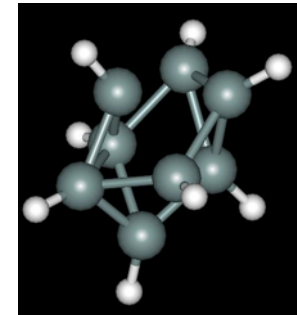


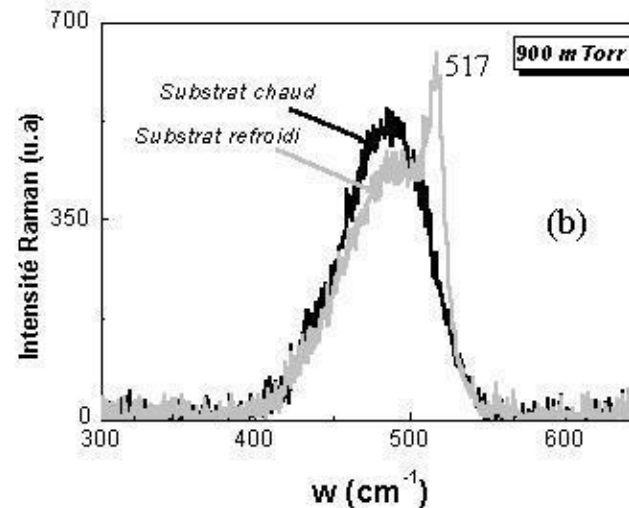
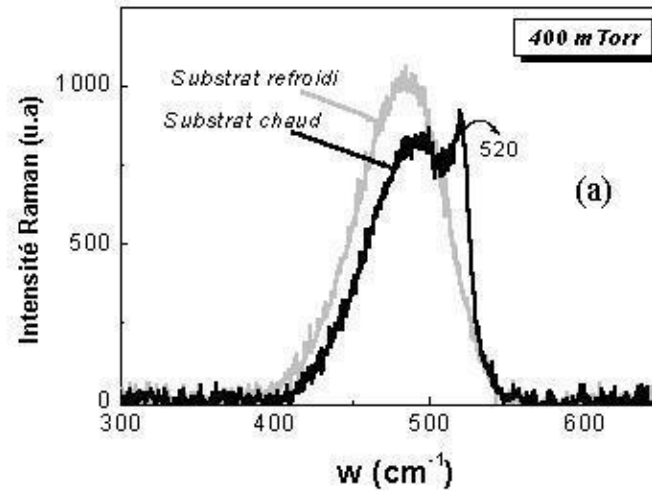
Croissance et cristallisation des nanoparticules de silicium par capture de produits de décomposition de silane et d'hydrogène.

1. Les conditions de croissances.
2. Étude Théorique.
3. Résultats.
4. Conclusion.



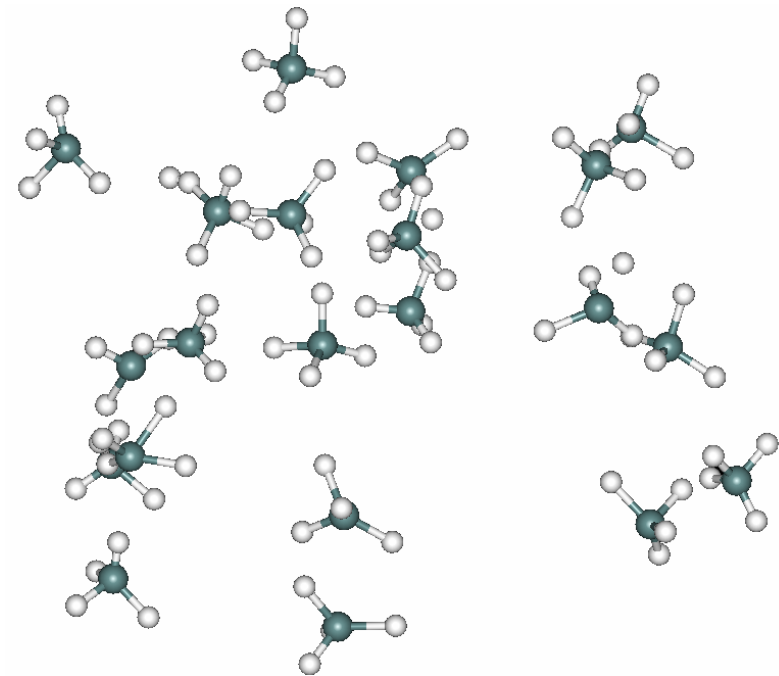
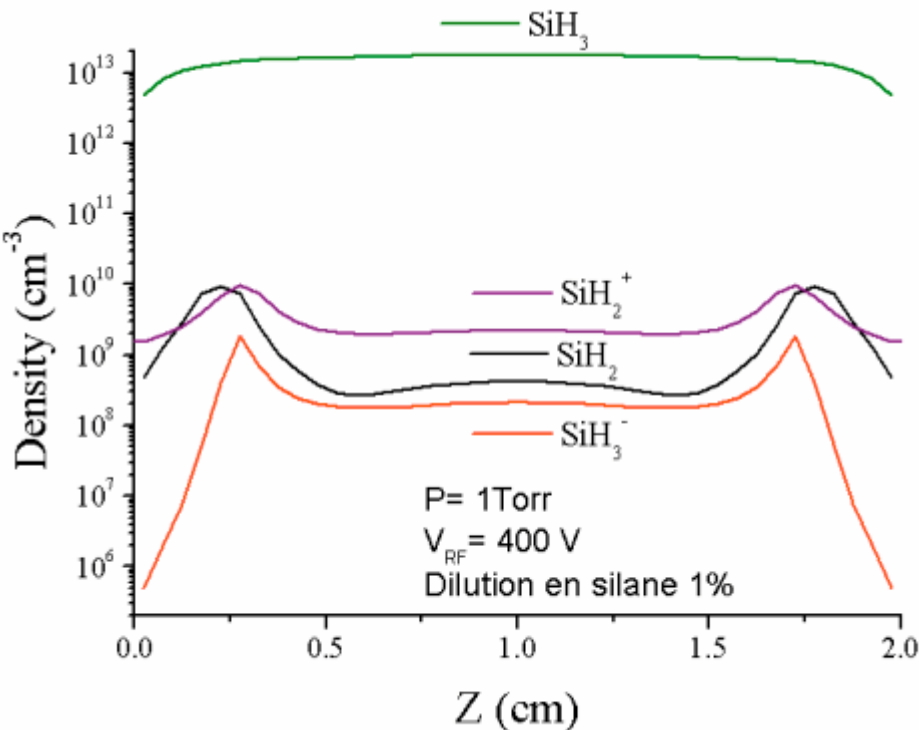
1. Les conditions de croissances.

Les nanocristaux sont créés dans le plasma. En effet lors d'un dépôt simultané sur deux substrats de température 250°C et 80°C, on observe à basse pression (400 mTorr), un dépôt micro-cristallin sur le substrat chaud mais pas sur le substrat froid. Alors qu'on observe l'inverse à haute pression (900 mTorr).



Spectres de diffusion Raman des couches de silicium déposées sur des substrats chauds et froids.

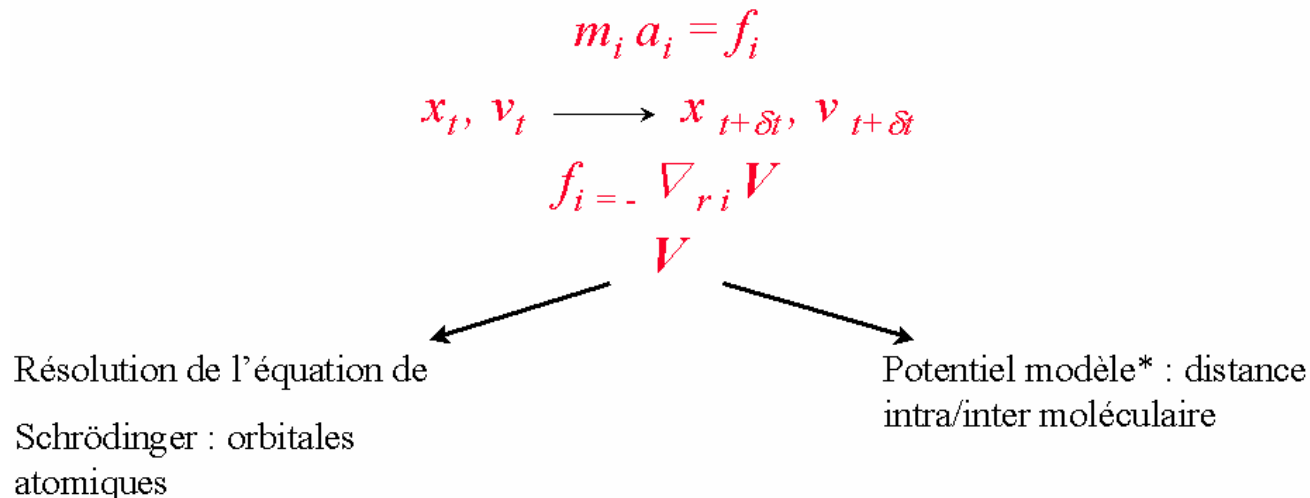
Les nanocristaux sont créés dans le plasma par captures successives de précurseurs : molécules de SiH_4 et produits issus de la dissociation par le flux d'électrons (SiH_3 , SiH_2 , SiH_2^+ ...).



3. Étude théorique.

Calcul de dynamique moléculaire

Principe: Résolution des équations classiques de mouvement pour un système de N molécules en interaction (potentiel V)



Pas de temps: 0.1 fs

Temps de simulations: 100 000 de pas de temps pour 10 ps.

La méthode de Fock

Si on considère toutes les interactions, l'équation de Schrödinger est $H_{tot} \Psi = E\Psi$

$$\text{Avec: } H_{tot} = \sum_A \sum_{\angle B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_i \sum_{\angle j} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{2\pi \cdot m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2\pi \cdot M_A} \sum_A \nabla_A^2$$

La résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. Il faut donc faire un certain nombre d'approximations:

1) L'approximation de Born-Oppenheimer :

$$H_{tot} = \sum_A \sum_{\angle B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_i \sum_{\angle j} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{2\pi \cdot m} \sum_i \nabla_i^2$$

2) La fonction d'onde totale peut être mise sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi = (n!)^{-1/2} \left| \Psi_p^\alpha(1) \Psi_p^\beta(2) \dots \Psi_z^\alpha(n-1) \Psi_z^\beta(n) \right|$$

Où $\Psi_p^\alpha(1)$ est une fonction d'onde p pour un électron de spin α .

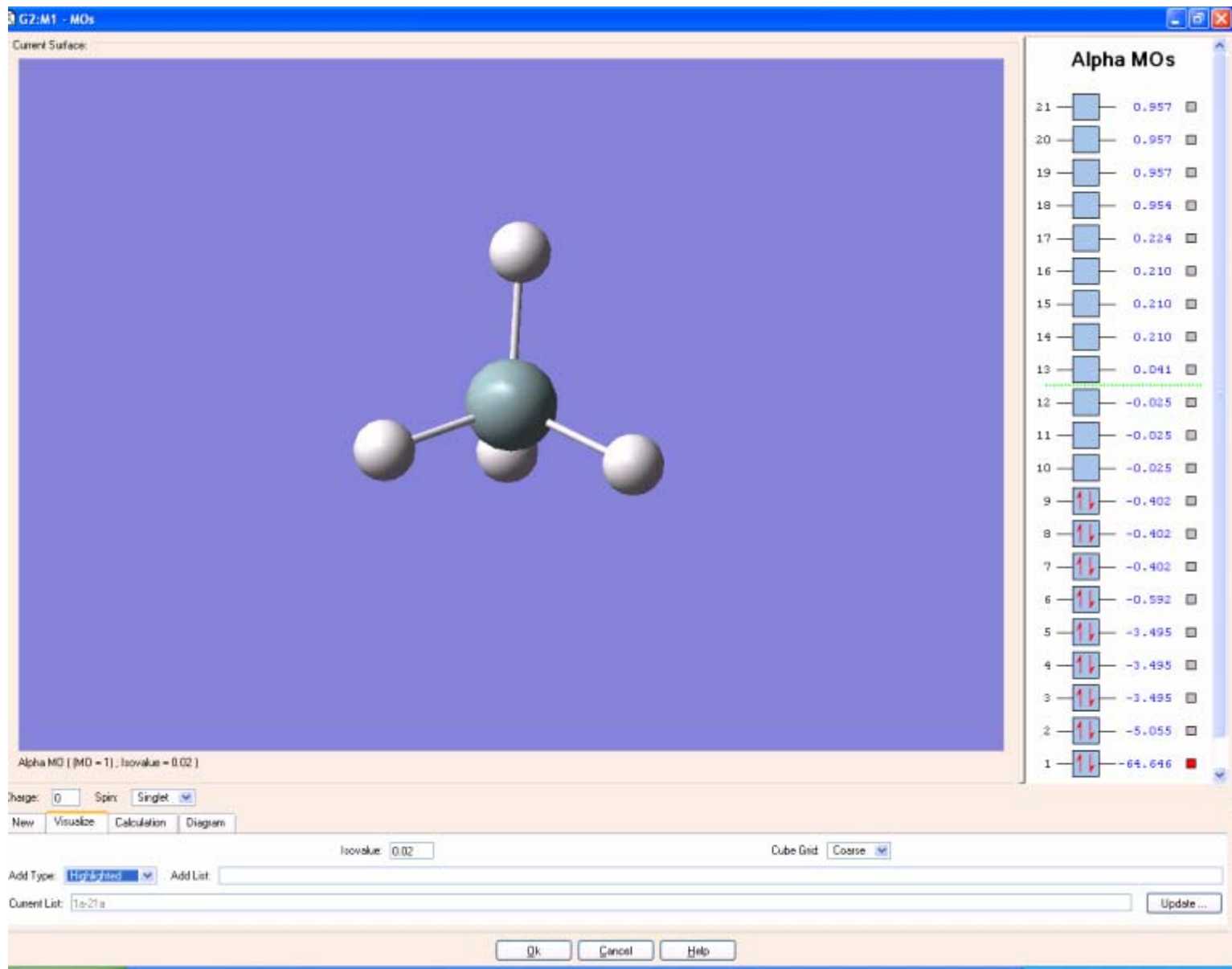
3) Approximation LCAO :

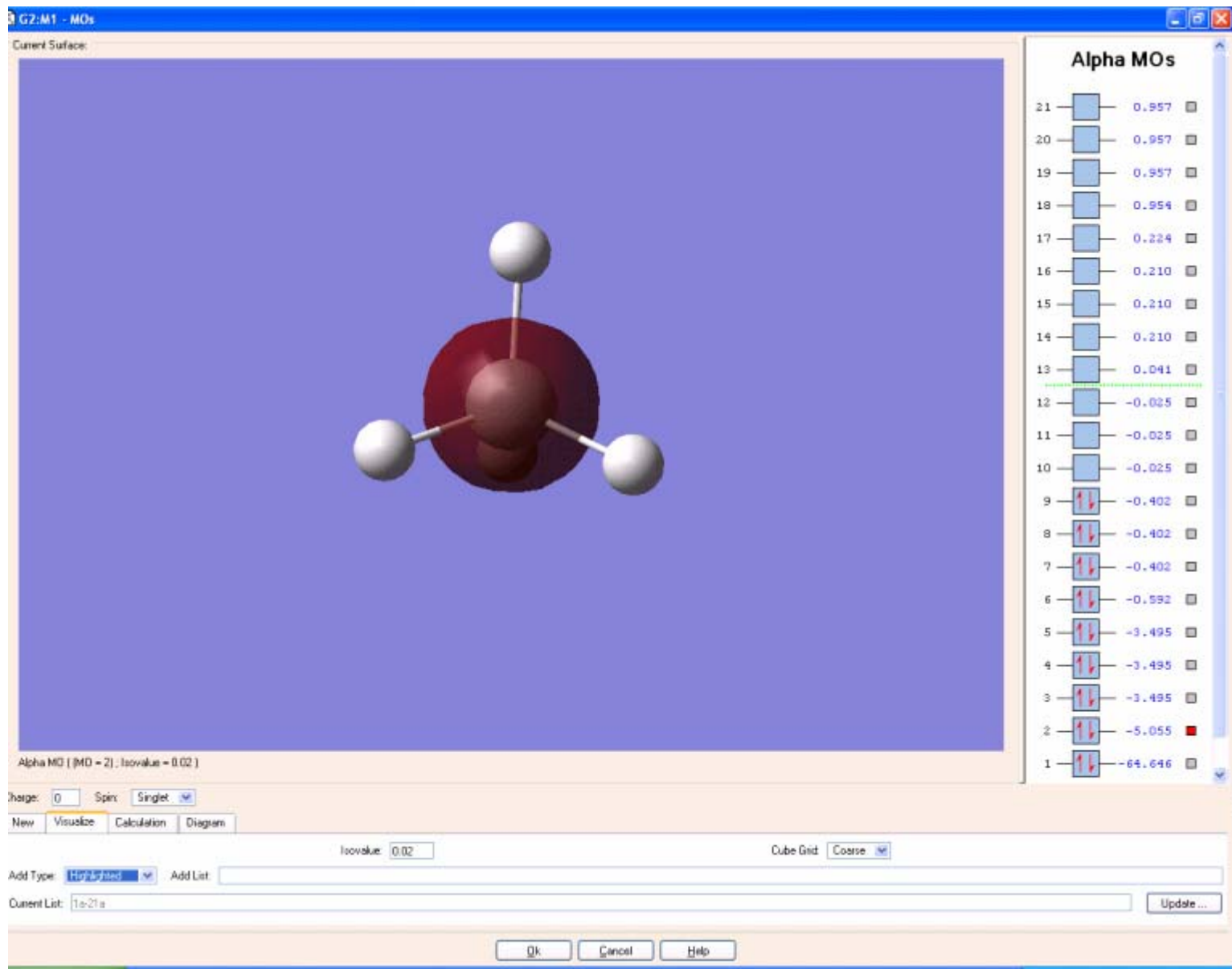
$$\Psi_p(i) = \frac{1}{\sqrt{N_p}} \sum_k c_k^p \Phi_k(i)$$

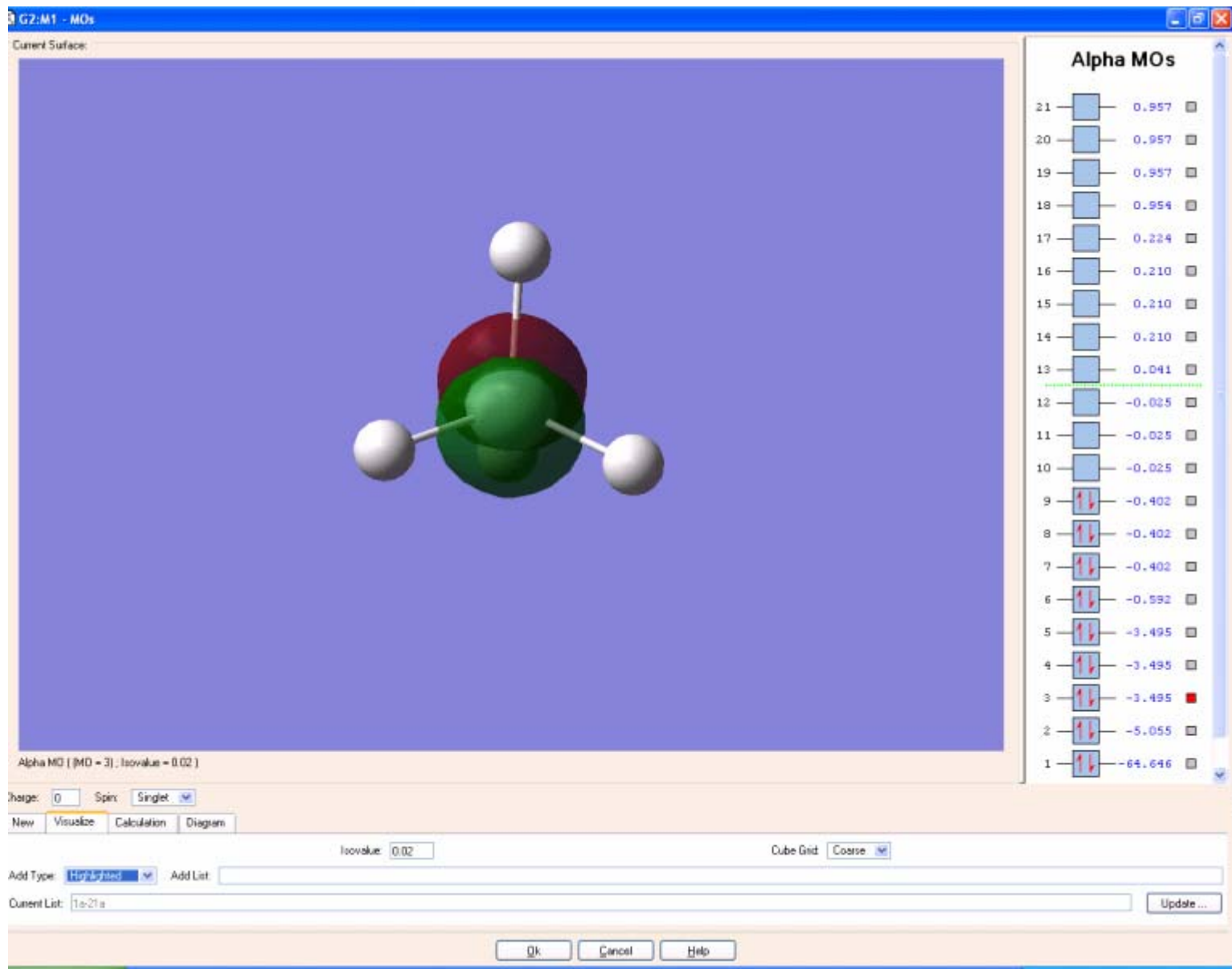
$$N_p = \sum_k \sum_l c_k^p c_l^p S_{kl}$$

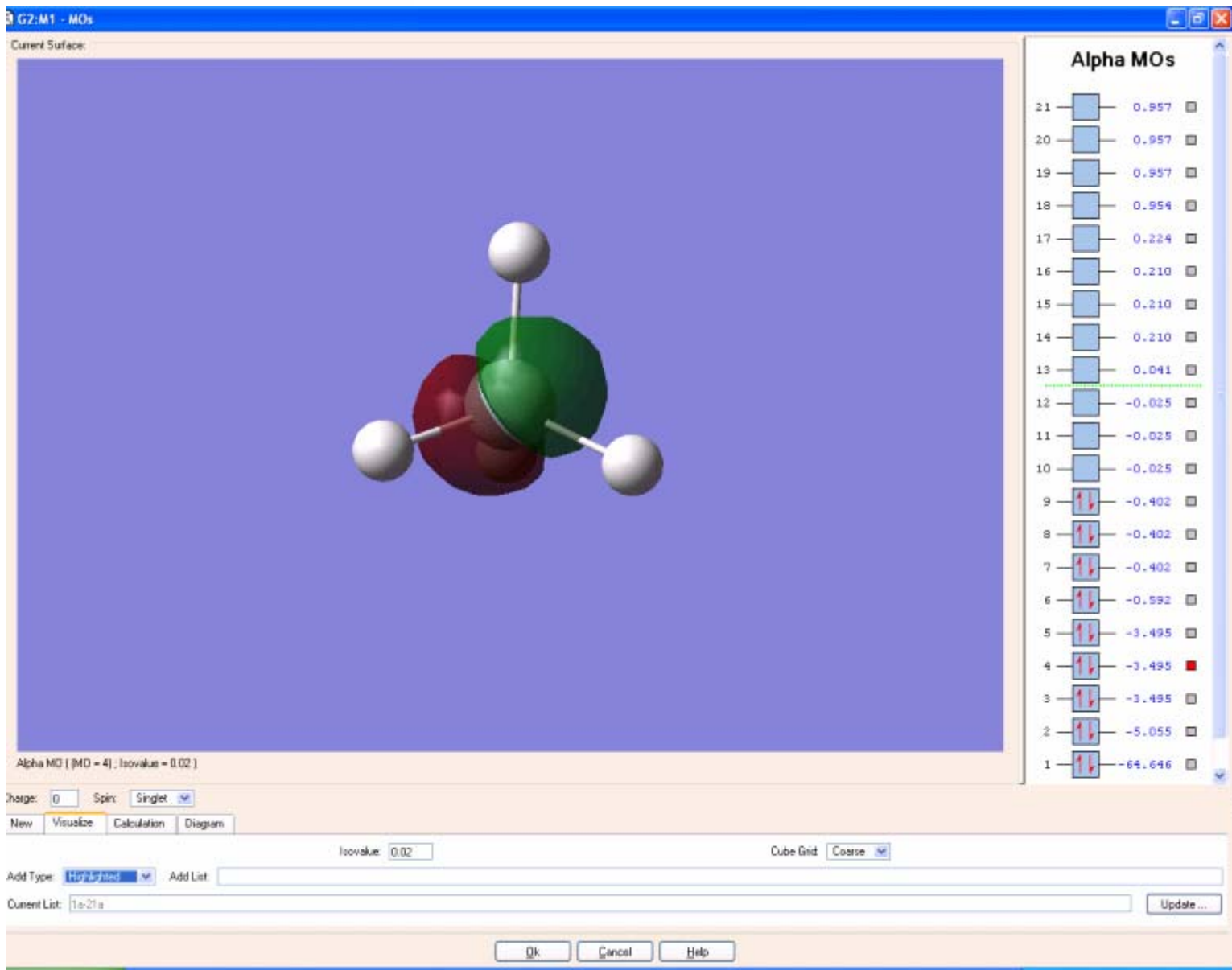
Où S_{kl} est l'intégrale de recouvrement entre k et l.

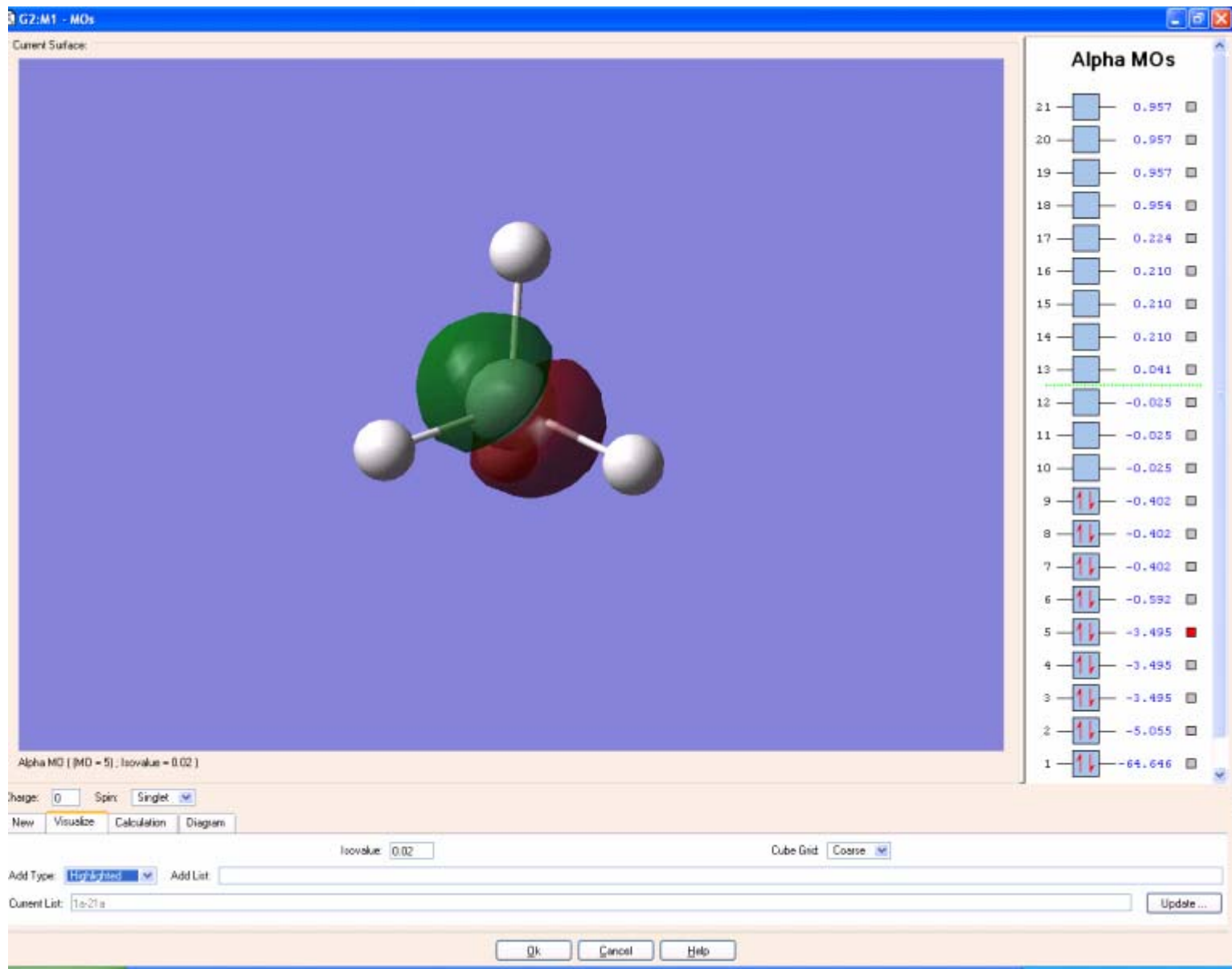
Visualisation des orbitales pour SiH_4

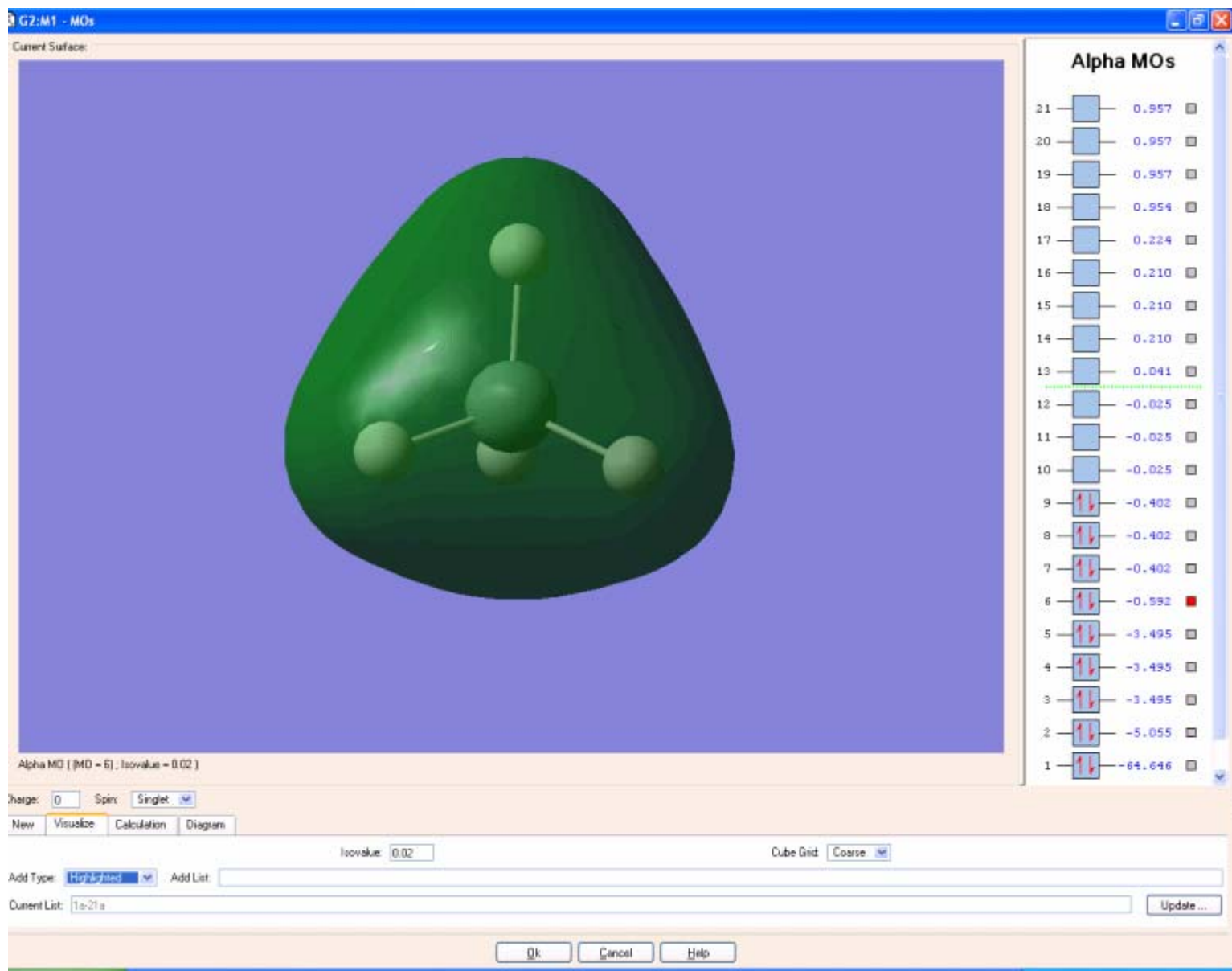


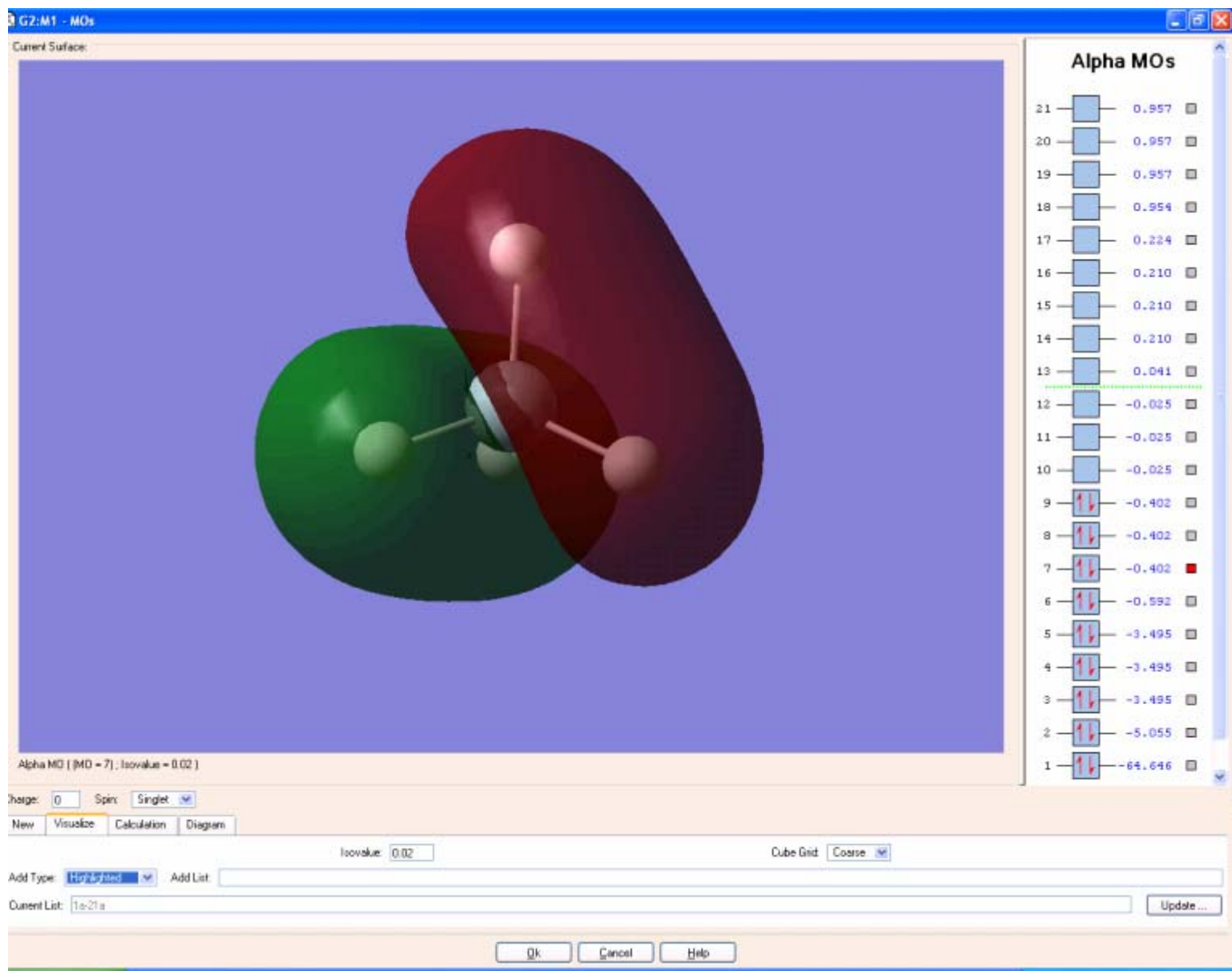


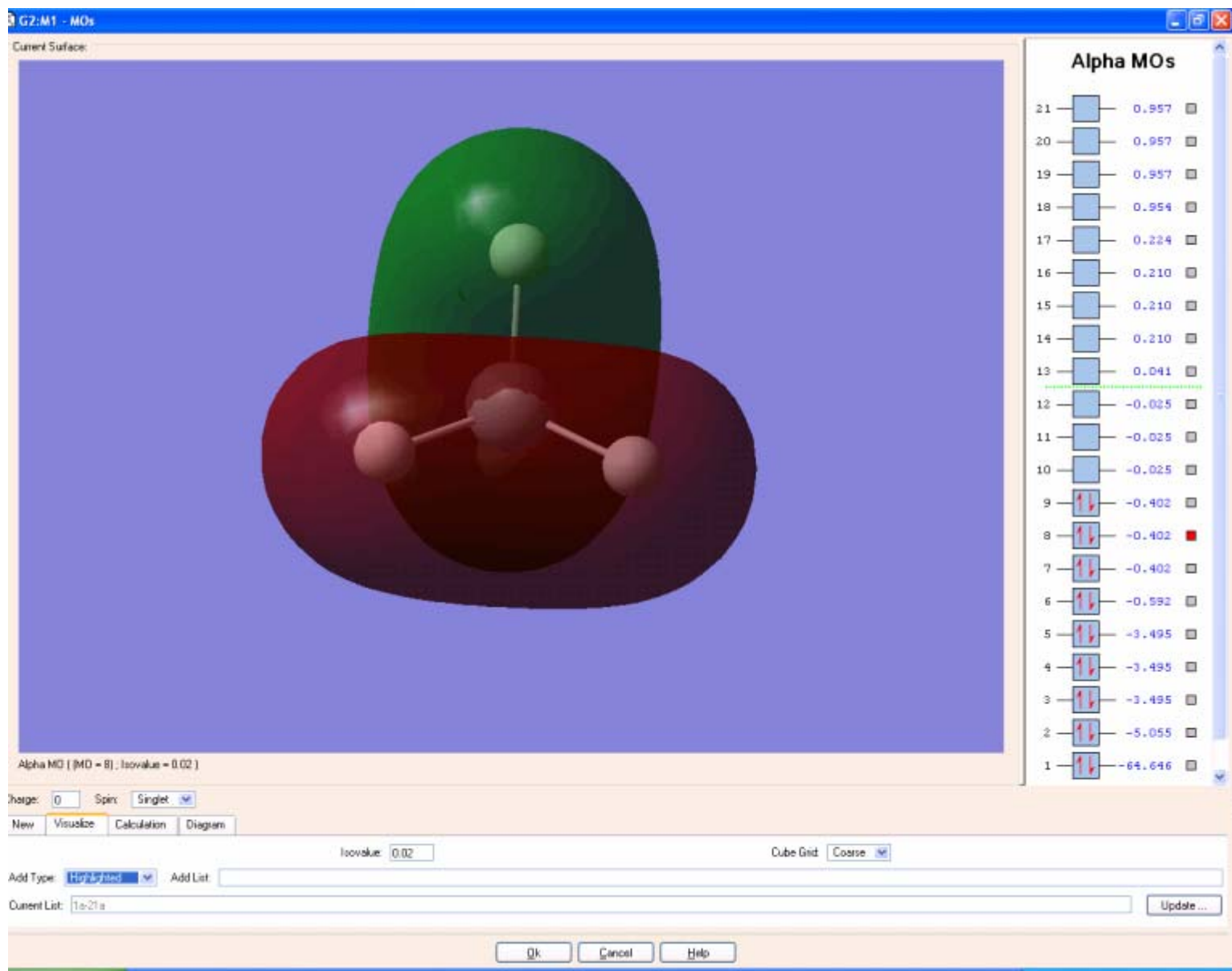


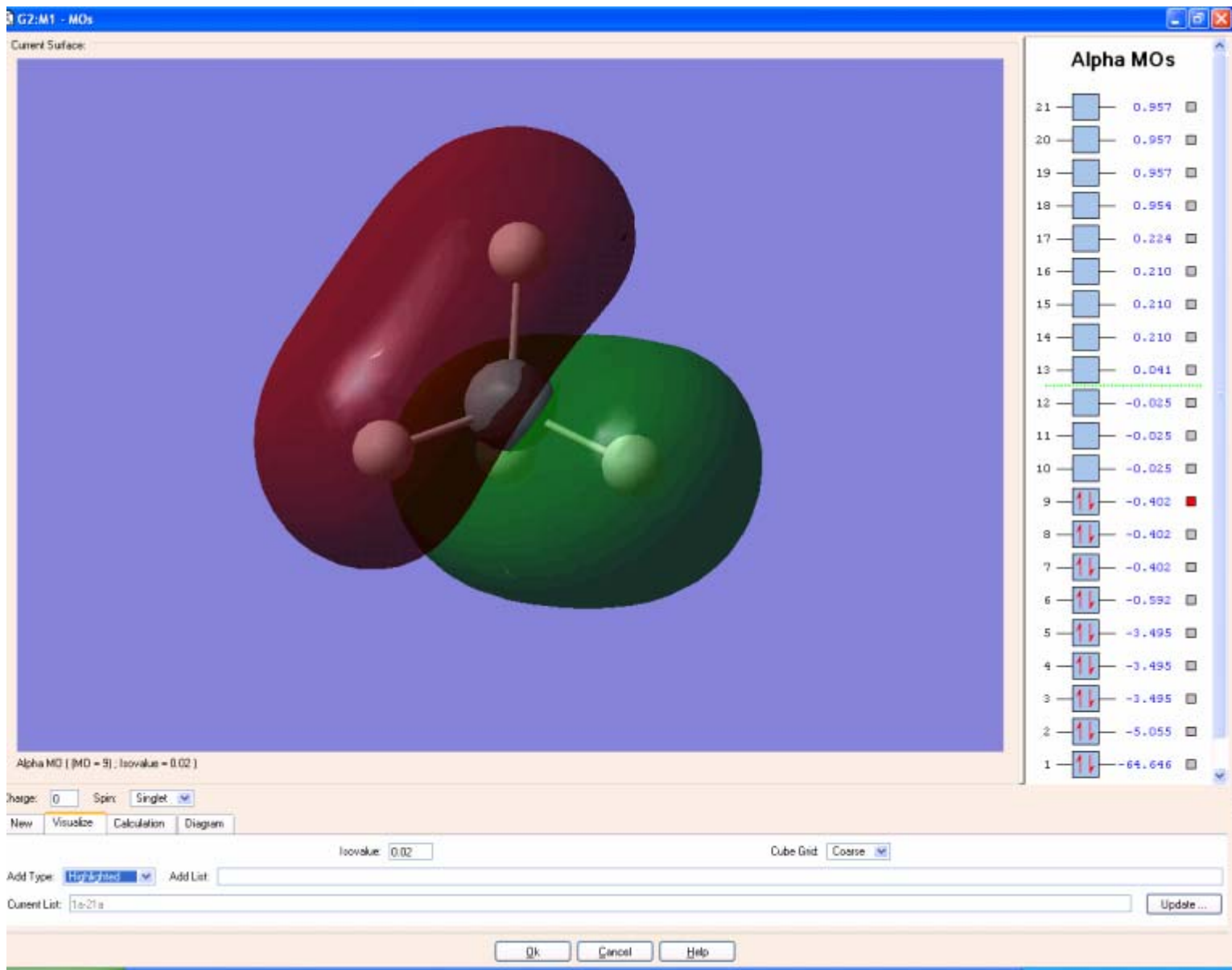


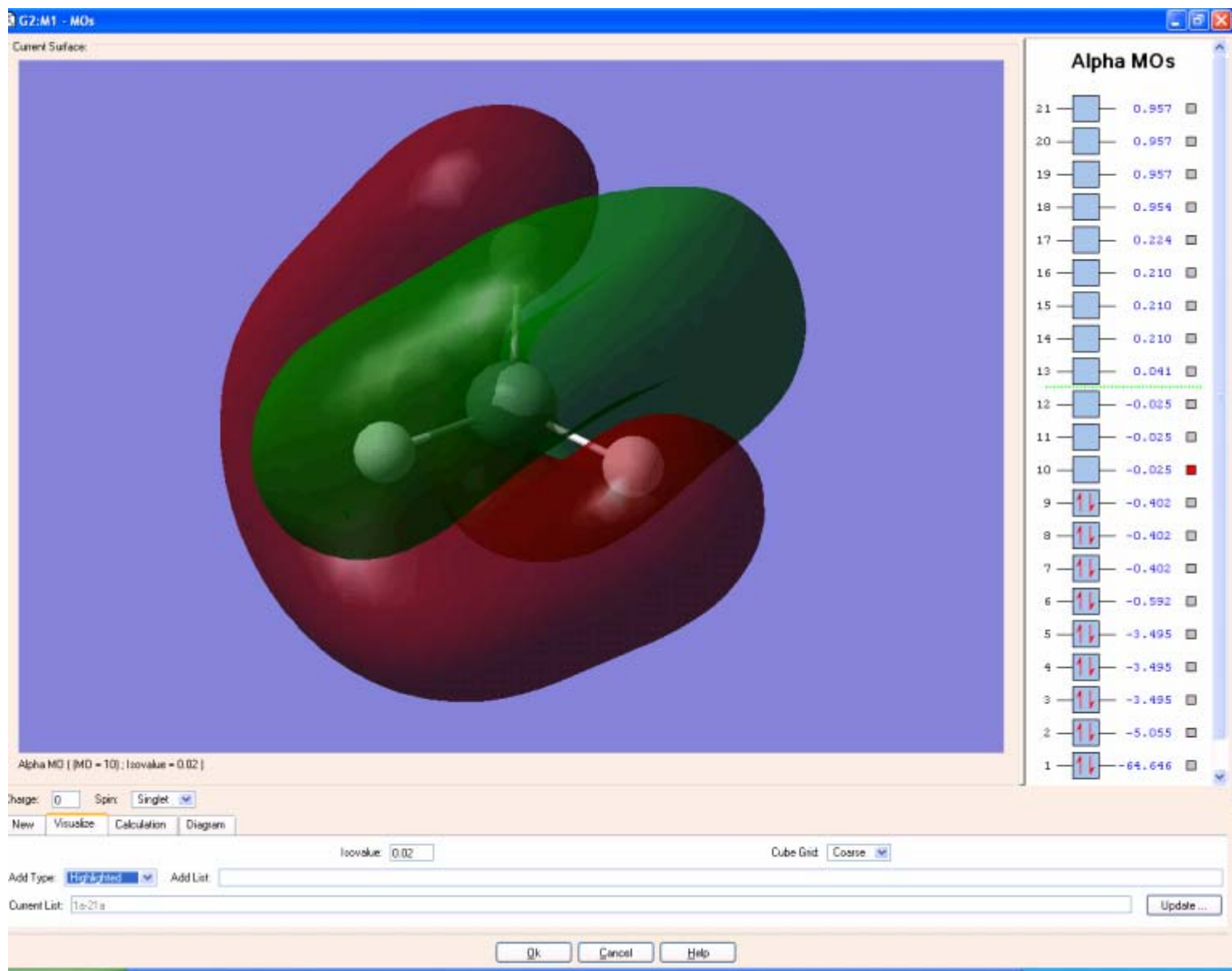


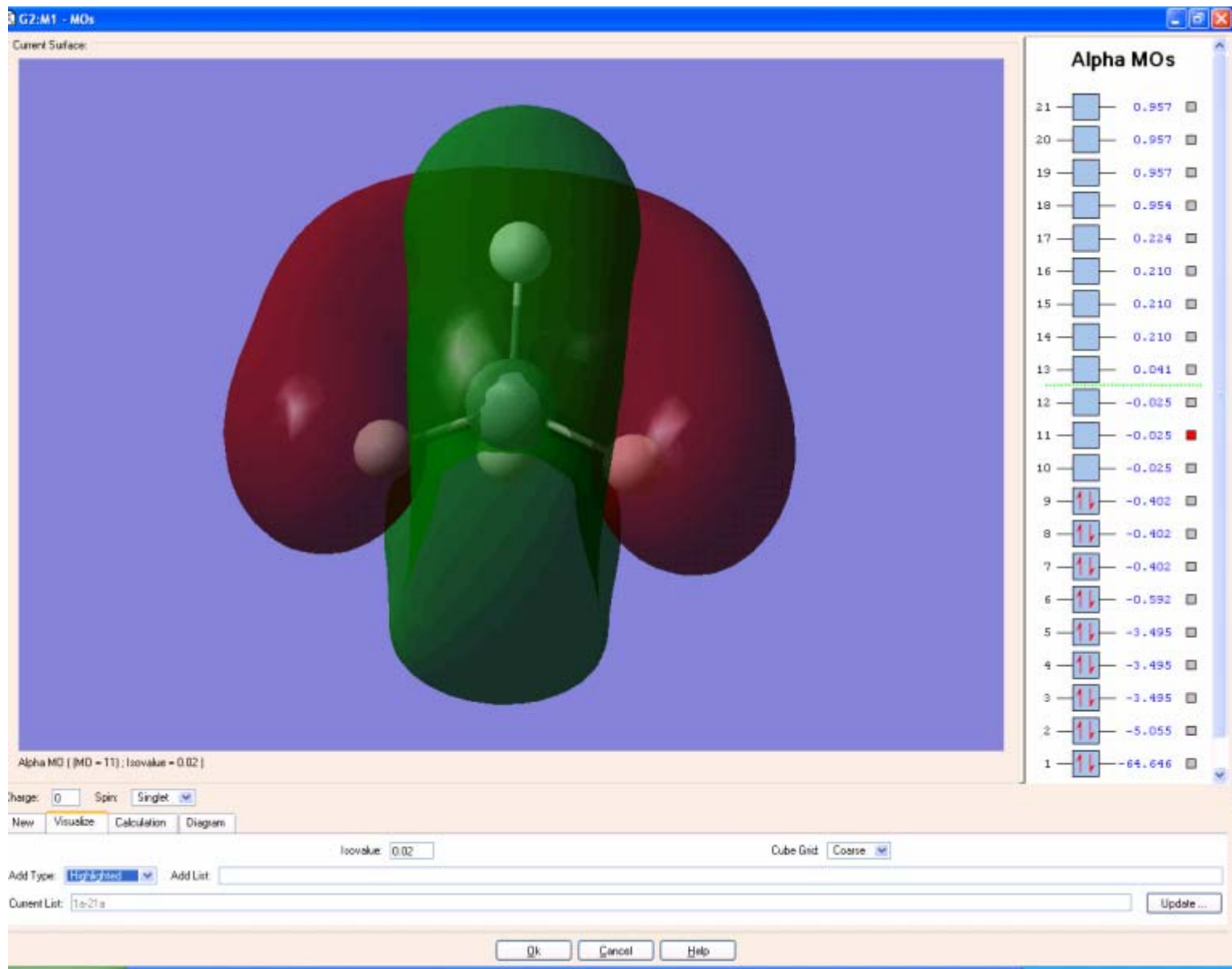


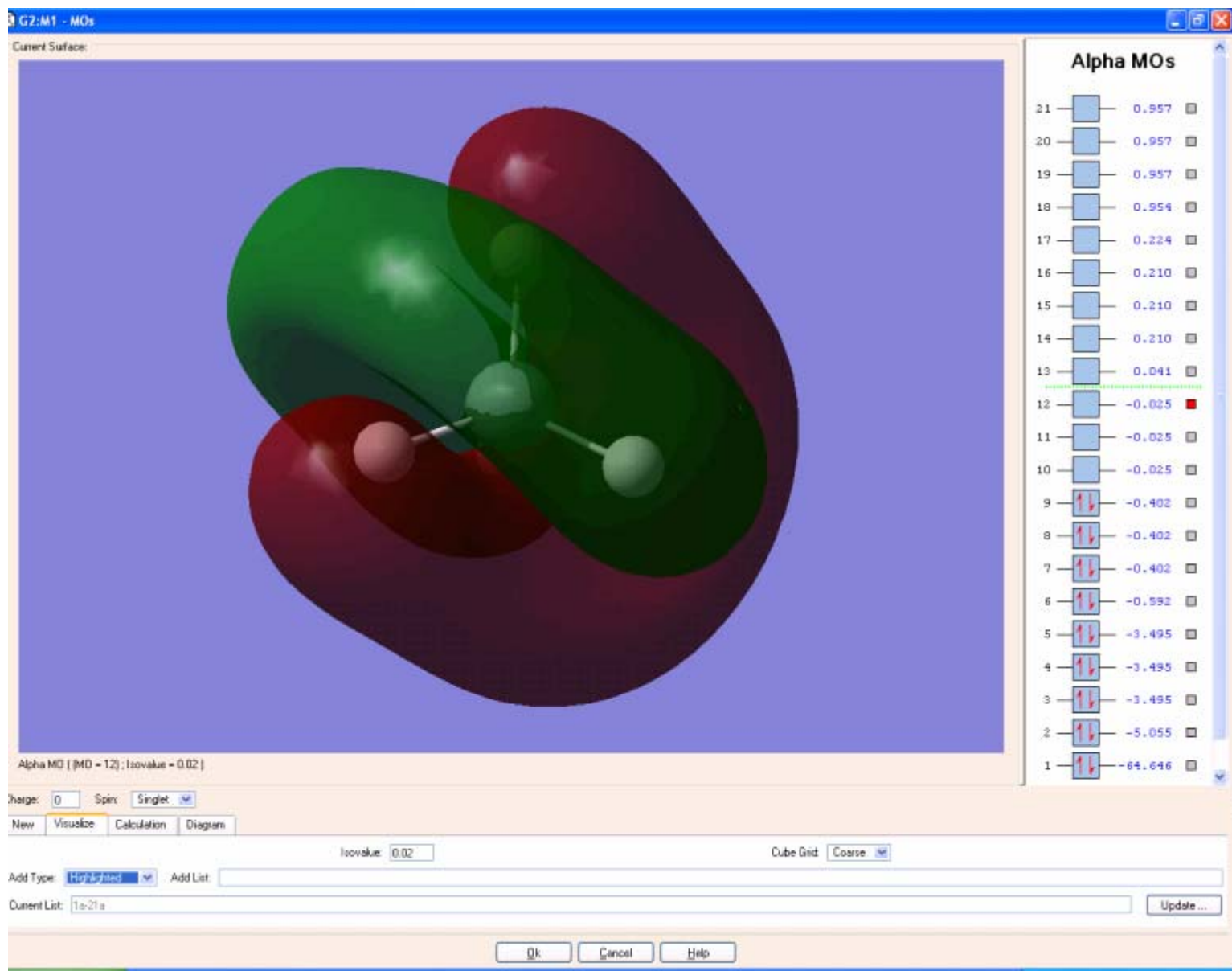


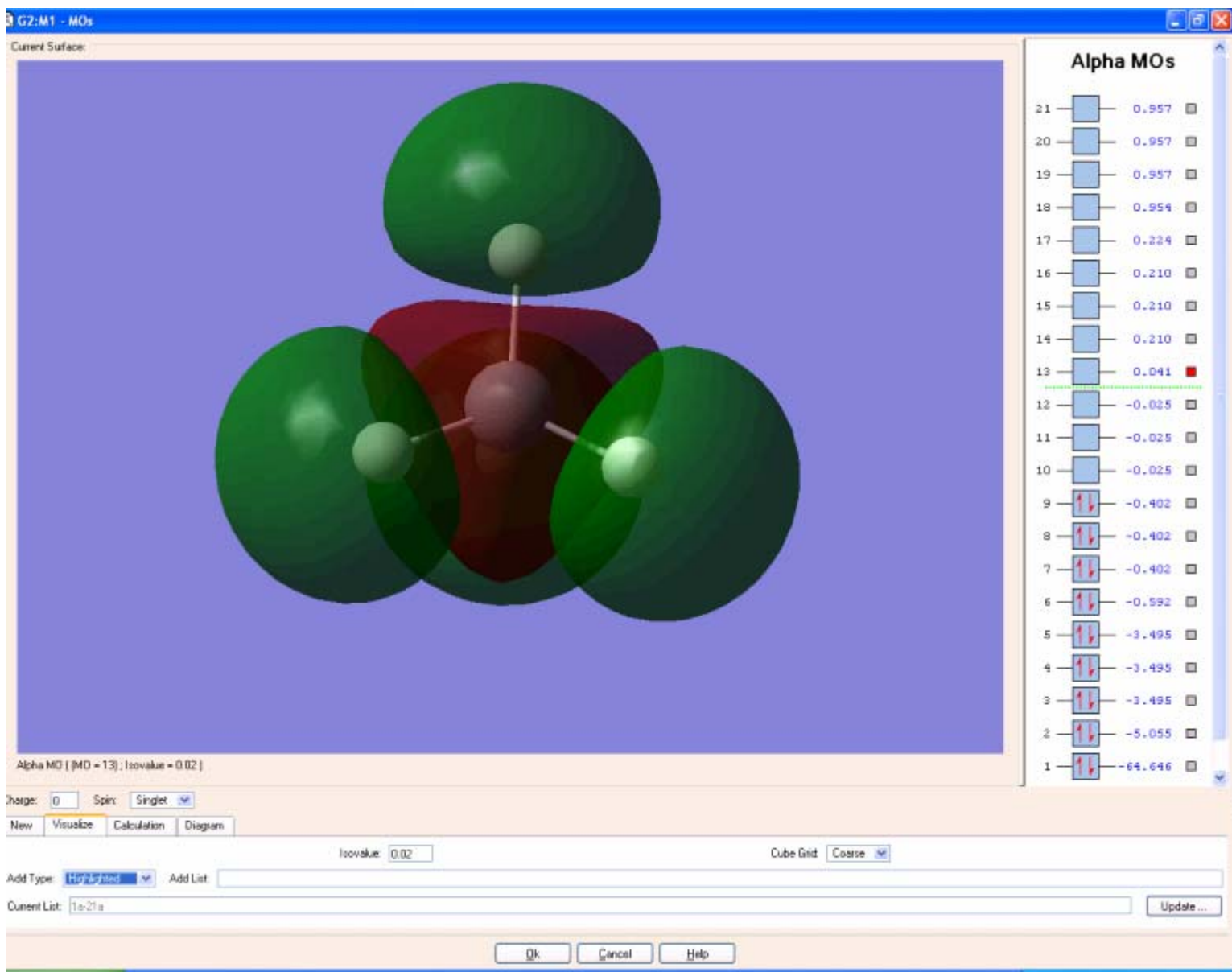


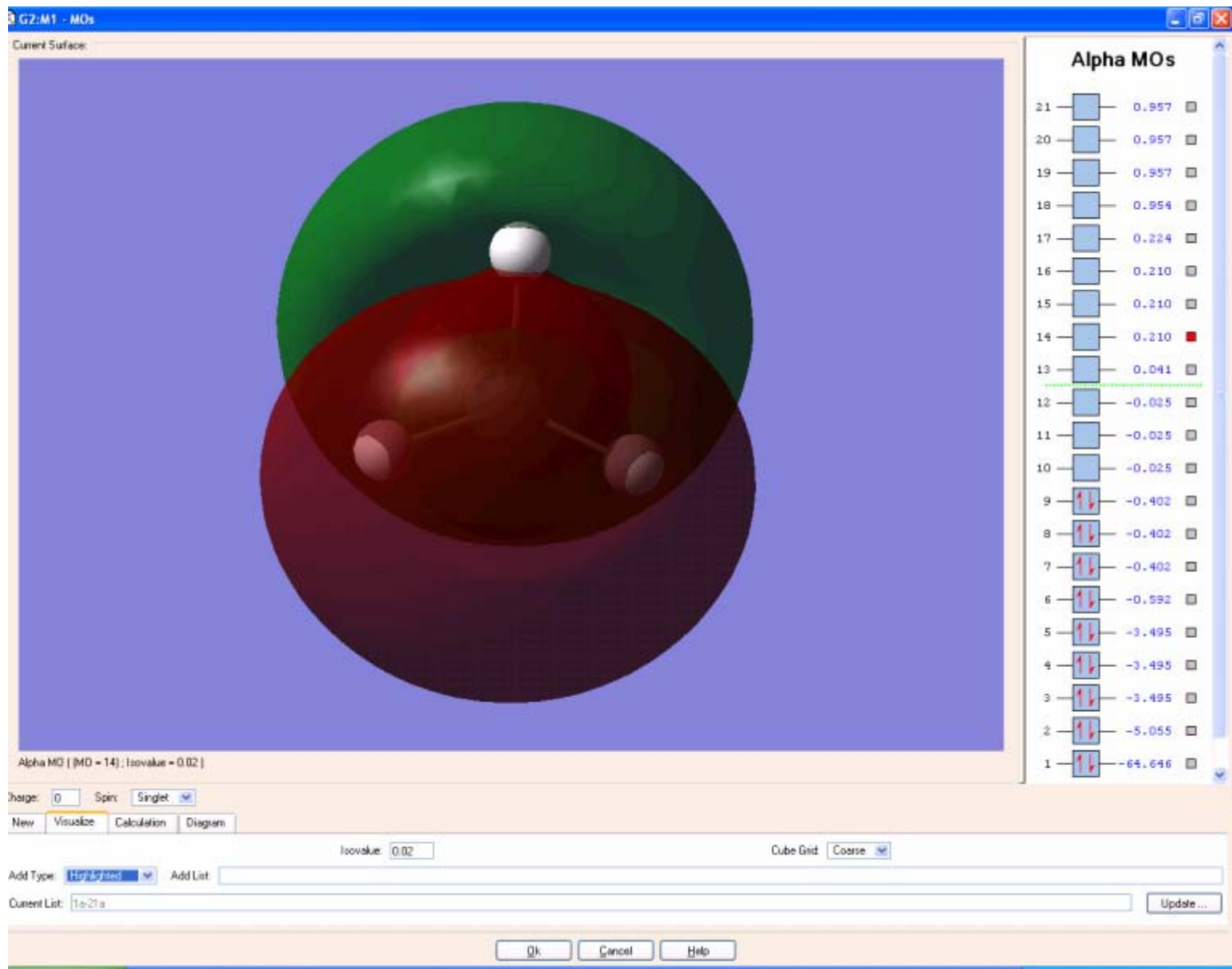


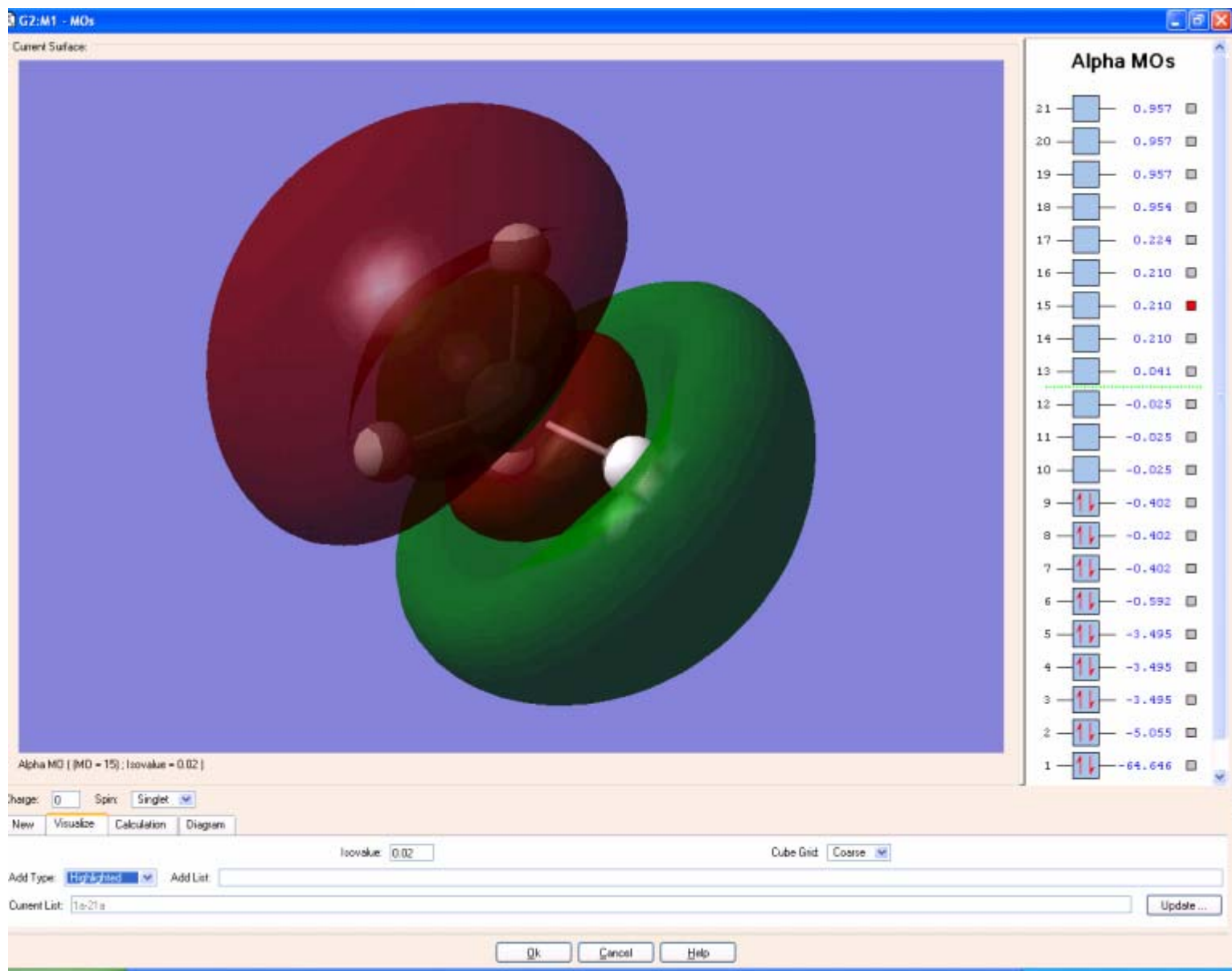


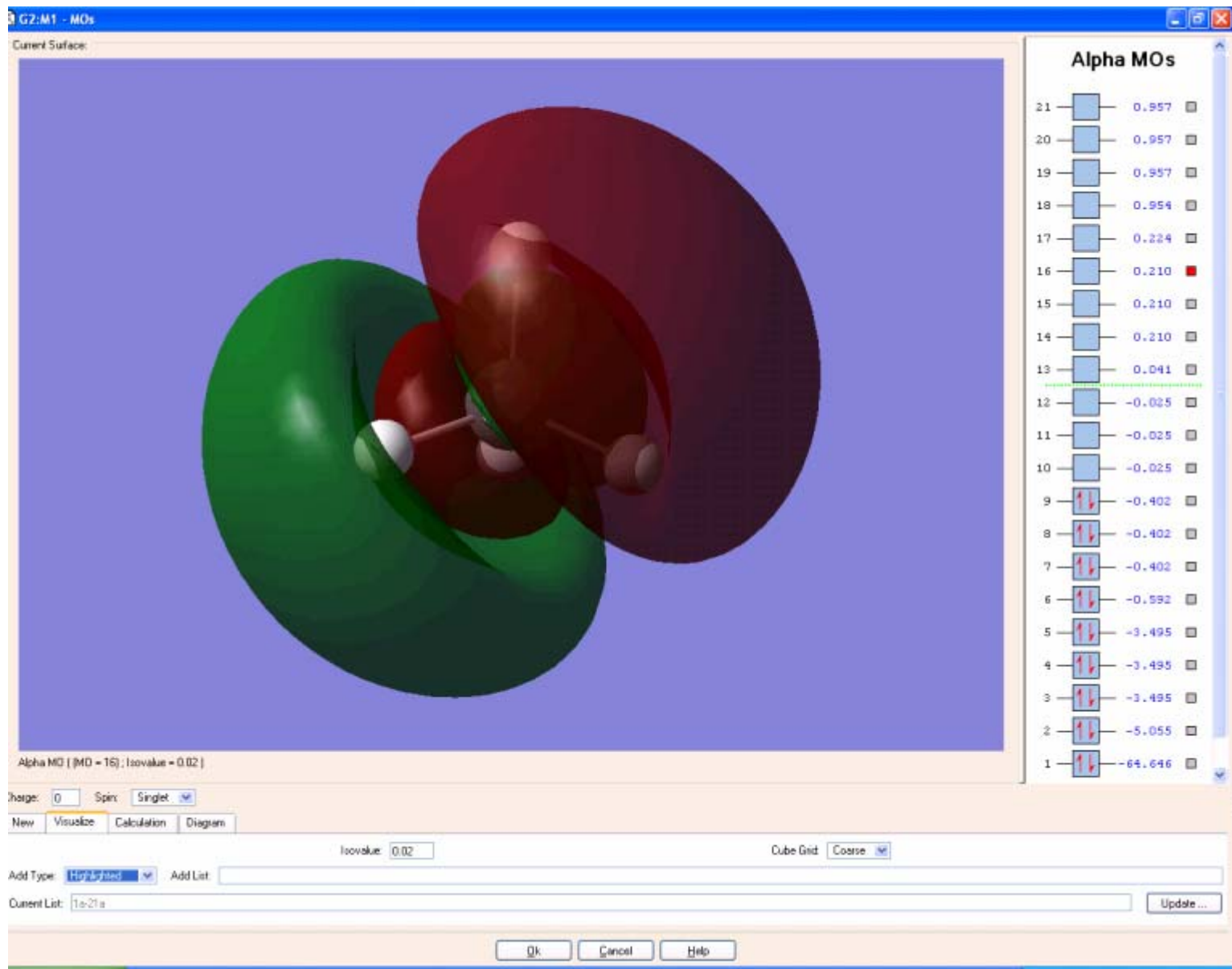


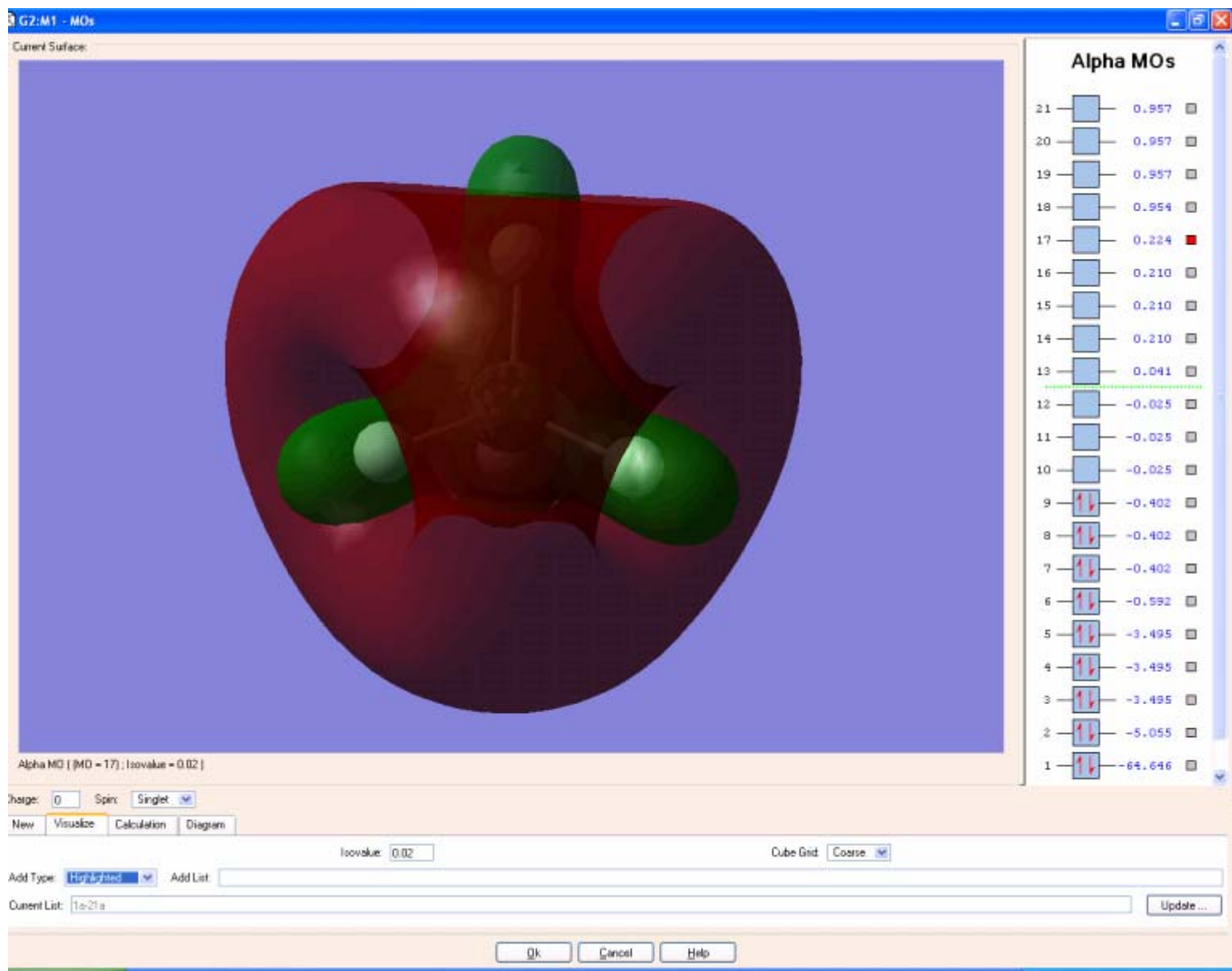


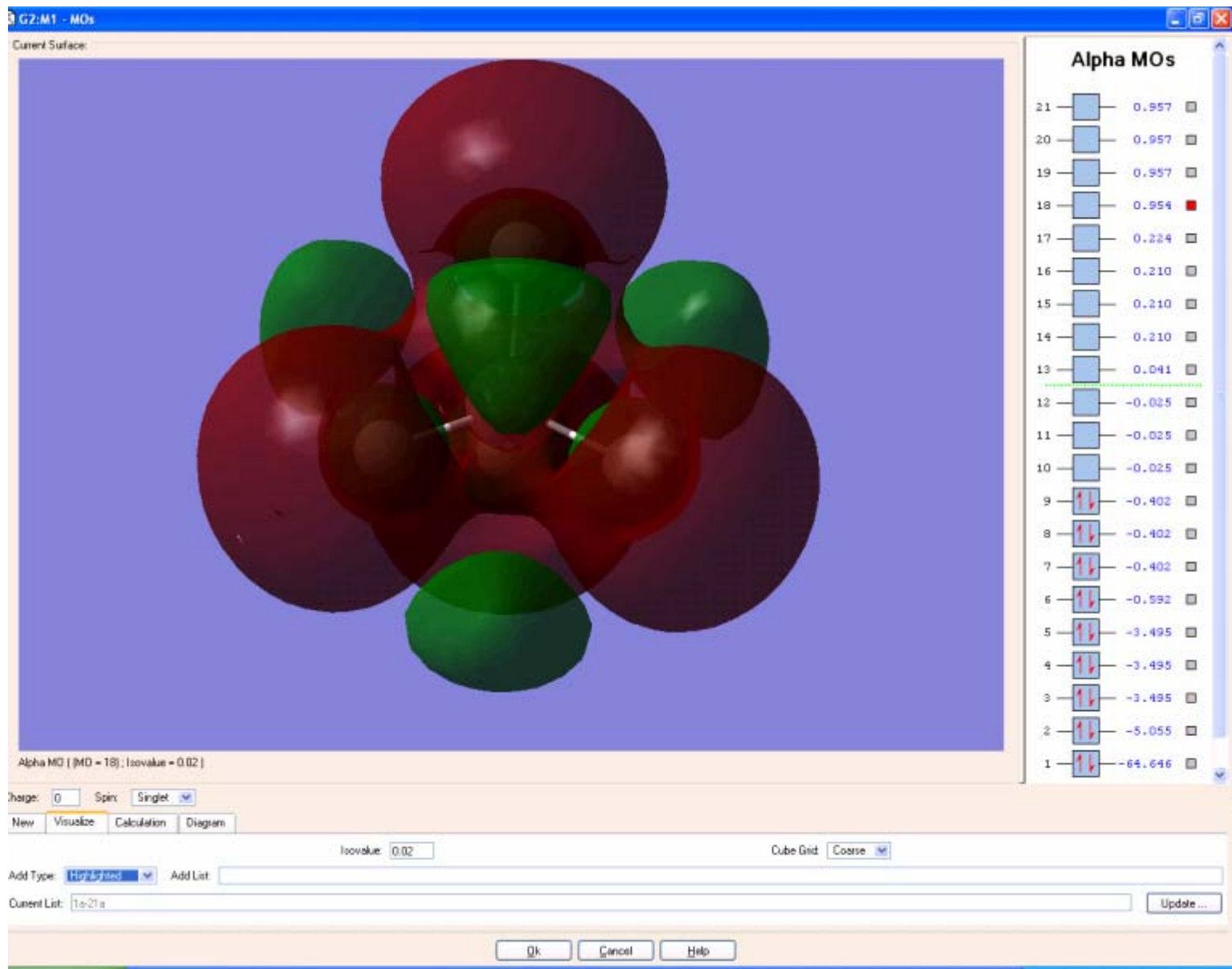


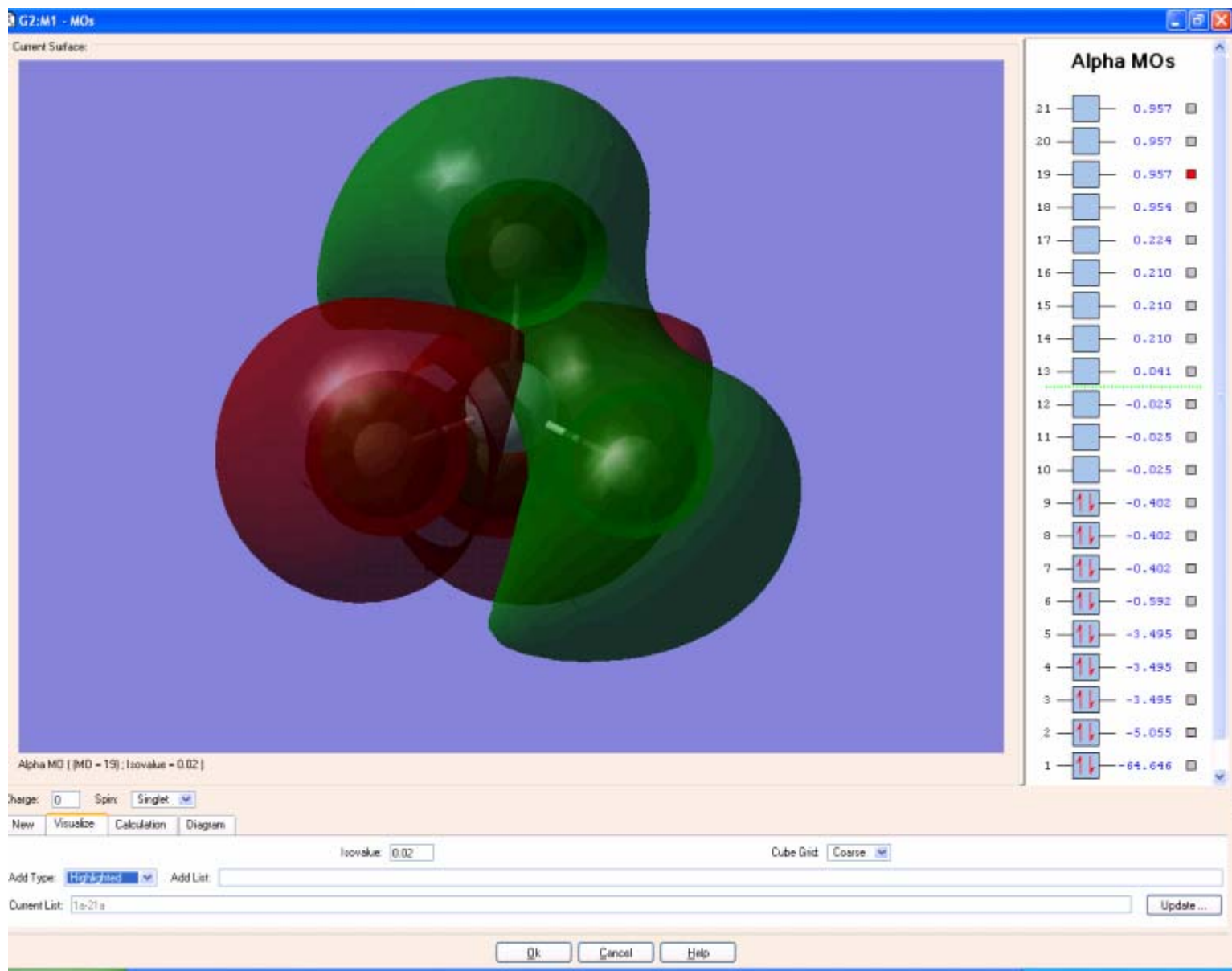


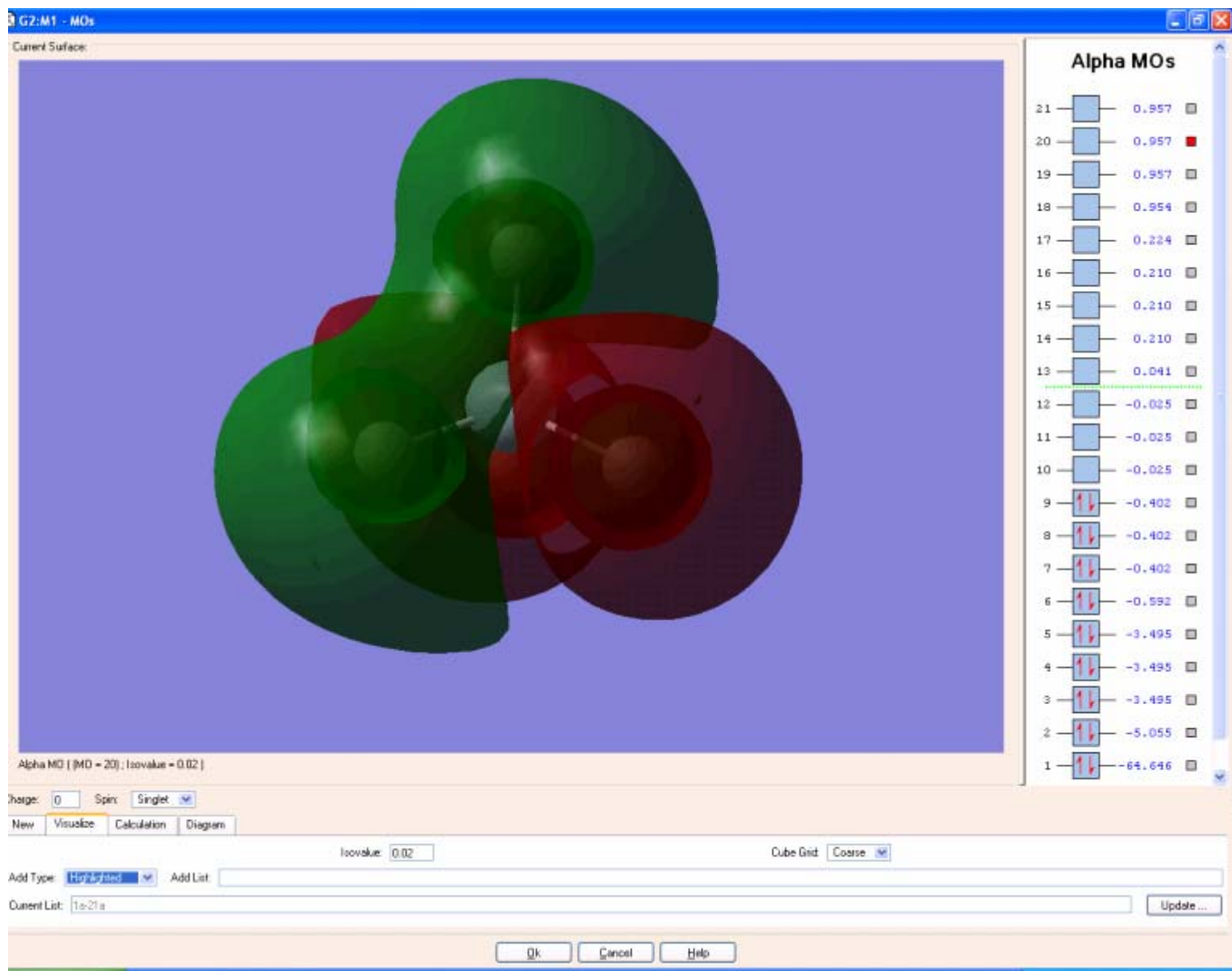


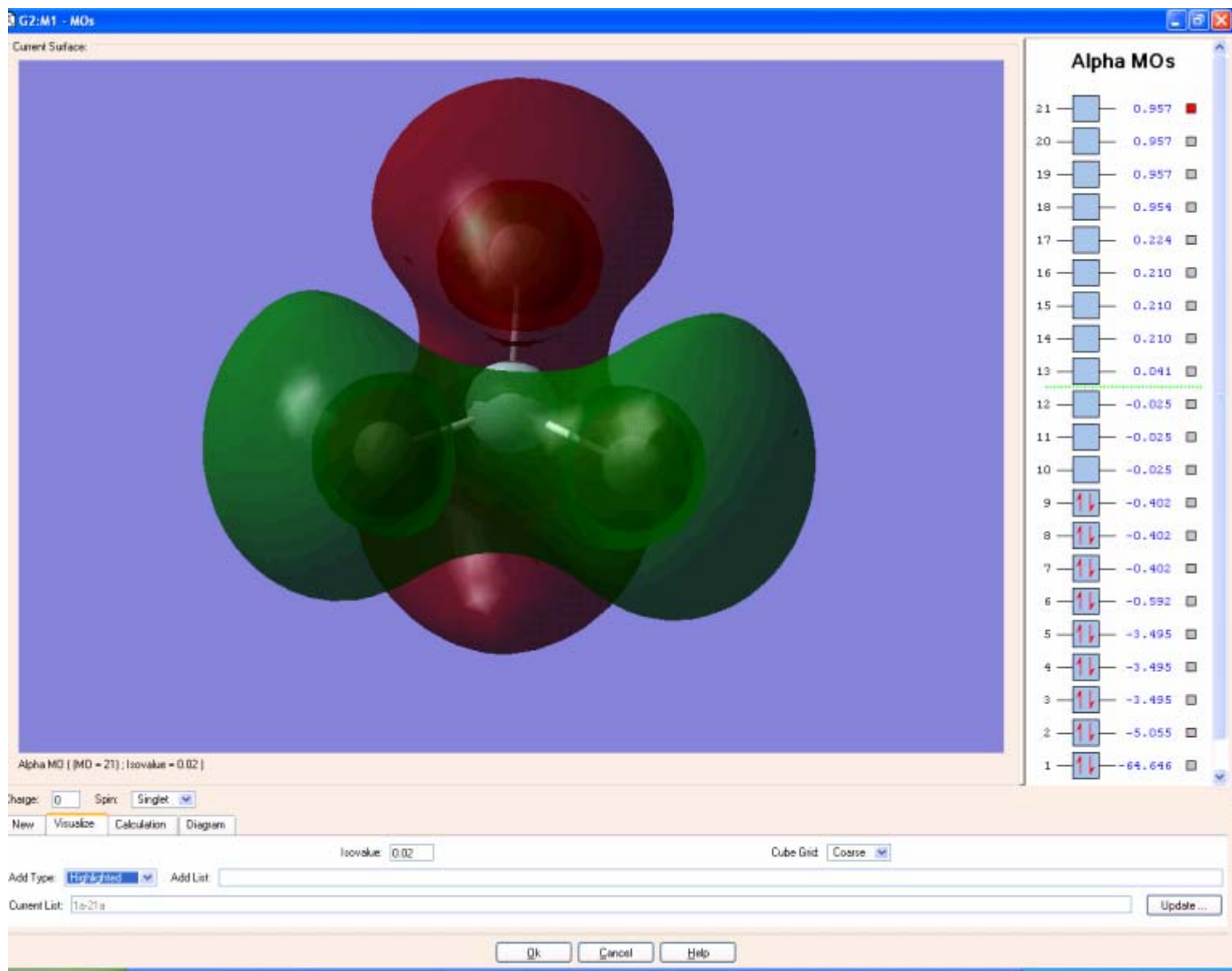






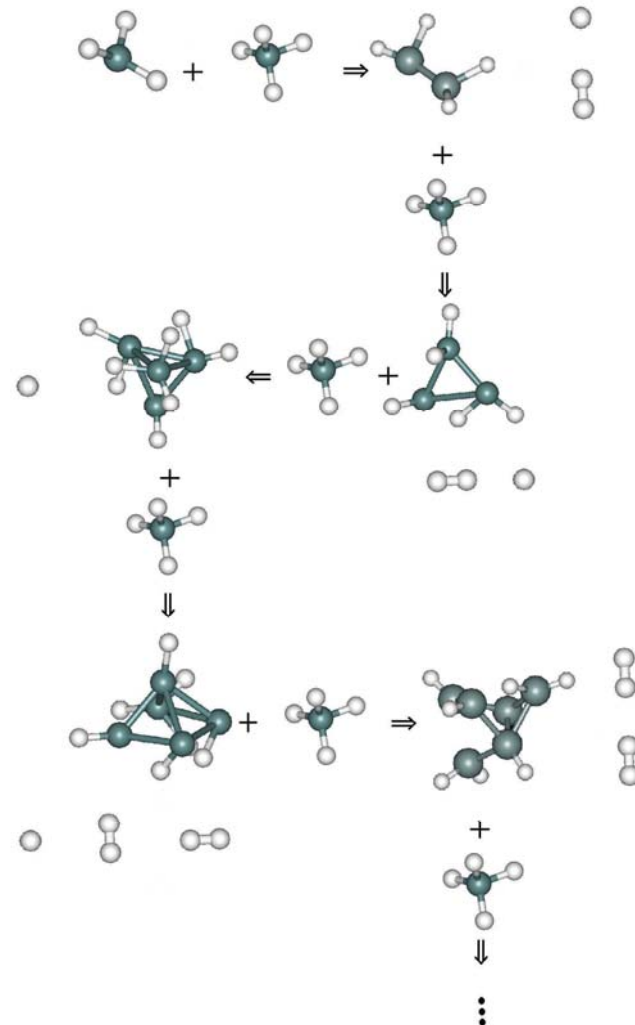






4. Résultats

Les faibles pressions donnent un libre parcours moyen tel que le plasma soit thermalisé par les parois. Les conditions plasmas indiquent donc que les agrégats sont issus de captures successives de SiH_4 à température ambiante. Les conditions d'impacts sont issues du modèle de dynamique des fluides cité auparavant.

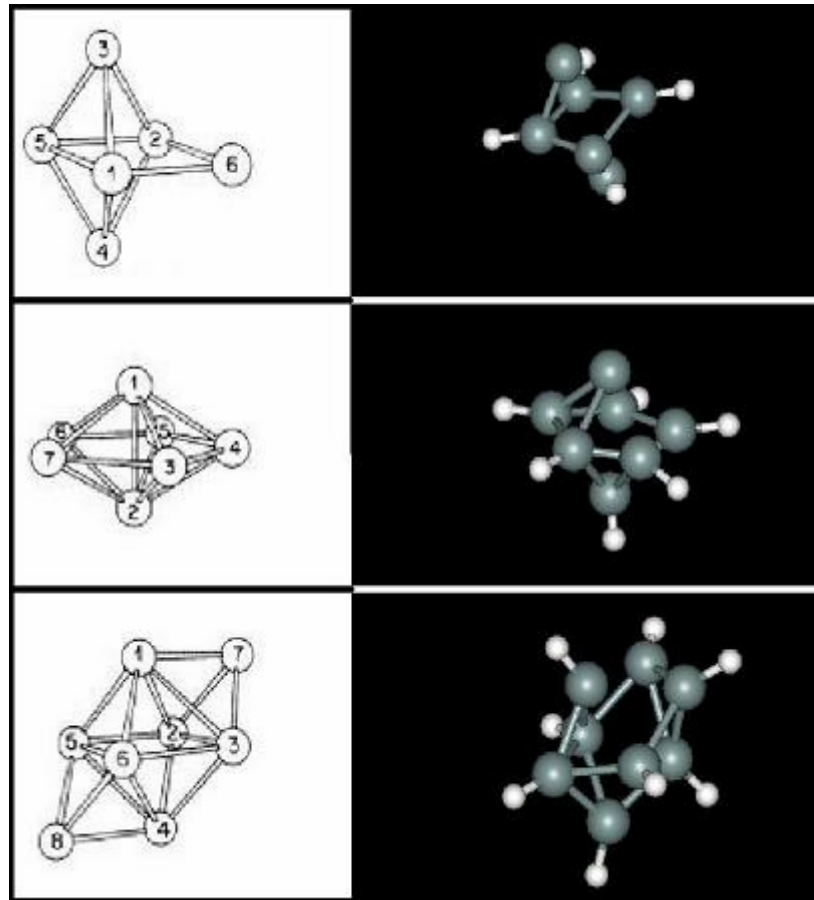


Les structures obtenues avec une grande énergie d'impact (2eV)
 sont bien les mêmes que les structures de minimum d'énergie.
 (Contrairement à celles créées à température ambiante)

Structures
expérimentales

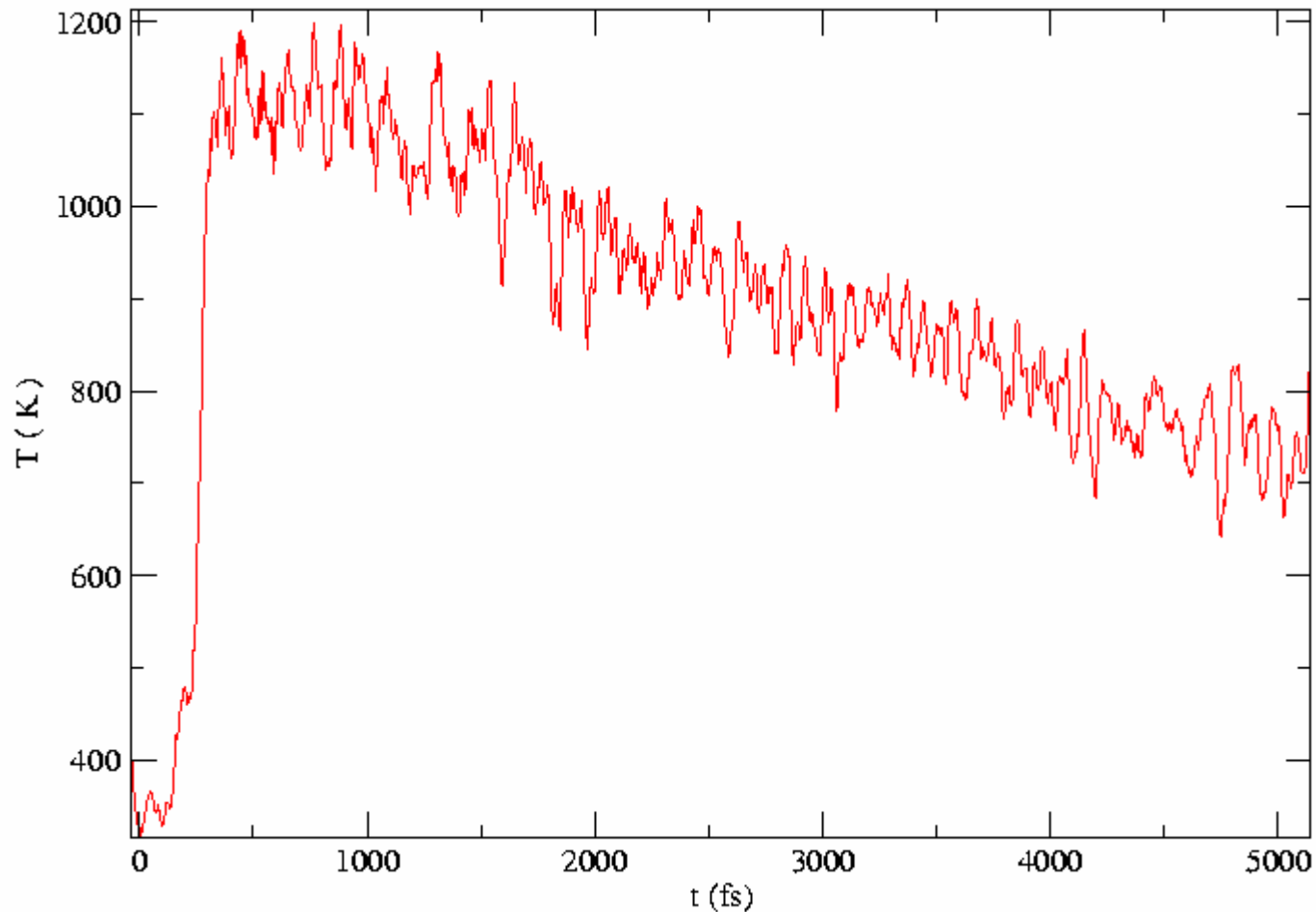
K. Raghavachari

Phys. Rev. Lett. 55, 2853-2856 (1985)

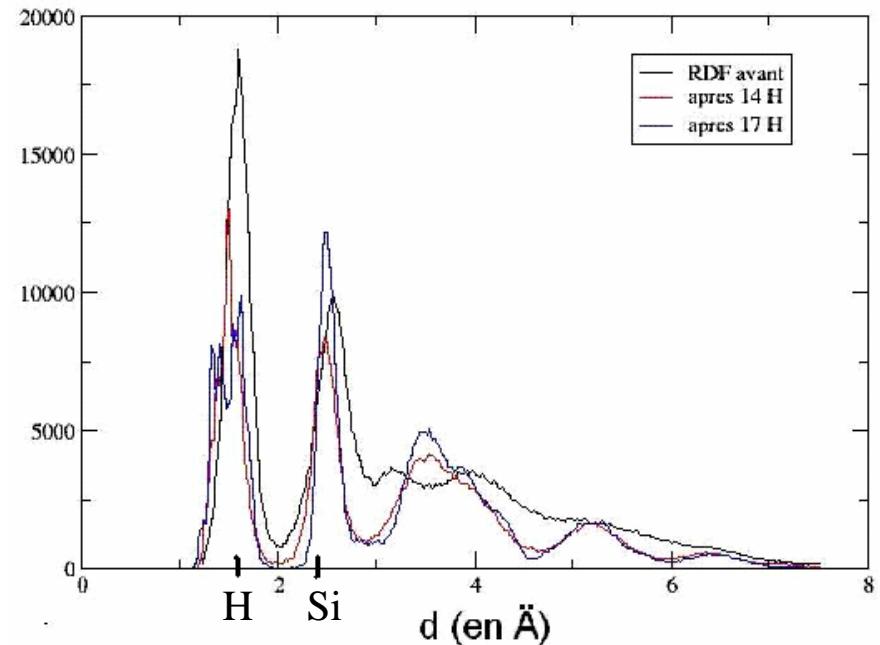
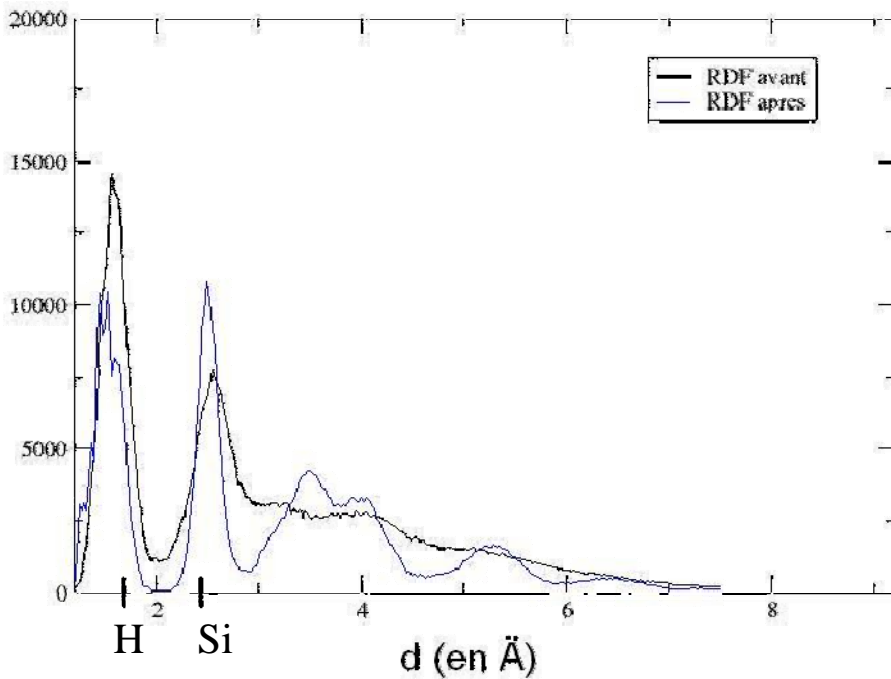


Structures
simulées

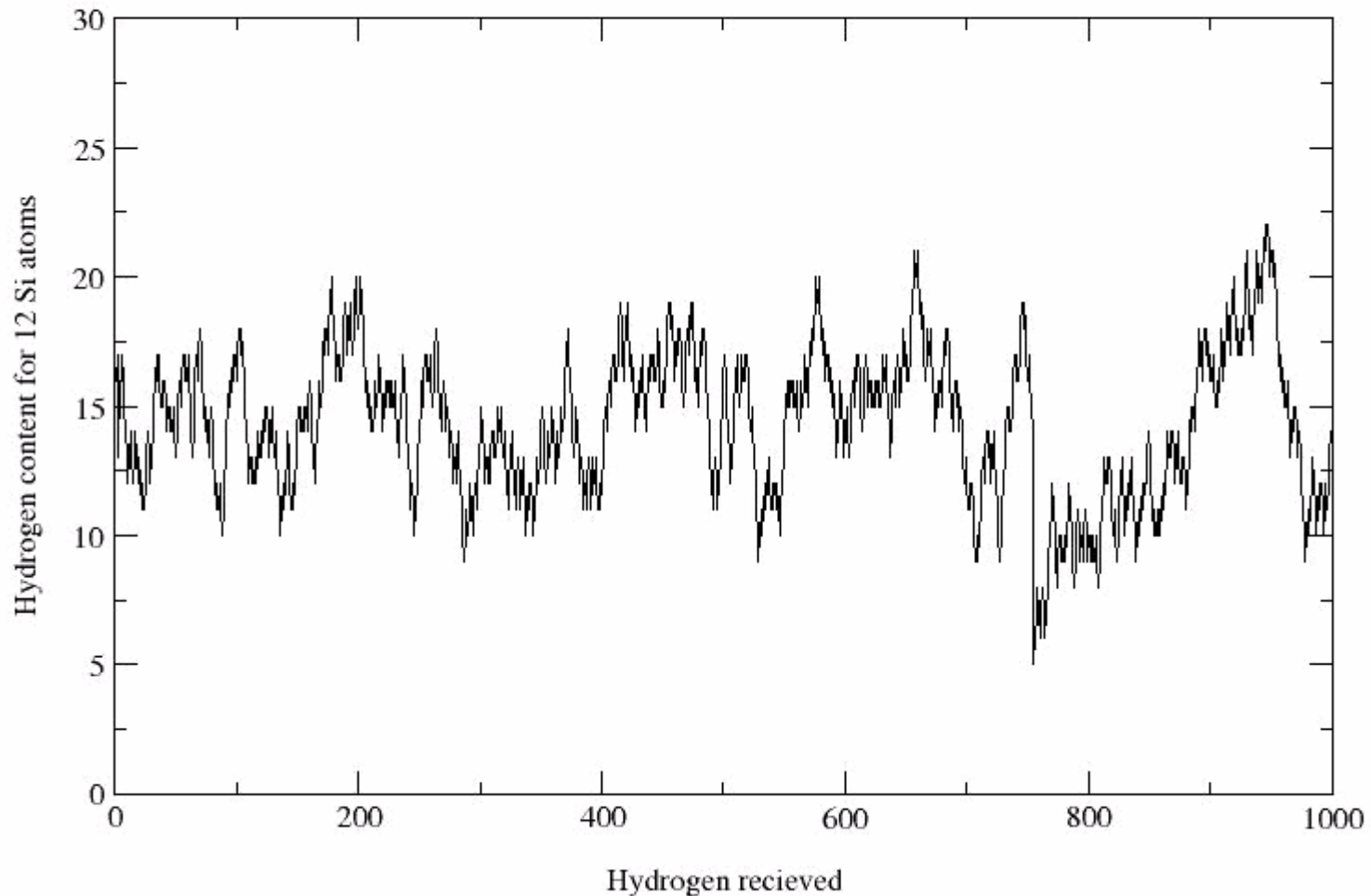
Évolution de la température sous un impact d'hydrogène atomique



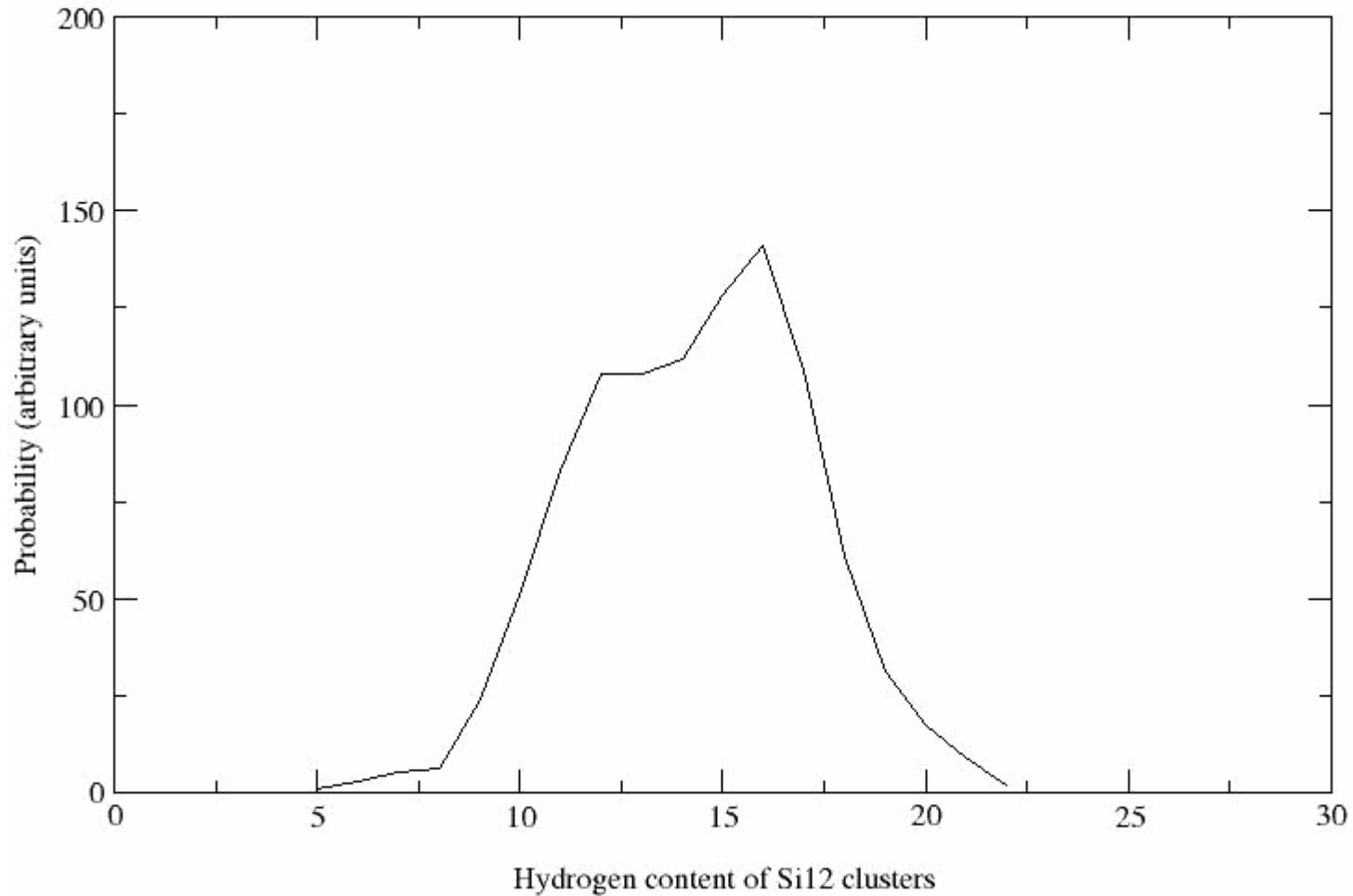
Les structures (ici toujours Si_{12}H_n) créées à température ambiante (hors d'équilibre) par de l'hydrogène atomique se cristallisent lors d'un bombardement d'hydrogènes atomiques. (indépendamment de l'énergie d'impact)



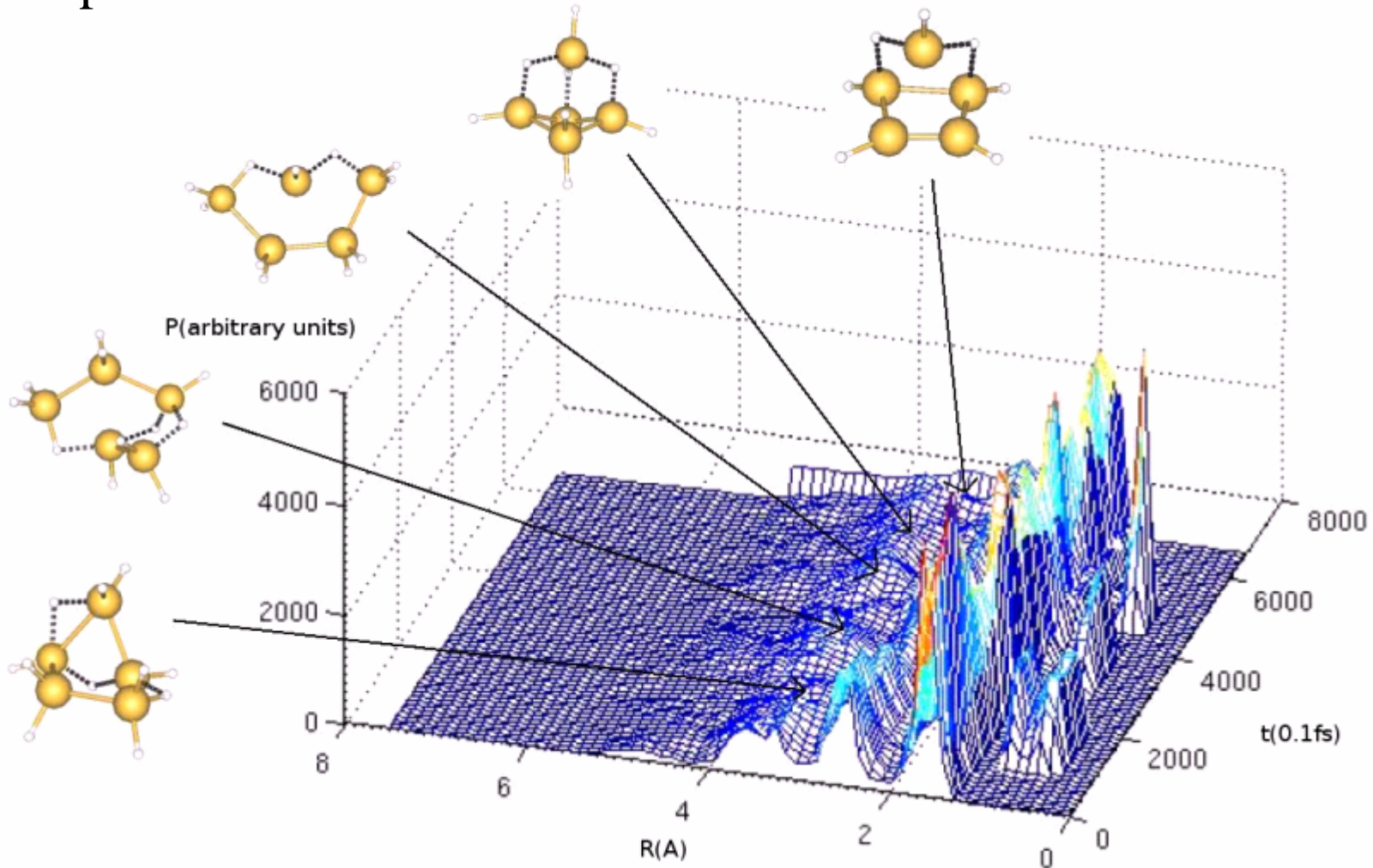
Effet de l'impact d'hydrogène atomique sur un agrégat Si_{12}H_n



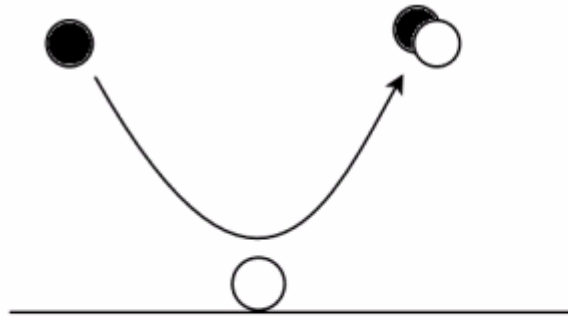
Distribution de probabilité du contenu en H pour le même Si_{12}H_n



La cristallisation n'a pas lieu de façon systématique.
Elle dépend du nombre de coordination de l'atome de silicium accepteur.

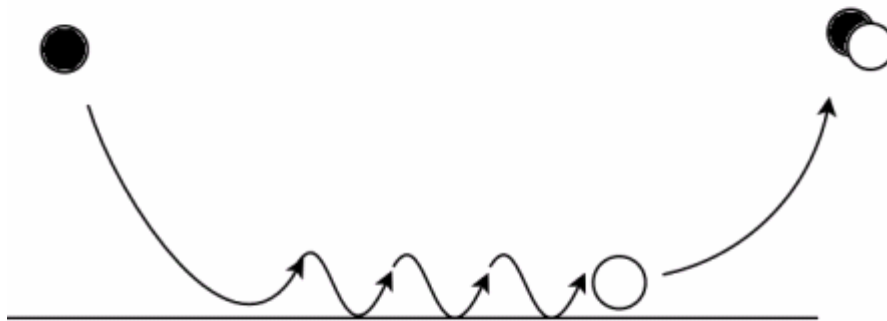


Processus de désorption de l'hydrogène



Mécanisme d'Eley-Rideal

D.D. Eley and E.K. Rideal Nature 146 (3699) 1940, 401



Mécanisme de Harris-Kasemo

J. Harris and B. Kasemo, Surf Sci 105 (1981), L281



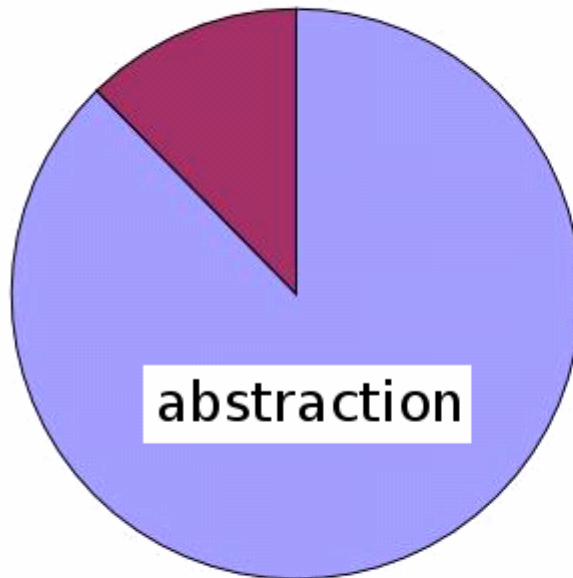
Mécanisme de désorption induite par collision

S. Shimokawa

Diamond and Related Materials 10 (9-10): 1659-1664 sep-oct 2001 1

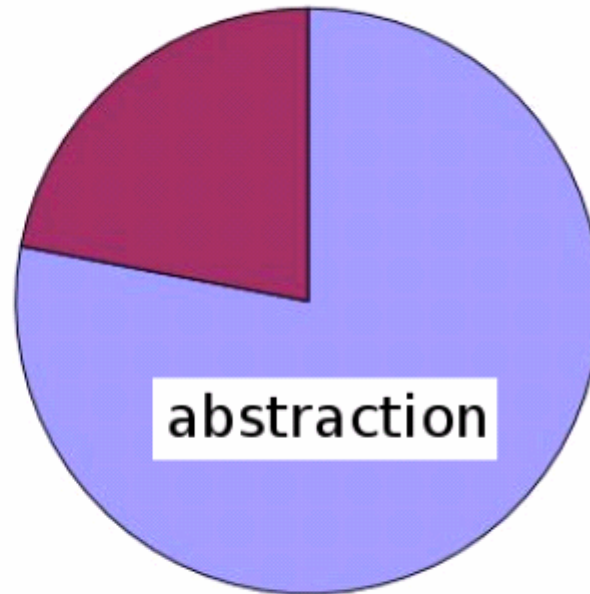
Comparaisons expérimentales

induced
desorption



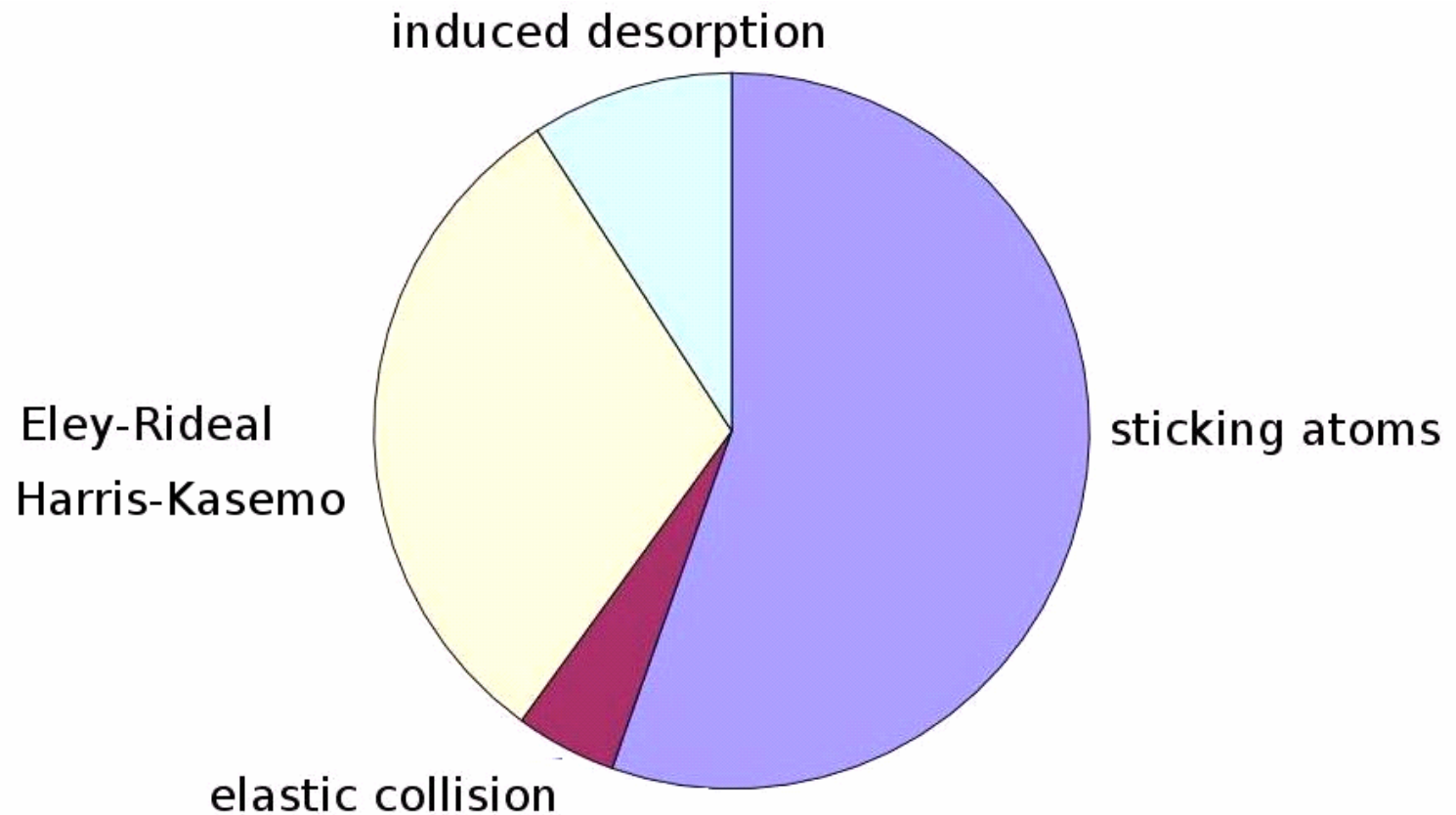
Simulation

induced
desorption

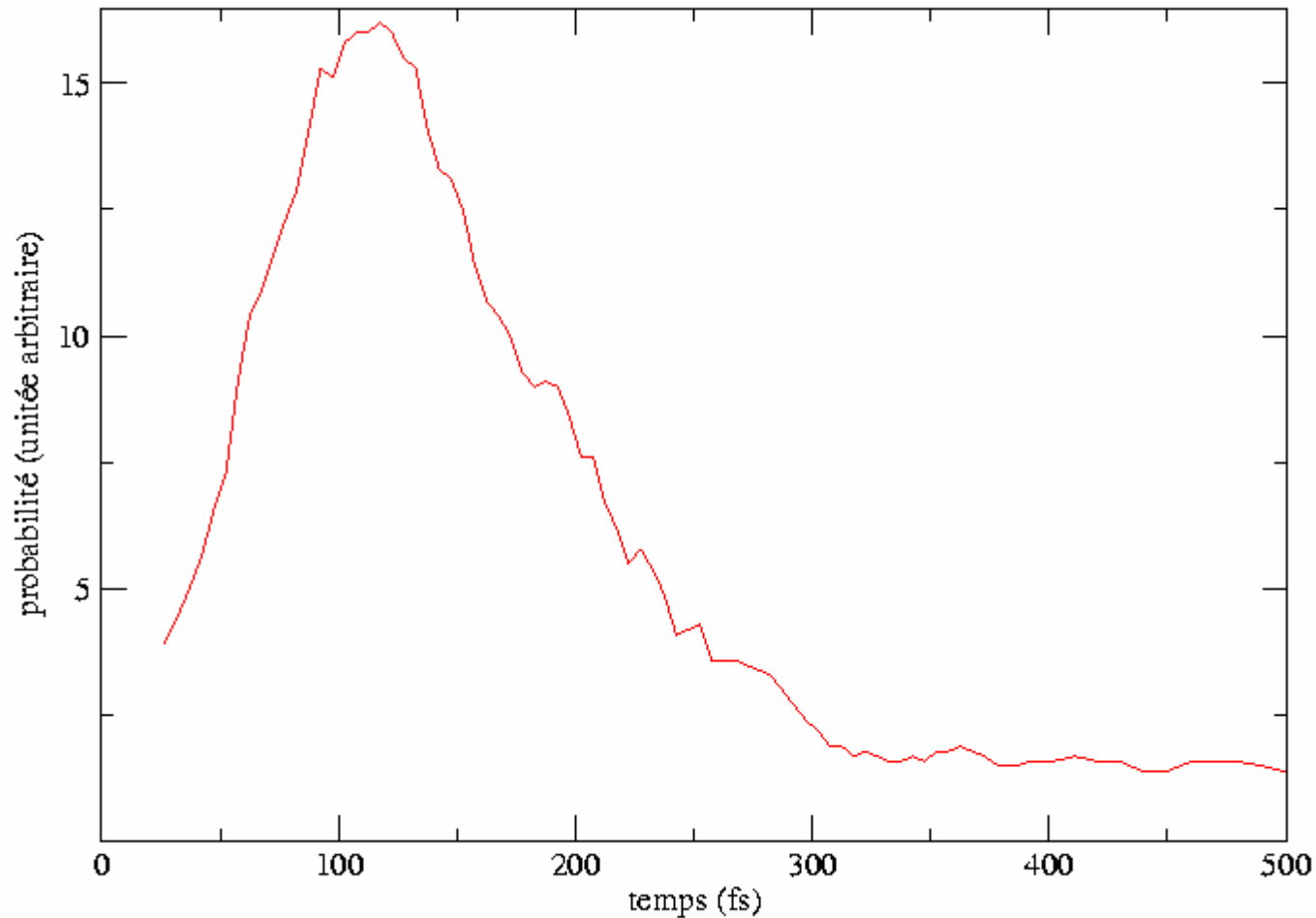


Experiment

Résultat total



Temps de vie de l'hydrogène sur la surface de l'agrégat



5. Conclusion

Il devient possible de comprendre les mécanismes de cristallisation des agrégats de silicium dans les réacteurs plasma.

Un couplage entre nos simulations peuvent nous amener à définir les conditions plasma pour obtenir des cristaux de structure bien définie et donc déposer des couches polymorphes de silicium au propriétés particulières.

En effet, nous pouvons déjà déduire de nos simulations qu'une production majeure d'hydrogène atomique augmente considérablement la formation de cristallite.