriques proposés dans la littérature, nous avons déduit la taille moyenne des nanostructures en fonction de  $T_{imp}$ . Une corrélation entre le gap et la taille a pu ainsi être établie.

Le modèle associant le confinement quantique et les états d'interfaces stipule que le processus d'absorption s'effectue au coeur de la nanocristallite quelque soit l'élément

passivant. Il est basé sur les mesures expérimentales du gap par photoluminescence c'est-à-dire sur une portion restreinte de la zone de Brillouin. Cependant, il est indispensable d'analyser les processus absorption-émission dans toute la zone de Brillouin. Dans ce contexte, l'ellipsométrie spectroscopique offre la possibilité d'aller au delà et d'examiner les effets du confinement sur les états électroniques situés à haute énergie et ensuite confronter les résultats aux prédictions théoriques. Dans cette optique, la deuxième série d'échantillons que nous avons caractérisée a fait l'objet d'une analyse quantitative des transitions optiques  $E_1$  et  $E_2$ . Nous avons démontré que le comportement de ces deux transitions est complètement différent vis-à-vis des effets de la réduction de la taille. La transition  $E_1$  manifeste clairement une réduction de ses forces d'oscillateur et un décalage de sa position énergétique par rapport au silicium massif. Le premier constat est dû au fait que le confinement quantique tend à effacer le caractère excitonique de cette transition en substituant ses forces d'oscillateur au profit de la transition  $E_2$ , alors que le deuxième est lié à l'élargissement du gap par le confinement. Nous avons constaté également un élargissement du pic d'absorption lié à  $E_2$  que nous avons attribué à la dispersion en taille des nc-Si. En revanche, le spectre de  $\varepsilon_i^{nc-Si}$  ne révèle pas de décalage énergétique 'shift' significatif de cette transition. Ce résultat n'est pas en accord avec les prédictions de Zunger *et al.* [56] qui prévoient un décalage vers le bleu de l'ensemble des transitions optiques.

L'étude que nous avons menée sur l'influence du profil d'implantation (profil gaussien et plat à doses d'implantation égales) sur les propriétés optiques des nc-Si ne révèle pas de variation notable au niveau de l'absorption entre les deux échantillons. Cependant, pour l'échantillon à profil plat, nous avons identifié deux bandes d'absorption centrées autour de 2,7 eV et 4,4 eV attribuées aux lacunes d'oxygène du type  $O_3 \equiv Si - Si \equiv O_3$  et qui sont répertoriées dans la référence [79]. Par conséquent, les multiples implantations augmentent la densité des défauts radiatifs dans SiO<sub>2</sub>. Du point de vue de la modélisation des spectres ellipsométriques, le profil plat est plus intéressant car il permet de s'affranchir du caractère variable de la concentration des nc-Si dans la couche de silice, réduisant ainsi les erreurs liées aux modèles multicouches.

L'approche que nous avons utilisée pour l'étude des nanocristaux de germanium est basée sur les résultats de l'analyse TEM et la spectroscopie Raman. Nous avons constaté



que le couplage de ces techniques permettait de mieux décrire le modèle ellipsométrique et ainsi extraire la fonction diélectrique des nc-Ge par l'inversion point par point. Nous avons étudié quantitativement le comportement des transitions optiques par la détermination des points de singularité de Van Hove. Nous avons constaté un décalage des transitions optiques vers les hautes énergies de  $0,4 \text{ eV}$  en moyenne et ceci malgré une taille moyenne importante des nc-Ge. Comme dans le cas des nc-Si, la transition  $E_2$  semble insensible aux effets du confinement.

Tout au long de ce travail de thèse, nous avons tenté de contribuer à la compréhension du processus d'absorption dans les nanocristaux de semiconducteurs avec une technique non destructive capable de rendre compte des phénomènes liés à la réduction de la taille. Malgré le caractère indirect de l'ellipsométrie nécessitant une bonne connaissance de l'échantillon, nous avons démontré qu'elle est capable de déterminer simultanément plusieurs propriétés des nanocristaux (absorption, élargissement du gap, excès de Si et Ge, taille, épaisseur des couches de silice et même de tenir compte du profil d'implantation). Toutefois, il reste des zones d'ombre qui méritent une attention particulière de la part des chercheurs. Tenir compte des effets de distribution en taille, des autres formes de nanoparticules telles les structures en îlot par exemple ainsi que de la densité des défauts sont le défi de l'analyse ellipsométrique.

# Bibliographie

- [1] S. Huard, *Polarisation de la lumière*, Masson edition, 1994.
- [2] P. S. Hauge et F. H. Dill, IBM J. Res. Develop. **17**, 472 (1973).
- [3] D. E. Aspnes et A. A. Studna, Applied. Optics **14**, 220 (1975).
- [4] J. B. Theeten, F. Simondet, M. Erman et J. Pernas, Proc. of the 4th. Int. Conf. on Solid surface **17**, 472 (1980).
- [5] R. M. A. Azzam et Bashara, *Ellipsometry and polarizd light*, North-holland edition, 1986.
- [6] P. Drude, Annalen der Physik und Chemie **32**, 594 (1987).
- [7] P. S. Hauge et F. H. Dill, Opt. Comm. **14**, 761 (1975).
- [8] R. Kleim, L. Kuntzler et A. Elghemmaz, J. Opt. Soc. Am. **A11**, 2550 (1994).
- [9] P. S. Hauge, Surf.Sci. **56**, 148 (1976).
- [10] D. E. Aspnes, J. Opt. Soc. Am. **66**, 949 (1976).
- [11] P. S. Hauge et F. H. Dill, IBM J. Res. Develop. **17**, 472 (1973).
- [12] D. E. Aspnes, Opt. Comm. **8**, 222 (1973).
- [13] R. W. Collins, Rev. Sci. Instrum. **61**, 2029 (1990).
- [14] I. An et R. W. Collins, Rev. Sci. Instrum. **62**, 1904 (1991).
- [15] M. Erman, *Ellipsométrie spectroscopique du proche IR au proche UV, appareillage et méthodologie. Application à l'étude de l'implantation ionique dans les semiconducteurs*, PhD thesis, Université d'Orsay, 1982.
- [16] A. Straaijer, M. H. W. Verbruggen, J. J. M. de Nijs et H. H. Brongersam, Rev. Sci. Instrum. **64**, 1468 (1993).
- [17] I. An, Y. M. Li, V. Nguyen et R. W. Collins, Rev. Sci. Instrum. **63**, 8 (1992).

- [18] S. N. Jasperson et S. E. Schnatterly, *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 761 (1969).
- [19] E. Compain, *Conception et réalisation d'un ellipsomètre de Muller achromatique fonctionnant en temps réel*, PhD thesis, Ecole Polytechnique, 1999.
- [20] A. E. Naciri, L. Broch, L. Johann et R. Kleim, *Thin Solid Film* **406**, 103 (2002).
- [21] R. H. Mueller, *Surf. Sci.* **16**, 14 (1969).
- [22] P. S. Hauge, R. H. Mueller et C. G. Smith, *Surf. Sci.* **16**, 14 (1980).
- [23] S. Wolfram, *A System for Doing Mathematics by computer*, Second edition, 1991.
- [24] S. Bertucci, A. Pawlowski, N. Nicolas, L. Johann, A. E. Ghemmaz, N. Stein et R. Kleim, *Thin Solid Films* **73**, 313 (1998).
- [25] A. E. Naciri, *Ellipsométrie spectroscopique conventionnelle et généralisée de milieux anisotrope : Application à l'étude des propriétés optiques de l'iodure mercurique (HgI<sub>2</sub>)*, PhD thesis, Université Paul Verlaine, Metz, 1999.
- [26] D. G. A. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)* **24**, 636 (1935).
- [27] J. C. M. Garnett, *Philos. Trans. Roy. Soc. (London)* **A 205**, 237 (1906).
- [28] E. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press, 1985.
- [29] A. R. Forouhi et I. Bloomer, *Phys. Rev. B* **38**, 7018 (1986).
- [30] A. R. Forouhi et I. Bloomer, *Phys. Rev. B* **38**, 1865 (1988).
- [31] G. E. Jellison. et F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 371 (1996).
- [32] J. Tauc, R. Grigorovici et A. Vancu, *Phys. Status Solidi.* **15**, 627 (1966).
- [33] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina et M. Cardona, *Phys. Rev. B* **36**, 4821 (1987).
- [34] L. Vina, S. Logothetidis et M. Cardona, *Phys. Rev. B* **30**, 1979 (1984).
- [35] K. S. Burch, J. Stephens, R. K. Kawakami, D. D. Awschalom et D. N. Basov, *Phys. Rev. B* **70**, 205208 (2004).
- [36] P. Y. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*, Springer-verlag berlin heidelberg edition, 1996.
- [37] D. E. Aspnes et A. A. Studna, *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).
- [38] S. Adachi, *Phys. Rev. B* **38**, 12966 (1988).
- [39] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).

- 
- [40] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Ganham, M. J. Kane et D. Brumhead, *J. Phys. condens. Matter* **5**, L91 (1993).
- [41] A. J. Kontkiiewicz, A. M. Kontkiiewicz, J. Siejka, S. Sen, G. Nowak, A. M. Hoff, P. Sakthivel, K. Ahmed, P. Mukherjee, S. Watanachchi et J. Lagowski, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1436 (1994).
- [42] G. D. Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada et A. Miotello, *J. Appl. Phys.* **92**, 4249 (2002).
- [43] T. Iwayama, T. Hama, D. Hole et I. Boydc, *Surf. Eng. Surf. Inst. and Vacu. Techn.* **81**, 179 (2006).
- [44] C. Bonafos, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, Y. Kihn, G. B. Assayag et A. Claverie, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3962 (2000).
- [45] C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altobelli, M. Carrada, G. B. Assayag, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante et A. Claverie, *Nucl. Inst. Meth. B* **178**, 17 (2001).
- [46] M. Lopez, B. Garrido, C. Bonafos, B. Colombeau, A. Perez-Rodriguez et J. R. Morante, *Solid State Electronics* **45**, 1495 (2001).
- [47] E. Marstein, A. Gunnæs, U. Serincan, R. Turan, A. Olsen et T. Finstad, *Surface and Coatings Technology*, **158-159**, 544 (2002).
- [48] S. Guha, S. B. Qadri, R. G. Musket, M. A. Wall et T. Shimizu-Iwayama, *J. Appl. Phys.* **88**, 3954 (2000).
- [49] B. G. Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada et A. Claverie, *J. Appl. Phys.* **91**, 798 (2002).
- [50] C. Bonafos, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J. Morante, Y. Kihn, G. B. Assayag et A. Claverie, *Mat. Sci. and Eng. B* **69**, 380 (2000).
- [51] T. Müller, K.-H. Heinig, W. Möller, C. Bonafos, H. Coffin, N. Cherkashin, G. B. Assayag, S. Schamm, M. Tencé et C. Colliex, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2373 (2004).
- [52] E. Wendler, U. Hermann, W. Wesch et H. H. Dunken, *Nucl. Instr. And Meth. B* **116**, 332 (1996).
- [53] H. Coffin, C. Bonafos, S. Schamm, N. Cherkashin, G. B. Assayag, A. Claverie, M. Respaud, P. Dimitrakis et P. Normand, *J. Appl. Phys.* **99**, 044302 (2006).

- [54] U. S. Sias, E. C. Moreira, E. Ribeiro, H. Boudinov, L. Amaral et M. Behar, *J. Appl. Phys.* **95**, 5053 (2004).
- [55] U. S. Sias, L. Amaral, M. Behar, H. Boudinov, E. C. Moreira et E. Ribeiro, *J. Appl. Phys.* **98**, 034312 (2005).
- [56] A. Zunger et L.-W. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **102**, 350 (1996).
- [57] S. Ögüt, J. R. Chelikowsky et S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1770 (1997).
- [58] L. Brus, *J. Phys. Chem.* **90**, 2555 (1986).
- [59] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi et K. Takeda, *Phys. Rev. B* **48**, 4883 (1993).
- [60] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi et H. Mimura, *Phys. Rev. B* **48**, 2827 (1993).
- [61] T. Shimizu-Iwayama, N. Kurumado, D. E. Hole et D. Townsend, *J. Appl. Phys.* **83**, 6018 (1998).
- [62] Y. Kanemitsu, *J. Lumin.* **100**, 209 (2002).
- [63] S. Charvet, R. Madelon, F. Gourbilleau et R. Rizk, *J. Appl. Phys.* **85**, 4032 (1999).
- [64] S. Charvet, R. Madelon, F. Gourbilleau et R. Rizk, *J. Lumin.* **80**, 257 (1999).
- [65] S. Charvet, R. Madelon et R. Rizk, *Microelectronics Reliability* **40**, 855 (2000).
- [66] H. C. Weissker, J. Furthmuller et F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **67**, 165322 (2003).
- [67] D. Barba, F. Martin, C. Dahmoune, et G. G. Rossa, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 034107 (2006).
- [68] L. Ding, T. P. Chen, Y. Liu, C. Y. Ng et S. Fung, *Phys. Rev. B* **72**, 125419 (2005).
- [69] B. Gallas, I. Stenger, C.-C. Kao, S. Fisson, G. Vuye et J. Rivory, *Phys. Rev. B* **72**, 155319 (2005).
- [70] D. Amans, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, G. Ledoux et F. Huisken, *J. Appl. Phys.* **93**, 4173 (2003).
- [71] M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno, M. F. Cerqueira, E. Alves et M. Stepikhova, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2993 (2003).
- [72] R. Tsu, D. Babic et J. Ioriatti, *J. Appl. Phys.* **82**, 1327 (1997).
- [73] L.-W. Wang et A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1039 (1994).
- [74] W. Bludo, A. Onton et W. Heinke, *J. Appl. Phys.* **45**, 1846 (1974).

- 
- [75] S. Guha, J. Appl. Phys. **84**, 5210 (1998).
- [76] B. Garrido, M. Lopez, O. Gonzalez, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante et C. Bonafos, Appl. Phys. Lett. **77**, 3143 (2000).
- [77] H.-C. Weissker, J. Furthmuller et F. Bechstedt, Phys. Rev. B **65**, 155328 (2002).
- [78] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J. Moreno, L. Pavesi, M. Cazzanelli et J. Morante, Physica E **16**, 429 (2003).
- [79] L. Skuja, J. of Non-Cryst. Sol. **239**, 16 (1998).
- [80] D. L. T. Y. R. Jorge, *Etudes des propriétés optoélectronique de structures et de composants à base de nanostructures de Si*, PhD thesis, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2003.
- [81] O. JAMBOIS, *Elaboration et étude de la structure et des mécanisme de luminescence de nanocristaux de silicium de taille contrôlée*, PhD thesis, Université Henri Poincaré, 2005.
- [82] A. Bobyshev et V. Radtsig, Kin. Katal. **29**, 638 (1988).
- [83] L. Ding, T. P. Chen, Y. Liu, C. Y. Ng, Y. C. Liu et S. Fung, Appl. Phys. Lett. **87**, 121903 (2005).
- [84] P. Tognini, L. C. Andreani, M. Geddo, A. Stella, P. Cheyssac, R. Kofman et A. Migliori, Phys. Rev. B **53**, 11 (1996).
- [85] C. Delerue, G. Allan et M. Lannoo, Phys. Rev. B **48**, 11024 (1993).
- [86] L. E. Ramos, J. Furthmuler et F. Bechstedt, Phys. Rev. B **70**, 033311 (2004).
- [87] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbe' et K. Chan, Appl. Phys. Lett. **68**, 1377 (1996).
- [88] S. Duguay, J. J. Grob, A. Slaoui, Y. L. Gall et M. Amann-Liess, J. Appl. Phys. **97**, 104330 (2005).
- [89] Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu et Y. Masumoto, Appl. Phys. Lett. **59**, 3168 (1991).
- [90] T. TITTE, *Etude Raman des alliages à base de Be ou N, à liaisons fortement contrastées : modèle de percolation*, PhD thesis, Université de METZ, 2004.
- [91] C. Colvard, T. A. Gant, M. V. Klein, R. Merlin, R. Fischer, H. Morkoc et A. C. Gossard, Phys. Rev. B **31**, 2080 (1985).

- [92] D. R. dos Santos et I. L. Torriani, *Solid. State. Commun.* **85**, 307 (1993).
- [93] G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo et A. R. Pennisi, *Phys. Rev. B* **73**, 033307 (2006).
- [94] X. L. Wu, T. Gao, X. M. Bao, F. Yan, S. S. Jiang et D. Feng, *J. Appl. Phys.* **82**, 2704 (1997).
- [95] U. Serincan, G. Kartopu, A. Guennes, T. G. Finstad, R. Turan, Y. Ekinici et S. C. Bayliss, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, 247 (2004).
- [96] J.-Y. Zhang, X.-M. Bao et Y.-H. Ye, *Thin Solid Films* **323**, 68 (1998).
- [97] K. L. Teo, S. H. Kwok, P. Y. Yu et S. Guha, *Phys. Rev. B* **62**, 1584 (2000).
- [98] B. Gallas et J. Rivory, *J. Appl. Phys.* **94**, 2248 (2003).
- [99] G. Neshet, L. Kronik et J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **71**, 035344 (2005).
- [100] P. Tognini, L. C. Andreani, M. Geddo, A. Stella, P. Cheyssac, R. Kofman et A. Migliori, *Phys. Rev. B* **53**, 6992 (1996).
- [101] A. K. Ghosh, *Phys. Rev.* **165**, 888 (1968).
- [102] J. R. Heath, J. J. Shiang et A. P. Alivisatos, *J. Chem. Phys.* **101**, 1607 (1994).
- [103] C. W. Teng, J. F. Muth, R. M. Kolbas, K. M. Hassan, A. K. Sharma, A. Kvit et J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 43 (2000).

# Table des figures

1.2.1 Propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu isotrope. . . . .	15
1.2.2 Polarisation elliptique : Évolution de $\vec{E}$ en fonction des angles $\psi$ et $\chi$ . . . . .	17
1.2.3 Polarisation de la lumière en fonction du déphasage $\delta$ . . . . .	18
1.5.1 Réflexion d'une onde plane monochromatique sur une surface plane séparant deux milieux. Le plan d'incidence est défini par la normale à l'échantillon $\vec{N}$ et la direction du faisceau lumineux. $\theta$ est l'angle d'incidence. . . . .	23
1.6.1 Schéma d'un ellipsomètre à extinction. . . . .	25
1.6.2 Schéma d'un ellipsomètre photométrique à élément tournant. . . . .	26
1.6.3 Schéma du montage de l'ellipsomètre PRPSE. . . . .	28
1.6.4 Ellipsomètre PRPSE. . . . .	29
1.7.1 Variation de $\Psi$ et $\Delta$ d'un substrat de Si en fonction de $\theta$ . . . . .	37
1.7.2 Indices de réfraction et d'absorption d'un substrat de silicium. . . . .	37
1.8.1 Un film mince composite sur un substrat. . . . .	38
1.8.2 Représentation schématique des milieux effectifs : (a) selon Bruggeman et (b) selon Maxwell-Garnett. . . . .	40
1.8.3 Variation de $\chi^2$ en fonction de l'épaisseur de la couche [25]. . . . .	43
1.8.4 Comparaison entre les fonctions diélectriques de la silice, extraite de la référence [28] et calculée par l'inversion de $\Psi$ et $\Delta$ par la méthode point par point. . . . .	44
1.8.5 Mesures ellipsométriques d'un échantillon composé d'un film mince de $\text{SiO}_2$ de 250 nm déposé sur un substrat de silicium. . . . .	45
2.2.1 Polarisation de la matière par un champ électrique. . . . .	49
2.2.2 Fonction diélectrique du silicium cristallin. . . . .	52
2.2.3 Processus de transition direct par absorption d'un photon. . . . .	55



2.2.4	Processus de transitions optiques indirectes d'un électron (cercle plein) et création d'un trou (cercle vide). . . . .	57
2.2.5	Fonction diélectrique du germanium montrant les différents pics d'absorption [37]. . . .	58
2.2.6	Structure de bande du germanium montrant les différentes transitions directes et indirectes responsables des pics d'absorption de la partie imaginaire de la fonction diélectrique [38]. . . . .	59
2.2.7	Première zone de Brillouin de la structure diamant, avec les différentes directions dans l'espace des vecteurs d'ondes. . . . .	59
2.2.8	Structure de bande du silicium massif illustrant les transitions optiques (selon Adachi [38]). . . . .	60
2.2.9	Simulation de la dérivée seconde de la fonction diélectrique du silicium cristallin mesurée à 30 K avec les positions énergétiques des points critiques (d'après Cardona <i>et al.</i> [33]).	61
2.3.1	Photoluminescence du silicium poreux oxydé en fonction de la température de recuit [41].	62
2.3.2	Description schématique de la croissance du silicium nanocristallin en fonction du processus de recuit d'après Iwayama <i>et al.</i> [43]. . . . .	64
2.3.3	Diamètre moyen de nc-Si pour 10%, 20% et 30% de taux de sursaturation du silicium en fonction du temps de recuit (d'après Garrido <i>et al.</i> [49]). . . . .	65
2.3.4	Diamètre moyen de nc-Ge recuit à 1000°C en fonction du temps de recuit (d'après Bonafos <i>et al.</i> [50]). . . . .	65
2.3.5	Densité et forme des nc-Si pour des doses d'implantation de $1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ (a) et $2 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ (c). Les images (b) et (d) correspondent à la densité des nc-Si déterminées par des simulations KMC (Kinetic Monte Carlo) de $3 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et $8 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ respectivement (d'après Müller <i>et al.</i> [51]). . . . .	66
2.3.6	La concentration relative de l'excès de silicium déterminée par RBS sous azote N <sub>2</sub> (a) et sous air (b) (d'après Wendler <i>et al.</i> [52]). . . . .	67
2.3.7	Évolution du rayon moyen (a) et de la densité (b) en fonction de $t_{ann}$ sous atmosphère composée de N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> (d'après Coffin <i>et al.</i> [53]). . . . .	68
2.4.1	Représentation du modèle de l'état d'interface faisant intervenir le rôle des états d'interfaces ainsi que l'interaction entre les nanocristaux selon Iwayama <i>et al.</i> [61]. . . . .	71
3.2.1	Schéma du processus d'implantation : (a) avant implantation et (b) après implantation.	74

3.3.1 Simulation TRIM de la concentration du silicium en excès après implantation dans la couche de SiO <sub>2</sub> . Elle correspond à l'implantation de $1,5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ avec une énergie de 12,5 keV. . . . .	76
3.3.2 Comparaison entre l'échantillon implanté à température ambiante et non implanté. . . . .	77
3.3.3 Spectres ellipsométriques à $\theta = 70^\circ$ en fonction des températures d'implantation. . . . .	78
3.4.1 Représentation schématique du modèle utilisé pour reproduire les spectres de $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ des différents échantillons. La fraction volumique des inclusions de silicium n'est pas constante dans toute la couche de silice. Après la subdivision de la matrice, à chaque sous-couche d'épaisseur $e_i$ située à une profondeur déterminée correspond une fraction volumique moyenne $f_i$ constante. Les indices optiques des nc-Si sont décrits par la loi de Forouhi-Bloomer. . . . .	79
3.4.2 Comparaison entre les spectres $\tan \Psi$ ; $\cos \Delta$ mesurés et calculés à $\theta = 65^\circ$ et $\theta = 70^\circ$ . Le calcul des spectres est obtenu par l'ajustement de la valeur de l'épaisseur de la couche de silice. . . . .	81
3.4.3 Spectres ellipsométriques mesurés (symbole) et calculés (ligne) de l'échantillon $E_{amb}$ , implanté à température ambiante et recuit à $1100^\circ\text{C}$ sous azote pendant 2 h. Les nc-Si sont décrits par la loi de Forouhi-Bloomer (FB). . . . .	83
3.4.4 Comparaison entre les spectres de réflectance mesurés et calculés à $\theta = 25^\circ$ de l'échantillon contenant les nc-Si. . . . .	84
3.4.5 Fonctions diélectriques des nanocristaux de silicium obtenus par implantation ionique de $1,5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ à température ambiante, dans une couche de silice et recuit à $1100^\circ\text{C}$ pendant deux heures sous une atmosphère d'azote. A titre de comparaison, les spectres des nc-Si obtenus par Chen <i>et al.</i> [68], Gallas <i>et al.</i> [69], Aman <i>et al.</i> [70], Losurdo <i>et al.</i> [71] et du silicium cristallin [28] sont reportés sur la figure. . . . .	86
3.4.6 La courbe du gap selon $\tau_{auc}$ en fonction de l'énergie, caractérisant les transitions optiques indirectes pour les nc-Si implantés à température ambiante dans une matrice de SiO <sub>2</sub> . La valeur du gap correspond à l'intersection de la courbe modélisant la partie linéaire de $(\alpha \times E)^{1/2}$ avec l'axe des énergies. . . . .	88
3.4.7 Distribution de taille d'après l'analyse des images TEM (dark-field configuration) pour des nanostructures de silicium implantées à température ambiante et recuit à $1150^\circ\text{C}$ pendant 1 h. (d'après Sias <i>et al.</i> [54]). . . . .	90

3.5.1 Spectres ellipsométriques $\tan \psi$ et $\cos \Delta$ mesurés aux deux angles d'incidence $\theta = 65^\circ$ et $70^\circ$ . Ces mesures sont effectuées sur des échantillons implantés par $1,5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ à différentes températures (ambiante, $400^\circ\text{C}$ , $500^\circ\text{C}$ et $600^\circ\text{C}$ ). Ensuite, ils ont subi un recuit à $1100^\circ\text{C}$ pendant deux heures. . . . .	91
3.5.2 Spectres ellipsométriques $\tan \psi$ et $\cos \Delta$ mesurés à $70^\circ$ sur deux échantillons identiques élaborés séparément. . . . .	92
3.5.3 Comparaison entre les spectres ellipsométriques mesurés et calculés à $\theta = 70^\circ$ . . . . .	93
3.5.4 Comparaison entre les spectres de réflectance mesurés à $\theta = 25^\circ$ et ceux calculés à partir des résultats de la modélisation des spectres ellipsométriques, pour les différentes températures d'implantation indiquées. . . . .	94
3.5.5 Comportement des fonctions diélectriques des nanostructures de silicium en fonction de la température d'implantation. . . . .	95
3.5.6 Variation de l'énergie de gap des nanostructures de silicium en fonction de la température d'implantation. . . . .	97
3.5.7 Comparaison entre la taille des nanocristaux obtenus par le modèle de Brus <i>et al.</i> [58] et par les paramètres de chen et al [68] incluant les énergies de gap obtenues par ellipsométrie. A titre de comparaison la variation de la taille des nanocristaux selon Sias <i>et al.</i> [54, 55] est également reportée. . . . .	97
3.6.1 Profil en profondeur obtenu par des simulations SRIM, pour des implantations à multiples doses et d'énergies. . . . .	101
3.6.2 Profil gaussien d'implantation d'ions de silicium dans la matrice $\text{SiO}_2$ . . . . .	101
3.6.3 Comparaison entre les mesures ellipsométriques des échantillons contenant des nc-Si dont les distributions de l'excès de silicium sont gaussienne (dot) et constante (dash). Les nc-Si sont obtenus par implantation et un recuit à $1100^\circ\text{C}$ pendant $2h$ sous $N_2$ . . .	102
3.6.4 Comparaison entre les mesures ellipsométriques des échantillons avant et après le processus d'implantation. . . . .	103
3.6.5 Schémas des modèles ellipsométriques : (a) pour extraire l'épaisseur totale du film $e_t$ . (b) pour extraire la fonction diélectrique effective du film composite. . . . .	105

3.6.6 Fonction diélectrique effective du film de 250 nm composé de nc-Si et de SiO<sub>2</sub>. A titre de comparaison, la fonction diélectrique de la silice extraite, par la méthode point par point (PP), des mesures ellipsométriques de l'échantillon avant implantation ainsi que celle donnée par Palik *et al.* [28]. On a rapporté dans l'insert le comportement du coefficient d'absorption  $\alpha$  du film composite. . . . . 106

3.6.7 Spectres de photoluminescence d'une couche mince de silice non recuite et recuite aux différentes températures indiquées (selon O. Jambois [81]) . . . . . 107

3.6.8 Comparaison entre les fonctions diélectriques effectives calculées par la méthode point par point et par la loi de Forouhi-Bloomer à trois oscillateurs. Les paramètres de la loi sont reportés dans la légende. . . . . 108

3.6.9 Reproduction des mesures ellipsométriques  $I_s$  et  $I_c$  par le modèle (a) décrit sur la figure (3.6.5) et où la couche composite est représentée par la loi de FB. Les paramètres d'ajustement de cette loi sont indiqués sur la figure (3.6.8). . . . . 109

3.6.10 Reproduction des mesures ellipsométriques  $I_s$  et  $I_c$  dans le domaine 1,8 – 3 eV, par l'ajustement de la fraction volumique du silicium. . . . . 110

3.6.11 Fonctions diélectriques des nanostructures de silicium en fonction de la fraction volumique. A titre de comparaison, le spectre du silicium massif (ligne+cercle) est représenté aussi. . . . . 111

3.6.12 Comportement de la fonction diélectrique du silicium en fonction de sa fraction volumique dans la silice. . . . . 113

3.6.13 Schéma du modèle multicouche utilisé pour la reproduction des spectres ellipsométriques. Les fractions volumiques du silicium ainsi obtenues sont représentées en fonction de la profondeur dans la couche de silice. Les spectres de référence de la silice et du silicium massif (SiO<sub>2</sub>, Si) utilisés dans ce modèle sont extraits de la référence [28]. . . . . 115

3.6.14 Comparaison entre les paramètres ellipsométriques mesurés et calculés par l'ajustement des fractions volumiques dans la gamme 1,5 – 3 eV. . . . . 115

3.6.15 Fractions volumiques calculées à partir des simulations TRIM par l'équation (3.6.1), comparées à celles obtenues par le modèle ellipsométrique. . . . . 116

3.6.16 Comparaison des fonctions diélectriques  $\varepsilon_{nc}$  des nanocristaux de silicium incrustés dans les matrices de l'échantillon à profil gaussien et à profil plat. . . . . 117

3.6.17	Forces d'oscillateur des transitions optiques (lignes verticales) et $\varepsilon_i$ normalisées des nc-Si passivées à l'hydrogène. Le nombre d'atome formant chaque nanoparticule est indiqué aussi (d'après Weissker <i>et al.</i> [77]). . . . .	119
3.6.18	Reproduction des fonctions diélectriques des nc-Si par le modèle de Forouhi-Bloomer à 2 oscillateurs. Les deux transitions principales sont les pics $E_1$ et $E_2$ . A titre de comparaison, le spectre de silicium massif est représenté. . . . .	120
4.2.1	Distribution en profondeur de l'excès de germanium dans la couche de silice, déterminée par les simulations TRIM. . . . .	125
4.3.1	Spectre Raman où les processus Stokes et anti-Stokes sont représentés par des raies de diffusion. La raie Rayleigh correspond au cas des diffusions quasi-élastiques. . . . .	126
4.3.2	Repliement des courbes de dispersion des modes TO dans la zone de Brillouin (a) et l'élargissement du pic Raman. . . . .	127
4.3.3	Spectre Raman d'échantillon de nc-Ge réalisé avec un laser vert ( $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ). A titre de comparaison, un spectre de référence $\text{SiO}_2/\text{Si}$ est reporté aussi. L'insert représente le rapport des intensités relatives entre l'échantillon de nc-Ge et la référence. . . . .	128
4.3.4	(a), Spectre Raman d'échantillon de nc-Ge obtenus par implantation de $1 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ et un recuit à $900^\circ\text{C}$ pendant $1 \text{ h}$ ainsi que celui du germanium massif (b) (d'après Serincan <i>et al.</i> [95]). . . . .	128
4.4.1	Image TEM de l'échantillon contenant des nc-Ge obtenus par implantation et un recuit à $950^\circ\text{C}$ pendant $1 \text{ h}$ sous $\text{N}_2$ . . . . .	130
4.5.1	Spectres expérimentaux et calculés de l'échantillon contenant les nc-Ge. La reproduction des spectres est obtenue avec un modèle à trois couches où les inclusions de germanium sont assimilées à du germanium massif (Ge). Le schéma du modèle utilisé est représenté sur la figure. . . . .	131
4.5.2	Représentation schématique de la configuration de l'échantillon riche en germanium utilisée pour le calcul de la fonction diélectrique effective. . . . .	133
4.5.3	Fonction diélectrique effective de la couche composite calculée par la méthode d'inversion point par point à partir des mesures ellipsométriques. . . . .	134
4.5.4	Fonction diélectrique des nanocristaux de germanium extraite de $\varepsilon_{eff}$ par le modèle de Maxwell-Garnett. Les positions énergétiques des points critiques sont indiquées sur la figure. A titre de comparaison, la fonction diélectrique du germanium massif [37] est également reportée. . . . .	135

4.5.5 Comparaison des fonctions diélectriques des nc-Ge obtenus par implantation (ce travail) et par épitaxie par jets moléculaires (Gallas *et al.* [98]). Nous avons représenté également le spectre d'absorption de nc-Ge obtenus par déposition selon Tognini *et al.* [100]. . . . 137

4.5.6 Dérivée seconde de la partie imaginaire de la fonction diélectrique des nc-Ge. Les positions des points critiques sont indiquées par des flèches et sont attribuées aux transitions optiques  $E_1/E_1 + \Delta_1$ ,  $E'_0$  et  $E_2$ . L'encart représente la structure de bande du germanium massif avec les transitions optiques correspondant aux points critiques [38]. . . . . 139

# Liste des tableaux

1.1	Erreurs systématiques sur $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ . Cas particulier : $A = \pm 45^\circ$ et $P = 0^\circ$ . . . . .	34
3.1	Paramètres d'élaboration des échantillons implantés et recuits sous une atmosphère d'azote. . . . .	76
3.2	Valeurs des épaisseurs de la couche de silice pour l'échantillon avant l'implantation, obtenues à partir de la modélisation des spectres ellipsométriques. . . . .	81
3.3	Valeurs des épaisseurs des sous-couches et les fractions volumiques des nanocristaux de silicium correspondantes. Ces valeurs sont obtenues à partir de la modélisation des spectres ellipsométriques à $\theta = 50, 60, 65, 67$ et $70^\circ$ . . . . .	82
3.4	Épaisseur de la couche de silice et les valeurs des coefficients de la loi de Forouhi-Bloomer pour l'échantillon $E_{amb}$ déterminés par la modélisation des spectres ellipsométriques. . . . .	85
3.5	La taille moyenne des nc-Si calculée à partir de l'équation (3.4.2) en utilisant les paramètres $\alpha$ et $n$ des références [56, 57] comparée à celle calculée par le modèle de Brus <i>et al.</i> [58]. . . . .	89
3.6	Valeurs des coefficients de la loi de Forouhi-Bloomer caractérisant les propriétés optiques des nc-Si en fonction de la température d'implantation. . . . .	96
3.7	Conditions d'élaboration des échantillons de nanocristaux de silicium. $T_{imp}$ = température d'implantation, $T_{ann}$ = température de recuit, $t_{ann}$ = temps de recuit et TA = température ambiante. . . . .	100
3.8	Épaisseur de la couche de silice avant et après l'implantation. . . . .	105
4.1	Les valeurs des épaisseurs et de la fraction volumique du germanium comparées à celles calculées à partir de l'analyse de l'image TEM. . . . .	132

4.2	Énergies des différents points critiques déterminées à partir de la dérivée seconde de la fonction diélectrique des nc-Ge. A titre de comparaison, nous reportons des valeurs retrouvées dans la littérature [98, 103]. Les valeurs extraites de la référence [103] correspondent à des nc-Ge de 26 <i>nm</i> de diamètre dans une matrice de $Al_2O_3$ . . . . .	139
-----	---	-----