



HAL
open science

Les oxynitrures de silicium déposés par pulvérisation en gaz réactif pulsé pour des dispositifs antireflets à gradient d'indice de réfraction

Amira Farhaoui

► **To cite this version:**

Amira Farhaoui. Les oxynitrures de silicium déposés par pulvérisation en gaz réactif pulsé pour des dispositifs antireflets à gradient d'indice de réfraction. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016. Français. NNT : 2016CLF22711 . tel-01471588

HAL Id: tel-01471588

<https://theses.hal.science/tel-01471588>

Submitted on 20 Feb 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D. U. 2711

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL
U.F.R Sciences et Technologies

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 870

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ
Spécialité : Chimie, Sciences des matériaux

Par
Amira FARHAOUI

Les oxynitrures de silicium déposés par pulvérisation en gaz réactif pulsé pour des dispositifs antireflets à gradient d'indice de réfraction.

Soutenue publiquement le 29 juin 2016, devant la commission d'examen :

Président :

Nicolas MARTIN, *Professeur, FEMTO, Besançon.*

Rapporteurs :

Patrice RAYNAUD, *Directeur de recherche, LAPLACE, Toulouse.*

Pierre-Yves TESSIER, *Maître de conférences, IMN, Nantes.*

Examineurs:

Angélique BOUSQUET, *Maître de conférences, ICCF - directrice de thèse.*

Emmanuel CENTENO, *Professeur, IP - directeur de thèse.*

Rafik SMAALI, *Maître de conférences, IP, encadrant de thèse.*

Remerciements

Ce travail de thèse est une collaboration entre l'Institut de Chimie et l'Institut Pascal, à Clermont-Ferrand. Il se situe dans le cadre de l'action Nanocar du défi 3- LABEX. Je remercie donc le LABEX d'avoir financé cette thèse.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres de jury. Monsieur *Patrice RAYNAUD*, Directeur de recherche au laboratoire LAPLACE à Toulouse et Monsieur *Pierre-Yves TESSIER*, Maître de conférences à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes de juger mon travail. Je remercie également Monsieur *Nicolas MARTIN*, Professeur à l'institut FEMTO à Besançon, qui a présidé ce jury.

Je souhaite aussi adresser mes remerciements les plus profonds à *Emmanuel CENTENO* et *Rafik SMAALI* d'avoir dirigé et encadré la partie physique de ma thèse au sein de l'équipe PHOTON de l'Institut Pascal. Je les remercie pour m'avoir facilité la tâche de faire le pont entre deux cultures scientifiques différentes de physiciens et de chimistes et ainsi trouver le mi-chemin entre les deux laboratoires. Sans oublier leur bonne humeur, leurs discussions enrichissantes et leurs encouragements. Je désire également exprimer toute ma gratitude à *Angélique BOUSQUET* qui a dirigé la majeure partie de mes travaux de thèse au sein de l'équipe Matériaux Inorganiques de l'ICCF. Je la remercie pour son soutien scientifique mais aussi pour ses qualités humaines agréables. Elle m'a laissé beaucoup de liberté dans mon travail et en même temps elle s'est toujours montrée disponible, à l'écoute et efficace. Ses encouragements dans les moments difficiles et son enthousiasme de jeune m'ont donné beaucoup d'énergie positive pour avancer. J'ai vraiment eu beaucoup de chance d'avoir travaillé avec Angélique, Emmanuel et Rafik, encore merci.

Je voudrais également remercier, de l'ICCF, *Eric TOMASELLA* pour ses encouragements, sa bonne humeur et pour son aide à réaliser les mesures RBS. Sans oublier le personnel technique : *Rodolphe THIROUARD*, *Elodie PETIT*, *Nathalie CAPERAA* et en particulier *Joël CELLIER* pour le procédé. De l'institut Pascal, un grand merci à *François REVERET* pour les mesures de réflectivité, *Christine ROBERT* et *Guillaume MONIER* pour les mesures XPS ainsi qu'à *Antoine MOREAU* pour ses explications sur l'algorithme génétique.

Mes remerciements s'adressent ensuite à tous les enseignants et les préparateurs de TP qui ont rendu mon expérience d'enseignement agréable tout au long de trois années. Je tiens aussi à remercier vivement les membres du bureau de la Société Chimique de France – Auvergne et en particulier son Club Jeunes. Un club que j'ai l'honneur d'avoir participé à sa fondation et dont j'ai été sa vice-présidente. Merci à Audrey, Alex, Anthony et Barbara pour votre encouragement.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui ont passé par mon bureau : Fadi, Yuan Yuan, Karim, Julien, Mira, Mourad, Mohamed, Sahel et Ihn, avec lesquels j'ai passé de très bons moments. Je remercie également mes amis dans les quatre coins du monde: Abdoul, Ahlem, Anissa, Asma, Bilel, Cyrine, Idris, Maimonatu, Mouna, Nawres, Rajaa, Sana et Zaineb.

Une pensée particulière à Clermont-Ferrand, une ville qui sera pour toujours gravée dans mes souvenirs. C'est une ville de rencontres et de retrouvailles. A Clermont-Ferrand j'ai retrouvé ma copine d'enfance après des années de distance, j'ai rencontré des amis venus en France pour des stages et qui sont venus me voir à Clermont-Ferrand. J'y ai accueilli ma famille, connu des amis agréables et rencontré mon mari. Et enfin, à Clermont-Ferrand, ma fille est née un mois après ma soutenance de thèse.

Mes derniers mots vont à ma famille : ma mère, mon beau-père, mes frères, ma sœur et son mari et à mes neveux et nièces. Ils n'ont cessé de m'encourager malgré la distance. Sans votre présence, je ne saurais imaginer ma vie. A mon père qui, malgré son absence, sa présence dans mon esprit ne fait que me motiver dans ma vie. A mon mari, merci pour tout ce que tu m'as fait, merci pour ton soutien inconditionné, merci pour ta patience et ton encouragement. Avec toi je savoure beaucoup plus mes réussites. A ma fille Meera, qui grandira un jour et saura lire ces mots, tu m'as beaucoup encouragé pour finir la rédaction de ce manuscrit et pour tourner la belle page de la thèse et ainsi t'accueillir sereinement ☺

« Il y a une chose dont je suis sûr; si l'Homme n'apprend pas à canaliser la puissance du soleil, il finira par retourner à la barbarie »

F. Shuman - 1913

A ma famille

A tous ceux que j'aime

A tous ceux qui m'aiment

A la mémoire de mon père

Pour la paix ...

Table des matières

Introduction générale:

1. Besoin mondial en énergie solaire	1
2. La production PV et le besoin de SAR bien adaptés.....	2
3. Les objectifs de cette étude	3
Références de l'introduction générale.....	5

Chapitre I : Choix du matériau et procédé d'élaboration

1. Les systèmes antireflets et le choix du matériau antireflet.....	7
1.1. Les systèmes antireflets	7
1.1.1. Théorie et revêtements antireflets	9
1.1.2. Les techniques de fabrication des antireflets.....	14
1.2. Le choix du matériau antireflet : les oxynitrures de silicium (SiO_xN_y)	16
2. Le choix du procédé d'élaboration : la pulvérisation cathodique	17
2.1. Qu'est-ce qu'un plasma ?.....	19
2.2. Les processus de la pulvérisation simple	21
2.2.1. Les gaines d'une décharge lumineuse	21
2.2.3. Libre parcours moyen.....	23
2.2.4. Les sources d'excitation	25
2.2.4.1. La pulvérisation cathodique à courant continu : ses limites	25
2.2.4.2. La pulvérisation cathodique radio fréquence	25
2.3. La pulvérisation réactive	28
3. Conclusion.....	35
Références du chapitre I.....	36

Chapitre II : Techniques de caractérisation du plasma, des matériaux et de leurs propriétés

1. Réacteur de dépôt et caractérisation du plasma	44
1.1. Le réacteur de pulvérisation magnétron radiofréquence	44

1.1.1.	Notre réacteur de dépôt	44
1.1.2.	La gestion des débits pulsés	45
1.2.	La Spectroscopie d'Emission Optique	45
1.2.1.	Principe de cette technique.....	46
1.2.2.	Mesures résolues en temps.....	48
2.	Techniques de caractérisation des films.....	49
2.1.	Techniques de caractérisation des matériaux	49
2.1.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	49
2.1.2.	Spectroscopie Raman	50
2.1.3.	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford	51
2.1.4.	Spectrométrie des Photoélectrons X	54
2.2.	Caractérisation des propriétés optiques	56
2.2.1.	Spectroscopie UV-Visible.....	56
2.2.2.	Ellipsométrie Spectroscopique.....	58
2.2.3.	Mesure de réflectivité des systèmes antireflets	61
2.3.	Caractérisation des propriétés électriques	62
	Références du chapitre II.....	63

Chapitre III : Elaboration des couches minces de SiO_xN_y

1.	Elaboration des SiO_xN_y par le procédé conventionnel (PC)	66
1.1.	Stratégie d'obtention de la cartographie du procédé	66
1.1.1.	Analyse en présence d'un seul gaz réactif	66
1.1.2.	Analyse en présence de deux gaz réactifs : mélange Ar / N_2 / O_2	68
1.1.3.	Cartographie du procédé	71
1.2.	Validation expérimentale du modèle de Berg	72
1.2.1.	Théorie du modèle de Berg	72
1.2.2.	Validation du modèle pour notre procédé	81
1.3.	Conditions de dépôt des couches minces et leurs propriétés	90
1.3.1.	Conditions de dépôt.....	90
1.3.2.	Propriétés structurales	90
1.3.3.	Propriétés optiques : n et k	95
2.	Elaboration des SiO_xN_y par le procédé de gaz réactif pulsé (PGRP).....	97

2.1. Analyse du plasma résolue en temps.....	97
2.1.1. Cas d'une longue période : $T = 200$ s.....	97
2.1.2. Pour des périodes plus courtes : $T = 10$ s, $T = 20$ s et $T = 40$ s	110
2.1.3. Conclusion sur l'étude par SEO	117
2.2. Conditions choisies pour le dépôt des SiO_xN_y	117
2.3. Composition et densité des films	119
2.3.1. Série A : $\Phi\text{N}_2 = 1,4$ sccm	119
2.3.2. Série B : $\Phi\text{N}_2 = 0,4$ sccm	121
3. Conclusion.....	125
Références du Chapitre III	128

Chapitre IV : Propriétés structurales, optiques et électriques des SiO_xN_y déposés par le PGRP

1. Propriétés structurales	132
1.1. Caractérisation des liaisons par spectroscopie infrarouge.....	133
1.1.1. Série A : $\Phi\text{N}_2 = 1,4$ sccm.....	133
1.1.2. Série B : $\Phi\text{N}_2 = 0,4$ sccm	139
1.1.3. Bilan	142
1.2. Caractérisation de l'environnement des atomes de silicium par XPS.....	143
1.2.1. Pics XPS des composés de silicium.....	143
1.2.2. Analyse XPS des échantillons représentatifs	145
1.2.3. Bilan	150
1.3. Caractérisation de la nature du Si par la spectroscopie RAMAN	150
1.4. Conclusion sur les propriétés structurales	156
2. Propriétés optiques	157
2.1. Détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie.....	157
2.1.1. Série A : $\Phi\text{N}_2 = 1,4$ sccm ; $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,4$ et $0,8$ sccm ; $T = 20$ et 40 s.....	157
2.1.2. Série B : $\Phi\text{N}_2 = 0,4$ sccm ; $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ et $0,8$ sccm	161
2.1.3. Bilan	167
2.2. Détermination du gap optique et de l'énergie d'Urbach par UV-Visible	168
2.2.1. Série A : $\Phi\text{N}_2 = 1,4$ sccm ; $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,4$ et $0,8$ sccm ; $T = 20$ et 40 s.....	168

2.2.2. Série B : $\Phi_{N_2} = 0,4$ sccm ; $\Phi_{O_2,max} = 0,5$ et $0,8$ sccm	171
3. Propriétés électriques	175
4. Conclusion.....	177
Références du Chapitre IV	180

Chapitre V : Systèmes antireflets optimisés par la modélisation électromagnétique

1. La modélisation électromagnétique	185
1.1. Objectif de la modélisation électromagnétique	185
1.2. L'algorithme génétique pour l'optimisation des structures	187
1.2.1. Présentation du problème	187
1.2.2. Description de la méthode.....	188
2. Résultats de l'optimisation des SAR pour $1,45 < n < 1,83$	190
2.1. Structure optimisée	190
2.2. La structure réalisée et les résultats de la réflectivité expérimentale	192
2.3. Interprétation des résultats et conclusion.....	194
3. Résultats de l'optimisation des SAR pour $1,2 < n < 3,74$	195
3.1. Structure optimisée	195
3.2. La structure réalisée et les résultats de la réflectivité expérimentale	196
3.3. Interprétation des résultats et conclusion.....	199
4. Conclusion.....	200
Références du chapitre V	202
Conclusion générale et perspectives	204

Liste des abréviations utilisées

PV : PhotoVoltaïque

AR : AntiReflet

SAR : Système AntiReflet

SEO : Spectroscopie d'Emission Optique

PC : Procédé Conventionnel

PGRP : Procédé de Gaz Réactif Pulsé

GIR : Gradient d'Indice de Réfraction

SGIR : Système à Gradient d'Indice de Réfraction

V_{ap} : Tension d'AutoPolarisation

RPE : Régime de Pulvérisation Elémentaire

RPC : Régime de Pulvérisation du Composé

V_d : Vitesse de Dépôt

V_{on} : Vitesse d'empoisonnement de la cible

V_{off} : Vitesse de dépollution de la cible

Introduction générale

1. Besoin mondial en énergie solaire

L'utilisation de l'énergie solaire n'est pas récente. Elle est même à l'origine de la vie sur terre. Les techniques de son exploitation ont connu plusieurs phases d'évolution parallèlement au progrès de la pensée humaine. Mais il a fallu attendre le *XIX^{ème} siècle* pour découvrir l'effet photovoltaïque (PV). En effet, en 1839, Alexandre-Edmond Becquerel a découvert par hasard cet effet dans une pile constituée par des électrodes de platine et cuivre oxydé plongeant dans une solution électrolytique acide. L'effet PV correspond à l'apparition d'une tension aux bornes d'un matériau semi-conducteur exposé à la lumière, mais il ne peut être expliqué par la seule théorie ondulatoire de la lumière. Ce n'est qu'au début du *XX^{ème} siècle*, en 1905 qu'Albert Einstein explique cet effet par l'interaction entre lumière et matière, en introduisant les quanta de lumière pour interpréter la loi du rayonnement proposée en 1900 par Max Planck [1]. Einstein a donc expliqué les phénomènes photoélectriques en introduisant *le photon* à la fois onde et particule. Il a ensuite fallu attendre jusqu'à 1916, où Robert Andrews Millikan a produit de l'électricité avec une cellule solaire et a donc mis en évidence l'effet photovoltaïque.

En 1875, l'industriel Werner Von Siemens décrit le principe d'une cellule PV au sélénium ainsi que le principe PV dans les semi-conducteurs devant l'Académie des Sciences de Berlin (Energies du soleil). Mouchot avait déjà deviné que les énergies fossiles n'étaient pas inépuisables. C'est pour cela qu'il préconisait et étudiait l'énergie solaire qui selon lui était déjà l'énergie du futur. C'est ce qu'il décrivait dans son livre *La Chaleur Solaire et ses Applications Industrielles* [2].

Ensuite, à partir du *XX^{ème} siècle*, le développement des moyens d'exploitation de l'énergie solaire s'est fait à grande échelle. Les premières centrales solaires sont construites, et les premières applications individuelles apparaissent, alors que la technologie PV se développe lentement. En 1954, des chercheurs américains (Chapin, Fuller, Pearson et Prince) travaillant pour les laboratoires « Bell Telephon » développent une cellule PV au silicium ayant un rendement de 6 % dans le but d'alimenter les téléphones situés dans des zones isolées [3]. Mais la technologie PV coûtait alors encore trop cher pour se généraliser. Malgré ce coût élevé, le domaine spatial s'intéresse à cette recherche et forme 3 ans plus tard une cellule ayant un rendement de 9 %. Celle-ci sera intégrée dans le premier satellite, Vanguard, envoyé dans l'espace en 1958...

Malgré les nombreux avantages de l'énergie solaire, le XX^{ème} siècle fait place à l'énergie thermique tirée du pétrole, abondant, très bon marché, il est considéré comme une matière stratégique, à l'origine de la géopolitique du pétrole. Ainsi, le développement du secteur de l'énergie solaire et des énergies renouvelables a connu des perturbations qui dépendaient essentiellement des décisions politiques nationales pilotées par des considérations politiques internationales. C'est seulement en 1971 que le besoin en énergie solaire a commencé à émerger avec le premier choc pétrolier. En conséquence, l'Agence Internationale de l'Energie (IEA), comprenant 29 pays membres, a été créée. Puis, la guerre du Golfe en 1991 et l'augmentation du prix du baril de pétrole depuis 1998 n'a fait que faire croître ce besoin. D'un autre côté, les émissions dues aux activités humaines des gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre continuent à augmenter, notamment à cause de l'utilisation massive de combustibles fossiles (charbon, produits pétroliers et gaz naturel) participant ainsi au réchauffement climatique [4].

Ces faits géopolitiques et climatiques ont attiré davantage l'attention sur la nécessité d'exploiter les énergies renouvelables y compris l'énergie solaire, un secteur d'avenir, sachant que la terre reçoit en une heure plus d'énergie solaire que la population mondiale n'en consomme en toute une année [5].

Les cellules PV ont depuis été incorporées dans de nombreux systèmes. Une réelle industrie du photovoltaïque s'est formée et ce marché du photovoltaïque a connu un fort développement depuis 2003, pour atteindre une puissance installée au niveau mondial de 170 GW fin 2014 [6].

2. La production PV et le besoin de SAR bien adaptés

Compte tenu de cet accroissement continu de la production photovoltaïque (25-30 % par an depuis 1995) conjugué avec une éventuelle pénurie de la source en silicium métallurgique, il est impératif de réduire la matière première de ces cellules en utilisant des plaquettes minces de Si ($< 150 \mu\text{m}$). Cela permettrait de se contenter de propriétés électroniques moindres du matériau, par rapport au Si cristallin, tout en visant des rendements de conversion élevés. Il paraît donc indispensable d'une part d'adapter les procédés existants, et d'autre part de développer de nouvelles structures (émetteur, contacts, revêtements antireflets ...) compatibles avec la réduction de l'épaisseur de l'absorbeur.

Cependant, pour intégrer l'industrie du photovoltaïque, les systèmes de production doivent être peu onéreux, efficaces et bien intégrés dans les réseaux de production. La très forte activité de recherche tant académique qu'industrielle s'est alors focalisée sur l'amélioration du rendement photovoltaïque, tout en réduisant ou limitant les coûts de production. Ceci est également vrai pour le revêtement antireflet de la cellule. En effet l'application d'un revêtement AR adapté, permettant de récupérer 4% de lumière réfléchie, conduit à une augmentation de 0,6 % d'efficacité pour le module [7].

Ce revêtement antireflet doit répondre à un certain nombre de conditions spécifiques de production et d'utilisation du module photovoltaïque :

- Gamme de longueurs d'onde: l'effet antireflet doit être efficace au moins dans la zone d'efficacité des cellules photovoltaïques, c'est-à-dire pour une gamme allant d'environ 400 à 900 nm.
- Dépendance angulaire : il est nécessaire que l'effet antireflet soit peu dépendant de l'angle d'incidence. En effet, un module photovoltaïque fixe sera éclairé sous différents angles durant la journée. Son orientation sera certes optimisée pour qu'il soit normal aux rayons du soleil lorsque celui-ci est à son zénith, mais il est intéressant de pouvoir capter le maximum de photons aux autres moments de la journée.
- Procédé : le procédé de dépôt de l'empilement antireflet doit être simple à mettre en œuvre, efficace, le plus rapide possible et de coût additionnel le plus faible possible.

3. Les objectifs de cette étude

Comme nous l'avons vu, le système antireflet (SAR) est d'une grande importance pour les cellules PV, surtout pour celles de deuxième génération à base de couches minces. Au cours de ce travail de thèse, nous avons cherché à réaliser un SAR à la fois efficace et répondant aux critères de l'industrie PV en termes de coût de production et d'aisance de mise en œuvre. Pour cela, nous avons particulièrement étudié le dépôt d'oxynitrides de silicium par pulvérisation réactive en gaz réactif pulsé, comme élément de base de ces dispositifs. Au cours des cinq chapitres de ce manuscrit, notre volonté a été d'étudier à la fois le procédé de dépôt, les matériaux obtenus jusqu'à la formation de dispositifs fonctionnels.

Dans le premier chapitre, nous expliquerons tout d'abord le principe de l'effet antireflet. Nous présenterons brièvement les revêtements antireflets les plus utilisés ainsi que les techniques de leur fabrication. Ensuite, nous introduirons le matériau que nous avons

choisi d'étudier : les SiO_xN_y . Enfin, nous aborderons la méthode d'élaboration que nous avons choisie : la pulvérisation cathodique réactive radiofréquence à effet magnétron. Le procédé conventionnel et le procédé de pulvérisation en gaz réactif pulsé seront présentés.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons tout d'abord le réacteur de dépôt ainsi que la technique de diagnostics du plasma utilisée, la spectroscopie d'émission optique (SEO), ainsi que les différentes techniques de caractérisation des matériaux ainsi de leurs propriétés.

Le troisième chapitre a pour objectif de présenter les deux voies d'élaboration des couches minces d'oxynitrides de silicium : par procédé conventionnel (PC) où les gaz réactifs ne sont pas pulsés, puis par le procédé de gaz réactif pulsé (PGRP). Nous croiserons ici une étude expérimentale par SEO et une modélisation du procédé afin de mieux appréhender les interactions des gaz réactifs avec la cible et leur effet sur le procédé. En parallèle, des dépôts seront réalisés afin de vérifier la capacité de chacune des deux techniques à déposer des oxynitrides avec une gamme variable de compositions.

Dans le quatrième chapitre, nous étudions l'effet des paramètres de pulse en méthode de PGRP à la fois sur la structure, mais aussi sur les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxynitrides de silicium. Nous cherchons ici à valider le lien entre structure et indices de réfraction pour ces films.

Dans le cinquième et dernier chapitre, nous cherchons à passer à la réalisation d'un dispositif AR fonctionnel. Des systèmes AR seront tout d'abord simulés avec un programme de calcul électromagnétique et optimisés grâce à un algorithme génétique développés à l'Institut Pascal. Les systèmes optimisés seront ensuite réalisés et caractérisés.

Références de l'introduction générale

1. Stephan, A. Conversion photovoltaïque: du rayonnement solaire à la cellule. *Techniques de l'ingénieur composants optoélectroniques* d3935 (2008).
2. Mouchot, A. *La chaleur solaire et ses applications industrielles*. (Gauthier-Villars, 1869).
3. This Month in Physics History. Available at:
<http://www.aps.org/publications/apsnews/200904/physicshistory.cfm>. (Accessed: 13th May 2016)
4. Découvrir & Comprendre - Climat & environnement. Available at:
<http://www.cea.fr/comprendre/Pages/climat-et-environnement.aspx>. (Accessed: 13th May 2016)
5. Energie solaire pour les pauvres: faits et chiffres - SciDev.Net Afrique Sub-Saharienne. Available at: <http://www.scidev.net/afrique-sub-saharienne/energie/article-de-fond/energie-solaire-pour-les-pauvres-faits-et-chiffres.html>. (Accessed: 13th May 2016)
6. 0106 foei gmo pub08all ww.qxd - IEA-PVPS_-_Trends_2015_-_MedRes.pdf.
7. Guillemot, F. Thèse de doctorat. (Ecole Polytechnique, 2010).

Chapitre I

**Choix du matériau et procédé
d'élaboration**

Table des matières du chapitre I

1. Les systèmes antireflets et le choix du matériau antireflet.....	7
1.1. Les systèmes antireflets	7
1.1.1. Théorie et revêtements antireflets.....	9
1.1.1.1. Les principes de base	9
1.1.1.2. Les revêtements antireflets.....	11
a. Les revêtements monocouche.....	11
b. Les revêtements multicouches	12
c. Les revêtements à gradient d'indice de réfraction.....	13
1.1.2. Les techniques de fabrication des antireflets.....	14
1.2. Le choix du matériau antireflet : les oxynitrides de silicium (SiO_xN_y)	16
2. Le choix du procédé d'élaboration : la pulvérisation cathodique	17
2.1. Qu'est-ce qu'un plasma ?.....	19
2.2. Les processus de la pulvérisation simple.....	21
2.2.1. Les gaines d'une décharge lumineuse.....	21
2.2.3. Libre parcours moyen.....	23
2.2.4. Les sources d'excitation	25
2.2.4.1. La pulvérisation cathodique à courant continu : ses limites.....	25
2.2.4.2. La pulvérisation cathodique radio fréquence.....	25
2.3. La pulvérisation réactive	28
2.3.1. Le procédé de pulvérisation réactive conventionnel	29
2.3.1.1. Empoisonnement de la cible par un gaz réactif.....	29
2.3.1.2. Pulvérisation réactive à deux gaz réactifs et limites du procédé.....	31
2.3.2. Le procédé de pulvérisation en gaz réactif pulsé (PGRP).....	33
3. Conclusion.....	35
Références du chapitre I.....	36

Dans ce chapitre nous expliquerons tout d'abord le principe de l'effet antireflet, nous présenterons brièvement les revêtements antireflets les plus utilisés ainsi que les techniques de leur fabrication.

Ensuite, nous introduirons le matériau que nous avons choisi d'étudier : les SiO_xN_y . Ce matériau est envisagé comme base de revêtements antireflets pour les cellules solaires de silicium amorphe en couches minces.

Enfin, nous aborderons la méthode d'élaboration que nous avons choisie : la pulvérisation cathodique réactive radiofréquence à effet magnétron. Le procédé conventionnel et le procédé de pulvérisation en gaz réactif pulsé seront présentés.

1. Les systèmes antireflets et le choix du matériau antireflet

1.1. Les systèmes antireflets [1]

Les systèmes antireflets sont un cas particulier de l'interaction de la lumière avec un objet. Globalement, les phénomènes de diffraction, interférences, diffusion, absorption et émission de la lumière sont à l'origine de la création des couleurs. Par exemple, la couleur produite dans les couches minces [2], les bulles de savon ou la queue d'une plume de paon est attribuée au phénomène d'interférence, qui est utilisé dans les antireflets.

Si nous étudions la production des couleurs dans la nature [3,4], nous observons que la surface colorée est le plus souvent micro- ou nano-structurée et n'est pas plate ou lisse. De plus, il est connu que les surfaces lisses brillent plus que les surfaces rugueuses. Cette dernière constatation contient l'idée la plus basique d'anti-réflexion (AR) : afin de réduire la réflexion, il faut apporter de la rugosité à la surface. C'est en cherchant à comprendre ce phénomène que Newton a inventé le mot « densité optique », devenu plus tard « indice de réfraction », n , qui caractérise un milieu matériel en fonction de la vitesse de lumière dans ce milieu par rapport à celle dans l'air.

Cependant, réaliser de tel système n'est pas trivial et est rendu plus compliqué en raison de la dépendance des indices de réfraction en longueur d'onde. Comme l'indice de réfraction d'un matériau varie généralement en fonction de la longueur d'onde, il est très difficile d'obtenir un AR qui couvre une large gamme du spectre en utilisant un seul matériau pour sa conception. La performance du système va donc varier d'une gamme de longueurs d'onde à une autre. La conception des surfaces de l'AR tourne principalement autour de l'ingénierie des indices de réfractons entre l'air ($n = 1$) et la surface ($n > 1$), connu par le profil de l'indice de réfraction, en particulier sur le plan d'incidence. Lord Rayleigh [5] était le premier à démontrer mathématiquement, que des couches à transitions progressives, en variant lentement les indices de réfraction, peuvent s'appliquer à des revêtements AR. Bien que cette idée a fonctionné pour les dispositifs avec le son et la lumière [6], elle a échoué pour les angles d'incidence rasants [7]. Les propriétés des systèmes antireflets dépendent donc de l'angle d'incidence, mais également de l'épaisseur de la surface ainsi que de la polarisation de la lumière [1]. Dobrowolski [8,9] a classé les surfaces AR globalement en deux catégories, surfaces homogènes et surfaces inhomogènes. Leurs profils d'indices de réfraction sont présentés sur la Figure 1.

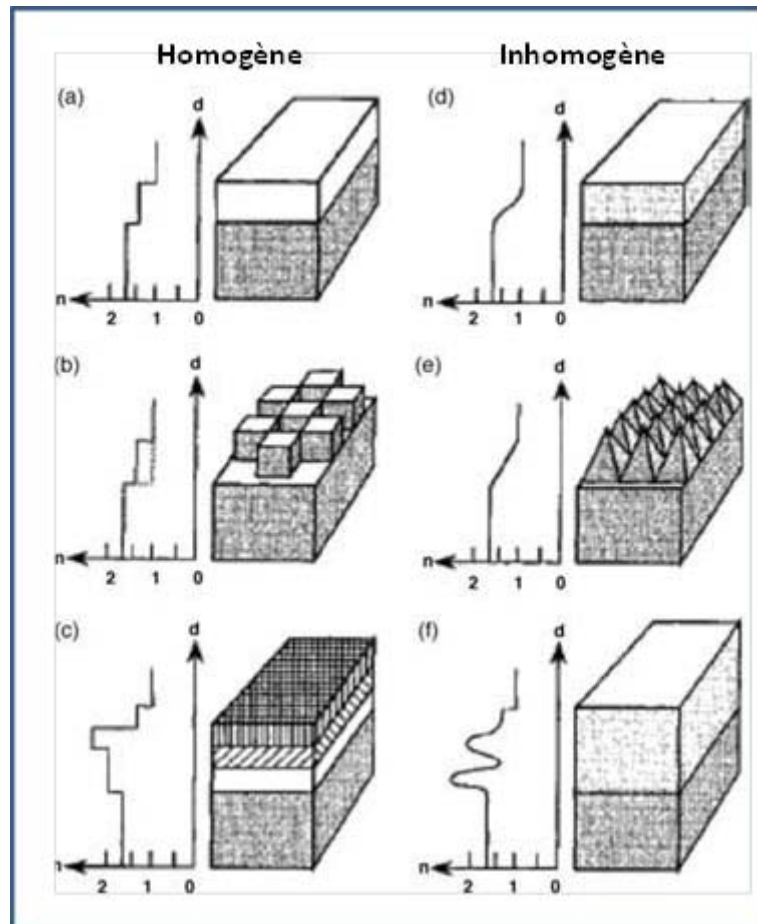


Figure 1. Structure et profil de l'indice de réfraction, n , de plusieurs types de revêtements AR. (a-c) revêtements AR homogènes: monocouche, numérique et multicouches; (d-f) revêtements AR inhomogènes: monocouche, structuré et complexe. [9]

En commençant par les surfaces homogènes, pour la structure (a), un simple calcul montre que la réflexion en incidence normale d'une lumière à longueur d'onde λ à partir d'un substrat (d'indice de réfraction n_s) revêtu par une monocouche homogène (d'indice de réfraction, n), et d'épaisseur optique $\lambda/4$, pourrait être minimisée si :

$$n = \sqrt{n_s \cdot n_0}$$

Où n_0 est l'indice de réfraction du milieu environnant.

Dans l'air, la condition ci-dessus peut être satisfaite par des films denses, pratiquement avec un indice, $n_s > 2$. Le profil de l'indice de réfraction (n en fonction de l'épaisseur, d) du revêtement monocouche est montré en vis-à-vis de la structure. Cependant, la valeur de l'indice effectif, n , pourrait être baissée, en apportant à la couche AR de la porosité ou des motifs avec des dimensions inférieures à λ , comme le montre la Figure 1 (b). Un minimum de

réflexion pourrait également être atteint à une ou plusieurs longueurs d'onde, même sans satisfaire à l'équation (I-1), grâce à l'utilisation de multicouches, Figure 1 (c). Ce genre de revêtement multicouche est largement utilisé dans l'industrie de l'optique. On peut noter que pour ces revêtements homogènes, de la Figure 1 (a-c), les interfaces sont considérées nettes et les indices de réfractons sont discontinus entre deux matériaux. Au contraire, les systèmes inhomogènes présentent des indices de réfraction variant entre n_s et n_0 , Figure 1 (d). Ici, les systèmes présentent des gradients d'indices, qui peuvent être décrits par un ensemble de couches avec une différence faible d'indices de réfraction. Dans l'air, la réflectivité peut être minimisée davantage en apportant la structuration au revêtement AR avec une épaisseur de l'ordre de quelques λ , et des dimensions latérales inférieures à λ , Figure 1 (e). L'indice de réfraction du substrat est alors amené à diminuer doucement comme s'il « se mélangeait » avec le milieu de la lumière incidente. Cependant, pour les applications photovoltaïques, la texturation provoque, généralement, à la fois la dispersion de la lumière dans la cellule solaire et l'augmentation de la recombinaison des porteurs minoritaires (trous) dans la surface et dans les régions de jonction [10]. Et pour des raisons géométriques, la structuration n'est pas adaptée pour les cellules solaires à couches minces [11].

1.1.1. Théorie et revêtements antireflets

1.1.1.1. Les principes de base

Un système antireflet monocouche est basé sur la création d'interfaces doubles, résultant en deux ondes réfléchies, se trouvant en opposition de phase. Cette interférence destructive annule alors les deux faisceaux partiellement ou totalement avant qu'ils quittent la surface. Comme représenté dans la Figure 2, l'énergie incidente est égale à la somme de l'énergie réfléchie et l'énergie transmise, en ignorant la contribution de la diffusion et de l'absorption. La propagation d'une onde plane monochromatique à travers un milieu d'une couche mince homogène peut être exprimée en termes de produit d'un ensemble d'une matrice unimodulaire 2×2 , dite matrice caractéristique.

Dans la « méthode vecteur » [12], les coefficients de réflexion sont tracés en tant que vecteurs dans le plan complexe. Lorsque la somme de tous les vecteurs est égale à zéro, les constantes optiques dont l'indice de réfraction et l'épaisseur (d) de chaque couche deviennent des paramètres optimaux de la conception AR, [8], et la matrice caractéristique est obtenue seulement en fonction de n et d .

Théoriquement, la matrice caractéristique d'un film particulier, pour un λ et un angle d'incidence spécifique, est :

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\delta & \frac{i}{n} \sin\delta \\ i.n.\sin\delta & \cos\delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_s \end{bmatrix} \quad (I-2)$$

Cette matrice définit l'admittance optique (l'inverse de l'impédance) d'entrée, en tant que $Y = C/B$, B et C sont les composantes des champs, électrique et magnétique, parallèles à l'interface entre le film et le milieu incident (l'air dans la Figure 2), [8] La réflectivité de cette interface particulière peut être exprimée par $R = |(n_0 - Y)/(n_0 + Y)|^2$, n_0 étant l'indice de réfraction du milieu incident. L'épaisseur de phase du film, $(2\pi n d \cos\theta)/\lambda$, représentant la variation de phase de l'onde lumineuse lorsqu'elle traverse le film, θ étant l'angle d'incidence.

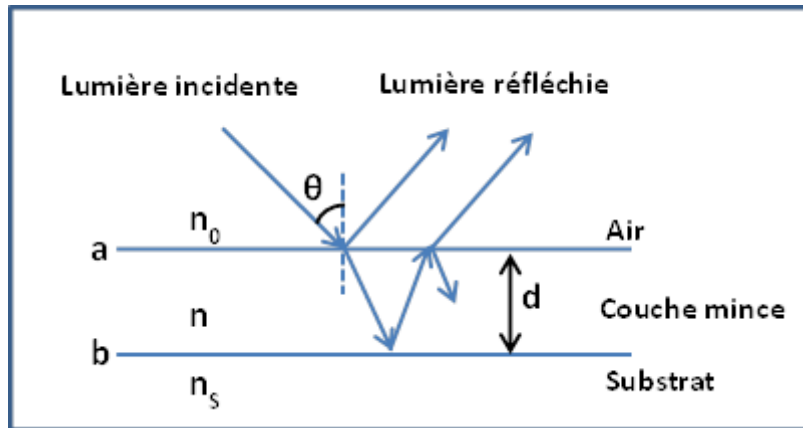


Figure 2. Figure schématique d'une monocouche d'un revêtement AR

Deux conditions doivent être remplies pour annuler totalement les ondes réfléchies :

- Les deux ondes réfléchies sont exactement déphasées de 180° juste avant de quitter le film et ont la même intensité. Pour cela, $\delta = \pi/2$, pour les deux faisceaux réfléchis, en supposant que la lumière se déplace du milieu d'indice de réfraction faible à celui d'indice élevé.
- L'épaisseur optique de la couche mince du revêtement doit être un nombre impair de quart d'onde. Pour l'incidence normale ($\theta = 0$), la matrice caractéristique résultante est :

$$Y = \frac{n^2}{n_s} \quad 3$$

$$R = \left| \frac{(n_0 n_s - n^2)^2}{(n_0 n_s + n^2)^2} \right|^2$$

Le phénomène AR ($R = 0$) doit se produire à une λ particulière, si l'indice de réfraction, n_s , du revêtement suit l'équation (I-1). Pour un revêtement bicouche, avec chaque couche d'épaisseur de quart d'onde en incidence normale, la réflectivité devient :

$$R = \left| \frac{(n_2^2 n_0 - n_s n_1^2)^2}{(n_2^2 n_0 + n_s n_1^2)} \right|^2 \quad (\text{I-5})$$

Où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des couches. Par conséquent, R sera exactement nul à une λ particulière, si $(n_2/n_1)^2 = n_s/n_0$. Si nous considérons l'effet de la polarisation, à des incidences obliques, le formalisme sera donc basé sur la matrice de Fresnel, caractérisée par l'admittance optique (η) au lieu de l'indice de réfraction (n), qui est valable pour tout angle d'incidence, θ . L'admittance optique effective est exprimée, pour les polarisations « s » et « p », respectivement, par :

$$\eta_s = Y \cos \theta \quad \text{et} \quad \eta_p = \frac{Y}{\cos \theta} \quad (\text{I-6})$$

Le terme « polarisation-s » correspond à une polarisation perpendiculaire, le champ électrique est normal au plan d'incidence (mode TE), et la « polarisation-p » correspond à une polarisation parallèle, quand le champ électrique est parallèle au plan d'incidence (mode TM).

1.1.1.2. Les revêtements antireflets

a. Les revêtements monocouche

La fabrication et/ou l'application de revêtement AR monocouche est limitée par la disponibilité du matériau approprié qui répond au « bon » indice de réfraction par rapport au substrat.

Les films diélectriques à quart de longueur d'onde sont maintenant la norme industrielle pour les revêtements AR pour augmenter l'absorption de la lumière dans les cellules solaires. Mais, ce type de revêtement est atteint seulement pour une longueur d'onde spécifique, car les films ont un indice de réfraction uniforme dans l'ensemble du film [11]. Pour les cellules solaires de la première génération, où l'absorbeur de Silicium est épais, une monocouche de $\text{SiN}_x\text{:H}$ ou $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ est utilisée pour apporter l'effet AR [13]. Néanmoins, il est encore impossible d'obtenir exactement une réflectance nulle d'un revêtement AR à couche unique.

En réduisant l'épaisseur de l'absorbeur pour la deuxième génération de cellules PV, la question de l'absorption de la lumière et de l'optimisation de l'antireflet est devenue encore plus importante. Une très forte activité de recherche tant académique qu'industrielle s'active

donc pour améliorer les rendements des cellules en tenant compte des coûts de production ainsi que des matériaux. Le revêtement AR, à son tour, a évolué pour répondre à ces critères et pour être efficace sur une large gamme de λ , notamment dans la partie principale de l'irradiation solaire se situant dans la gamme 400-900 nm [14]. De ce fait, un revêtement monocouche, efficace pour une seule longueur d'onde, est loin d'être la meilleure solution. Des empilements de multicouches homogènes ont alors été étudiés intensivement depuis plus d'un demi-siècle [15], ce qui a conduit au développement d'une variété riche de systèmes multicouches de films minces et de méthodologies de conception [16].

b. Les revêtements multicouches

La configuration bicouche peut permettre d'abaisser la réflectivité effective (R_{eff}) pour une longueur d'onde cible particulière (λ_t), mais simultanément augmente R_{eff} de part et d'autre de λ_t , comme le montre la Figure 3 (a et b). Ainsi, le nombre de couches doit encore être augmenté si la baisse de réflectivité doit être obtenue sur une plus large gamme de longueurs d'onde.

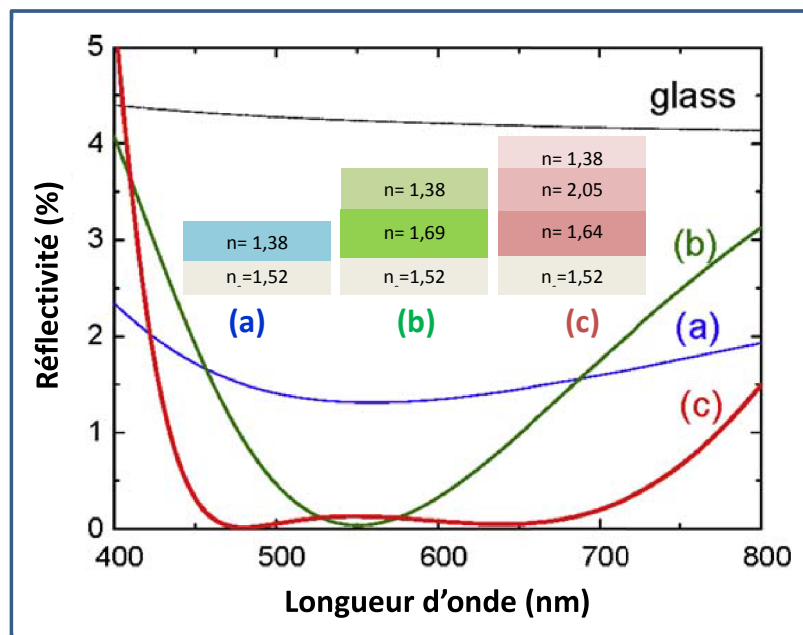


Figure 3. Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour des revêtements AR: (a) monocouche: Air ($n_0 = 1,0$)/ $0,25 \lambda_t$ - MgF_2 ($n = 1,38$)/Verre ($n_s = 1,52$); (b) bicouche: Air/ $0,25 \lambda_t$ - MgF_2 / $0,25 \lambda_t$ - Al_2O_3 ($n_1 = 1,69$)/Verre ; (c) Tricouche: Air/ $0,25 \lambda_t$ - MgF_2 / $0,5 \lambda_t$ - ZrO_2 ($n_m = 2,05$) / $0,25 \lambda_t$ - CeF_3 ($n_1 = 1,64$) / Verre. Ici, λ_t représente la longueur d'onde, pour laquelle la réflectivité effective sera minimale, suivant l'équation (I-1). [1]

La structure d'un revêtement AR tricouche (quart- demi- quart de l'ongueur d'onde) implique une couche plus épaisse (une épaisseur M , $\lambda_t/ 2$) prise en sandwich entre deux

couches $\lambda_t/4$ (H, L). La structure résultante d'un AR tricouche peut être représentée comme substrat/ H- 2M- L/ air, où H et M sont respectivement l'indice élevé et bas des couches. En même temps, l'indice de réfraction (n_m) de la couche du milieu, M, doit satisfaire $n_m > (n_1^2/n_s)$, pour atteindre un effet AR sur une large gamme de longueur d'onde. L'effet de la structure AR tricouche est montré dans la Figure 3 (c).

Avec ce type d'empilements interférentiels, une faible réflectivité peut être obtenue sur une certaine gamme de longueurs d'onde, mais de part et d'autre de cette gamme, la réflectivité demeure élevée. Ces systèmes peuvent servir pour obtenir un filtre présentant par exemple une forte transmission dans le visible et une forte réflectivité dans l'ultraviolet et l'infrarouge, mais est moins adapté pour une application en PV, où la faible réflectivité doit aussi être conservée avec une illumination qui n'est pas normale au plan. De plus, ces empilements de matériaux différents peut générer des défauts d'interfaces qui réduisent l'efficacité du système et qui sont liés au mode de fabrication du dispositif.

c. Les revêtements à gradient d'indice de réfraction

Au cours des dernières années, une autre approche dans la fabrication de SAR afin de maintenir cet effet sur une large gamme de longueur d'onde a été d'envisager des structures à gradient d'indice de réfraction (SGIR). A l'origine, ces systèmes consistent à former une variation graduelle de l'indice de réfraction, depuis l'indice du substrat à celui de l'air, tout au long de l'épaisseur du film [17]. Ces films étaient généralement épais afin de présenter une variation douce de cet indice de réfraction.

Plus d'un siècle s'est écoulé depuis que Lord Rayleigh avait théoriquement proposé des revêtements AR avec des profils à gradient d'indice [5]. En 1960, Jacobsson a analysé et fabriqué un film mince optique avec un gradient d'indice de réfraction [18]. Ensuite, la popularité des SGIR pour les revêtements AR a considérablement augmenté. Récemment, de nombreux efforts de recherche sur les SGIR continus ont été réalisés [19,20]. Cependant, comme il est très difficile d'approcher parfaitement l'indice de l'air, une approche alternative, des SGIR à échelons (ou à marche d'escalier), est proposée [11,21].

Plusieurs profils de SGIR, parmi lesquels le profil linéaire, parabolique, cubique, gaussien et exponentiel, ont alors été étudiés et permettent de former des revêtements antireflets sur une large gamme de longueurs d'onde et omnidirectionnels [18,22].

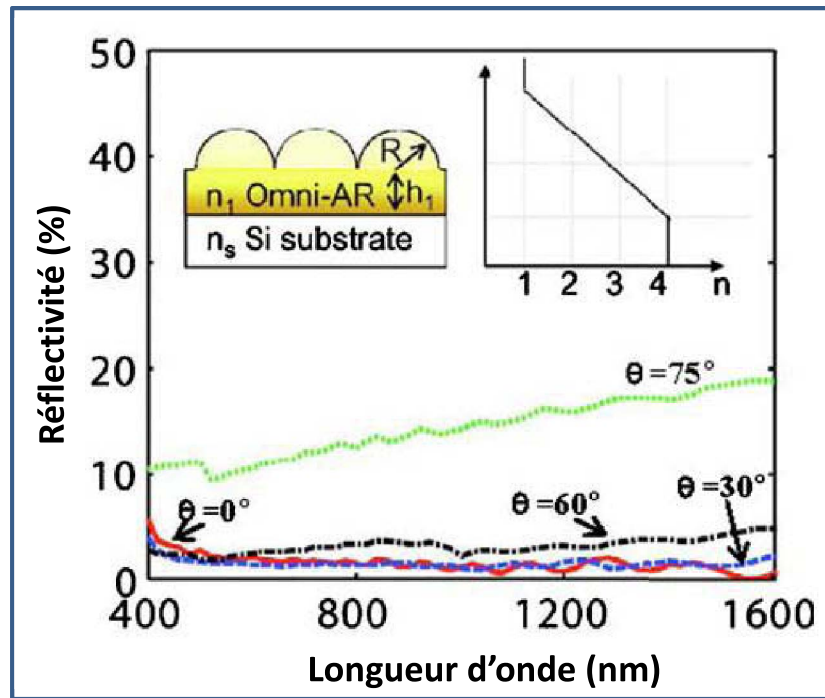


Figure 4. Résultats de la réflectivité simulée pour un AR omnidirectionnel idéal à GIR sur un substrat de Si; le graphe inséré montre une évolution linéaire de l'indice à partir de celui de l'air ($n_0 = 1$) à celui du substrat de Si ($n_s = 3,8$). [23]

Les profils d'indice linéaires sont, particulièrement, faciles à réaliser sur des substrats variés tels que le silicium ou le quartz. Il a ainsi été rapporté que des films de SiN_x avec un profil d'indice linéaire peuvent supprimer la réflectivité dans le visible et le proche IR pour plusieurs angles d'incidence [23], comme le montre la Figure 4, ce qui est intéressant pour les applications PV. Il a aussi été rapporté qu'une structure optimale à gradient à base de SiN_x et SiO_xN_y peut atteindre une amélioration de l'absorption optique de 33,31 % ce qui dépasse la limite idéale de 32 % avec des structures de nanoparticules contenant des nanoparticules d'Ag, du SiC diélectrique et des nanoparticules de TiO_2 [24], avec une réflectivité moyenne autour de 4,3 % entre 280 et 3300 nm [25].

1.1.2. Les techniques de fabrication des antireflets

Les techniques les plus répandues pour la fabrication des SAR, nanostructurés ou non, sont classées en deux catégories, comme le montre la Figure 5 : l'approche descendante (top-down) repose sur les techniques de gravure liquide [26,27] ou sèche [28,29], avec ou sans masque, tandis qu'avec l'approche ascendante (bottom-up), des films ou des voies de synthèse et de traitement tels que le traitement par solution, le dépôt chimique ou physique en phase vapeur (CVD et PVD), sont utilisés.

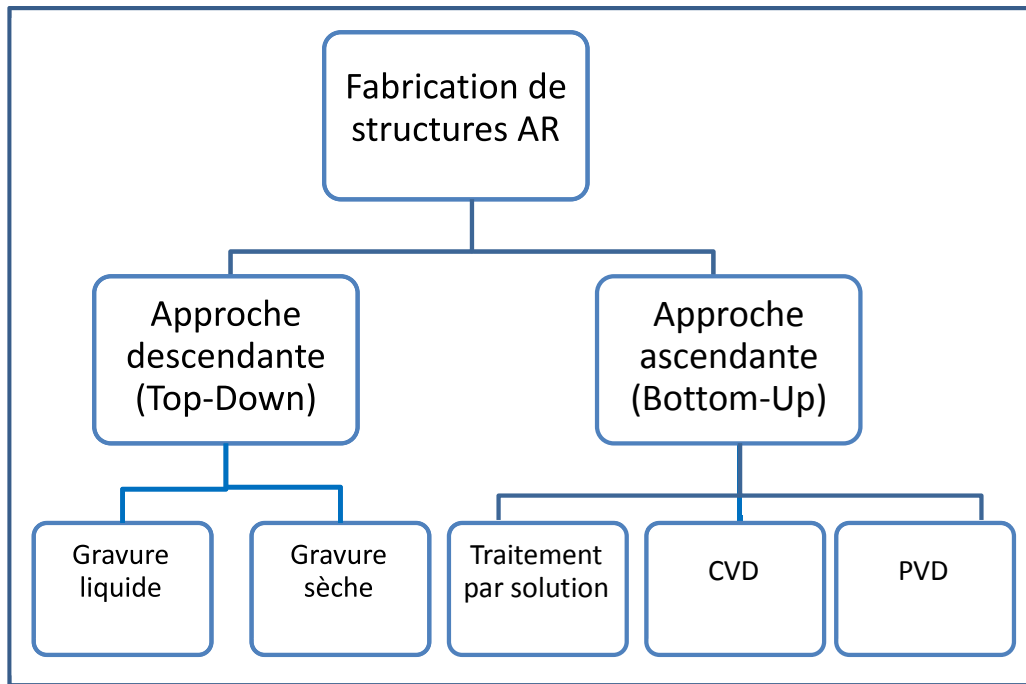


Figure 5. Les principales techniques de fabrication des SAR.

Le traitement par solution a initialement été étudié par Fraunhofer [30] quand il a procédé à une gravure de verre par une solution acide afin de réduire l'indice de réfraction et ainsi réduire la réflectivité.

Avec le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), il est possible de contrôler les indices de réfraction en déposant des matériaux de natures chimiques différentes et aussi en contrôlant le volume d'air piégé dans une couche poreuse. Ainsi de bonnes propriétés AR ont été obtenues avec une série extrêmement longue ($> 300 \mu\text{m}$) de nanotubes de carbone (CNTs) alignés verticalement [31]. La réflectivité mesurée était de 0,045 % en incidence normale. Cependant, dans ce cas particulier, l'épaisseur élevée la rend inappropriée en tant que revêtement AR dans les dispositifs que nous envisageons.

Les matériaux AR sont aussi déposés par le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [32], qui est largement utilisé dans l'industrie. Par cette voie, plusieurs techniques peuvent être utilisées suivant la configuration adoptée dans l'enceinte de dépôt et selon le dispositif souhaité (AR à multicouche, AR à GIR...). A nouveau, des efforts se font pour optimiser les indices de réfraction, surtout du côté des faibles valeurs, avec par exemple des dépôts en angle oblique [33]. Grâce à ce type de dépôt, l'indice de SiO_2 a ainsi pu être abaissé jusqu'à 1,05 [34].

A partir de ce bilan, nous nous orientons vers la formation de dispositifs antireflets à gradient, qui ont l'avantage de permettre une réduction de la réflectivité sur une large gamme de longueurs d'onde et avec des incidences obliques. Dans un deuxième temps, il nous faut choisir les matériaux mis en œuvre dans ces dispositifs et leurs modes de fabrication, ce que nous allons voir dans la suite de ce chapitre.

1.2. Le choix du matériau antireflet : les oxynitrides de silicium (SiO_xN_y)

Nous rappelons que le silicium amorphe (a-Si) est un matériau photovoltaïque prometteur, non toxique, abondant, et dispose d'une technologie de traitement bien développée, permettant la réalisation de structures flexibles et l'élaboration de couches minces à moindre coût, par rapport aux absorbeurs à base de Si cristallin [35]. Toutefois, la profondeur d'absorption efficace du a-Si est seulement d'environ $1\mu\text{m}$, à savoir de 2 ordres de grandeur plus mince que celle du silicium cristallin. De ce fait, une gestion efficace de la lumière est essentielle pour améliorer les performances du dispositif de cellules solaires de a-Si en couches minces, notamment par le développement d'un SAR qui répond aux caractéristiques de cet absorbeur mince.

Les SiO_xN_y ont été largement étudiés au cours de ces trente dernières années pour des applications dans des domaines variés. En microélectronique, ils sont de bons isolants de passivation et de bons candidats pour remplacer les oxydes de silicium dans les grilles diélectriques des transistors [36]. Ils sont également utilisés pour la protection contre l'humidité et en tant que capteurs chimiques [37]. En optique, ils sont utilisés comme des guides d'onde, des filtres et certes pour des revêtements AR [32,38]... En effet, ces matériaux sont intéressants parce qu'ils combinent les propriétés de SiO_2 et de Si_3N_4 :

- SiO_2 , avec un indice de réfraction de 1,46 à 1,95 eV [39], est transparent sur la gamme du visible, a de très bonnes propriétés diélectriques ainsi que de faibles contraintes mécaniques. Cependant, il est perméable aux diffusions ioniques. Grâce à ses propriétés, SiO_2 est largement utilisé dans la conception de cellules solaires et particulièrement pour le revêtement AR [40–42].
- Si_3N_4 , avec un indice de réfraction plus élevé de 2,02 à 1,95 eV [43], constitue une bonne barrière de diffusion et permet un bon confinement de la lumière [44]. Cependant, du fait de son gap plus faible il est moins isolant que l'oxyde et a plus de contraintes mécaniques. Si_3N_4 est aussi utilisé en tant que revêtement AR pour les cellules solaires, et permet de réduire les réflexions de 12% entre 400 et 1100 nm [45].

Les films de SiO_xN_y peuvent avoir un indice de réfraction variant entre 1,46 et 2,02 (à 1,95 eV) en variant leurs concentrations en O et en N [42]. Cette variation d'indices ainsi que la capacité de ces matériaux à transmettre efficacement les photons de haute énergie du spectre solaire [45,46] sont parmi les propriétés les plus intéressantes des SiO_xN_y , permettant la conception de plusieurs structures [47] dont les SAR pour les dispositifs PV.

Mais, pour répondre aux exigences requises pour les SAR des cellules solaires à base de a-Si en couches minces, il faudra d'une part élargir la gamme d'indices de réfraction pour approcher l'indice de l'air ($n_{\text{air}} = 1$) et celui du silicium ($n_{\text{Si}} = 3,8$). D'autre part, le coût de production de ces SAR doit être le plus bas possible avec un procédé utilisable industriellement.

La pulvérisation cathodique réactive est donc tout à fait adaptée pour répondre à ces critères. De plus, afin de limiter le coût du procédé et conserver au contraire une grande versatilité, nous formerons ces oxynitrides de silicium avec une seule cible de silicium en jouant sur l'injection de gaz O_2 et N_2 . Les détails sur ce procédé sont présentés dans la partie suivante. Nous verrons que nous utiliserons plus particulièrement la technique du procédé de gaz réactif pulsé.

2. Le choix du procédé d'élaboration : la pulvérisation cathodique

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une grande popularité en industrie d'une façon générale et en industrie photovoltaïque plus particulièrement. En effet, ils sont simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide, surtout des matériaux difficiles à évaporer.

Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu (DC), triode à courant continu, ou radio fréquence (RF). Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la pulvérisation cathodique diode, la plus simple à mettre en œuvre, la plus ancienne et surtout parce qu'elle représente le système utilisé pour les dépôts de nos couches minces. En pulvérisation cathodique, nous distinguons aussi la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive où l'atmosphère du plasma est réactive. La pulvérisation réactive, à son tour, est répartie en pulvérisation conventionnelle et en pulvérisation avec le procédé de gaz réactif pulsé, où le débit de l'un des gaz réactifs est pulsé en fonction du temps. Nous

décrivons ces méthodes dans les paragraphes suivants. La classification des différentes répartitions évoquées dans ce manuscrit est représentée dans la Figure 6.

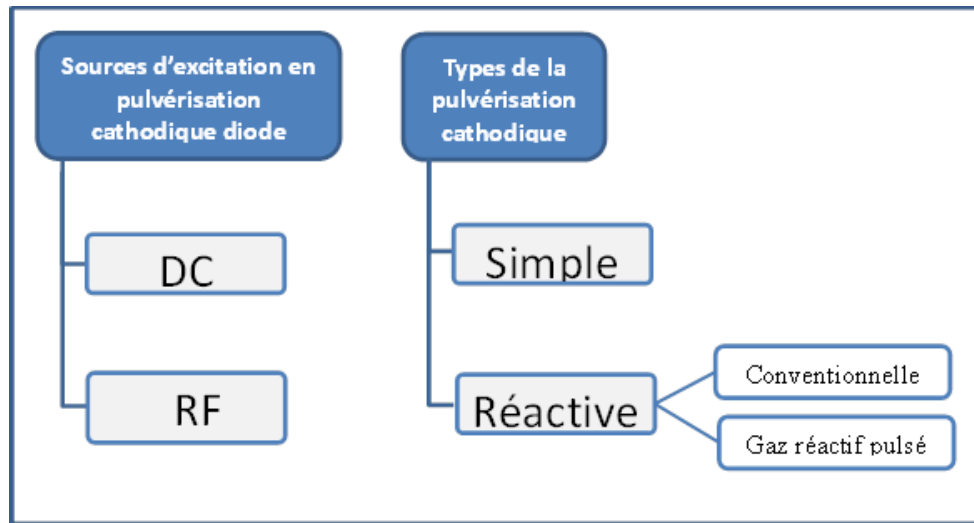


Figure 6. Différents systèmes de pulvérisation cathodique diode.

Sous un bombardement par des particules, les surfaces d'un solide s'érodent. Ce phénomène est appelé « pulvérisation » et a été découvert initialement par Grove *et al.* au 19^{ème} siècle [48] en observant la formation d'un dépôt métallique dans les tubes à décharges. Puis, Goldstein en 1902 [49] a apporté une véritable preuve que cet effet de pulvérisation est causé par des ions positifs de la décharge frappant la cathode.

En effet, l'application d'une différence de potentiel suffisamment élevée, dans une atmosphère raréfiée (pression allant de 0,1 à 100 Pa), entre une cathode et une anode entraîne l'amorçage d'une décharge. L'éjection d'atomes de la cathode (la cible) sous l'impact de bombardement par des particules énergétiques, créées durant la décharge et attirées sur la cible, constitue le phénomène de la pulvérisation cathodique comme schématisé dans la Figure 7.

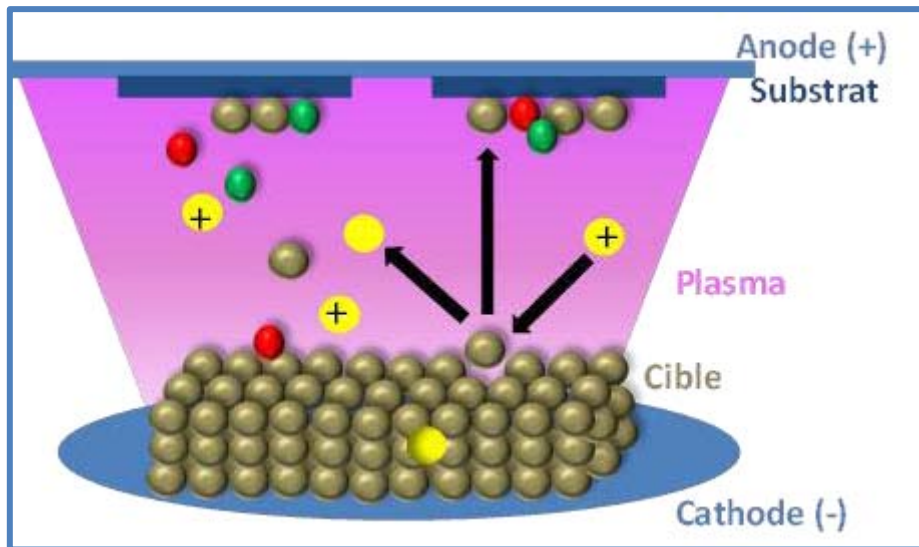


Figure 7. Principe de la pulvérisation cathodique diode.

Les ions incidents transfèrent leur énergie (quantité de mouvement) aux atomes de la surface de la cible dans un milieu, contenant toutes sortes de particules, appelé « plasma » ou « décharge lumineuse ». Le plasma est donc la base de la pulvérisation cathodique.

2.1. Qu'est-ce qu'un plasma ?

Les plasmas présentent le quatrième état de la matière et constituent près de 99 % de l'univers. Un plasma est constitué de particules chargées, d'ions et d'électrons, mais reste globalement neutre. Il peut se former à basse température si la source d'ionisation lui est extérieure. C'est le cas de l'ionosphère, cette couche froide subit en permanence un intense bombardement ionisant de particules venant du soleil. Les aurores polaires sont ainsi l'une des manifestations de ce plasma comme montré dans la Figure 8.



Figure 8. Une aurore boréale photographiée en Alaska [50].

Les plasmas que nous utilisons pour notre étude sont produits par une décharge électrique. Celle-ci est due à l'ionisation d'un gaz rendu conducteur par la présence d'espèces chargées, principalement des électrons. La quantité d'électrons et d'ions contenus dans une décharge est définie par le degré d'ionisation du gaz utilisé. Il existe une grande variété de plasmas qui dépendent de la densité des électrons et de leur température (ou énergie). Une première distinction se fait sur leur degré d'ionisation.

Le plasma est composé d'électrons de densité n_e , d'ions (positifs ou négatifs) de densité n_i et de neutres sous forme d'atomes ou de molécules, de densité N . Le degré d'ionisation, α est donné par le rapport :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + N} \quad (I-7)$$

Un plasma est dit fortement ionisé si $\alpha > 10^{-4}$. Dans ce cas, les collisions sont très nombreuses entre les différentes espèces du plasma. Les ions et les neutres possèdent alors une énergie importante. Ces plasmas sont dits chauds ou thermiques.

Un plasma est dit faiblement ionisé si $\alpha < 10^{-4}$. Dans ce cas, le nombre de collisions entre les particules est suffisant pour maintenir l'ionisation mais pas pour homogénéiser l'énergie sur tous les types d'espèces du plasma. Les électrons conservent alors une énergie bien supérieure à celle des neutres et des ions. C'est pourquoi ces plasmas sont dits froids.

C'est ce second cas qui nous intéresse. Dans ces plasmas, les ions et électrons se déplacent sous l'effet du champ électrique au milieu de particules neutres. Ce sont les collisions binaires entre un électron (ou un ion) et une particule neutre qui déterminent la dynamique des particules ionisées. Ces différentes espèces présentes dans le plasma permettent ainsi le maintien de la décharge mais il faut apporter constamment de l'énergie pour assurer un taux d'ionisation qui compense les pertes de charges résultant des différentes recombinaisons. Cet apport est réalisé en couplant le milieu avec une source d'énergie électrique.

2.2. Les processus de la pulvérisation simple

2.2.1. Les gaines d'une décharge lumineuse

Dans les décharges que nous utilisons, la puissance électrique est appliquée sur la cible, constituant la cathode, alors que le reste de l'enceinte est relié à la masse et constitue l'anode. Les électrons, beaucoup plus légers que les ions, ont une mobilité plus grande et vont donc atteindre plus rapidement les surfaces de l'enceinte, où ils seront perdus. Pour compenser cette perte plus importante des électrons et conserver la neutralité du plasma, un potentiel positif apparaît dans le plasma, appelé potentiel plasma. Au voisinage de chacune des électrodes, une zone de gradient de potentiel apparaît dans laquelle le potentiel passe du potentiel plasma au potentiel de l'électrode sur une épaisseur faible. Ce sont les gaines, schématisées sur la Figure 9.

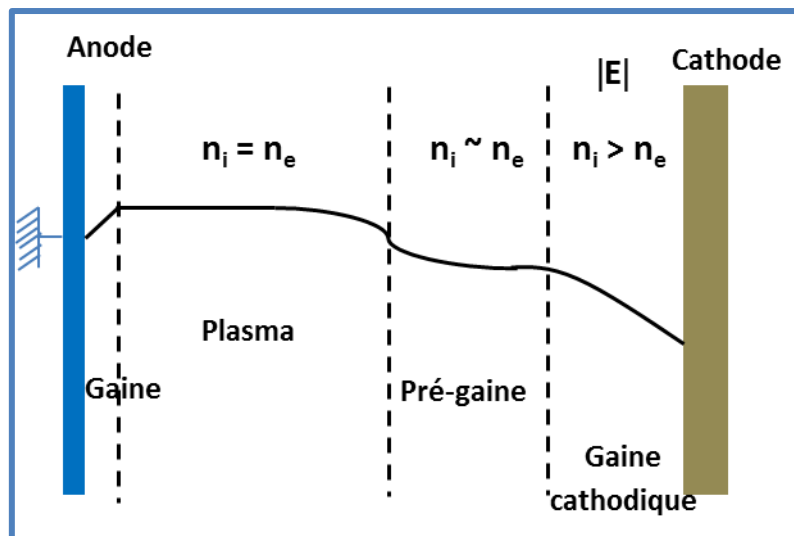


Figure 9. Schémas des gaines dans une décharge lumineuse.

Les deux électrodes se trouvant à un potentiel inférieur au potentiel plasma, un champ électrique apparaît dans la gaine, accélérant les ions et repoussant les électrons vers le plasma. Sur la cathode, cette différence de potentiel, et donc ce champ électrique, est bien plus forte, ce qui permet aux ions d'acquérir lors de leur passage dans la gaine suffisamment d'énergie pour pulvériser la cible.

2.2.2. Interactions ion-surface

Les différents phénomènes susceptibles d'apparaître, suite aux collisions ions incidents-surface de la cible, sont représentés sur la Figure 10. Parmi eux, on peut citer:

- Interactions inélastiques: éjection d'électrons secondaires, de rayons X et de photons.
- Interactions élastiques:
 - ✓ Pulvérisation de particules neutres de la cible,
 - ✓ Implantation d'ions incidents (en déplaçant les atomes du réseau de la cible),
 - ✓ Réflexion ou rétrodiffusion des ions incidents neutralisés,
 - ✓ Réarrangement structural du matériau-cible.

Ces différentes interactions dépendent de la matière et de l'énergie de l'ion incident, ainsi que de la nature du matériau-cible.

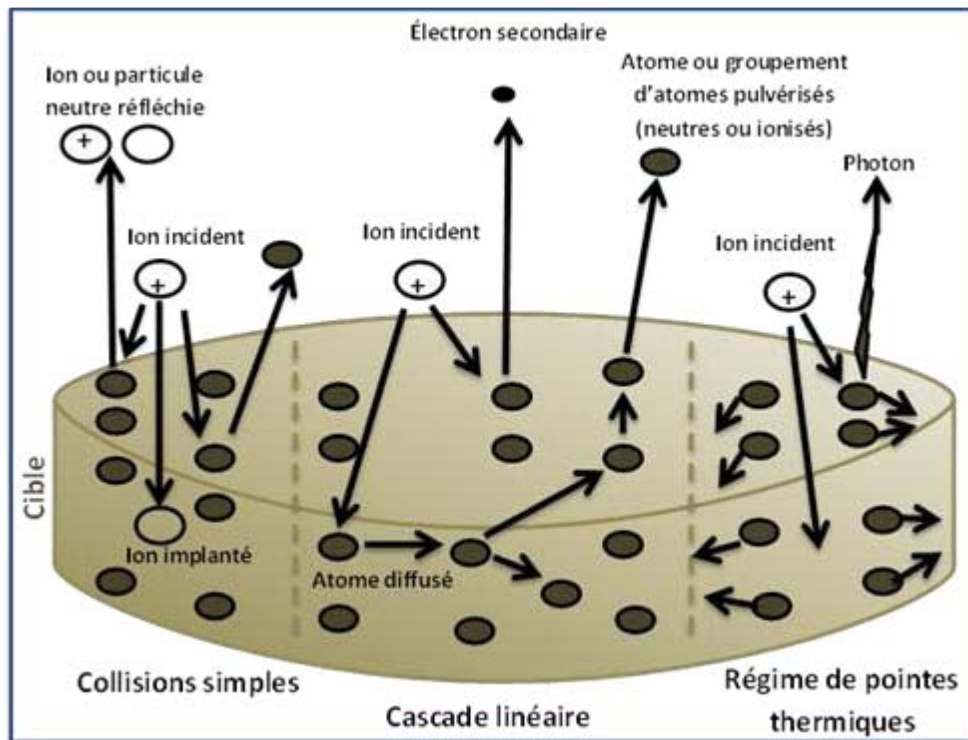


Figure 10. Représentation schématique de l'interaction ion-surface et des mécanismes de pulvérisation.

Pour ce qui concerne la pulvérisation des atomes de la cible, son efficacité est définie par le rendement de pulvérisation qui correspond au nombre d'atomes éjectés pour un ion incident. En se référant à Sigmund [51], il est devenu conventionnel de distinguer trois régimes de la pulvérisation physique, selon l'énergie de l'ion incident:

- Le régime de collision simple,
- Le régime de cascade linéaire,
- Le régime de pointes thermiques.

Dans le régime de collision simple, l'énergie de l'ion incident est faible. Les atomes éjectés sont ceux ayant directement subi une collision avec l'ion incident. Ce dernier peut également transférer de l'énergie à un atome de la cible pour le déplacer, mais ce recul n'est pas suffisant pour entraîner d'autres mouvements. Le rendement de pulvérisation reste alors limité. Dans le régime de cascade linéaire ou dans celui de « pointe thermique », les atomes de recul sont suffisamment énergétiques pour engendrer l'éjection d'autres atomes, ce qui augmente fortement le rendement de pulvérisation. De cette manière, une cascade de reculs est générée, souvent appelée cascade de collisions. Dans le régime de « pointe thermique », la densité d'atomes en mouvement est si élevée que la majorité des atomes à l'intérieur d'un certain volume (le volume de la pointe) sont en mouvement. Ce régime est observé lors du bombardement avec des ions lourds lorsque la densité d'énergie déposée est très grande.

Quantitativement, le régime de collision directe s'applique dans le domaine des énergies incidentes basses à moyennes (typiquement de 10 à 100 eV) et s'étend dans le domaine du keV pour des ions très légers (H, He). Le régime de cascade linéaire est caractéristique de particules d'énergie de quelques centaines d'eV au MeV, excepté pour des ions très lourds qui tendent à induire un régime de « pointe ». Dans le cas d'un dépôt par pulvérisation magnétron, les énergies communiquées aux ions du plasma au travers de la gaine sont de quelques centaines d'eV. Nous nous situons donc dans le régime de cascade linéaire.

2.2.3. Libre parcours moyen

En se déplaçant dans un plasma, chaque atome d'un gaz, mais aussi les atomes pulvérisés depuis la cible, subissent plusieurs collisions et changent de direction. Ils décrivent alors une trajectoire aléatoire comme le montre la Figure 11. La distance parcourue par cet atome entre deux collisions successives est appelée libre parcours moyen. Il est calculé, pour les molécules d'un gaz de diamètre d à pression P et à température T , à partir de l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{K_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P} = 2,331 \times 10^{-20} \frac{T}{d^2 P} \quad (\text{en m}) \quad (I-8)$$

Avec K_B : la constante de Boltzman, qui vaut $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K,
 T : la température du gaz (en Kelvin),
 P : la pression du gaz (en Pa),
 d : le diamètre de molécule (en m).

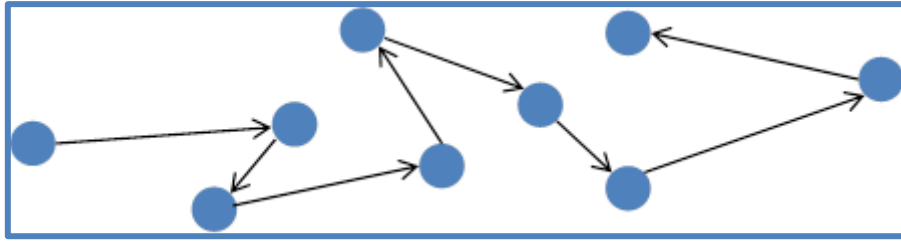


Figure 11. Trajectoire aléatoire décrivant le libre parcours d'un atome suite à de nombreuses collisions dans le plasma.

La pression du gaz a donc une influence directe sur le libre parcours moyen. En effet quand la pression augmente, la densité de gaz augmente. La probabilité qu'un atome rencontre des atomes du gaz résiduel augmente et par conséquent le libre parcours moyen diminue. Le Tableau 1 représente les valeurs du libre parcours moyen pour un gaz composé d'atomes d'argon (de diamètre 71.10^{-12} m) à une température de 300 K, pour différentes valeurs de pression totale [52].

Tableau 1. Variation du libre parcours moyen en fonction de la pression.

Pression (Pa)	λ (cm)
10^{-2}	462
10^{-1}	46,2
1	4,62
10	0,462
100	0,0462

Pour avoir le maximum d'efficacité, nous avons travaillé avec une pression représentant un libre parcours moyen de l'ordre de grandeur de la distance cible-substrat (qui est pour nous de 9,5 cm). En effet, si la pression est suffisamment basse pour obtenir un libre parcours moyen largement supérieur à la distance cible-substrat, la probabilité de collisions électrons-atomes serait trop réduite et le plasma risquerait de s'éteindre faute de présence d'ions Ar^+ [53]. A l'inverse, une pression trop élevée, et un libre parcours moyen trop petit, aurait pour conséquence une perte importante d'énergie pour les espèces pulvérisées à partir de la cible, ce qui entraînerait une diminution de la vitesse de dépôt et une diminution de la densité des films [54].

2.2.4. Les sources d'excitation

2.2.4.1. La pulvérisation cathodique à courant continu : ses limites

Le système de pulvérisation cathodique, à courant continu, présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre. Cependant, un de ses inconvénients est lié à la nécessité d'utiliser une pression élevée (13,33 ou 1,33 Pa) pour entretenir une décharge stable [55]. En effet, aux pressions élevées, des quantités non négligeables d'impuretés sont observées dans les films, principalement en provenance [56] :

- Du gaz de bombardement, par exemple de l'argon diffusé dans les couches.
- De l'atmosphère résiduelle ; par exemple de la vapeur d'eau, de l'oxygène ou des molécules organiques, qui ne peuvent être totalement éliminés du fait de la faible dynamique de pompage dans la gamme de pression considérée.

Dans notre cas, un second problème se pose. En effet, le bombardement continu par des ions positifs de cible isolante provoque une accumulation de charges à la surface de la cible, ce qui crée une polarisation positive au niveau de la cible et empêche alors l'attraction d'autres ions positifs. À terme, cela provoque l'arrêt de la pulvérisation.

2.2.4.2. La pulvérisation cathodique radio fréquence

Pour contourner ce problème, une puissance utilisant un champ électrique alternatif radio fréquence est utilisée. Cette technique repose sur la différence de mobilité entre les ions et les électrons. En effet, dans un champ électrique RF, les électrons très mobiles suivent les variations du champ électrique alors que les ions ne voient que le champ électrique moyen. Pour cela, il faut que la fréquence appliquée soit comprise entre la fréquence ionique (f_{pi}), caractérisant la capacité des ions à répondre à un champ électrique alternatif, et la fréquence du plasma (f_{pe}). Parmi les fréquences autorisées par les instances des télécommunications et répondant aux exigences précédentes, la fréquence choisie en général est de 13,6 MHz. Comme le montre la Figure 12, durant l'alternance négative, la cathode attire les ions positifs qui la pulvérisent mais la chargent aussi positivement. Puis, l'alternance positive lui permet d'attirer des électrons et de se décharger.

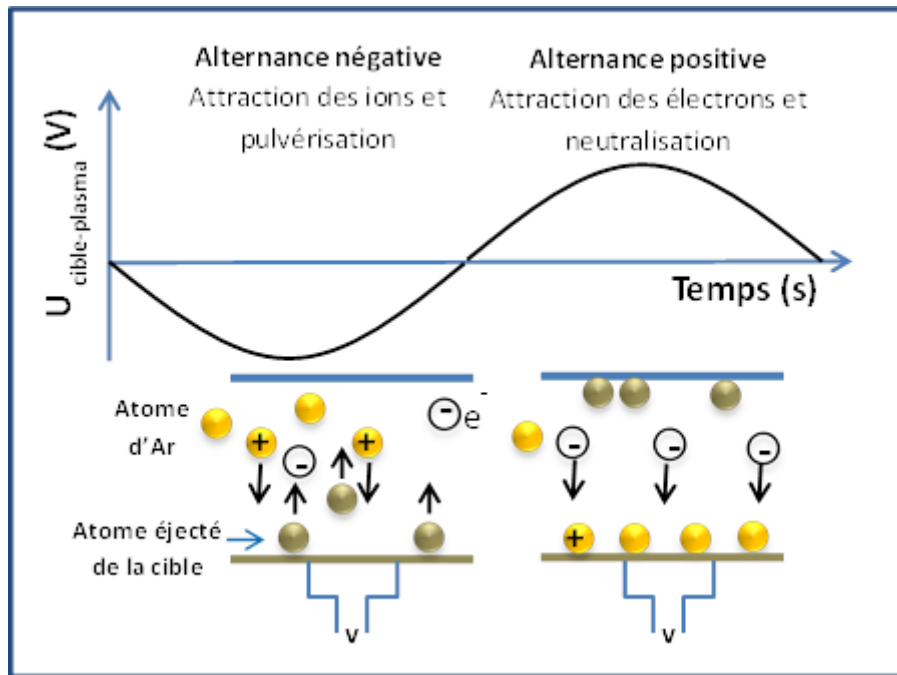


Figure 12. Principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence.

Cependant, en raison de leur mobilité bien plus grande, le flux des électrons attirés durant l'alternance positive de la puissance électrique est beaucoup plus grand que le flux d'ions attirés durant l'alternance négative. Pour compenser cela, il se crée sur la cible un potentiel négatif stable appelé tension d'autopolarisation, V_{ap} . La présence de ce potentiel, réduit la durée de l'alternance positive et augmente celle de l'alternance négative, de sorte que les flux d'ions positifs et d'électrons s'égalisent. La valeur de ce potentiel dépend principalement de la puissance de la décharge, de la pression, de la nature de la cible et de la géométrie des électrodes [57].

Comme le montre la Figure 13, une chute de potentiel ($|V_{ap}| + V_p$) s'établit dans la gaine cathodique, c'est-à-dire sur une très courte distance au voisinage la cathode. Le champ électrique moyen communique une grande énergie cinétique aux ions situés à la lisière de la gaine cathodique et de la pré-gaine, si bien que les ions positifs arrivent sur la cible avec une énergie cinétique proche de $E_i = e \times (|V_{ap}| + V_p)$. La tension d'autopolarisation contrôle donc l'énergie des ions bombardant la cible, et donc son rendement de pulvérisation.

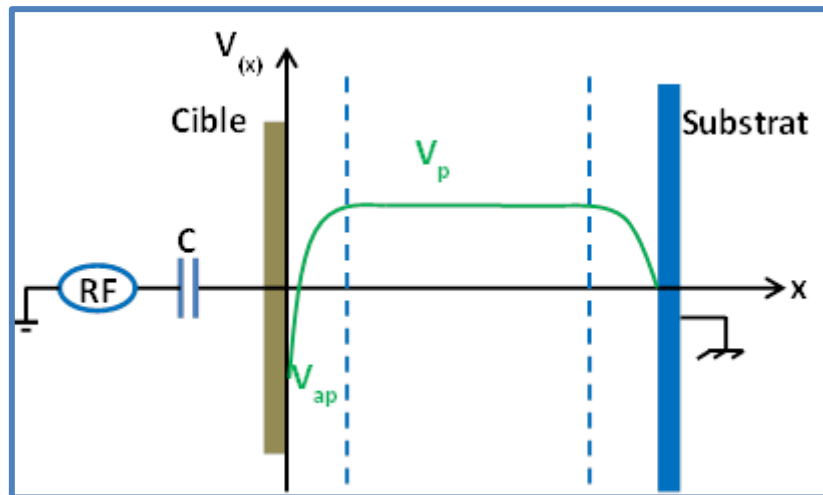


Figure 13. Schémas des potentiels entre les électrodes de notre système de pulvérisation cathodique radiofréquence.

L'alimentation radiofréquence réduit cependant la vitesse de dépôt. Pour l'améliorer, on pourrait augmenter la puissance appliquée ou le débit du gaz pulvérisant, mais cela n'aurait que des conséquences limitées. Une meilleure solution consiste à superposer, au voisinage de la cathode, un champ magnétique au champ électrique. Les électrons vont alors avoir des trajectoires qui s'enroulent autour des lignes du champ magnétique, ce que l'on peut voir sur la Figure 14. Leur parcours au voisinage de la cathode est ainsi allongé, ce qui augmente la probabilité de collision avec un atome neutre et augmente donc leur densité. Un flux d'ions plus grand conduit à un flux d'espèces pulvérisées à partir de la cible plus élevé, ce qui augmente ainsi la vitesse de dépôt.

Ce champ magnétique peut être créé soit par des bobines électromagnétiques ou par des aimants permanents placés à l'arrière du porte cible. C'est ce dernier système que nous utilisons.

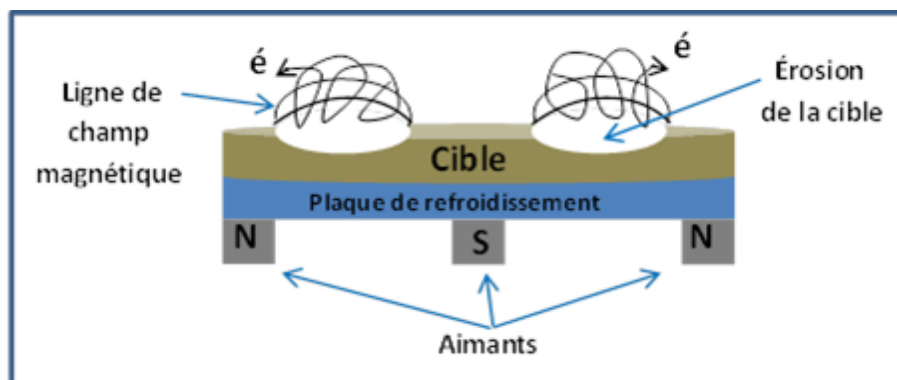


Figure 14. Schéma représentatif d'une cathode magnétron.

Le dispositif à cathode magnétron permet non seulement d'augmenter la vitesse de dépôt mais aussi de maintenir la décharge à de plus faibles pressions. Des dépôts de plus grande pureté peuvent ainsi être obtenus. Cependant, les zones de pulvérisation étant davantage localisées sur la surface de la cible, l'érosion n'y est pas uniforme comme le montre la Figure 15. L'usure est irrégulière. De plus, il est difficile de déposer des films à partir de cible magnétique avec ce système, puisque celle-ci confine le champ magnétique et fait ainsi disparaître l'effet magnétron.



Figure 15. Différents états d'une cible utilisée en pulvérisation magnétron: de gauche à droite, une cible neuve, moyennement usée et très usée.

2.3. La pulvérisation réactive

En pulvérisation, nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans le cas de la pulvérisation simple, l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que les atomes constituant l'atmosphère de la décharge ne rentrent pas dans la composition chimique des dépôts formés, qui reste proche de celle de la cible.

Dans le cas de la pulvérisation réactive, en plus du gaz plasmagène, on introduit un certain pourcentage de gaz réactif. Ce gaz va réagir avec le film au cours de sa croissance et donc influencer sa composition chimique. Le choix des gaz réactifs dépend du type de matériau que l'on désire déposer. Dans notre cas, pour déposer des oxynitrides de silicium, nous allons rajouter à notre plasma d'argon, des gaz réactifs d'oxygène et d'azote.

Au-delà du choix des gaz, la manière dont les débits sont injectés influence également la composition des films. Nous présenterons ici le procédé conventionnel (PC) et le procédé de gaz réactif pulsé (PGRP). Dans le cas du PC, les gaz sont injectés avec un débit continu durant le temps de dépôt ; alors que dans le cas du PGRP, le débit d'au moins un gaz réactif est pulsé.

2.3.1. Le procédé de pulvérisation réactive conventionnel

Le procédé de pulvérisation réactive est une technique largement utilisée pour déposer plusieurs types de composés, comme des oxydes, des nitrures, des carbures ou des sulfures de composés mono- ou pluri-métalliques [58–60].

Dans les paragraphes suivants, le principe puis les limites du procédé conventionnel seront expliquées en abordant les notions d'empoisonnement de la cible, de boucle d'hystérèse ainsi que des différents modes de pulvérisation.

2.3.1.1. Empoisonnement de la cible par un gaz réactif

Le phénomène d'empoisonnement de la cible en pulvérisation réactive existe à la fois pour les décharges en courant continu et en radiofréquence [61–65].

Il est lié au fait que le gaz réactif injecté réagit non seulement avec le film en croissance, mais également avec toutes les autres parois du réacteur, et notamment la cible. La modification de la surface de la cible entraîne une évolution non-linéaire du système en fonction des paramètres du procédé, ce qui complexifie son contrôle.

Pour comprendre ce phénomène, expliquons l'hystérèse observée par exemple sur la pression partielle du gaz réactif en fonction du débit injecté, comme illustré sur la Figure 16. Pour simplifier, supposons que la cible est constituée d'un seul élément, qui est le silicium dans le cadre de notre étude. En l'absence de décharge, la pression de gaz réactif varie linéairement avec le débit injecté. Par contre, en présence d'une décharge, la variation de la pression en fonction du flux du gaz réactif décrit une hystérèse formée de différentes parties :

- $A \rightarrow C$: *pour les faibles débits de gaz réactif*, la majorité des espèces réactives réagissent avec le film en train de croître. Le reste des espèces est évacué par le système de pompage. La pression partielle du gaz réactif, fortement consommé, demeure donc très faible. Il faut noter que, dans ces conditions, le gaz réactif réagit également avec la surface de la cible. Mais celle-ci subit également un bombardement ionique qui pulvérise le composé éventuellement formé. Pour de faibles débits de gaz réactif, ce bombardement est suffisant pour permettre à la cible de rester élémentaire. C'est le régime de pulvérisation élémentaire (RPE). Dans ces conditions, la pulvérisation de la cible est efficace, la vitesse de dépôts élevée. Le film présente une composition variable d'éléments provenant du gaz réactif en fonction du débit injecté.
- $C \rightarrow E$: *au-delà d'une valeur critique du débit du gaz réactif* (point C), le bombardement ionique n'est plus suffisant pour supprimer la quantité plus grande de composé formé. La cible est totalement recouverte par ce composé. L'ensemble des sites de réaction du gaz réactif sont alors saturés, ce qui limite sa consommation sur les parois du réacteur. Le gaz se retrouve alors davantage dans le plasma, augmentant ainsi sa pression partielle.

- $E \rightarrow D$: *si le débit continue d'augmenter*, le gaz ne peut être consommé davantage. L'augmentation du débit injecté se traduit par une augmentation linéaire de la pression. La cible reste empoisonnée par un composé. On est alors dans le régime de pulvérisation du composé (RPC). Dans ces conditions, ce n'est plus une cible de silicium mais le composé qui est pulvérisé. Généralement son rendement de pulvérisation est plus faible, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de dépôt. Il a ainsi été rapporté par F. Rebib que le rendement de pulvérisation des atomes de silicium diminue en passant d'une cible de silicium élémentaire à une cible de nitrure de silicium puis à une cible d'oxyde de silicium, en corrélation avec les énergies de liaison Si-Si, Si-N et Si-O qui sont respectivement à 222, 355 et 452 KJ/mol [66]. De plus, le gaz réactif ayant saturé tous les sites de réactions, la composition du film n'est plus variable mais fixe, généralement proche de celle du composé stœchiométrique.
- $D \rightarrow F$: *si maintenant nous diminuons le débit du gaz réactif*, la pression ne reprend pas les mêmes valeurs qu'à l'aller, mais diminue linéairement avec le débit. La surface de la cible reste donc empoisonnée pour des valeurs de débits plus faibles. En effet, le rendement de pulvérisation d'un composé étant plus faible que celle de la cible élémentaire, le bombardement ionique est moins efficace pour l'enlever. Ainsi, il faut attendre une quantité plus faible de gaz réactif injecté pour le bombardement ionique soit suffisant pour la compenser.
- $F \rightarrow A$: *en dessous d'un certain débit (Point F)*, le bombardement ionique est suffisant pour limiter la formation de composé par le gaz réactif injecté. La cible redevient élémentaire. La pression diminue et rejoint les valeurs observées à l'aller.

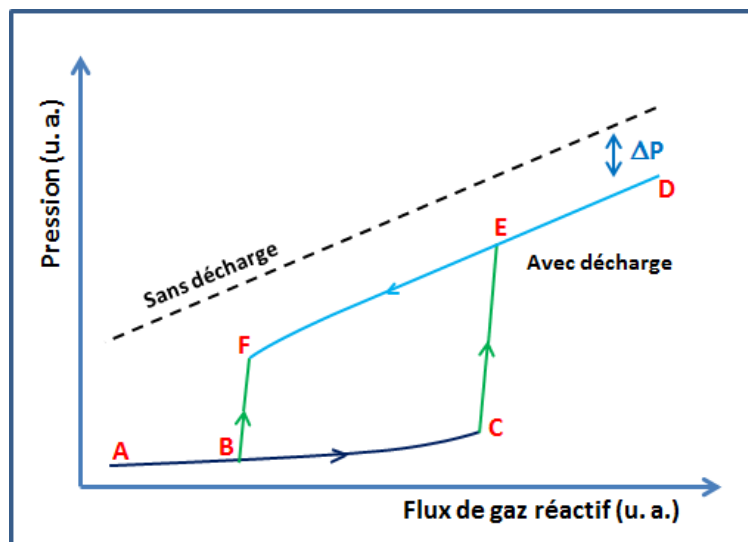


Figure 16. Représentation schématique de l'hystérèse de la pression en fonction du débit de gaz réactif.

Ainsi, la zone BCEF définit une hystérèse dont la présence complique la maîtrise du procédé. En effet, dans cette zone, pour un débit de gaz réactif donné, il existe deux points de fonctionnement possible mais avec un état de surface de la cible complètement différent : cible élémentaire pour la branche BC et empoisonnée pour la branche EF.

Ce phénomène peut aussi être mis en évidence en suivant d'autres paramètres du procédé tels que la tension d'autopolarisation, V_{ap} , et l'intensité lumineuse des espèces pulvérisées.

- La tension d'autopolarisation, V_{ap} , de la cible change suivant la nature de la cible (élémentaire ou empoisonnée). En effet, la formation du composé à la surface de la cible modifie son coefficient d'émission d'électrons secondaires induits par les ions. En général, les oxydes et les nitrures ont un coefficient plus grand que celui du métal pur ce qui conduit à une diminution de la tension de la cible en régime de pulvérisation de composé [67]. Cependant, le mélange gazeux même peut lui aussi modifier la tension d'autopolarisation.
- L'intensité lumineuse des espèces pulvérisées peut également être utilisée pour détecter un empoisonnement de la cible. Lors du passage en régime de pulvérisation du composé, le rendement de pulvérisation de l'élément de la cible chute, conduisant à une plus faible densité de cette espèce dans le plasma, et donc une baisse de l'intensité lumineuse émise par celle-ci [68].

2.3.1.2. Pulvérisation réactive à deux gaz réactifs et limites du procédé

En pulvérisation réactive, cette évolution non-linéaire des paramètres de dépôt a été profondément examinée et modélisée dans plusieurs travaux de recherches [69–71]. L'intérêt de ce domaine d'étude est dû principalement au mode réactif comme étant une façon efficace d'élaborer des couches minces de compositions variables. Néanmoins, à cause de l'effet non linéaire en fonction du flux de gaz réactif, quelques compositions sont difficile voire impossible à atteindre (par exemple les concentrations faibles en métalloïde) sans utiliser des dispositifs améliorés [72–74] ou des systèmes de commande de rétroaction [75–77].

La majorité de ces études s'est concentrée sur l'utilisation d'une seule cible et un seul gaz réactif tel que l'oxygène ou l'azote [78–81]... Pour le dépôt de composés ternaires comme les oxynitrures, une seule cible métallique et deux gaz réactifs, oxygène et azote, peuvent être utilisés, rendant encore plus complexe la compréhension et la maîtrise de ce procédé.

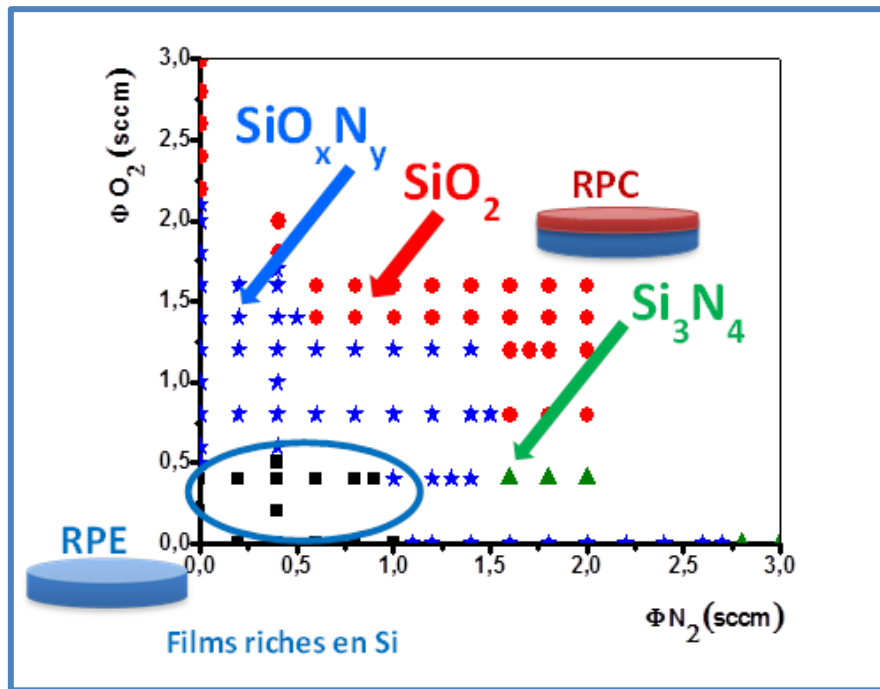


Figure 17. Cartographie du procédé en fonction des débits des gaz réactifs O_2 et N_2 avec une cible de Si et un débit d'Ar fixé à 7,8 sccm.

Une approche originale a été proposée par Sproul *et al.* [82,83] utilisant un système de contrôle de rétroaction des gaz d'oxygène et d'azote par spectrométrie de masse. Il a ainsi pu déposer des couches minces d'oxynitrides de silicium et de titane avec des compositions chimiques ajustables et un contrôle judicieux du procédé [82]. Dans notre laboratoire, l'analyse du procédé par des diagnostics plasmas a pour objectif non de mettre en place une boucle de rétro-action, mais plutôt de déterminer les conditions optimales de dépôt. Ce type d'étude a permis à Farida Rebib et Fadi Zoubian de déposer des oxynitrides de silicium [84] et de tantale [85] à concentrations variables en oxygène et en azote.

C'est cette approche que nous avons utilisée au cours de cette thèse. En effet, grâce à une étude par spectrométrie d'émission optique, nous avons réussi à déterminer l'état de la cible en fonction des débits de gaz réactifs et ainsi de prédire la nature des films déposés, comme l'illustre la Figure 17. L'ensemble de cette étude sera présentée plus en détail au chapitre III.

Sur la Figure 17, nous observons que, pour une certaine gamme de débits de gaz réactifs, il est possible d'obtenir des oxynitrides de silicium à compositions variables. Cette cartographie montre donc que, d'une part, il est possible de surmonter la complexité du procédé avec deux gaz réactifs, et d'autre part, que la zone d'obtention des SiO_xN_y n'est pas très large,

ce qui peut limiter le contrôle fin de la composition. Pour élargir cette zone d'obtention des SiO_xN_y , nous avons alors envisagé la technique du procédé de gaz réactif pulsé, PGRP.

2.3.2. Le procédé de pulvérisation en gaz réactif pulsé (PGRP)

En 1980, Aronson *et al.* [86] et plus récemment d'autres [87–90] ont proposé une méthode innovante pour le dépôt des oxydes ou des nitrures métalliques dans laquelle le gaz réactif est injecté non pas en continu mais pulsé. Par la suite, Martin *et al.* [91,92] et d'autres auteurs [93–95] ont développé le procédé de gaz réactif pulsé (PGRP) pour le dépôt de couches d'oxynitrures métalliques. Cette technique consiste à pulvériser une cible élémentaire avec un débit maintenu constant d'azote et un débit d'oxygène introduit de manière cyclique, permettant ainsi d'alterner le procédé entre un régime de pulvérisation d'un composé oxydé et nitruré.

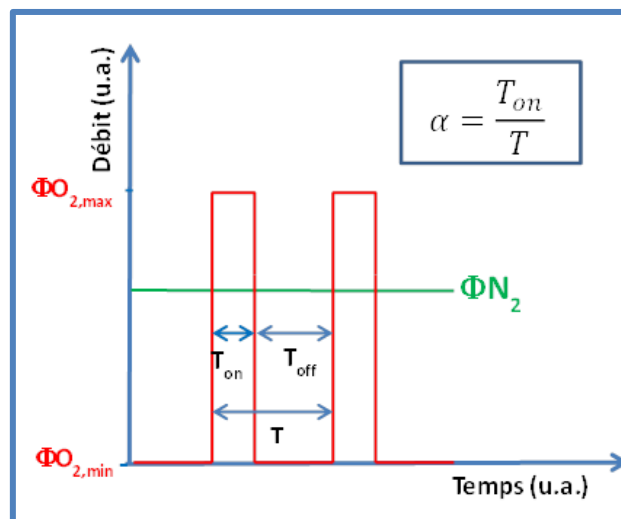


Figure 18. Schémas de l'injection des débits d' O_2 et N_2 utilisés dans notre étude.

Plusieurs motifs de pulsations périodiques du flux massique d'oxygène ont été employés par Martin *et al.* [91], parmi lesquels on peut citer les motifs sinusoïdaux, triangulaires (isocèles, ascendants et descendants), exponentiels ou rectangulaires. Dans ces études, il a été rapporté que les motifs exponentiels et rectangulaires sont les plus efficaces pour élaborer des couches minces d'oxynitrures métalliques avec des compositions comprises entre celle d'un nitrure et celle d'un oxyde. Le motif rectangulaire est même plus intéressant pour sa rapidité de changement d'un mode de pulvérisation à l'autre. C'est la raison pour laquelle dans notre étude, nous nous sommes intéressés au motif rectangulaire comme présenté schématiquement dans la Figure 18.

Les motifs rectangulaires utilisés pour injecter O₂ sont caractérisés par leur période T, les temps T_{on} et T_{off} pendant lesquels le débit d'O₂ est injecté avec respectivement sa valeur haute et sa valeur basse. Dans notre étude, nous avons choisi de stopper complètement le débit d'oxygène durant T_{off}, c'est-à-dire $\Phi_{O_2, \min} = 0$ sccm. Par contre, nous avons étudié différentes valeurs de débit maximal, $\Phi_{O_2, \max}$. De plus, nous avons étudié l'influence du rapport cyclique sur le procédé et sur nos dépôts. Le rapport cyclique, α , est défini par la formule suivante :

$$\alpha = \frac{T_{on}}{T} = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \quad (I-9)$$

La variation de ce rapport cyclique a pour objectif d'ajuster les quantités d'oxygène injectées. Ainsi, suivant les paramètres de pulse, le débit moyen d'oxygène, $\langle \Phi_{O_2} \rangle$, est calculé comme suit:

$$\langle \Phi_{O_2} \rangle = \alpha \times \Phi_{O_2, \max} \quad (I-10)$$

3. Conclusion

Nous avons vu que différentes approches existent pour former de dispositifs antireflets. Pour une application sur des module photovoltaïque de a-Si, nous avons vu que ces dispositifs ont besoin d'abaisser la réflectivité sur une large gamme de longueurs d'onde et de rester efficace même avec une illumination oblique. De plus, les moyens de produire ces dispositifs doivent rester peu chers et facilement industrialisable. Pour tenir compte de l'ensemble de ces contraintes, nous proposons de déposer des structures AR à gradient d'indice de réfraction mais dont l'épaisseur doit rester limitée. De plus, pour aller vers un meilleur SAR, adapté aux cellules PV de a-Si, nous avons voulu que le matériau contienne du silicium afin de réduire les défauts à l'interface entre l'AR et l'absorbeur. Nous avons choisi les SiO_xN_y . En effet, les films de SiO_xN_y , d'une part, peuvent avoir une variation d'indice de réfraction entre 1,46 et 2,02 (à 1,95 eV) en variant leurs concentrations en O et en N. D'autre part, ils ont la capacité à transmettre efficacement les photons de haute énergie du spectre solaire.

Pour déposer ces matériaux, nous avons choisi la pulvérisation cathodique réactive radiofréquence à effet magnétron. Nous n'utilisons qu'une seule cible de Si, avec un mélange gazeux d'Ar et deux gaz réactifs : O_2 et N_2 . La réactivité de ces gaz doit nous permettre de varier la composition des films. Cependant, nous devons tenir compte de l'éventuel empoisonnement de la cible par ces gaz réactifs pour trouver les bonnes conditions de dépôts. Nous verrons dans le chapitre suivant, que pour surmonter ce problème, nous étudierons le procédé par la spectroscopie d'émission optique. Après une étude en pulvérisation réactive conventionnelle, nous expliquerons davantage pourquoi nous avons privilégié la technique des gaz pulsés. Notre objectif est de contrôler finement les indices de réfraction des films d'oxynitrides de silicium en jouant sur leur composition, de façon à les utiliser dans des dispositifs antireflets sur silicium.

Références du chapitre I

1. Chattopadhyay, S. *et al.* Anti-reflecting and photonic nanostructures. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **69**, 1–35 (2010).
2. Huxley, A. F. A Theoretical Treatment of the Reflexion of Light by Multilayer Structures. *J. Exp. Biol.* **48**, 227–245 (1968).
3. Parker, A. r. 515 million years of structural colour. *J. Opt. Pure Appl. Opt.* **2**, R15–R28 (2000).
4. Srinivasarao, M. Nano-Optics in the Biological World: Beetles, Butterflies, Birds, and Moths. *Chem. Rev.* **99**, 1935–1962 (1999).
5. Rayleigh, Lord. On Reflection of Vibrations at the Confines of two Media between which the the transition is gradual. *Proc. London Math. Soc.* 51 (1879).
6. Gupta, R. N. Reflection of Sound Waves from Transition Layers. *J. Acoust. Soc. Am.* **39**, 255 (1966).
7. Wood, R. W. Some experiments on artificial mirages and tornadoes. *Philos. Mag.* 349 (1899).
8. Dobrowolski, J. a., Poitras, D., Penghui Ma, Himanshu Vakil & Acree, M. Toward perfect antireflection coatings: numerical investigation. in *Applied Optics* **41**, 3075–3083 (Opt. Soc. America, 2002).
9. Dobrowolski, J. A. in *Handbook of Optics* 42.19–42.34 (M. Bass, 1995).
10. Green, M. a. Lambertian light trapping in textured solar cells and light-emitting diodes: analytical solutions. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **10**, 235–241 (2002).
11. Jang, S. J. *et al.* Antireflective property of thin film a-Si solar cell structures with graded refractive index structure. *Opt. Express* **19**, A108–A117 (2011).
12. Macleod, H. A. *Thin Film Optical Filters.* (Taylor & Francis, 2001).
13. Limmanee, A. *et al.* Preparation of hydrogenated amorphous silicon carbon nitride films by hot-wire chemical vapor deposition using hexamethyldisilazane for silicon solar cell applications. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **46**, 56–59 (2007).
14. Laue, E. G. The measurement of solar spectral irradiance at different terrestrial elevations. *Sol. Energy* **13**, 43IN151-50IN457 (1970).
15. Musset, A. & Thelen, A. IV Multilayer Antireflection Coatings. *Prog. Opt.* **8**, 201–237 (1970).

16. Thelen, A. Design of optical interference coatings 1992. in *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering* **1781**, 49–54 (SPIE SPIE, 1993).
17. Minfeng Chen, Hung-chun Chang, Chang, A. p., Lin, S.-Y. & Xi, J.-Q. Design of optical path for wide-angle gradient-index antireflection coatings. *Appl. Opt.* **46**, 6533–6538 (2007).
18. Jacobsson, R. V Light Reflection from Films of Continuously Varying Refractive Index. *Prog. Opt.* **5**, 247–286 (1966).
19. Chyan, J. y., Hsu, W. c. & Yeh, J. a. Broadband antireflective poly-Si nanosponge for thin film solar cells. *Opt. Express* **17**, 4646–4651 (2009).
20. Young Min Song, Jae Su Yu & Yong Tak Lee. Antireflective submicrometer gratings on thin-film silicon solar cells for light-absorption enhancement. *Opt. Lett.* **35**, 276–278 (2010).
21. Li, X., Gao, J., Xue, L. & Han, Y. Porous Polymer Films with Gradient-Refractive-Index Structure for Broadband and Omnidirectional Antireflection Coatings. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 259–265 (2010).
22. Sheldon, B., Haggerty, J. s. & Emslie, A. g. Exact computation of the reflectance of a surface layer of arbitrary refractive-index profile and an approximate solution of the inverse problem. *J. Opt. Soc. Am.* **72**, 1049–1055 (1982).
23. Zhou, W., Tao, M., Chen, L. & Yang, H. Microstructured surface design for omnidirectional antireflection coatings on solar cells. *J. Appl. Phys.* **102**, 103105 (2007).
24. Zhao, Y., Chen, F., Shen, Q. & Zhang, L. Optimal design of light trapping in thin-film solar cells enhanced with graded SiN_x and SiO_xN_y structure. *Opt. Express* **20**, 11121–11136 (2012).
25. Weibin Qiu, Young Mo Kang & Goddard, L. I. Quasicontinuous refractive index tailoring of SiN_x and SiO_xN_y for broadband antireflective coatings. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 141116 (2010).
26. Theiss, W. Optical properties of porous silicon. *Surf. Sci. Rep.* **29**, 91–192 (1997).
27. Menna, P., Di Francia, G. & La Ferrara, V. Porous silicon in solar cells: a review and a description of its application as an AR coating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **37**, 13–24 (1995).
28. Wu, C. *et al.* Near-unity below-band-gap absorption by microstructured silicon. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1850–1852 (2001).

-
29. Vorobyev, A. y. & Chunlei Guo. Enhanced absorptance of gold following multipulse femtosecond laser ablation. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **72**, 195422-1–5 (2005).
 30. Fraunhofer, J. *Collected writings*. (F. Hommel, 1887).
 31. Zu-Po Yang, Lijie Ci, Bur, J. a., Shawn-Yu Lin & Ajayan, P. m. Experimental observation of an extremely dark material made by a low-density nanotube array. *Nano Lett.* **8**, 446–451 (2008).
 32. Bartzsch, H., Lange, S., Frach, P. & Goedicke, K. Pulse magnetron sputtering in a reactive gas mixture of variable composition to manufacture multilayer and gradient optical coatings. *Thin Solid Films* **502**, 29–33 (2006).
 33. Schubert, M. f., Poxson, D. j., Mont, F. w., Jong Kyu Kim & Schubert, E. f. Performance Of Antireflection Coatings Consisting Of Multiple Discrete Layers And Comparison With Continuously Graded Antireflection Coatings. *Appl. Phys. Express* **3**, 82502 (2010).
 34. Xi, J.-Q. *et al.* Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection. *Nat. Photonics* **1**, 176–179 (2007).
 35. Shah, A. v. *et al.* Thin-film silicon solar cell technology. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **12**, 113–142 (2004).
 36. Andres, E. S. [b1] (analytic) *et al.* Rapid thermal annealing effects on plasma deposited SiO_x:H films (English). in *Vacuum* **67**, 531–536 (Elsevier, Oxford, 2001).
 37. Astie, S. *et al.* Silicon oxynitride membrane for chemical sensor application. in (eds. Brown, S. et al.) (Mater. Res. Soc., 1998).
 38. Bartzsch, H., Lange, S., Frach, P. & Goedicke, K. Silicon oxynitride rugate filters grown by reactive pulse magnetron sputtering. in *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering* **5250**, 502–510 (SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. SPIE SPIE, 2004).
 39. Philipp, H. r. Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO_x and SiO₂. *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1935–1945 (1971).
 40. Jiao, K. l. & Anderson, W. a. SiO₂/TiO₂ double-layer antireflective coating deposited at room temperature for metal/insulator/n-Si/p-Si solar cells. *Sol. Cells* **22**, 229–236 (1987).
 41. Martinet, C., Paillard, V., Gagnaire, A. & Joseph, J. Deposition of SiO₂ and TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating. in *Journal of Non-Crystalline Solids* **216**, 77–82 (Elsevier France Telecom France Telecom, 1997).
 42. Mahdjoub, A. Graded refraction index antireflection coatings based on silicon and titanium oxides. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* **10**, 60–66 (2007).
-

43. Philipp, H. r. Optical properties of silicon nitride [Formulation of bonding model]. *J. Electrochem. Soc.* **120**, 295–300 (1973).
44. Torchynska, T. v. *et al.* Effect of the stoichiometry of Si-rich silicon nitride thin films on their photoluminescence and structural properties. *Thin Solid Films* **581**, 65–69 (2015).
45. Conibeer, G. *et al.* Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells. *Thin Solid Films* **516**, 6748–6756 (2008).
46. Blázquez, O., López-Vidrier, J., Hernández, S., Montserrat, J. & Garrido, B. Investigating the electro-optical properties of non-stoichiometric silicon nitride thin films for photovoltaic applications. (English). *Investig. Las Propiedades Electro-Ópticas Capas Delgadas Nitruro Silicio No Estequiométrico Para Apl. Fotovoltaicas Span.* **46**, 309 (2013).
47. Kohli, S. *et al.* Chemical, optical, vibrational and luminescent properties of hydrogenated silicon-rich oxynitride films. *Thin Solid Films* **473**, 89–97 (2005).
48. Grove, W. R. *Phil. Mag.* **5**, 203 (1853).
49. Goldstein, E. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 228 (1902).
50. Les aurores boreales et australes. Available at: http://www.univers-astronomie.fr/articles/systeme_solaire/119-les-aurores-boreales-et-australes.html. (Accessed: 3rd September 2015)
51. Sigmund, P. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Phys. Rev.* **184**, 383–416 (1969).
52. Zoubian, F. Thèse de Doctorat. (Blaise Pascal -Clermont-Ferrand II, 2013).
53. Manasterski, C. *La pulvérisation cathodique industrielle*. (Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005).
54. Thornton, J. A. The microstructure of sputter-deposited coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 3059–3065 (1986).
55. Zozime, A. Thèse de Doctorat. (Orsay-Villetaneuse, 1977).
56. JIANG, Y. M. Thèse de Doctorat. (Paris Sud - Paris XI, 1992).
57. Turban, G. Interaction plasma froid-matériaux. in 79 (Les éditions de physique, 1987).
58. Safi, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surf. Coat. Technol.* **127**, 203–218 (2000).
59. Sproul, W. New routes in the preparation of mechanically hard films. (1996).
60. HOWSON, R. P. The reactive sputtering of oxides and nitrides. *PURE Appl. chem*, 1311–1318 (1994).

61. Sundgren, J.-E., Johansson, B.-O., Hentzell, H. t. g. & Karlsson, S.-E. Preparation and characterization: Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide III: Influence of substrate bias on composition and structure. *Thin Solid Films* **105**, 385–393 (1983).
62. Lemperière, G. & Poitevin, J. m. Influence of the nitrogen partial pressure on the properties of d.c.-sputtered titanium and titanium nitride films. *Thin Solid Films* **111**, 339–349 (1984).
63. Kadlec, S., Musil, J. & Vyskocil, H. Hysteresis effect in reactive sputtering: a problem of system stability. *J. Phys. Appl. Phys.* **19**, 1 (1986).
64. Okamoto, A. & Serikawa, T. Reactive sputtering characteristics of silicon in an Ar/N₂ mixture. *Thin Solid Films* **137**, 143–151 (1986).
65. Sproul, W. D., Rudnik, P. J. & Gogol, C. A. The effect of target power on the nitrogen partial pressure level and hardness of reactively sputtered titanium nitride coatings. *Thin Solid Films* **171**, 171–181 (1989).
66. Rebib, F. Thèse de Doctorat. (Blaise Pascal -Clermont-Ferrand II, 2006).
67. Frédéric, H. Thèse de doctorat. (Université Libre de Bruxelles, 2011).
68. Kakati, H., Pal, A. R., Bailung, H. & Chutia, J. Effect of oxygen on the characteristics of radio frequency planar magnetron sputtering plasma used for aluminum oxide deposition. *J. Appl. Phys.* (2007). doi:10.1063/1.2718864
69. Berg, S., Blom, H.-O., Larsson, T. & Nender, C. Modeling of reactive sputtering of compound materials. *J. Vac. Sci. Technol. Part -Vac. Surf. Films* **5**, 202 (1987).
70. Depla, D. & Gryse, R. D. Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: The influence of ion implantation. *Surf. Coat. Technol.* **183**, 184–189 (2004).
71. Kusano, E. An investigation of hysteresis effects as a function of pumping speed, sputtering current, and O₂/Ar ratio, in Ti-O₂ reactive sputtering processes. *J. Appl. Phys.* **70**, 7089–7096 (1991).
72. Este, G. & Westwood, W. d. Reactive deposition of low loss Al₂O₃ optical waveguides by modified DC planar magnetron sputtering. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **2**, 1238–1247 (1984).
73. Larsson, T., Blom, H.-O., Nender, C. & Berg, S. A physical model for eliminating instabilities in reactive sputtering. *J. Vac. Sci. Technol. Part -Vac. Surf. Films* **6**, 1832 (1988).
74. Danroc, J., Aubert, A. & Gillet, R. Hard molybdenum coatings prepared by cathodic magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **153**, 281–286 (1987).

-
75. Sproul, W. d., Rudnik, P. j., Gogol, C. a. & Mueller, R. a. Advances in partial-pressure control applied to reactive sputtering. *Surf. Coat. Technol.* **39**, 499–506 (1989).
 76. Sproul, W. d. High rate reactive sputtering process control. in *Surface and Coatings Technology* **33**, 73–81 (American Vacuum Soc. American Vacuum Soc., 1987).
 77. Hmiel, A. F. Partial pressure control of reactively sputtered titanium nitride. *J. Vac. Sci. Technol. Part -Vac. Surf. Films* **3**, 592 (1985).
 78. Carlsson, P., Nender, C., Barankova, H. & Berg, S. Reactive sputtering using two reactive gases, experiments and computer modeling. *J. Vac. Sci. Technol. Part -Vac. Surf. Films* **11**, 1534 (1993).
 79. Martin, N. & Rousselot, C. Instabilities of the reactive sputtering process involving one metallic target and two reactive gases. *J. Vac. Sci. Technol. Part -Vac. Surf. Films* **17**, 2869 (1999).
 80. Barankova, H., Berg, S., Carlsson, P. & Nender, C. Hysteresis effects in the sputtering process using two reactive gases. *Thin Solid Films* **260**, 181–186 (1995).
 81. Kubart, T. *et al.* Experiments and modeling of dual reactive magnetron sputtering using two reactive gases. *J. Vac. Sci. Technol. Part -Vac. Surf. Films* **26**, 565 (2008).
 82. Sproul, W. D. [b1] (analytic), Christie, D. J. [b2] (analytic) & Carter, D. C. [b2] (analytic). Control of reactive sputtering processes (English). *Thin Solid Films* **491**, 1–17 (2005).
 83. Sproul, W. D., CHRISTIE, D. J., CARTER, D. C., BERG, S. & NYBERG, T. Proceedings of the 46th Annual SVC Technical Conference. *Society of Vacuum Coaters* 98–103 (2003).
 84. Rebib, F. *et al.* Determination of optical properties of a-SiOxNy thin films by ellipsometric and UV-visible spectroscopies. *J. Phys. Conf. Ser.* **100**, 1 (2008).
 85. Bousquet, A., Zoubian, F., Cellier, J., Sauvage, T. & Tomasella, E. Control the Composition of Tantalum Oxynitride Films by Sputtering a Tantalum Target in Ar/ O2/ N2 Radiofrequency Magnetron Plasmas. *Plasma Process. Polym.* **10**, 990 (2013).
 86. Aronson, A. j., Chen, D. & Class, W. h. Preparation of titanium nitride by a pulsed d.c. magnetron reactive deposition techniques using the moving mode of deposition. *Thin Solid Films* **72**, 535–540 (1980).
 87. Sekiguchi, H., Kanzawa, A., Imai, T. & Honda, T. Enhancement of the deposition rate of TiO2 film in radio frequency reactive sputtering. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **12**, 3176–3179 (1994).
-

-
88. Sekiguchi, H., Murakami, T., Kanzawa, A., Imai, T. & Honda, T. Computational modeling of reactive gas modulation in radio frequency reactive sputtering. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **14**, 2231–2234 (1996).
 89. Gall, D., Gampp, R., Lang, H. P. & Oelhafen, P. Pulsed plasma deposition of chromium oxide/chromium-cermet coatings. *J. Vac. Sci. Technol. Part -Vac. Surf. Films* **14**, 374 (1996).
 90. Howson, R. P. [b1] (analytic), Danson, N. [b1] (analytic), Safi, I. [b1] (analytic), Inm, I. für N. M., Saarbrücken, Germany (Commanditaire /Funder/Sponsor) & Deutsche Glastechnische Gesellschaft, G. (Commanditaire / F. High rate reactive sputtering using gas pulsing : a technique for the creation of films onto large, flat substrates (English). in *Thin solid films* **351**, 32–36 (Elsevier Science, Lausanne, 1998).
 91. Martin, N. [b1] (analytic) *et al.* Reactive sputtering of TiO_xN_y coatings by the reactive gas pulsing process. Part II: The role of the duty cycle (English). *Surf Coat Technol* **201**, 7727–7732 (2007).
 92. Aubry, E., Weber, S., Billard, A. & Martin, N. Enhanced tunability of the composition in silicon oxynitride thin films by the reactive gas pulsing process. *Appl. Surf. Sci.* **290**, 148–153 (2014).
 93. Chappé, J. m. *et al.* Influence of air oxidation on the properties of decorative NbO_xN_y coatings prepared by reactive gas pulsing. *Surf. Coat. Technol.* **202**, 2363–2367 (2008).
 94. Fenker, M., Kappl, H. & Sandu, C. s. Precise control of multilayered structures of Nb–O–N thin films by the use of reactive gas pulsing process in DC magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* **202**, 2358–2362 (2008).
 95. Aubry, E., Weber, S., Billard, A. & Martin, N. Silicon oxynitride thin films synthesised by the reactive gas pulsing process using rectangular pulses. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 10065–10071 (2011).

Chapitre II

**Techniques de caractérisation du
plasma, des matériaux et de leurs
propriétés**

Table des matières du chapitre II

1. Réacteur de dépôt et caractérisation du plasma	44
1.1. Le réacteur de pulvérisation magnétron radiofréquence	44
1.1.1. Notre réacteur de dépôt	44
1.1.2. La gestion des débits pulsés	45
1.2. La Spectroscopie d'Emission Optique	45
1.2.1. Principe de cette technique.....	46
1.2.2. Mesures résolues en temps.....	48
2. Techniques de caractérisation des films.....	49
2.1. Techniques de caractérisation des matériaux	49
2.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	49
2.1.2. Spectroscopie Raman	50
2.1.3. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford	51
2.1.4. Spectrométrie des Photoélectrons X	54
2.2. Caractérisation des propriétés optiques	56
2.2.1. Spectroscopie UV-Visible.....	56
2.2.2. Ellipsométrie Spectroscopique.....	58
2.2.3. Mesure de réflectivité des systèmes antireflets	61
2.3. Caractérisation des propriétés électriques	62
Références du chapitre II.....	63

Dans ce chapitre, nous décrivons tout d'abord le réacteur de dépôt ainsi que la technique de diagnostic du plasma utilisée : la spectroscopie d'émission optique. Cette technique a servi à caractériser le plasma et ainsi déterminer les conditions optimales de dépôt.

Ensuite, nous présentons les différentes techniques de caractérisation de nos matériaux : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie RAMAN, la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford et la spectrométrie des Photoélectrons X.

Enfin, nous décrivons les techniques de caractérisation des propriétés des matériaux : la spectroscopie d'absorption UV-visible, l'ellipsométrie spectroscopique et les mesures de réflectivité pour les propriétés optiques et les mesures quatre pointes pour les propriétés électriques

1. Réacteur de dépôt et caractérisation du plasma

1.1. Le réacteur de pulvérisation magnétron radiofréquence

1.1.1. Notre réacteur de dépôt

Le réacteur de dépôt utilisé pour cette étude est un ALCATEL 600 sur lequel nous avons rajouté une gestion des débits de gaz spécifique, comme l'illustre la photographie de la Figure 1.

L'appareil se décompose en 5 parties :

- L'enceinte de dépôt à proprement parler est séparée en 4 quartiers contenant chacun une cathode magnétron et un porte substrat situé en vis à vis. Les cathodes de 100 mm de diamètre. La hauteur des cathodes est ajustable afin de contrôler la distance inter-électrode, qui a été dans cette étude fixée à 9,5 cm. Toutes les cibles disposent également d'une mesure de leur tension d'autopolarisation. Les porte-substrats sont refroidis par un circuit d'eau pendant le dépôt et n'ont pas été polarisés. L'enceinte dispose aussi d'un cache permettant d'isoler la cible du substrat lors de son nettoyage et/ou de sa préparation en mélange réactif.
- Le dispositif d'injection des gaz à partir de débitmètres massiques Hastings a été modifié au cours de cette étude et sera donc détaillé dans le paragraphe suivant.
- Le groupe de pompage est constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile permettant d'atteindre un vide limite proche de 10^{-4} Pa. Entre ces pompes et le réacteur, une vanne à ouverture contrôlée permet de passer du mode de pompage de l'enceinte à un mode d'injection des gaz en flux laminaire. La pression dans l'enceinte est mesurée par une jauge Alcatel ACR 1000.

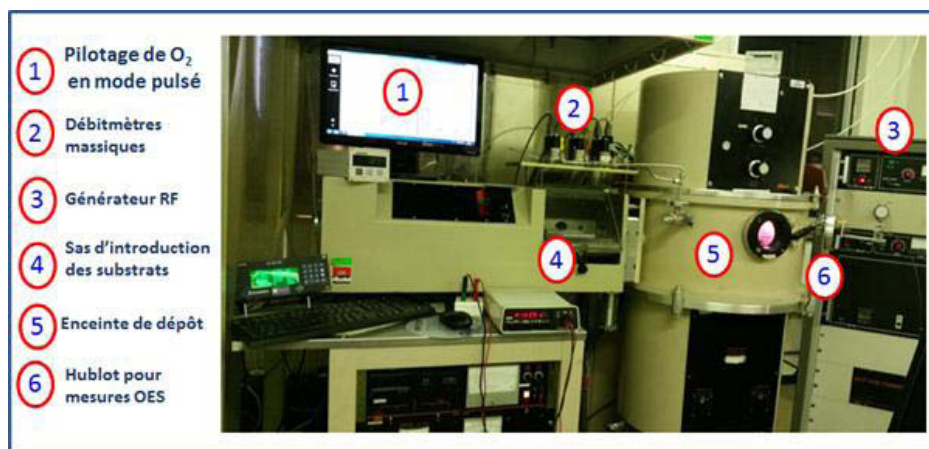


Figure 1: Le réacteur de dépôt, un ALCATEL 600.

- Le circuit d'alimentation électrique des cathodes est composé d'un générateur radiofréquence à 13,56 MHz pouvant délivrer des puissances jusqu'à 600 W. Ce générateur est relié au réacteur à travers une boîte d'accord composée d'une inductance fixe et de deux condensateurs à capacités variables afin d'ajuster l'impédance de sortie du générateur à celle du plasma.
- Le réacteur possède en outre un sas d'introduction automatique permettant de limiter la remontée en pression dans l'enceinte lors de l'entrée ou la sortie d'échantillons.

1.1.2. La gestion des débits pulsés

Lors des études précédentes au laboratoire, les dépôts ont toujours été obtenus avec un mélange fixe de gaz. Le contrôle de la composition de ce mélange était effectué via un contrôleur HPS-400 calibré pour les gaz usuels et qui pilotait les débitmètres massiques.

Au cours de cette thèse, nous avons travaillé sur un mélange de gaz Ar/O₂/N₂ dont O₂ est injecté avec un débit pulsé, pour le Procédé de Gas Réactif Pulsé (PGRP). Pour cela, nous avons mis en place un pilotage spécifique pour O₂, tandis que les débits d'argon et d'azote continuaient d'être contrôlés via l'ancien système. Par contre, nous n'avons pas modifié les lignes de gaz en aval des débitmètres, afin que les trois gaz se mélangent toujours de la même manière avant leur arrivée dans le réacteur.

Un débitmètre massique à temps de réponse rapide (< 0,75 s) a été rajouté spécifiquement pour O₂. Ce débitmètre est piloté par un système électronique fabriqué par la société Omicron et qui gère les commandes de ce débitmètre suivant les consignes : débit de niveau bas, débit de niveau haut, temps au débit bas, temps au débit haut et nombre de répétitions de ces cycles.

1.2. La Spectroscopie d'Emission Optique

Le réacteur ALCATEL est un réacteur semi-industriel ne disposant que de quelques ouvertures permettant des diagnostics plasma. Nous avons cependant pu étudier notre procédé par Spectroscopie d'Emission Optique. Cette technique est basée sur l'étude de la lumière émise par le plasma. A basse pression, ce rayonnement provient principalement de la désexcitation radiative d'espèces excitées, qui peuvent être des atomes, des molécules ou des ions. La longueur d'onde émise étant définie par la différence d'énergie des niveaux de cette transition, elle est caractéristique d'une espèce. Le rayonnement émis par le plasma est récupéré grâce à une fibre optique collectant la lumière émise par l'ensemble du plasma (de la cible au porte-substrat) via une fenêtre en quartz se trouvant à mi-hauteur de l'enceinte. Les

différentes longueurs d'onde sont ensuite séparées par un monochromateur 270M relié à une caméra CCD Sincerity, tous deux de HORIBA Scientific. L'ensemble est piloté grâce au système d'acquisition Sincerity. Tous ces éléments sont illustrés dans la Figure 2.

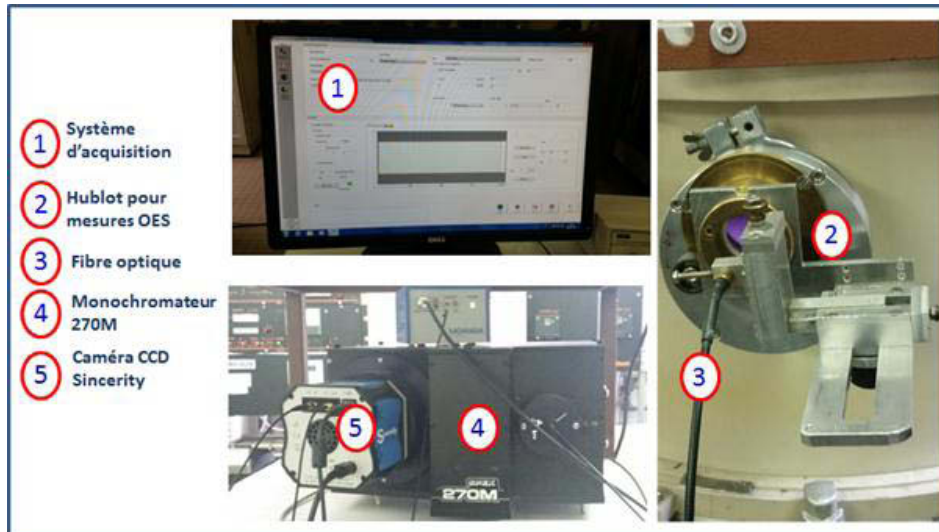


Figure 2. Caractérisation du plasma par spectroscopie d'émission optique.

1.2.1. Principe de cette technique

Le principe général de la spectroscopie d'émission optique est le suivant : Pour une espèce excitée M_i^* se désexcitant vers l'état M_j en émettant un rayonnement de longueur d'onde λ_M ($M_i^* \rightarrow M_j + h\nu_M$), l'intensité lumineuse recueillie par le système optique est :

$$I(\lambda_M) = C_{exp} \cdot C(\lambda_M) \cdot A_{ij} \cdot [M_i^*] \quad (II-1)$$

Avec :

- C_{exp} : un facteur géométrique tenant compte du volume observé et de l'angle solide utile d'émission.
- $C(\lambda_M)$: la réponse spectrale en longueur d'onde de l'ensemble du système optique.
- A_{ij} : la probabilité de transition radiative entre les niveaux i et j .
- $[M_i^*]$: la concentration de l'espèce excitée M_i^* .

Le principal problème de cette technique est de savoir quelle est la (ou les) réaction à l'origine de la formation de l'espèce excitée M_i^* . Même en ne considérant que l'excitation par impact électronique, plusieurs mécanismes sont possibles :

- $M + \bar{e} \rightarrow M_i^* + \bar{e}$: excitation directe à partir de l'état fondamental M
- $MN + \bar{e} \rightarrow M_i^* + N + \bar{e}$: excitation dissociative à partir de la molécule MN
- $M^+ + \bar{e} (+ N) \rightarrow M_i^* (+ N)$: recombinaison ion-neutre

Dans le cas le plus simple où l'espèce excitée M_i^* est seulement créée par excitation directe à partir de son état fondamental M , le bilan peut s'écrire :

- Création de M_i^* : $M + \bar{e} \rightarrow M_i^* + \bar{e}$ $k_{exc}(M)$
- Perte de M_i^* : $M_i^* \rightarrow M_j + h\nu_M$ A_{ij}

D'où :

$$\frac{\partial[M_i^*]}{\partial t} = K_{exc}(M) \cdot N_e \cdot [M] - A_{ij} \cdot [M_i^*] \quad (II-2)$$

Avec :

- $k_{exc}(M)$: le coefficient d'excitation de M vers son état excité M_i^* ,
- N_e : la densité électronique,
- $[M]$: la concentration de l'espèce M dans son état fondamental.

En régime permanent,

$$\frac{\partial[M_i^*]}{\partial t} = 0 \rightarrow A_{ij} \cdot [M_i^*] = K_{exc}(M) \cdot N_e \cdot [M] \quad (II-3)$$

L'intensité du rayonnement s'écrit alors :

$$I(\lambda_M) = C_{exp} \cdot C(\lambda_M) \cdot K_{exc}(M) \cdot N_e \cdot [M] \quad (II-4)$$

L'intensité du rayonnement lumineux est ainsi liée à la concentration en espèce M , mais elle dépend aussi de la densité N_e et la température électronique T_e (via la grandeur k_{exc}).

Sous réserve de certaines hypothèses, il est possible de s'affranchir des paramètres du plasma N_e et T_e en divisant les intensités des raies d'émission que l'on désire étudier par celle d'un gaz que l'on nomme actinomètre [1]. C'est ce que l'on appelle l'actinométrie. Pour cela, un gaz, généralement l'argon, est introduit avec une concentration faible, mais connue. Ce gaz doit posséder un état excité radiatif, atteint par impact électronique direct à partir de son état fondamental et dont la section efficace d'excitation à un seuil proche de celle de l'espèce étudiée. Dans ce cas, l'intensité de l'actinomètre A est considérée comme suivant une équation analogue à l'équation II-4, c'est-à-dire :

$$I(\lambda_A) = C_{exp} \cdot C(\lambda_A) \cdot K_{exc}(A) \cdot N_e \cdot [A] \quad (II-5)$$

Ainsi le rapport des intensités permet d'atteindre une formule dans laquelle le rapport ne dépend plus que de la densité de l'espèce M étudiée :

$$\frac{I(\lambda_M)}{I(\lambda_A)} = A \cdot \frac{C(\lambda_M)}{C(\lambda_A)} \cdot \frac{[M]}{[A]} \propto [M] \text{ avec } A = \frac{K_{exc}(M)}{K_{exc}(A)} \text{ constant} \quad (II-6)$$

Dans notre cas, les conditions de validité de l'actinométrie ne sont pas remplies : (i) l'argon est introduit de manière majoritaire dans le mélange de gaz et non en petite quantité, (ii) des phénomènes d'auto-absorption de la raie d'argon peuvent avoir lieu et modifier ainsi

la relation II-5, ou encore, car (iii) le seuil d'énergie de sa section efficace d'excitation est élevé par rapport aux raies étudiées possédant des seuils bien plus bas. Nous continuerons cependant dans cette étude à présenter des rapports d'intensité de raies d'émission afin de nous affranchir du paramètre N_e et après avoir pris soin de vérifier que l'intensité de la raie d'argon seule ne variait pas. Les raies plus particulièrement étudiées dans ce travail sont reportées dans le tableau 1 suivant.

Tableau 1 : Raies d'émission étudiées dans ce travail.

Elément	Longueur d'onde (nm)	Configuration	Transition
Argon	Ar* : 703,0	$3s^23p^54p-3s^23p^56s$	$^2P^0_{5/2}-^2P^0_{3/2}$
Oxygène	O* : 844,6	$2s^22p^33s-2s^22p^33p$	$^3S^0-^3P$
Azote	N ₂ * : 337	$2s2p3s-2s2p3p$	$^4P^0-^4P$
Silicium	Si* : 251,4	$3s^23p^2-3s^23p4s$	$^3P-^3P^0$

1.2.2. Mesures résolues en temps

Afin d'étudier la cinétique de notre procédé lors de l'injection pulsée de O₂, nous avons mené des mesures OES résolues en temps. Pour cela, nous avons piloté le système d'acquisition Sincerity grâce au front montant d'un signal TTL extérieur, fourni par un générateur de fréquences. En choisissant la fréquence utilisée, nous pilotons le délai entre deux mesures successives pour une longueur d'onde donnée. En définissant au préalable, le nombre total de mesures désirées, nous pouvons ainsi effectuer des mesures sur toute une période de pulse d'injection de O₂, comme l'illustre la Figure 3a.

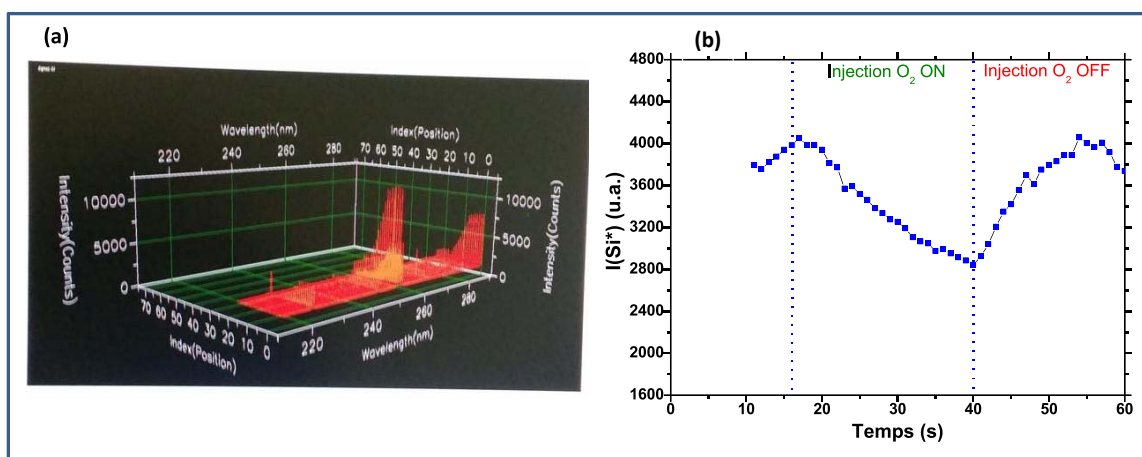


Figure 3: (a) Mesures successives par la camera CCD d'une zone centrée sur la raie d'émission de Si*, déclenchées par un signal TTL externe et (b) évolution reconstituée du signal en fonction du temps.

A partir de l'ensemble des mesures successives (Figure 3a), il est possible d'extraire l'intensité émise par un pic particulier (intensité maximale à laquelle le bruit de fond est soustrait) pour chacune de ces mesures. Nous obtenons ainsi l'évolution du signal en fonction du temps, présentée à la Figure 3b.

2. Techniques de caractérisation des films

2.1. Techniques de caractérisation des matériaux

2.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse FTIR est une technique de caractérisation non destructive et particulièrement simple d'utilisation qui permet de déterminer la nature des liaisons chimiques d'un matériau déposé sur un substrat peu absorbant. Dans notre cas, le substrat est du silicium cristallin (100) intrinsèque poli double face. Cette technique consiste à mesurer l'absorption d'un rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon en fonction de la longueur d'onde du signal incident (de 400 à 4000 cm^{-1}). En traversant l'échantillon, le champ électrique infrarouge interagit avec le moment dipolaire d'un groupement moléculaire et provoque la vibration ou la rotation de certaines liaisons. La fréquence de vibration est fonction de la force de la liaison et de la masse des atomes. Les principaux modes de vibration sont représentés sur la Figure 4.

L'appareillage utilisé dans cette étude est un spectromètre Nicolet 5700 à transformée de Fourier, avec une résolution de 4 cm^{-1} . La plage des fréquences balayées couvre le domaine de l'infrarouge moyen 400-4000 cm^{-1} . L'acquisition des spectres infrarouges est réalisée en mode transmittance. Selon la loi de Beer-Lambert, la transmittance T (normalisée à 1) est telle que $T = S/S_0$, S_0 et S étant les intensités du faisceau IR respectivement incident et transmis.

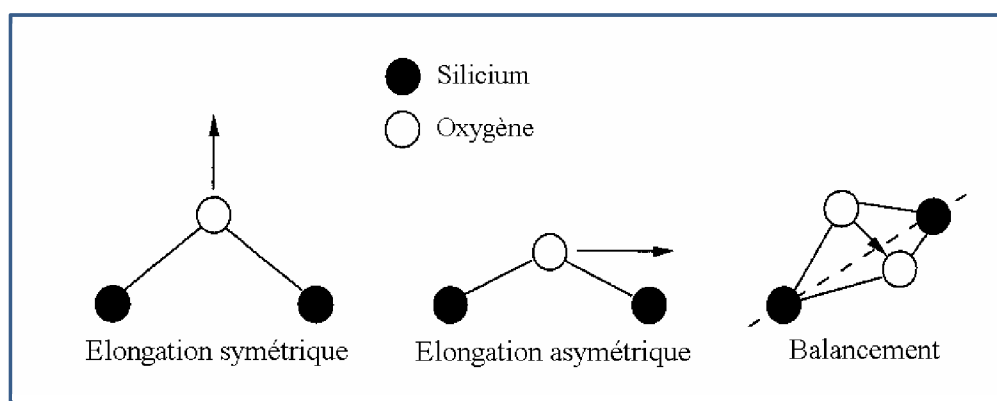


Figure 4 : Principaux modes de vibration.

La transmittance mesurée sur les échantillons comprend les transmittances à la fois du film et du substrat. Une mesure du substrat seul (Figure 5), est donc nécessaire afin de soustraire sa contribution. Généralement, la courbe obtenue présente des oscillations dues aux interférences générées par le système optique air/couche mince/substrat.

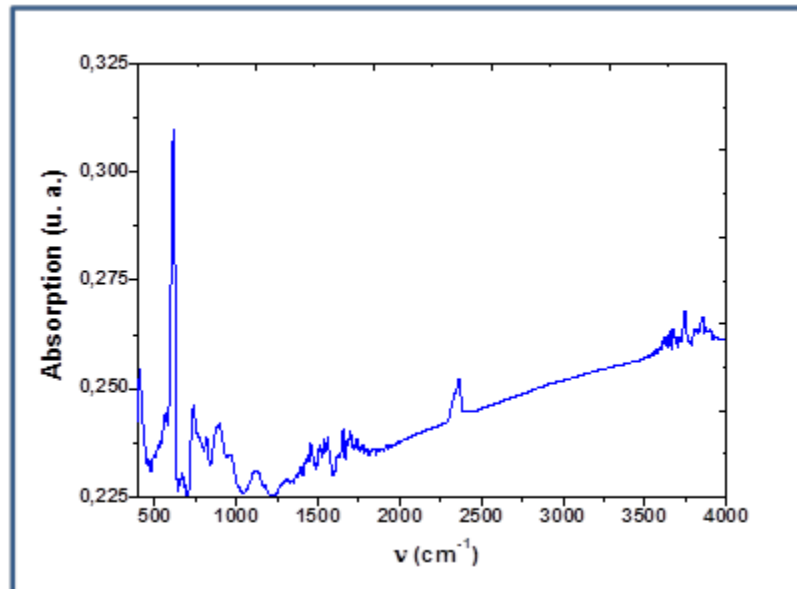


Figure 5. Spectre d'absorption infrarouge du substrat de silicium poli deux faces.

La transmittance est corrigée afin de retrouver une ligne de base "plate". Les mesures sont ensuite représentées sous forme de spectres d'absorbance qui permettent une analyse quantitative des bandes d'absorption. L'absorbance A est définie comme étant l'opposé du logarithme de la transmittance : $A = -\ln(T/100)$. Elle est proportionnelle au coefficient d'absorption et à l'épaisseur de la couche mince. Afin de s'affranchir de ce dernier paramètre, nous travaillons sur l'absorbance normalisée à l'épaisseur.

2.1.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman (ou spectrométrie Raman) est une technique non destructive complémentaire à la spectroscopie infrarouge, et consiste à envoyer une lumière monochromatique sur un échantillon et à analyser la lumière diffusée. C'est une méthode qui exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence dit l'effet Raman correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même. Les informations obtenues par la mesure et l'analyse de ce décalage permettent ainsi de remonter à certaines propriétés du milieu.

Lorsque le champ électrique d'une excitation laser interagit avec le milieu à l'étude il se produit un transfert d'énergie du champ vers la molécule et un moment dipolaire P est induit :

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Où : α est la polarisabilité, E_0 est l'amplitude de vibration du champ et ν_0 est la fréquence du laser.

Les spectres Raman présentent le décalage en énergie des modes de vibration par rapport à la source d'excitation. Ce décalage est généralement présenté en nombre d'onde, qui sont des unités de longueur inverse (cm^{-1}). Afin de convertir la longueur d'onde recueillie en décalage Raman, on emploie la formule suivante :

$$\Delta w (\text{cm}^{-1}) = \left(\frac{10^7}{\lambda_0(\text{nm})} - \frac{10^7}{\lambda_1(\text{nm})} \right)$$

Où : ΔW est le décalage Raman en cm^{-1} , λ_0 la longueur d'onde d'excitation (en nm) et λ_1 le spectre Raman en longueur d'onde (en nm).

La spectroscopie RAMAN est une technique puissante pour la caractérisation des structures de Si. Nous l'avons utilisée pour compléter notre étude structurale, surtout parce qu'elle est une sonde efficace très sensible aux arrangements homopolaires locaux (Si-Si) permettant de déterminer la présence de silicium sous sa forme cristalline ou amorphe.

Pour nos mesures, nous avons utilisé un spectromètre Jobin-Yvon t64000. La source de lumière d'excitation à 514,5 nm est émise par un laser avec une puissance de 200 mW (la puissance arrivant sur l'échantillon est ~ de 20 mW n'entraîne pas un recuit local). La lumière diffusée est analysée après avoir été recueillie par une autre lentille (avec un objectif $\times 100$) et envoyée dans un monochromateur permettant de mesurer son intensité grâce à un détecteur multicanal de type CCD, une caméra refroidie avec de l'azote liquide à 140 K. Un réseau à 1800 traits/cm (ce qui correspond à peu près à un point/ 0,7 cm) est utilisé pour disperser la lumière réfléchie. Nous avons choisi une durée d'acquisition de 300 s pour balayer la gamme entre 150 et 1000 cm^{-1} . Le pilotage se fait grâce à un logiciel d'acquisition Labspec. Et les films caractérisés sont tous déposés sur du carbone vitreux.

2.1.3. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS pour Rutherford Backscattering Spectroscopy) est une technique non destructive qui permet l'analyse

élémentaire des couches minces. C'est une méthode quantitative ayant une précision de 1 à 2% at. et permettant des analyses en volume pour des couches d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres.

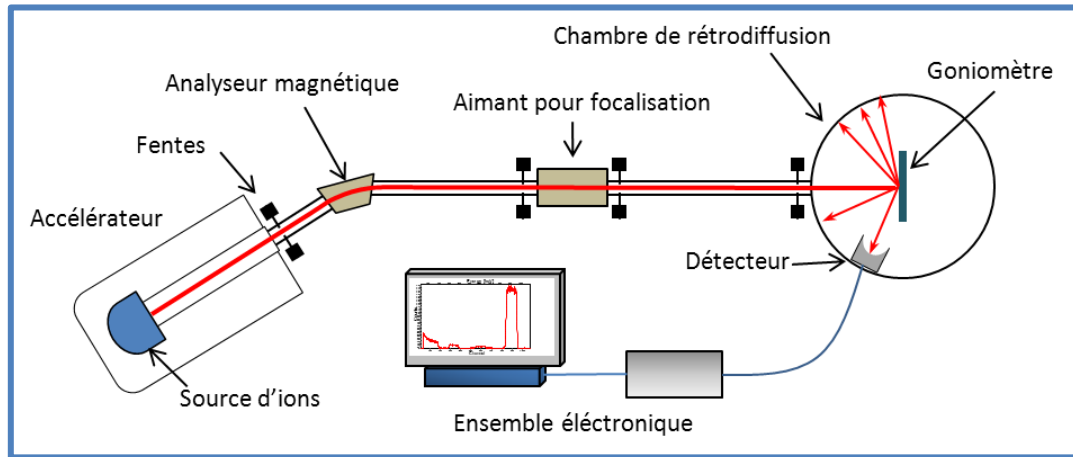


Figure 6. Schéma du dispositif expérimental de mesure RBS.

Son principe repose sur le phénomène de la diffusion élastique que subissent des particules incidentes lorsqu'elles pénètrent le champ coulombien des noyaux de la cible. Les particules incidentes sont des particules alpha (${}^4_2\text{He}^+$). Leur énergie est amplifiée (entre 1 et 5 MeV) dans un accélérateur de type Van de Graff. Après avoir traversé une chaîne où elles seront focalisées et filtrées, les particules alpha arrivent dans la chambre de rétrodiffusion maintenue sous vide poussé, où est placé l'échantillon sur un goniomètre permettant de régler l'angle entre les particules incidentes et l'échantillon. Les particules rétrodiffusées sont collectées par un détecteur qui les compte en fonction de leurs énergies. Le signal obtenu est envoyé, après être traité et amplifié par un système électronique analogique, vers un ordinateur d'acquisition de données (Figure 6).

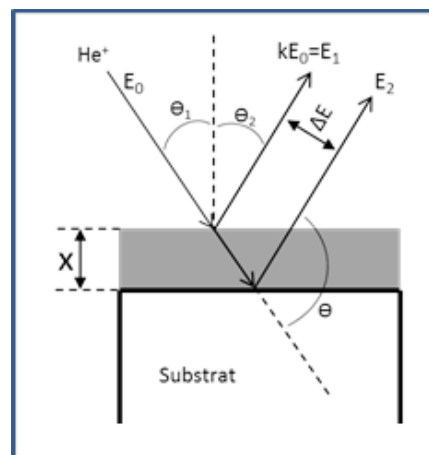


Figure 7. Principe de la RBS.

L'énergie des particules incidentes E_0 étant connue, on mesure l'énergie des particules rétrodiffusées $E_1=k.E_0$, comme présenté sur la Figure 7. Le facteur cinématique k permet de déterminer la nature de l'élément sondé. L'écart d'énergie ΔE entre l'énergie E_1 des particules rétrodiffusées à la surface de l'échantillon et celle des particules rétrodiffusées sur la surface du substrat, E_2 , permet de déterminer l'épaisseur x de la couche étudiée.

Le spectre expérimental représente pour chaque élément détecté un pic dont la largeur est proportionnelle à l'épaisseur de la couche. L'aire des pics est proportionnelle au nombre d'atomes détectés par unité de surface, ce qui permet d'accéder à la composition de la couche.

Dans notre cas, nous avons déposé nos couches minces d'oxynitride de silicium sur du carbone vitreux. Ce substrat est constitué d'un élément plus léger que les constituants de nos couches, afin d'éviter le chevauchement des signaux RBS de ces différents éléments. Les particules alpha incidentes normalement à la surface de l'échantillon ($\theta_1=0$) ont une énergie de 2 MeV. Un détecteur silicium dispersif est placé à 165° de cette direction. Il détecte et compte les particules rétrodiffusées et attribue celles qui sont de même énergie à un canal donné. La chaîne de détection est calibrée en mesurant quatre étalons (C, Si, Ni, Pt) et chaque canal est corrélé à l'énergie de la particule diffusée. Les spectres expérimentaux sont simulés par le code SIMNRA [2] en utilisant les paramètres regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 2. Expression des principales grandeurs physiques intervenant en RBS.

Grandeur physique	Expression
Facteur cinématique K	$K = \left[\frac{\left[\left(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi \right)^{1/2} + M_1 \cos \phi \right]}{M_1 + M_2} \right]^2$
Section efficace	$\sigma_R(E_0, \phi) = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right]^2 \times \frac{4 \left[\left(\left(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi \right)^{1/2} + M_2 \cos \phi \right) \right]^2}{M_2 \sin^4 \phi \left(\left(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi \right)^{1/2} \right)}$
Facteur de perte en énergie	$[S] = \left[K \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} \frac{1}{\cos \theta_1} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \frac{1}{\cos \theta_2} \right]$
Densité atomique détectée	$N_i = \frac{A_i \cos \theta_1}{Q \Omega \sigma_{r,e}(E_0, \phi)}$

Un exemple de mesure et de modélisation avec le code SIMNRA est présenté sur la Figure 8.

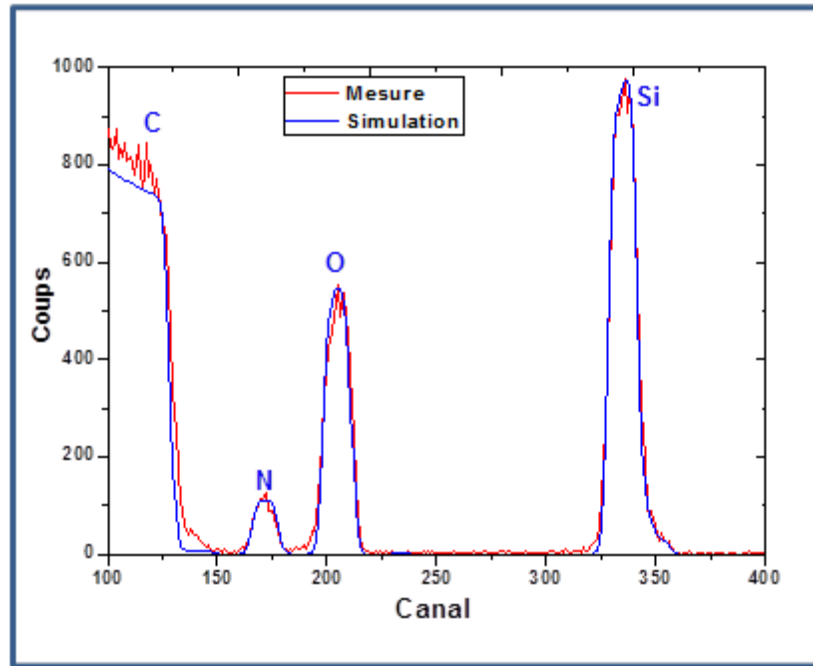


Figure 8. Spectre expérimental et sa simulation pour une couche mince de $\text{Si}_{0,32}\text{O}_{0,54}\text{N}_{0,14}$ d'épaisseur 175 nm déposée sur un substrat de carbone vitreux.

2.1.4. Spectrométrie des Photoélectrons X

La Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS), est une technique d'analyse de surface qui permet de caractériser l'état et l'environnement d'un atome à la surface d'un matériau. Elle repose sur l'analyse en énergie des électrons de cœur expulsés des couches profondes d'un atome lorsqu'il est bombardé par un faisceau de rayons X de longueur d'onde connue.

Le bombardement d'un échantillon par les photons X d'énergie $h\nu$ induit l'ionisation des couches électroniques pour lesquelles l'énergie de liaison E_L des électrons est inférieure à l'énergie $h\nu$. Cela provoque l'émission d'un photoélectron d'énergie cinétique E_c et la réorganisation des cortèges électroniques avec en particulier l'émission d'électrons Auger. En XPS, on utilise pour exciter l'échantillon les rayons X émis par une anticathode de magnésium ($\text{MgK}\alpha_{1,2}$). Dans ces conditions, le domaine d'énergie dans lequel se fait l'analyse s'étend de 0 à 1254 eV, ce qui correspond à une profondeur d'extraction des photoélectrons détectés de 0,5 à 10 nm (en se référant à la courbe universelle donnant le libre parcours moyen des photoélectrons dans un matériau en fonction de leur énergie cinétique).

L'énergie de liaison E_L des photoélectrons est caractéristique d'un atome mais varie aussi en fonction de l'électronégativité des différents atomes auxquels il est lié. Cette énergie renseigne donc aussi sur l'environnement chimique de l'atome duquel proviennent les photoélectrons. Cette technique, bien que surfacique, est ainsi complémentaire de la mesure

FTIR. Il est également possible de déterminer les pourcentages atomiques des atomes de surface d'un échantillon à partir des intensités des pics des photoélectrons.

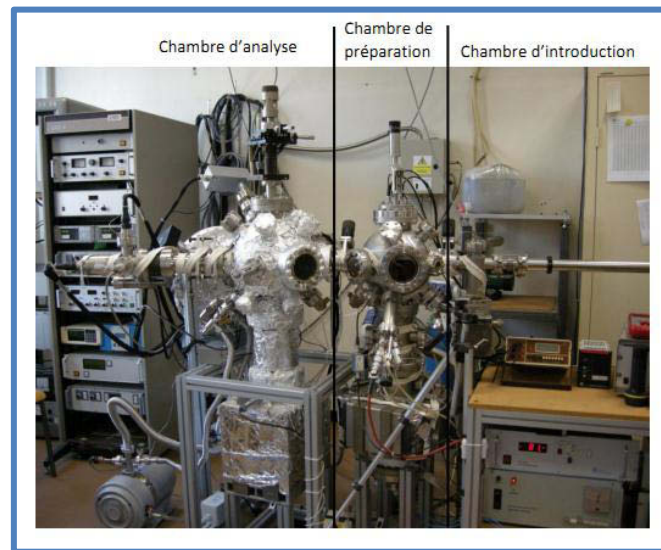


Figure 9. Ensemble du bâti ultra vide de l'Institut Pascal.

Les analyses XPS que nous présentons dans ce rapport ont été réalisées à l'institut Pascal de l'UBP (Figure 9). Le bâti d'analyse sous ultra vide est constitué de trois chambres isolées par des vannes et communiquant par une canne de transfert. La première chambre permet une introduction rapide de l'échantillon, la deuxième est dédiée à la structuration de leur surface (érosion, dépôt...) et la troisième chambre permet les analyses grâce à divers techniques de spectroscopie électronique. Les raies X utilisées comme source d'excitation sont des raies Mg $k\alpha$ d'une énergie de 1254 eV.

Pour tous les films, un spectre large sur un intervalle d'énergie compris entre 0 et 1160 eV a d'abord été enregistré afin de vérifier l'ensemble des éléments présents à sa surface. Ensuite, une mesure de plus haute résolution a été réalisée pour les pics Si 2p, O 1s, N 1s et C 1s. Après l'acquisition, l'exploitation des données expérimentales a été réalisée grâce au logiciel XPSPEAK41. Pour commencer, une ligne de base de type Shirley a été utilisé afin de soustraire le niveau de fond sur les spectres. Après cette correction, et à partir de l'aire sous la courbe de chacun des éléments, il est possible de déterminer la composition élémentaire des films. Pour aller plus loin, une correction de charge est souvent nécessaire lorsque le matériau étudié est non-conducteur ou semi-conducteur. En effet, le spectre de photoélectrons est alors influencé par l'accumulation de charges en surface. Il faut alors prendre en compte cet effet de charge afin de retrouver la position « vraie » en énergie des différents signaux XPS. Pour effectuer cette correction, la position de l'énergie de liaison du pic C1s du carbone située à 285 eV est prise comme référence. Une fois, cette correction effectuée, il est possible de

décomposer les spectres. Cette opération consiste à représenter le spectre mesuré par une somme de plusieurs composantes, dont chacune est caractéristique d'un environnement chimique de l'élément considéré. Le détail des positions en fonction de l'environnement des atomes considérés sera donné en même temps que les résultats expérimentaux dans le chapitre IV.

2.2. Caractérisation des propriétés optiques

2.2.1. Spectroscopie UV-Visible

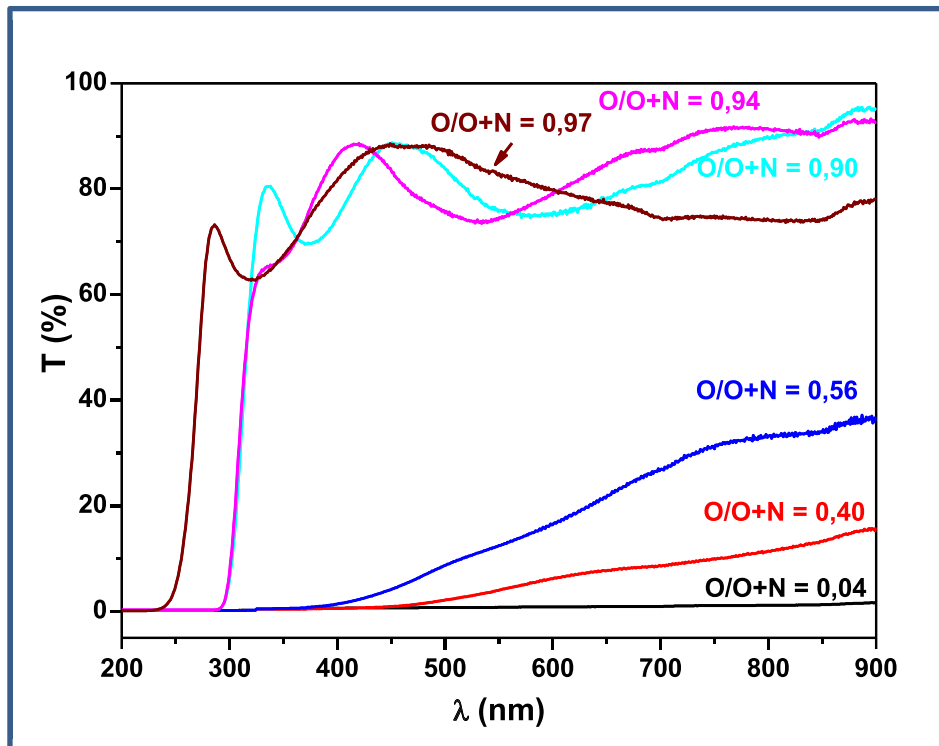


Figure 10. Les spectres de transmittance des couches minces de TaO_xN_y de différentes compositions [3], O et N sont respectivement les concentrations des films en oxygène et en azote.

La mesure de la transmittance d'un film est effectuée à l'aide d'un spectromètre UV-visible Perkin Elmer, à double faisceau, sur une gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 et 900 nm. Pour cela, le film aura été déposé sur un substrat transparent dans cette gamme de longueurs d'onde à savoir du quartz. Le spectromètre est équipé de deux sources lumineuses, une lampe à incandescence pour les longueurs d'onde du visible, et une lampe à arc de deutérium pour les longueurs d'onde inférieures à 350 nm. Le faisceau lumineux traverse l'échantillon et tombe sur une photodiode de détection. La transmittance de l'échantillon à la longueur d'onde λ est égale au rapport de l'intensité traversant l'échantillon et l'intensité incidente à la même longueur d'onde. A titre d'exemple, la Figure 10 montre les

spectres en transmission pour des couches minces de TaO_xN_y de nature très diverses : allant de l'isolant au métal, en passant par des semi-conducteurs.

Sur les spectres de transmission UV-visible des couches riches en oxygène, on observe des oscillations dans la zone de transparence du matériau. L'origine de ces oscillations est liée à un phénomène d'interférences entre les interfaces substrat/couche et couche/air. Mis à part ces oscillations, on remarque que certains films (valeur de $O/(O+N)$ élevée) présentent une forte variation de transmission, lié à la présence d'un gap optique. La détermination de ce gap optique E_g est basée sur la formule de Tauc [4], dans laquelle E_g est relié au coefficient d'absorption par la relation :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Où :

- A : est une constante reflétant le degré de désordre de la structure amorphe.
- n : peut prendre deux valeurs suivant la nature de la transition, soit 2 pour les transitions indirectes ou 1/2 pour les transitions directes. Il est à noter que dans le cas des oxynitrides de silicium, il est admis que le gap optique est indirect [5] et donc que $n = 2$.
- α : le coefficient d'absorption calculé à partir de la transmittance T par l'intermédiaire de la loi de Lambert-Beer exprimée dans la formule suivante, où „d”est l'épaisseur de la couche mince :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$$

La valeur de E_g est ensuite déterminée en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ et en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, comme le montre la Figure 11.

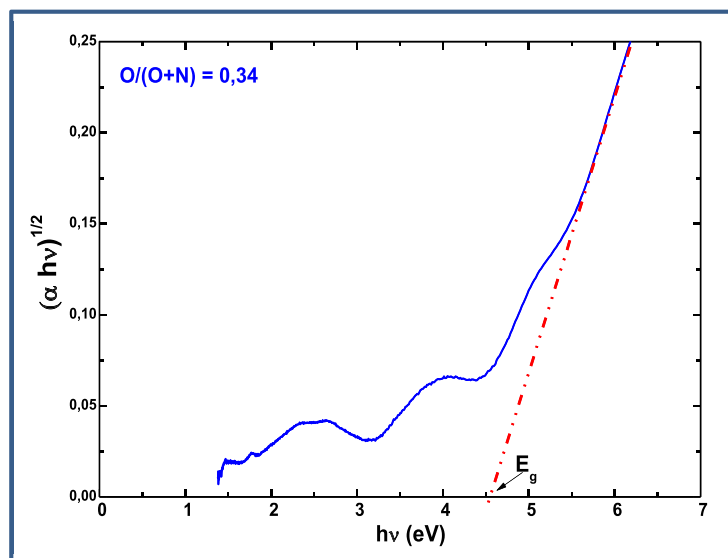


Figure 11. Détermination du gap optique d'un film SiO_xN_y par le graphique de Tauc.

Généralement, l'allure des spectres d'absorption optique des films amorphes est contrôlée par deux phénomènes: la région des absorptions élevées (appelée la région de Tauc), et la région des faibles absorptions (la région d'Urbach). La réponse spectrale dans la région de Tauc est attribuée aux transitions électroniques optiques entre la bande de valence et la bande de conduction [6] alors que l'absorption dans la région d'Urbach prend une forme exponentielle due aux transitions optiques impliquant les états des queues de bandes [7]. D'après la loi d'Urbach, l'équation du coefficient d'absorption est de la forme [8] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (\text{II-11})$$

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de (hv) , nous pouvons déterminer la valeur de l'énergie d'Urbach, E_u , qui est l'inverse de la pente, et qui caractérise le désordre dans le matériau.

2.2.2. Ellipsométrie Spectroscopique

L'ellipsométrie est une méthode optique, non destructive, qui consiste à mesurer les variations de l'état de polarisation d'une onde électromagnétique après réflexion spéculaire sur un échantillon massif ou multicouche. Le dispositif expérimental utilisé est un ellipsomètre Jobin-Yvon Uvisel ex-situ. Le faisceau incident provient d'une source lumineuse polychromatique (une lampe à arc Xénon haute pression de 125 W), puis traverse un polariseur. Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau passe à travers un modulateur de phase puis un analyseur. Ce signal polychromatique est ensuite envoyé à un monochromateur IHR 320 possédant 3 réseaux. Finalement, l'intensité lumineuse est détectée par des photomultiplicateurs UV-visible ou infra-rouge (selon la longueur d'onde étudiée). Ces détecteurs nous permettent une étude sur la gamme 0,59 à 4,96 eV.

La polarisation des faisceaux incidents et réfléchis sont décomposés selon 2 axes perpendiculaire (noté p) et parallèle (noté s) au plan de l'échantillon, comme le montre la Figure 12. La modification de la polarisation de la lumière après réflexion sur la surface est caractérisé selon chaque axe selon les rapports r_p et r_s et de manière générale selon la formule :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (\text{II-12})$$

Une fois les angles ellipsométriques Ψ et Δ mesurés, l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k ainsi que l'épaisseur d de la couche sont déterminés en modélisant les angles mesurés grâce au logiciel DeltaPsi2. Dans cette étude, trois types de modèles ont été utilisés.

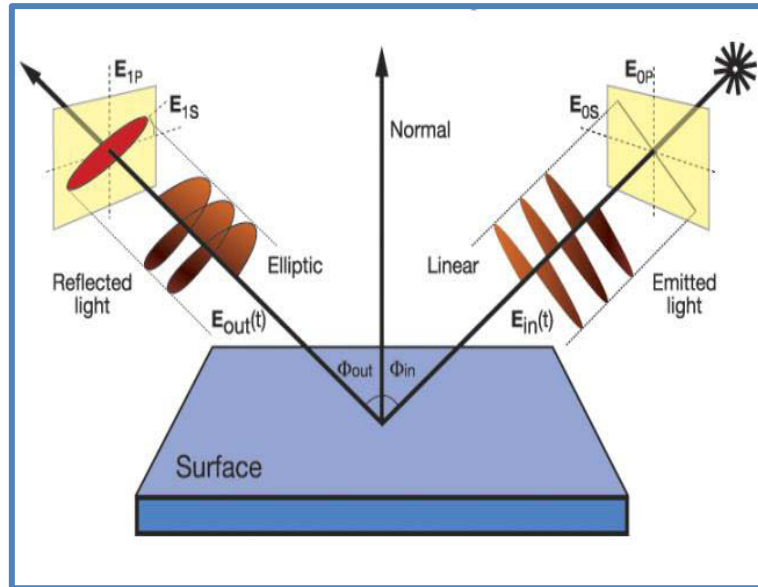


Figure 12: Illustration du principe de l'ellipsométrie.

- **Le modèle de New Amorphous :**

Le modèle de « New amorphous » a été développé par Jobin Yvon et s'applique particulièrement aux matériaux amorphes, isolants ou semi-conducteurs, possédant une absorption dans le visible ou l'ultra-violet. Il découle des formules de Forouhi-Bloomer et a été établi afin de donner une allure Lorentzienne à l'expression du coefficient d'extinction et de l'indice de réfraction, afin de mieux tenir compte des absorptions inter-bandes présentes dans les matériaux amorphes [9–11]. Dans ce modèle, le coefficient d'extinction et l'indice de réfraction sont décrits par les équations suivantes :

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j \cdot (\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}; & \text{for } \omega > \omega_g \\ 0; & \text{for } \omega < \omega_g \end{cases} \quad \text{et} \quad n(\omega) = n_\infty + \frac{B \cdot (\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad (\text{II-13})$$

Où :

- $\begin{cases} B_j = \frac{f_j}{\Gamma_j} \cdot (\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2) \\ C_j = 2 \cdot f_j \cdot \Gamma_j \cdot (\omega_j - \omega_g) \end{cases}$
- f_j est lié à la force (et donc l'amplitude) de pic du coefficient d'extinction,
- Γ_j est un terme d'élargissement du pic d'absorption,
- ω_j est la pulsation à laquelle le coefficient d'extinction est maximal,
- ω_g est la pulsation reliée au gap optique.

Le modèle New amorphous a déjà été utilisé pour décrire les mesures ellipsométriques d'oxy-nitrures de silicium [12]. La limite de ce modèle est qu'il considère que k est nul pour des énergies inférieures à E_g . Il ne permet donc pas de modéliser des absorptions à des énergies inférieures au gap. Dans ce cas, il est possible de rajouter un oscillateur de Lorentz. C'est ce que nous avons été amenés à faire dans le cas de films riches en silicium.

- **Le modèle oscillateur de Lorentz :**

Le modèle de l'oscillateur de Lorentz est basé sur une théorie classique d'interaction de la lumière avec la matière et considère que les forces entre les électrons et les nucléons de la matière se comportent comme des ressorts. Les électrons du matériau réagissent alors à la variation du champ électromagnétique incident comme des oscillateurs harmoniques.

La constante diélectrique, déduite de ce modèle, peut s'écrire comme suit :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \omega} \quad (\text{II-14})$$

Avec ($\epsilon_s = \epsilon_{\infty} + \frac{\omega_p^2}{\omega_t^2}$). Ce modèle peut s'étendre à plusieurs oscillateurs sous la forme :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^N \frac{f_j \cdot \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega} \quad (\text{II-15})$$

Dans cette expression, le paramètre f_j représente l'amplitude de l'oscillateur j , ω_{0j} est la pulsation de résonance de l'oscillateur j et γ_j est lié à la largeur de l'oscillateur j .

- **Le modèle de Bruggeman**

Le troisième modèle utilisé est celui de Bruggeman, qui utilise la théorie des milieux effectifs. Dans cette théorie, le matériau étudié est considéré comme un mélange de différents constituants. Ces différents éléments permettent de rendre compte d'éventuels défauts existant dans le matériau, tels que la porosité, la rugosité, les mélanges de phases... Si ces défauts restent à une échelle inférieure aux longueurs d'onde utilisées (ici de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres), le matériau bien qu'hétérogène à l'échelle nanométrique est décrit par un milieu effectif homogène sur la gamme de longueurs d'onde étudiées. Le modèle de Bruggeman considère que le matériau étudié se présente sous forme d'agrégats, mais ne fait aucune hypothèse sur les proportions relatives des différents constituants. Ce modèle a été utilisé pour décrire la rugosité de surface présente sur certains films. Pour cela, une couche a été ajoutée dans notre modèle au-dessus de la couche principale. Cette couche est considérée comme un mélange homogène de 50% du matériau de la couche principale et 50% d'air, cette proportion étant fixe.

2.2.3. Mesure de réflectivité des systèmes antireflets

- **Mesure en incidence normale :**

Pour les mesures de réflectivité en incidence normale, nous avons utilisé un montage réalisé à l'Institut Pascal, schématisé dans la Figure 13. Un faisceau de lumière est envoyé d'une lampe Xénon qui permet de couvrir un large spectre (de 230 nm à 2500 nm). Une partie de cette lumière blanche est envoyée, en incidence normale, sur l'échantillon grâce à une séparatrice. Une lentille est placée à deux fois sa distance focale ($2f$) de l'échantillon et de la fente d'entrée du spectromètre. Ce montage $4f$ permet de faire l'image de la fente d'entrée sur l'échantillon avec un grandissement de 1. Le monochromateur a une focale de 64 cm et nous utilisons un réseau de 1200 tr/mm blazé à 330 nm avec une caméra CCD pour les mesures de 230 à 750 nm et un réseau 600 tr/mm blazé à 1000 nm avec un détecteur germanium refroidi à 77 K pour les mesures de 750 nm à 1700 nm.

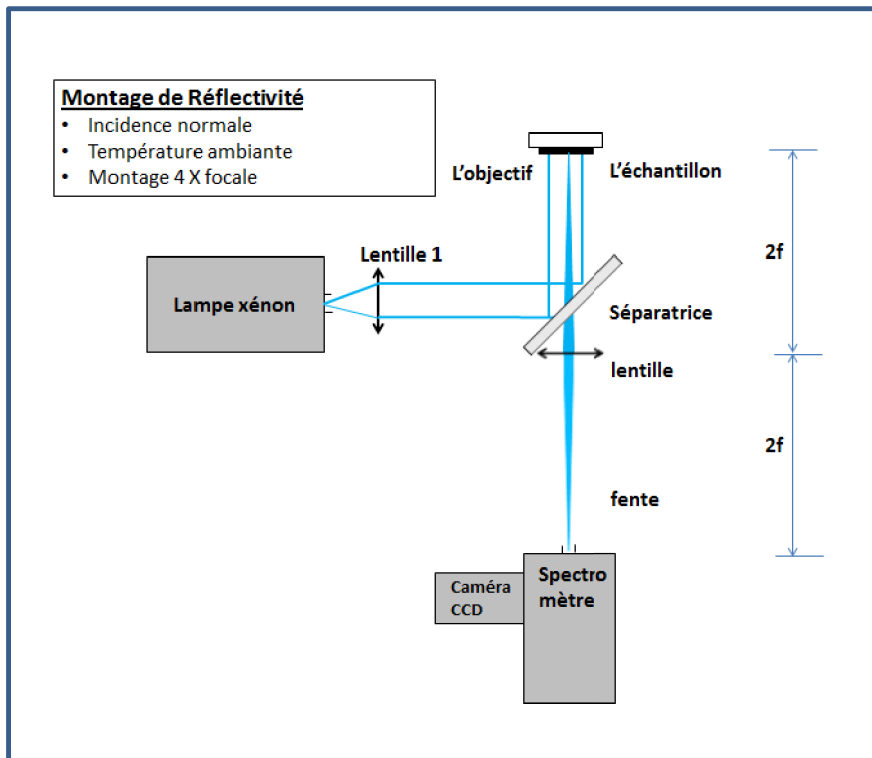


Figure 13. Montage de mesure de réflectivité en incidence normale.

- **Mesure pour un angle d'incidence de 70° par ellipsomètre :**

Grâce à l'ellipsomètre, il nous a également été possible de mesurer la réflectivité des multicouches, mais pour l'angle fixe de 70° . Le principal problème à la détermination d'une réflectivité à partir d'un ellipsomètre est que nous ne mesurons pas avec ce type d'appareil l'intensité incidente. Pour contourner cela, une mesure classique sur un échantillon de

référence est tout d'abord effectuée sur toute la gamme de longueurs d'ondes voulues, à ceci la tension de la lampe (contrôlant l'intensité incidente) a été gardée fixe. Nous avons pris comme référence un substrat de silicium couvert naturellement de son oxyde natif. Cette première mesure est ensuite modélisée. Une mesure en mode « réflectivité » est ensuite effectuée. L'appareil mesure alors l'intensité réfléchie par ce même échantillon de référence à chaque longueur d'onde. La connaissance des caractéristiques exactes de cet échantillon, via sa modélisation, permet de recalculer à partir de l'intensité réfléchie mesurée, l'intensité incidente. Il est alors possible de mesurer notre échantillon en mode « réflectivité », toujours avec la même tension sur la lampe. Connaissant, l'intensité émise par la lampe à chaque longueur d'onde, l'appareil peut alors en déduire l'intensité réfléchie par notre film en fonction de la longueur d'onde.

2.3. Caractérisation des propriétés électriques

Des mesures 4 pointes ont été réalisées afin de déterminer la conductivité de nos films. Pour ces mesures, nous avons utilisé un sourcemeter Keithley 6430 et un dispositif 4 pointes alignées équidistantes que l'on vient mettre en contact avec la surface d'un film déposé sur un substrat isolant, typiquement silicium intrinsèque. Un courant est alors appliqué entre les 2 pointes extérieures et la tension est mesurée entre les deux pointes intérieures. Normalement, une seule mesure devrait suffire pour en déduire une résistivité, mais afin de vérifier le comportement ohmique de notre échantillon, nous avons appliqué une gamme de courants (adapté selon la conductivité de l'échantillon) et vérifié la linéarité de la courbe Tension, V , en fonction du courant, I . Enfin, afin de tenir compte de la géométrie des pointes et de l'épaisseur, d , du film, nous avons calculé la résistivité, ρ , du film via la formule suivante :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot d \cdot \frac{V}{I} \quad (\text{II-16})$$

Références du chapitre II

1. Coburn, J. w. & Chen, M. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density. *J Appl Phys U. S.* 3134 (1980).
2. Mayer, M. SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA. *AIP Conf. Proc.* (1999). doi:10.1063/1.59188
3. Zoubian, F. Thèse de doctorat. (Blaise Pascal -Clermont-Ferrand II, 2013).
4. Tauc, J., Grigorovici, R. & Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B* **15**, 627 (1966).
5. Mott, N. F. & Davis, E. A. *Electronic processes in noncrystalline materials*. (Clarendon Press, 1979).
6. Tanaka, K., Maruyama, E., Shimada, T. & Okamoto, H. *Amorphous Silicon, Translated by T. Sato*. (John Wiley & Sons Ltd, 1999).
7. Kohli, S. *et al.* Spectroscopic ellipsometry and photoluminescence measurements of as-deposited and annealed silicon rich oxynitride films. *Thin Solid Films* **516**, 4342–4350 (2008).
8. Urbach, F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Phys. Rev.* **92**, 1324–1324 (1953).
9. Forouhi, A. R. & Bloomer, I. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. *Phys. Rev. B* **34**, 7018–7026 (1986).
10. Forouhi, A. r. & Bloomer, I. Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **38**, 1865–1874 (1988).
11. Jr, G. E. J. & Modine, F. A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 371–373 (1996).
12. Lipiński, M. *et al.* Investigation of graded index SiOxNy antireflection coating for silicon solar cell manufacturing. *Phys. Status Solidi C* **4**, 1566 (2007).

Chapitre III

Elaboration des couches minces de
 SiO_xN_y

Table des matières du chapitre III

1. Elaboration des SiO_xN_y par le procédé conventionnel (PC)	66
1.1. Stratégie d'obtention de la cartographie du procédé	66
1.1.1. Analyse en présence d'un seul gaz réactif	66
1.1.2. Analyse en présence de deux gaz réactifs : mélange Ar / N_2 / O_2	68
1.1.3. Cartographie du procédé	71
1.2. Validation expérimentale du modèle de Berg	72
1.2.1. Théorie du modèle de Berg	72
1.2.2. Validation du modèle pour notre procédé	81
1.3. Conditions de dépôt des couches minces et leurs propriétés	90
1.3.1. Conditions de dépôt.....	90
1.3.2. Propriétés structurales	90
1.3.3. Propriétés optiques : n et k	95
2. Elaboration des SiO_xN_y par le procédé de gaz réactif pulsé (PGRP).....	97
2.1. Analyse du plasma résolue en temps.....	97
2.1.1. Cas d'une longue période : $T = 200$ s.....	97
2.1.2. Pour des périodes plus courtes : $T = 10$ s, $T = 20$ s et $T = 40$ s	110
2.1.3. Conclusion sur l'étude par SEO	117
2.2. Conditions choisies pour le dépôt des SiO_xN_y	117
2.3. Composition et densité des films	119
2.3.1. Série A : $\Phi\text{N}_2 = 1,4$ sccm.....	119
2.3.2. Série B : $\Phi\text{N}_2 = 0,4$ sccm	121
3. Conclusion.....	125
Références du Chapitre III	128

Ce chapitre a pour objectif de présenter 2 voies d'élaboration des couches minces d'oxynitrides de silicium : par procédé conventionnel (PC) où les gaz réactifs ne sont pas pulsés, puis par le procédé de gaz réactif pulsé (PGRP).

Dans la première partie, dans le but de surmonter l'empoisonnement de la cible par les gaz réactifs, la cartographie du procédé, c'est-à-dire la prédiction de la composition des films, à travers la détermination de l'état de la cible, en fonction des débits des gaz réactifs, est déterminée par mesures de spectroscopie d'émission optique (SEO).

Ensuite, nous allons utiliser le modèle de Berg pour décrire en détail les mécanismes responsables du comportement du procédé pour une pulvérisation réactive en présence d'une seule cible semi-conductrice, le Si dans notre cas, et un mélange d'Ar avec un ou deux gaz réactifs (O_2 et/ou N_2). L'objectif de cette étude est de voir si nous arrivons à retrouver la cartographie expérimentale à partir d'un modèle simple et ainsi de clarifier l'origine des phénomènes complexes observés avec deux gaz réactifs.

Enfin, des dépôts sont réalisés à partir des conditions déterminées par le diagnostic plasma afin d'illustrer l'efficacité de cette technique pour surmonter le phénomène d'empoisonnement. Les compositions, densités, vitesses de dépôt ainsi que les indices de réfraction des films déposés avec le procédé conventionnel sont déterminés.

Dans la deuxième partie, pour trouver les meilleures conditions permettant de déposer des oxynitrides à compositions finement variables, avec le PGRP, des analyses de plasmas résolues en temps sont effectuées. Pour cette analyse fondamentale, des temps longs sont utilisés. Puis, des temps plus courts sont également choisis pour avoir une meilleure idée sur l'effet des paramètres de pulse sur la cinétique réactionnelle. Les conditions d'élaboration des SiO_xN_y sont ensuite choisies, les films déposés et leurs compositions ainsi que leurs densités sont déterminées et comparées à celles obtenues par le procédé conventionnel.

1. Elaboration des SiO_xN_y par le procédé conventionnel (PC)

1.1. Stratégie d'obtention de la cartographie du procédé

Pour déposer des oxynitrures de silicium, nous avons choisi d'utiliser une cible élémentaire en Si et un mélange gazeux Ar/ N_2 / O_2 , l'oxygène et l'azote étant les deux gaz réactifs. En présence de ces deux gaz réactifs, le contrôle du phénomène d'empoisonnement est plus complexe comparé à celui en présence d'un seul gaz réactif. Donc, pour une meilleure compréhension nous nous sommes fixés comme objectif l'obtention d'une cartographie du procédé afin de prédire la nature des dépôts en déterminant l'état de la cible en fonction des débits de gaz réactifs. Pour cela, nous commençons par l'étude des mélanges gazeux les plus simples : en présence d'un seul gaz réactif (les mélanges Ar/ O_2 et Ar/ N_2). Ensuite, nous passons aux mélanges à deux gaz réactifs simultanément mais en fixant l'un des deux débits. Nous allons prendre le cas d'un débit d'azote constant avec un débit d'oxygène variable.

Pour l'ensemble de cette étude et pour le dépôt des films, le débit d'argon, Φ_{Ar} , est fixé à 7,8 sccm pour avoir une pression initiale de 1 Pa. Avec ce débit, un plasma est allumé à une puissance surfacique P maintenue constante égale à $3,18 \text{ W.cm}^{-2}$, correspondant à une puissance radiofréquence de 250W, pour une cible de 10 cm en diamètre. Cette étape permet un décapage préalable de la cible pendant 30 minutes afin d'éliminer d'éventuels composés surfaciques. Ensuite, les gaz réactifs sont introduits. Dans ces plasmas et pour chaque condition de mélange gazeux, la pression totale dans l'enceinte ainsi que la tension d'autopolarisation, V_{ap} , sont relevées. Nous avons également effectué des acquisitions des raies d'émissions des espèces se trouvant dans le plasma par Spectroscopie d'Emission Optique (SEO).

1.1.1. Analyse en présence d'un seul gaz réactif

1.1.1.1. Mélange Ar/ O_2

Dans un premier temps, nous avons introduit l'oxygène à débit croissant de 0 à 2,8 sccm avec un pas de 0,1 sccm. Puis nous avons diminué ce débit avec le même pas. A titre d'exemple, la Figure 1 représente l'évolution de la tension d'autopolarisation, V_{ap} , avec l'augmentation puis la diminution du débit d' O_2 , pour illustrer ce cas simple.

La courbe représente une hystérèse comme décrite dans la section 2.3.1.1. du premier chapitre, montrant une zone de transition entre le régime de pulvérisation élémentaire (RPE) et le régime de pulvérisation du composé (RPC).

Pour les faibles débits d'oxygène ($\Phi_{\text{O}_2} \leq 0,5$ sccm), le procédé se trouve dans un régime de pulvérisation élémentaire, V_{ap} est égale à 560 V. En parallèle, la mesure de l'intensité d'émission des radicaux d'oxygène, O^* , par SEO, est quasi nulle, ce qui indique une forte consommation du gaz réactif injecté. Dans ces conditions la cible reste élémentaire et la pulvérisation de Si est efficace. L'intensité de la raie des radicaux de silicium, Si^* , est donc élevée. Les films déposés dans ces conditions sont des oxydes riches en silicium.

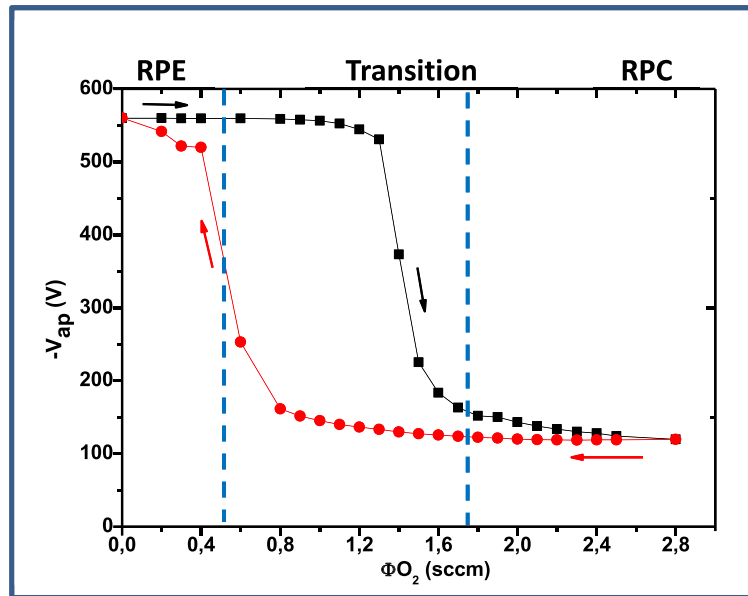


Figure 1. Tension d'autopolarisation de la cible de silicium pour un mélange Ar/ O_2 .

Pour les débits d'oxygène $\geq 1,75$ sccm, le procédé se trouve dans le régime de pulvérisation du composé. Les parois du réacteur ainsi que la cible sont oxydées réduisant ainsi les sites de réaction pour les radicaux d'oxygène (contrairement aux faibles débits d' O_2). Cette espèce se trouve alors davantage dans le plasma et son intensité d'émission optique est plus forte. Pour la même raison, la pression totale augmente dans l'enceinte. De plus, à cause de l'oxydation de la cible, la pulvérisation du silicium de la cible est beaucoup moins efficace, l'intensité lumineuse de ce radical diminue. La V_{ap} change, autour de 120 V, à cause de la différence du coefficient d'émission d'électrons secondaires de l'oxyde par rapport à la cible élémentaire de silicium. Les films déposés dans ces conditions sont des oxydes de silicium stœchiométriques, c'est à dire SiO_2 .

Enfin, pour les débits intermédiaires ($0,5 < \Phi_{\text{O}_2} < 1,75$ sccm), le procédé se trouve dans un régime de transition décrit par l'hystérèse. C'est dans cette zone que la composition des oxydes de silicium, est variable avec le débit d'oxygène injecté.

1.1.1.2. Mélange Ar/N₂

Les mêmes mesures sont réalisées dans un plasma Ar/ N₂. En se basant sur les variations de la V_{ap} de la cible, nous estimons que le procédé est en régime de pulvérisation élémentaire pour des $\Phi\text{N}_2 \leq 1,1$ sccm où les films déposés sont alors des nitrures riches en silicium, et en régime de pulvérisation du composé pour des $\Phi\text{N}_2 \geq 2,8$ sccm où les films déposés ont une composition fixe et proche de Si_3N_4 . La zone de transition qui se trouve entre 1,1 et 2,8 sccm donne des films de nitrures de silicium à composition variable selon le débit d'azote injecté.

Pour une cible nitrurée, la V_{ap} est proche de 330 V alors qu'elle est au voisinage de 120 V pour une cible oxydée. Ces informations nous ont permis d'avoir une idée sur l'état de la cible dans le cas des mélanges à deux gaz réactifs.

1.1.2. Analyse en présence de deux gaz réactifs : mélange Ar /N₂/O₂

Dans ces mélanges, les deux gaz réactifs sont en compétition pour les sites de réaction à la surface de la cible ou du film, ce qui rend la pulvérisation réactive plus délicate à comprendre. Barankova *et al* [1] ont montré qu'il existe une interaction forte entre les deux gaz réactifs injectés et qu'elle dépend non seulement de leurs débits, mais aussi de l'ordre d'injection de ces deux gaz. Fadi Zoubian [2] est allé plus loin en montrant l'effet sur la nature des films déposés. Dans un premier temps, il a injecté un débit fixe de l'un des deux gaz réactifs et a étudié son effet sur l'hystérèse obtenue lors de l'ajout du second gaz réactif. De plus, il a relié le comportement du procédé à la nature des films déposés dont les compositions sont déterminées par des mesures de Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS). Dans notre étude, nous avons appliqué la même stratégie.

ΦN_2 fixe et ΦO_2 variable :

Nous avons choisi de fixer le débit d'azote et d'étudier l'évolution du procédé en fonction du débit d'oxygène injecté. Nous rappelons que le débit d'Ar est toujours fixé à 7,8 sccm. L'argon et l'azote sont préalablement injectés dans le plasma. L'oxygène est ensuite ajouté avec le débit croissant puis décroissant. La V_{ap} et les raies d'émission du silicium, $I(\text{Si}^*)$, de l'oxygène, $I(\text{O}^*)$, normalisées par rapport à la raie d'émission de l'argon, $I(\text{Ar}^*)$, sont représentées pour les débits initiaux d'azote, $\Phi\text{N}_{2,\text{init}}$, de 0,4 et 1,4 sccm, qui correspondent au régime RPE et à la transition dans le cas d'un mélange simple Ar/N₂ (voir Figure 2).

- $\Phi\text{N}_{2,\text{init}} = 0,4$ sccm : RPE - Transition – RPC :

L'hystérèse que nous avons déjà observée dans le cas d'un seul gaz réactif, est également présente. Globalement, l'allure de la courbe ressemble à celle pour un mélange Ar/ O_2 sauf que la zone RPC apparaît plus tôt : à 1,3 sccm. L'intensité du silicium ainsi que la tension d'autopolarisation de la cible illustrent le passage d'un mode RPE, à la zone de transition, pour finir avec le mode RPC. Pour un $\Phi\text{O}_2 < 0,5$ sccm, l'intensité d'émission du silicium et la tension d'autopolarisation sont élevées alors que l'intensité d'émission des radicaux d'oxygène est quasi nulle, indiquant que toute quantité d'oxygène injectée est consommée. La cible reste de ce fait élémentaire. Cependant, en continuant à augmenter ΦO_2 , l'intensité d'émission des radicaux d'oxygène commence à augmenter alors que l'intensité du silicium et la tension de la cible diminuent, indiquant ainsi que l'état de la cible change.

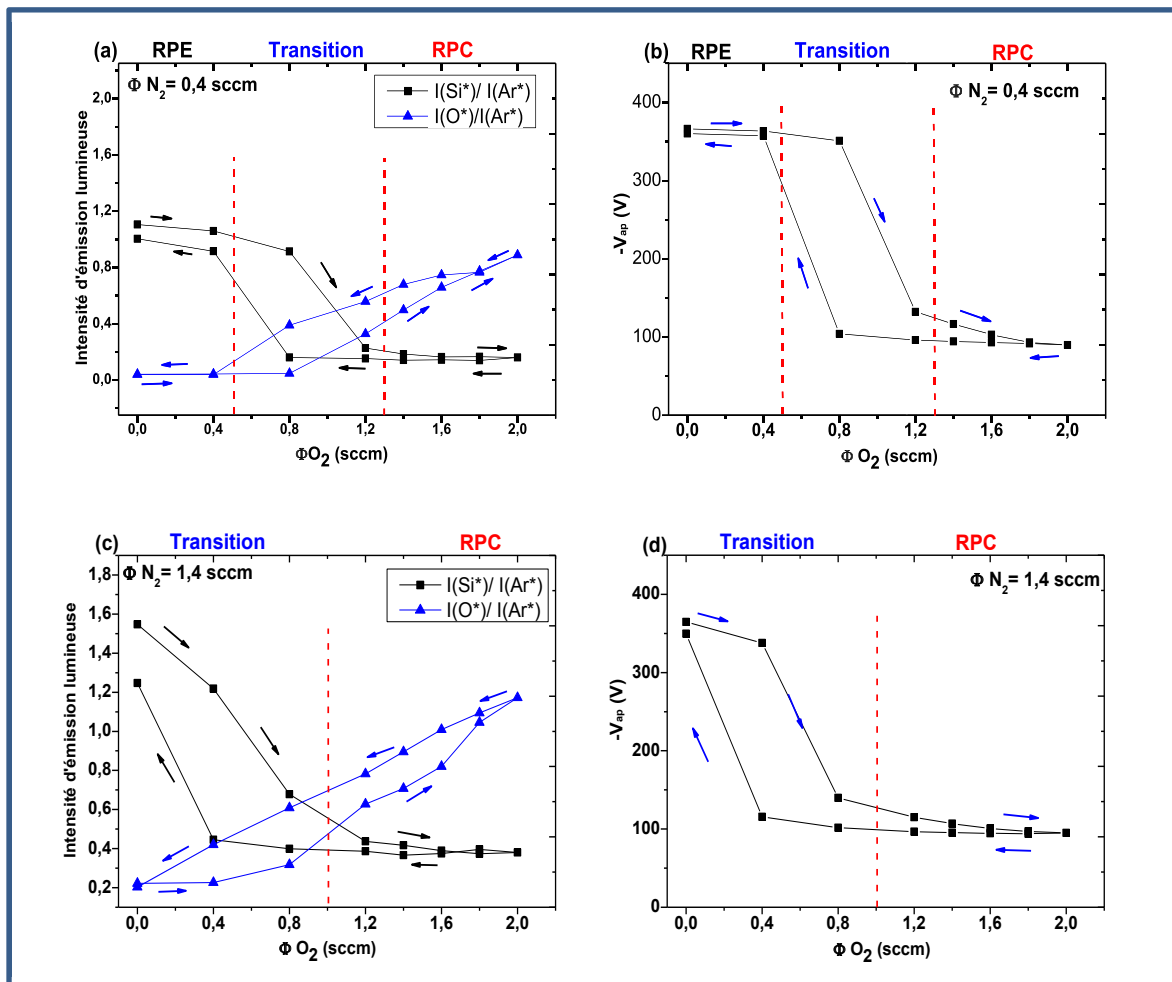


Figure 2. (a), (c). Intensités d'émission du silicium et de l'oxygène en fonction de ΦO_2 pour $\Phi\text{N}_{2,\text{init}}$ respectivement de 0,4 et 1,4 sccm. (b), (d). V_{ap} en fonction du ΦO_2 pour $\Phi\text{N}_{2,\text{init}}$ respectivement de 0,4 et 1,4 sccm.

L'oxygène a réagi avec tout le silicium pulvérisé, il commence à réagir également avec la cible en compétition avec le bombardement ionique. L'excès d'oxygène qui n'a pas réagi et qui augmente proportionnellement au débit injecté, se trouve dans le plasma, d'où son intensité lumineuse qui augmente. À partir d'un ΦO_2 de 1,3 sccm, la réaction de l'oxygène avec la cible l'emporte sur le bombardement ionique : la cible est donc entièrement couverte par un composé (SiO_2), son état de surface n'est plus celui d'une cible propre, ce qui explique la chute de la V_{ap} ainsi que l'intensité lumineuse du silicium dans le plasma et donc la cible est en RPC. La valeur de V_{ap} , proche de -100 V, confirme que le composé formé en surface de la cible est majoritairement un oxyde.

- $\Phi\text{N}_{2,\text{init}} = 1,4$ sccm : Transition – RPC :

Ce débit initial d'azote met directement le procédé dans un régime de transition où le gaz réactif a commencé à réagir avec la cible. Avec l'ajout progressif d'oxygène, plusieurs réactions peuvent avoir lieu entre l'oxygène et l'azote sur la surface de la cible. C'est grâce à l'évolution de la V_{ap} que l'on délimite plus facilement les différents régimes: jusqu'à un ΦO_2 de 1 sccm, le procédé est dans la transition, et au-delà de ce débit, le procédé est dans un régime de pulvérisation du composé oxyde (SiO_2) vu la $V_{\text{ap}} \sim -100$ V. Le RPC apparaît donc, encore plus tôt qu'avec $\Phi\text{N}_{2,\text{int}} = 0,4$ sccm. D'autre part, comme le procédé commence dans la transition, lors de la réduction de ΦO_2 , le procédé ne revient pas en RPE comme le montre clairement la valeur de l'émission du Si qui reste faible. En effet, la présence d'une hystérèse signifie que le procédé dans cette zone est sensible à l'état précédent de la cible. Ainsi, si la cible est élémentaire les débits de cette zone ne sont pas suffisants pour l'empoisonner. Par contre, si la cible est initialement empoisonnée, comme c'est le cas ici pour la branche retour, les débits ne sont pas suffisamment faibles pour permettre un retour de la cible à son état élémentaire.

Le même type d'étude a été réalisé pour un débit d'oxygène fixe et un débit d'azote variable. C'est donc avec cette stratégie que nous avons déterminé les différents états de la cible en fonction des débits des gaz réactifs injectés, et nous avons ainsi obtenu la cartographie du procédé. De plus, nous avons réalisé quelques dépôts afin de montrer davantage le lien entre l'état de la cible et la nature des films déposés.

1.1.3. Cartographie du procédé

Avec les exemples précédents, nous avons confirmé la forte interaction entre les deux gaz réactifs. Par exemple, avec un débit initial d'azote, l'ajout d'oxygène peut conduire à l'empoisonnement de la cible par un nitrure, un oxyde ou encore un oxynitride. Avec la même méthodologie, et grâce à l'analyse plasma et le suivi de la V_{ap} , nous avons déterminé les régimes de pulvérisation dans lesquels se trouve la cible en fonction des débits Φ_{O_2} et Φ_{N_2} , injectés. Les résultats de notre étude sont regroupés dans la Figure 3 qui représente la cartographie expérimentale du procédé.

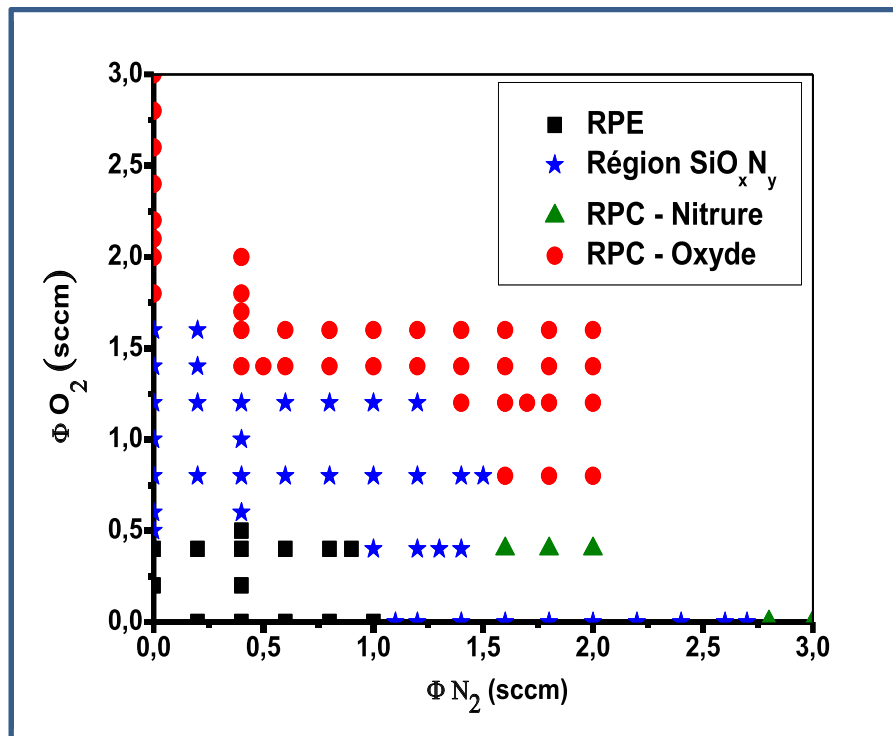


Figure 3. Cartographie expérimentale du procédé : nature de la cible en fonction des débits d'oxygène et d'azote.

Sur cette cartographie, on observe que l'introduction d'un second gaz réactif accélère l'apparition du mode de pulvérisation du composé (écart entre les séries $\Phi_{\text{N}_2} = 0$ sccm et $\Phi_{\text{N}_2} = 0,4$ sccm ou encore entre les séries $\Phi_{\text{O}_2} = 0$ sccm et $\Phi_{\text{O}_2} = 0,4$ sccm). On remarque aussi que la zone de transition, dans laquelle on peut déposer des oxynitrides de silicium à compositions variables, est limitée par la précision des débitmètres utilisés, ce qui limite également la variation en composition des films. On constate également que les zones d'empoisonnement de la cible avec un oxyde sont plus étendues que celles avec un nitrure, mettant l'accent sur une affinité plus importante du silicium avec l'oxygène par rapport à celle avec l'azote. Ainsi, même avec des Φ_{N_2} élevés la cible reste majoritairement oxydée en

présence d'un ΦO_2 inférieur à celui d'azote, par exemple la cible est majoritairement oxydée pour $\Phi\text{N}_2 = 1,6 - 2$ sccm et ΦO_2 de seulement 0,8 sccm.

Les résultats observés au niveau de cette cartographie, traduisant les différents états de surfaces de la cible, résument toute une étude du plasma et sont corrélés par des dépôts de films dans ces conditions. Mais, pour confirmer ces observations, nous avons utilisé le modèle de Berg qui permet, entre autres, de calculer le taux de couvrement de la surface de la cible et donc de déterminer son état.

1.2. Validation expérimentale du modèle de Berg

Dans cette section, nous allons utiliser un modèle pour décrire en détail les mécanismes responsables du comportement du procédé pour une pulvérisation réactive en présence d'une seule cible métallique, le Si dans notre cas, et un mélange d'Ar avec un ou deux gaz réactifs (O_2 et/ou N_2). L'objectif de cette étude est de voir si on peut retrouver la cartographie expérimentale à partir d'un modèle simple et ainsi de clarifier l'origine des phénomènes complexes observés avec deux gaz réactifs. Le modèle que nous avons choisi d'utiliser s'appelle le « modèle de Berg », c'est un modèle qui a été suggéré la première fois en 1987 par Berg et ses co-auteurs [3].

1.2.1. Théorie du modèle de Berg [4,5]

1.2.1.1. Pour un seul gaz réactif

Pour avoir un modèle simple, et en se référant à la Figure 4, quelques hypothèses simplificatrices sont faites, et dans le but de présenter le modèle dans son cas le plus simple, nous commençons par expliquer le principe en présence d'un seul gaz réactif.

Les hypothèses :

- La cible est un matériau métallique élémentaire (Si dans notre cas).
- Seuls les ions du gaz inerte, Ar^+ , contribuent à la pulvérisation de la cible. La contribution en pulvérisation par les ions du gaz réactif est négligée.
- Les molécules du composé pulvérisé de la surface de la cible sont déposées sous formes de molécules.
- Le courant de la cible est transporté totalement par les ions du gaz inerte. La contribution des électrons secondaires émis est négligée.

- Le courant ionique à la cible est distribué uniformément à la surface de la cible, A_t (c'est-à-dire que l'effet magnétron est négligé).
- Tout le matériau érodé par pulvérisation de la surface de la cible est collecté uniformément à la surface du substrat collecteur, A_s . Cette surface collectrice représente la surface du substrat ainsi que toutes autres surfaces réceptrices du réacteur.

Au cours du procédé, une fraction de la surface métallique de la cible va réagir avec le gaz réactif et forment le composé métallique correspondant. La fraction de la cible couverte par ce composé est notée, θ_t . Dans la Figure 4 ceci est illustré en divisant l'aire de la cible A_t en deux parties : la fraction de surface θ_t représentant le composé et la fraction de surface $(1-\theta_t)$ représentant la surface élémentaire qui n'a pas réagi.

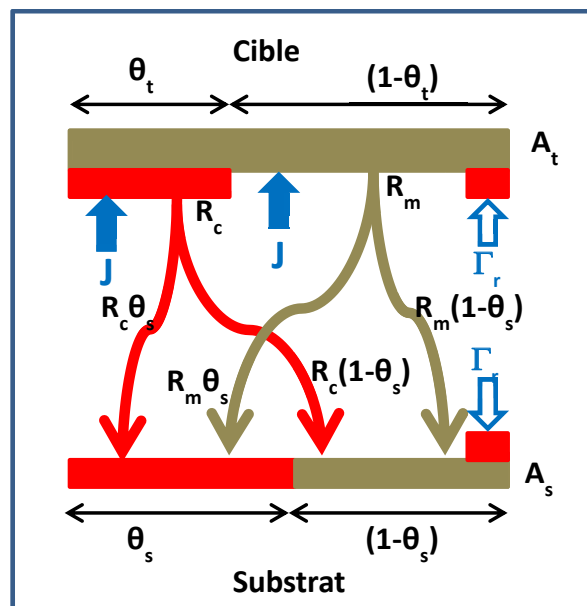


Figure 4. Représentation schématique du transport du matériau pulvérisé de la cible vers le substrat, les flux de gaz réactif et les flux ioniques dans un procédé de pulvérisation réactive. Les notations sont définies dans le texte – Cas à un seul gaz réactif.

La même réaction se produit à la surface collectrice A_s . Toutefois, la fraction θ_s couverte par le composé à cette surface peut être différente de la fraction θ_t à la surface de la cible. Le gaz réactif injecté dans la chambre provoque l'augmentation de la pression partielle, P_r , qui est distribuée équitablement dans la chambre. Cette pression entraîne un flux, Γ_r , de molécules de gaz réactif à toutes les surfaces du réacteur. La relation entre P_r et Γ_r est:

$$\Gamma_r = \frac{P_r}{\sqrt{2 \pi m k T}}$$

Où m est la masse de la molécule du gaz réactif, k est la constante de Boltzmann et T est la température.

Le coefficient de collage est défini comme étant la probabilité d'une molécule de gaz réactif de rester sur une surface lorsqu'elle heurte celle-ci. Cette probabilité est de zéro pour les parties du réacteur et les surfaces de la cible et du film déjà couverts par le composé.

En se basant sur les hypothèses ci-dessus, il est possible de définir trois équations bilan décrivant ce procédé « simplifié » de dépôt par pulvérisation réactive.

Conditions à la surface de la cible, A_t :

La formation d'un composé à la surface de la cible est due à la réaction du gaz réactif sur la fraction $(1 - \theta_t)$ élémentaire de la cible. Le taux de formation du composé (nombre de molécules par unité de temps) sur la cible peut être exprimé par :

$$\Gamma_r \alpha_t (1 - \theta_t) A_t b \quad (\text{III-2})$$

Où α_t est le coefficient de collage des molécules du gaz réactif à la surface de la cible et b est un facteur qui définit le nombre de molécules de composé formées par une seule molécule du gaz réactif. Prenons l'exemple du gaz réactif O_2 dont une molécule réagit avec Si pour former le composé SiO_2 , donc une molécule O_2 forme une molécule SiO_2 d'où $b = 1$.

En même temps, la disparition du composé à la surface de la cible est liée à sa pulvérisation, selon l'équation :

$$\left(\frac{J}{q}\right) \theta_t A_t \gamma_c \quad (\text{III-3})$$

Où J est la densité du courant ionique (Ar^+) à la surface de la cible, q est la charge élémentaire, $(\theta_t A_t)$ est la surface de la cible couverte par le composé et, γ_c est le rendement de pulvérisation du composé par les ions incidents énergétiques. γ_c dépend de l'énergie des ions incidents [4,5].

Dans l'état stationnaire, le taux de formation du composé est égal à son taux d'érosion, ce qui implique que θ_t peut se calculer par l'équation d'équilibre suivante:

$$\Gamma_r \alpha_t (1 - \theta_t) A_t b = \left(\frac{J}{q}\right) \theta_t A_t \gamma_c \quad (\text{III-4})$$

A partir des équations (III-1) et (III-4) il est possible de calculer θ_t pour toute valeur donnée de pression partielle de gaz réactif P_r du moment où nous pouvons définir tous les autres paramètres.

Le flux total de silicium pulvérisé à partir de la cible est alors la somme des flux provenant de la zone couverte de composé, R_c , et de celle restée élémentaire, R_m :

$$R = R_c + R_m = \left(\frac{J}{q}\right) [\gamma_c \theta_t + \gamma_m (1 - \theta_t)] A_t \quad (\text{III-5})$$

Où γ_m est le rendement de pulvérisation des atomes métalliques par les ions. Le rendement de pulvérisation, ici, est exprimé en unités de particules (atomes métalliques et molécules du composé) par seconde.

Conditions à la surface collectrice, A_s :

Le même type de raisonnement peut être fait pour définir le taux de couverture du composé sur le film. A l'état stationnaire, le taux de formation du composé est identique au taux « d'élimination » du composé de la surface. Cependant, il n'y a pas d'érosion par pulvérisation du matériau composé de cette surface. L'élimination du composé est liée au dépôt d'atomes de l'élément, pulvérisés à partir de la partie élémentaire de la cible, et se déposant sur la fraction θ_s du film de surface A_s couverte par le composé. A l'inverse, le taux de couverture augmente par réaction directe du gaz réactif avec la surface restée élémentaire du film et par dépôt de molécules de composés, pulvérisées de la partie empoisonnée de la cible, sur la partie élémentaire du film. L'ensemble de ces flux d'espèces depuis la cible vers le film sont schématisés sur la Figure 4. Ainsi le taux de couverture du composé sur la surface du film diminue par dépôt d'atome élémentaire sur la partie couverte de composé θ_s :

$$R_m \times \theta_s \quad (\text{III-6})$$

Dans le même temps, son augmentation est liée aux deux termes suivants, respectivement liés à la réaction du gaz réactif et au dépôt de molécules de composé sur la partie élémentaire du film $(1 - \theta_s)$:

$$\Gamma_r \alpha_s (1 - \theta_s) A_s b \quad (\text{III-7})$$

$$R_c (1 - \theta_s) \quad (\text{III-8})$$

A l'état stationnaire, les deux termes contribuant à la formation du composé à la surface collectrice doivent équilibrer le terme décrivant l'élimination du composé à cette surface. Ce qui définit la deuxième équation d'équilibre :

$$R_c (1 - \theta_s) + \Gamma_r \alpha_s (1 - \theta_s) A_s b = \left(\frac{R_m \theta_s}{d} \right) \quad (\text{III-9})$$

Où d est un facteur qui définit le nombre d'atomes du métal dans une molécule de composé.

Prenons l'exemple du composé Si_3N_4 où on a 3 atomes de Si contribuent pour former une molécule de Si_3N_4 , d'où $d = 3$, dans ce cas. Le terme à droite de l'équation est divisé par d pour assurer que les deux côtés de l'équation sont exprimés dans la même unité, telle que le nombre de molécules de composé par unité de temps. Lorsque θ_t a été calculé à partir de l'équation (III-4), il est possible de calculer θ_s à partir de l'équation (III-9).

Conservation des flux:

Notre équipement expérimental n'est pas équipé pour contrôler la pression partielle du gaz réactif durant le traitement. Le gaz réactif est introduit dans le réacteur par l'intermédiaire d'un débitmètre massique, raison pour laquelle le débit du gaz réactif injecté est utilisé comme paramètre d'entrée pour décrire le procédé de pulvérisation réactive. Pour utiliser le modèle de Berg, il nous faut donc une relation entre la pression partielle et le débit de gaz réactif injecté. Ce qui est montré en ce qui suit.

Comme déjà décrit, le gaz réactif va réagir avec les surfaces métalliques „propres“ de la cible ainsi que les surfaces collectrices. Les molécules de gaz réactif vont être extraites de la phase gazeuse en formant les molécules du composé solide, c'est l'effet getter, ou le piégeage. Le taux getter, Q_t , correspondant au nombre de molécules par unité de temps c'est-à-dire le flux de gaz réactif perdu par effet getter, sur la surface de la cible pour une pression partielle spécifique du gaz réactif peut être exprimé selon l'expression suivante :

$$Q_t = \Gamma_r \alpha_t (1 - \theta_t) A_t \quad (\text{III-10})$$

Le taux getter, Q_s , correspondant au flux de gaz réactif perdu par effet getter sur la surface collectrice est :

$$Q_s = \Gamma_r \alpha_s (1 - \theta_s) A_s \quad (\text{III-11})$$

À une pression partielle, P_r , du gaz réactif, la pompe à vide du système va pomper Q_p , correspondant au flux de gaz réactif (nombre de molécules par unité de temps) perdu par pompage, et exprimé par :

$$Q_p = K_1 P_r S \quad (\text{III-12})$$

Où S est la vitesse de pompage et K_1 est un facteur qui sert à convertir l'expression dans l'unité souhaitée. Les équations de (III-10) à (III-12) déterminent le taux de consommation totale, Q , du gaz réactif dans l'enceinte.

A l'état stationnaire, la contribution à partir des équations (III-10) à (III-12) doit équilibrer le flux total injecté, Q , du gaz réactif. Ce qui définit la troisième équation d'équilibre :

$$Q = Q_t + Q_s + Q_p \quad (\text{III-13})$$

Comme Γ_r , θ_t et θ_s peuvent être calculés à partir des équations (III-4) et (III-9), il est aussi possible de calculer Q à partir de l'équation (III-1) pour toutes les valeurs de P_r . L'équation (III-13) montre que pour maintenir un état stationnaire (à pression partielle du gaz réactif constante), il est nécessaire d'introduire le gaz réactif à un taux Q dans l'enceinte pour compenser la perte totale Q de ce gaz par les trois mécanismes décrits par les équations (III-10) à (III-12).

Méthode de calcul :

Les équations (III-1) à (III-13) décrivent le procédé de pulvérisation réactive avec les hypothèses du modèle de Berg le plus simple. La façon la plus simple pour obtenir des résultats est d'effectuer les calculs en suivant la séquence suivante.

Tout d'abord, il faut définir les valeurs des paramètres : \mathbf{J} , \mathbf{A}_t , \mathbf{A}_s , γ_m , γ_c , α_t , α_s , \mathbf{T} , \mathbf{m} , \mathbf{b} et \mathbf{d} .

Fixer une certaine valeur de P_r .

Utiliser l'équation (III-1) pour calculer la valeur correspondante du flux Γ_r .

Calculer θ_t à partir de (III-4).

Calculer les taux de pulvérisation, dont \mathbf{R} , à partir de l'équation (III-5).

Calculer θ_s à partir de (III-9).

Calculer Q_t , Q_c , Q_p et Q à partir des équations (III-10) à (III-13).

Utiliser une nouvelle valeur de P_r et répéter la séquence de calcul... Avec cette méthode, il est possible de générer un nombre de courbes de procédé illustrant la relation entre les différents paramètres du procédé.

1.2.1.2. Pour deux gaz réactifs

Avec une cible élémentaire (Si) en présence de deux gaz réactifs (O_2/N_2), les atomes de ces deux gaz réagissent avec les atomes de l'élément pulvérisé. Cependant, le modèle de Berg montre que la variation de la pression partielle de l'un des deux gaz affecte la pression partielle de l'autre, ce qui complexifie à la fois la maîtrise du procédé et sa modélisation.

Le modèle de Berg pour 2 gaz réactifs est en réalité une simple extension du modèle à un gaz réactif présenté précédemment. Nous considérerons maintenant deux pressions partielles P_O et P_N , respectivement pour O_2 et N_2 . Chacun des deux gaz possède des coefficients de collages sur la surface de la cible et du film notés α_{tO} et α_{tN} d'une part et α_{sO} et α_{sN} d'autre part. De plus, les deux gaz réactifs peuvent former un composé avec le silicium à la surface de la cible. Elle est maintenant décrite, comme illustrée par la Figure 5, par 3 zones θ_{tO} , couverte par un oxyde, θ_{tN} couverte par un nitrure et $(1 - \theta_{tO} - \theta_{tN})$ qui reste élémentaire. Il en va de même pour le film, voir la Figure 6.

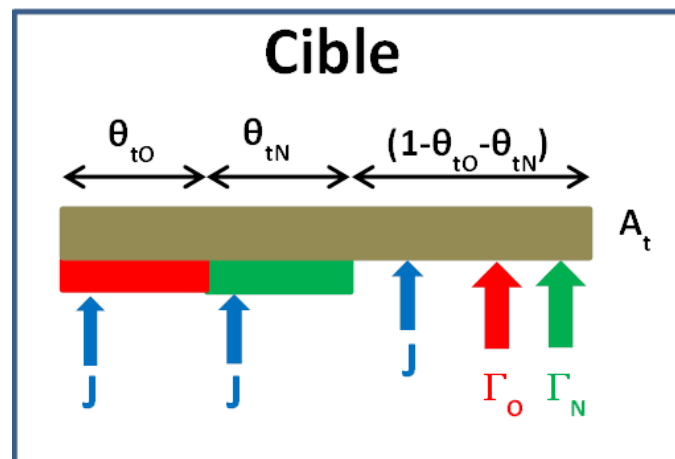


Figure 5. Représentation schématique des flux des gaz et courant ionique arrivant sur les différentes fractions surfaciques de la cible – Cas à deux gaz réactifs.

A la surface de la cible, A_t :

Le raisonnement permettant de retrouver les équations d'équilibre dans le cas à deux gaz réactif est similaire au précédent, c'est pourquoi nous n'en reprendrons que les grandes lignes. A l'état stationnaire, le taux de couverture de la surface de la cible avec un nitrure est le

résultat d'un équilibre entre la formation de ce nitrure et son érosion suivant l'équation d'équilibre suivante:

$$\left(\frac{J}{q}\right) \gamma_N \theta_{tN} = b_N \alpha_{tN} \Gamma_N (1 - \theta_{tO} - \theta_{tN}) \quad (\text{III-14})$$

Où le facteur b_N correspond au nombre de molécules de nitrure formées par une seule molécule de N_2 .

En parallèle, le taux de couverture de la surface de la cible avec un oxyde est régit par :

$$\left(\frac{J}{q}\right) \gamma_O \theta_{tO} = b_O \alpha_{tO} \Gamma_O (1 - \theta_{tO} - \theta_{tN}) \quad (\text{III-15})$$

Connaissant la part de ces différentes zones, on peut alors calculer le flux total de silicium pulvérisé de la cible comme la somme des atomes et molécules pulvérisés à partir des 3 zones métallique, R_m , oxydée, R_O , et nitrurée, R_N , de la cible.

$$R = R_m + R_O + R_N \quad (\text{III-16})$$

Avec :

$$R_m = \left(\frac{J}{q}\right) \gamma_m (1 - \theta_{tO} - \theta_{tN}) \quad (\text{III-17})$$

$$R_O = \left(\frac{J}{q}\right) \gamma_O \theta_{tO} \quad (\text{III-18})$$

$$R_N = \left(\frac{J}{q}\right) \gamma_N \theta_{tN} \quad (\text{III-19})$$

Où γ_O et γ_N , sont les rendements de pulvérisation respectivement des molécules d'oxyde et nitrure.

A la surface collectrice, A_s :

Par la suite, la composition de la cible est liée à la répartition de ces différents flux d'espèce à sa surface comme présenté sur la Figure 6.

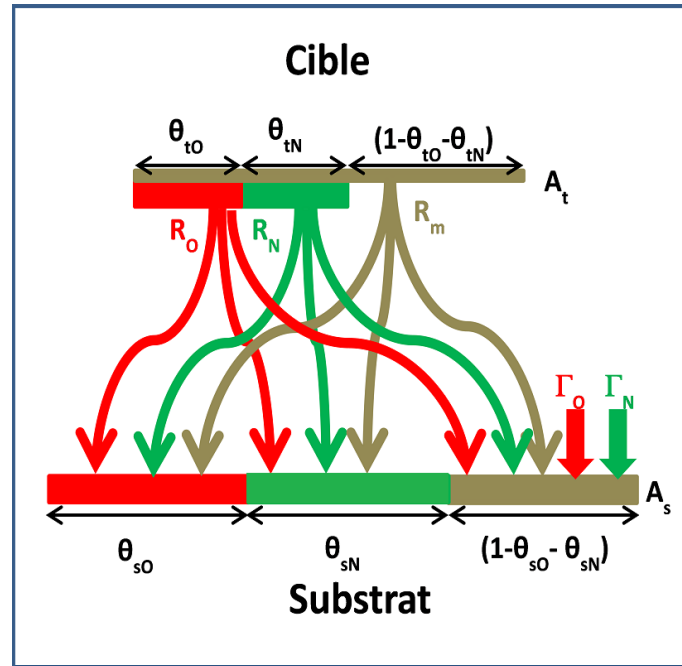


Figure 6. Les flux de particules pulvérisées à partir des différentes fractions de la cible et atteignant substrat – cas à 2 gaz réactifs.

A la surface du film:

Il est à nouveau possible de définir les deux équations d'équilibre rendant compte de la formation de l'oxyde et du nitrure :

Le bilan de la formation du nitrure est :

$$R_N \left(\frac{A_t}{A_s} \right) (1 - \theta_{sN}) + b_N \alpha_{sN} \Gamma_N (1 - \theta_{sO} - \theta_{sN}) = (R_m + R_O) \left(\frac{A_t}{A_s} \right) \theta_{sN} \quad (\text{III-20})$$

Le bilan de la formation de l'oxyde est :

$$R_O \left(\frac{A_t}{A_s} \right) (1 - \theta_{sO}) + b_O \alpha_{sO} \Gamma_O (1 - \theta_{sO} - \theta_{sN}) = (R_m + R_N) \left(\frac{A_t}{A_s} \right) \theta_{sO} \quad (\text{III-21})$$

Conservation des flux:

Finalement connaissant la composition de la cible et de la surface, il est possible de calculer les consommations totales en oxygène et azote, respectivement Q_O et Q_N , pour chaque valeur de pression partielle des gaz réactifs.

$$Q_O = Sp_O + b_O \alpha_{sO} \Gamma_O (1 - \theta_{sO} - \theta_{sN}) A_S + b_O \alpha_{tO} \Gamma_O (1 - \theta_{tO} - \theta_{tN}) A_t \quad (\text{III-22})$$

$$Q_N = Sp_N + b_N \alpha_{sN} \Gamma_N (1 - \theta_{sO} - \theta_{sN}) A_S + b_N \alpha_{tN} \Gamma_N (1 - \theta_{tO} - \theta_{tN}) A_t \quad (\text{III-23})$$

Où Sp_O et Sp_N sont les débits des gaz pompés à une vitesse de pompage S .

1.2.2. Validation du modèle pour notre procédé

Le tableau suivant résume les paramètres que nous avons utilisés dans le modèle de Berg pour notre procédé.

Tableau 1. Les paramètres utilisés dans le modèle de Berg pour notre procédé.

Pression $P = 1 \text{ Pa}$; Température, $T = 300 \text{ K}$
Puissance 250 W ; Densité de courant, $J = 100 \text{ A/ m}^2$
Surface de la cible, $A_t = 0,00785 \text{ m}^2$; Surface du substrat, $A_s = 0,107 \text{ m}^2$
Vitesse de pompage, $S = 0,013 \text{ m}^3/\text{s}$
Facteurs b : $b(\text{SiO}_2) = 1$ et $b(\text{Si}_3\text{N}_4) = 1,5$
Facteurs d : $d(\text{SiO}_2) = 1$ et $d(\text{Si}_3\text{N}_4 \text{ équivalent à } \text{SiN}_{4/3}) = 1$
Coefficients de collage de O_2 : Sur cible, $\alpha_{t\text{O}} = 1$; sur substrat, $\alpha_{s\text{O}} = 1$
Coefficients de collage de N_2 : Sur cible, $\alpha_{t\text{N}} = 0,5$; sur substrat, $\alpha_{s\text{N}} = 0,5$
Rendement de pulvérisation de Si à partir de :
Cible Si, $\gamma_{\text{Si}} = 0,55$
Cible SiO_2, $\gamma_{\text{Si}} = 0,037$
Cible Si_3N_4, $\gamma_{\text{Si}} = 0,138$

Parmi ces paramètres, il en existe de 3 types. Tout d'abord, il y a ceux qui sont déterminés expérimentalement : la puissance, le courant, les surfaces de la cible et du film, la vitesse de pompage ainsi que b et d (liés à la stœchiométrie des composés formés). Pour ce dernier, comme nous avons utilisé dans nos calculs le rendement de pulvérisation de Si (à partir de cibles de Si, SiO_2 , Si_3N_4) et non pas des rendements de pulvérisation de molécules, le facteur d est égal à 1 pour Si_3N_4 qui est une molécule équivalente à $\text{SiN}_{4/3}$. Ensuite viennent les coefficients de collage qui sont des paramètres ajustables de notre modèle. Afin de limiter le nombre de paramètres ajustables, nous avons considéré que les coefficients de collage des gaz sur la cible et sur le film sont identiques. De plus, du fait de la plus grande affinité de l'oxygène avec le silicium, nous avons considéré ses deux coefficients de collage comme égaux à 1, ce qui est classique [6] ; alors que celui de l'azote est gardé inférieur à celui de l'oxygène. Finalement, il y a les paramètres qui sont en partie connus, il s'agit des différents rendements de pulvérisation. Dans un premiers temps, ces derniers ont été calculés par SRIM et nous avons considéré dans notre modèle leurs valeurs pour une énergie d'ions incidents

déterminée à partir de la mesure de la tension d'autopolarisation de la cible. Cependant, cela constitue une approximation puisque, d'une part, l'ensemble des ions incidents ne sont pas à cette énergie, elle constitue plutôt une valeur maximale, et d'autre part, cette énergie change selon le mode de pulvérisation du procédé. C'est pourquoi, nous avons légèrement modifié ces valeurs initiales afin que le modèle soit en accord avec les mesures dans le cas simple de l'injection d'un seul gaz réactif.

Dans un premier temps, nous avons donc ajusté les paramètres laissés libres afin de représenter au mieux les observations expérimentales. L'objectif de cette étude n'est pas d'avoir des résultats qui collent parfaitement avec les résultats expérimentaux du fait que nous utilisons le modèle le plus simple, ne tenant par exemple pas compte de l'implantation des ions réactifs sous la surface de la cible. Notre objectif ici est de voir si nous pouvons étendre un modèle simple à notre cas à deux gaz réactifs afin d'en comprendre les interactions.

1.2.2.1. Pour un seul gaz réactif

Mélange Ar/O₂ :

La Figure 7 représente le taux de couverture de la cible par un oxyde calculé par le modèle de Berg, en atmosphère Ar/O₂ en considérant les paramètres précédents, avec notamment les rendements de pulvérisation calculés par SRIM.

La forme en S de la Figure 7 correspond à l'hystérèse, la partie centrale représente des conditions qui ne sont atteignables qu'avec un contrôle de la pression partielle du gaz réactif, ce qui n'est pas notre cas. Nous devons donc considérer seulement la branche haute et basse de cette forme en S. Ainsi, nous retrouvons les 3 zones caractéristiques de la pulvérisation réactive. A bas débit, la fraction surfacique couverte par un oxyde est faible. La cible reste majoritairement élémentaire, le procédé est dans le régime de pulvérisation élémentaire. Pour de forts débits, $\theta_{tO} = 1$, indiquant que la surface de la cible est totalement couverte par un oxyde. La cible est donc empoisonnée et le procédé se trouve dans le régime de pulvérisation du composé. Enfin, dans la zone intermédiaire, le procédé se trouve dans la zone de transition où la nature de la cible dépend fortement des conditions antérieures et peut être soit partiellement oxydée (branche basse, quand la cible était antérieurement élémentaire) ou totalement oxydée (branche haute, quand la cible était antérieurement empoisonnée).

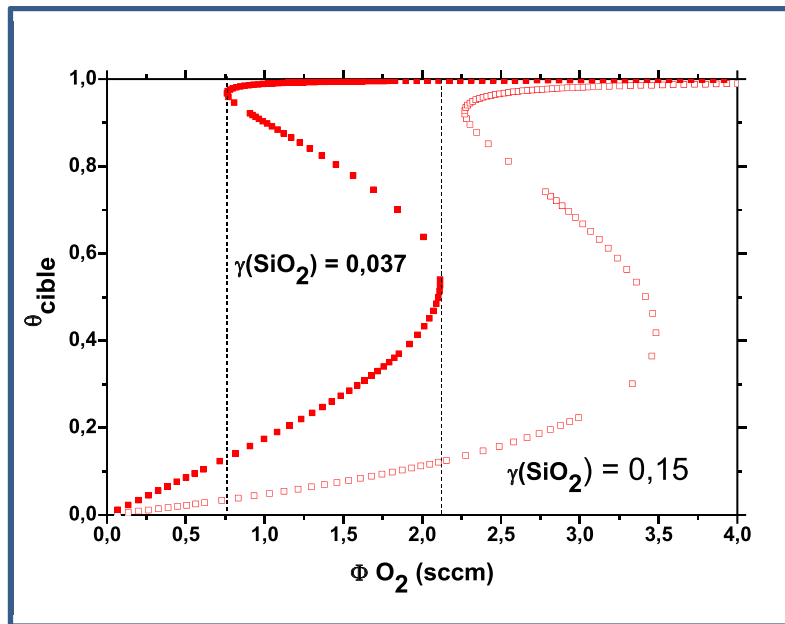


Figure 7. Taux de couverture de la cible par un oxyde en fonction du débit d'oxygène injecté en mélange Ar/O₂.

Expérimentalement, nous observons des limites entre RPE et la transition ainsi qu'entre la zone de transition et RPC pour des débits d'oxygène respectivement à 0,5 et 1,75 sccm ; alors qu'avec les rendements de pulvérisation théoriques ces limites se situent plutôt à 2,27 et 3,49 sccm. Par contre, en considérant un rendement de pulvérisation de l'oxyde plus faible que celui attendu (passant de 0,15 à 0,037), la position de l'hystérèse est en meilleur accord avec nos données expérimentales en présentant des limites pour 0,75 et 2,20 sccm. Nous conserverons donc cette valeur de rendement et c'est elle que nous avons reportée dans le tableau 1.

Mélange Ar/N₂ :

Nous avons mené le même travail en atmosphère Ar/N₂.

La Figure 8 représente le taux de couverture de la cible par un nitrure calculé avec le modèle de Berg, dans un premier temps avec le rendement de pulvérisation théorique et les coefficients de collage de N₂ à 1. A nouveau, les limites observées avec ces conditions (2,43 et 2,79 sccm) sont assez loin des limites observées expérimentalement (1,1 et 2,7 sccm). Sachant que la réactivité de l'azote vis-à-vis du silicium est inférieure à celle de l'oxygène, nous avons commencé par modifier les coefficients de collage, qui passent de 1 à 0,5. On remarque que cela ne joue que sur la première limite (RPE/zone de transition) et que cela n'est donc pas suffisant. C'est pourquoi nous avons à nouveau réduit le rendement de

pulvérisation du nitrure (de 0,25 à 0,138), ce qui permet de revenir à des limites (1,55 à 2,26 sccm) plus proches des valeurs expérimentales.

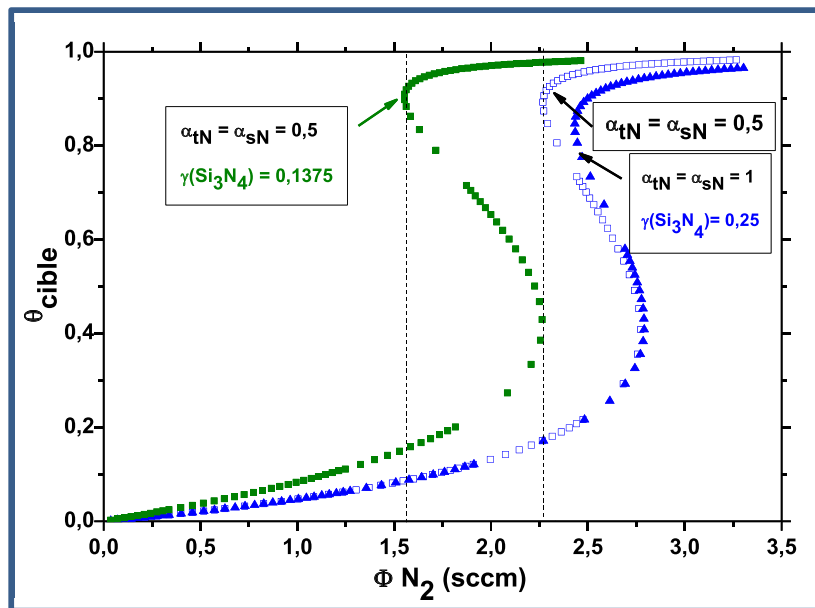


Figure 8. Taux de couverture de la cible par un nitrure en fonction du débit d'azote injecté, pour différentes valeurs de $\gamma(\text{Si}_3\text{N}_4)$ et de coefficients de collage de N_2 , en mélange Ar/N_2 .

1.2.2.2. Pour deux gaz réactifs

Nous allons tout d'abord reproduire avec le modèle les expériences dans lesquelles un gaz réactif était initialement introduit à débit constant, alors que le second gaz réactif était injecté avec un débit croissant puis décroissant.

ΦO_2 constant et ΦN_2 variable :

La Figure 9 présente le taux de couverture de la cible par un composé en fonction du débit d'azote injecté pour un débit d'oxygène constant. Les débits initiaux, $\Phi_i\text{O}_2$, choisis sont de 0,5 ; 1 ; 1,5 et 3 sccm respectivement pour les figures a ; b ; c et d. Globalement, l'ajout initial d'oxygène dans le plasma entraîne un déplacement des limites des différents modes de pulvérisation pour des ΦN_2 plus faibles. Par exemple, pour $\Phi_i\text{O}_2 = 0,5$ sccm, avant l'ajout d'azote, la cible est élémentaire avec $\theta_{i0} = 0,1$. En ajoutant progressivement l'azote, les trois zones marquant l'évolution de l'état de la cible sont observées avec une transition qui commence à 0,41 sccm contre 1,53 sccm pour un mélange Ar/N_2 . La cible finit par être majoritairement nitrurée dans la dernière zone du régime de pulvérisation du composé. Pour les débits initiaux d'oxygène plus élevés (de 1 et 1,5 sccm), avant l'ajout d'azote, les taux de recouvrement de la cible par un oxyde sont respectivement de 0,2 et 0,3. La cible se trouve

initialement dans la zone transition. L'ajout de N_2 la fait passer dans le régime de pulvérisation du composé. Mais, contrairement au cas précédent, en RPC, la cible se trouve dans un état majoritairement oxydé ($\theta_{\text{O}} > \theta_{\text{N}}$).

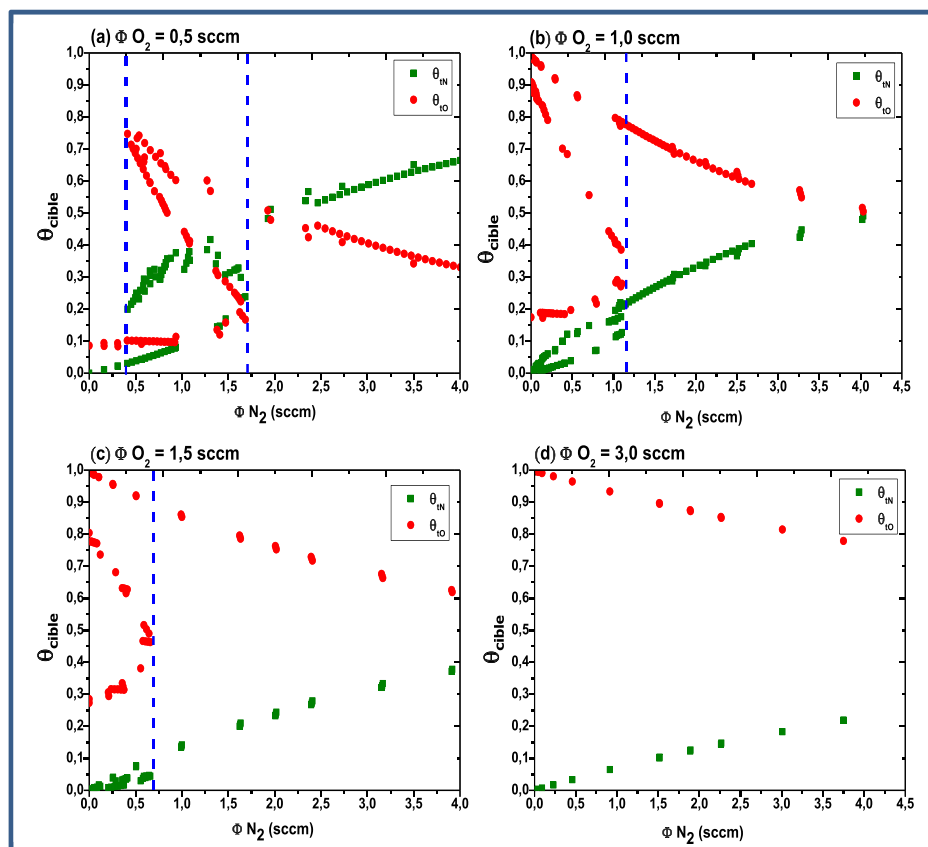


Figure 9. Taux de couverture de la cible par un oxyde et par un nitrure en fonction du débit d'azote injecté pour Φ_{iO_2} constant, en mélange $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Le fait de pouvoir atteindre des cibles oxydées par l'ajout d'azote qui a été observé expérimentalement est ici confirmé par cette modélisation. Cet effet peut se comprendre par une réactivité plus grande de l'oxygène vis-à-vis du silicium. Ainsi, l'ajout de l'azote en participant à l'empoisonnement de la cible (θ_{N} augmente) favorise l'empoisonnement plus efficace par l'oxygène lié à son coefficient de collage plus grand. D'autre part, quand le débit d'azote est réduit, à cause du débit constant d'oxygène, la part nitrurée de la cible est directement remplacée par un oxyde. Ainsi, θ_{O} augmente jusqu'à atteindre une cible totalement oxydée quand le débit d'azote est nul. On retrouve ici le phénomène de piégeage de la cible en RPC. Enfin, pour $\Phi_{\text{iO}_2} = 3$ sccm, même avant l'ajout d'azote, la cible est déjà totalement couverte par un oxyde avec un $\theta_{\text{IO}} = 1$. Le procédé est ainsi dans le régime de pulvérisation du composé et y demeure malgré l'ajout de l'azote, même si une substitution progressive des atomes d'oxygène par ceux d'azote est observée.

Finalement, le modèle reproduit bien les phénomènes observés expérimentalement : (i) l'ajout d'un second gaz réactif fait apparaître les limites des différents modes pour des débits plus faibles, (ii) si le débit initial d'oxygène correspond à la zone de transition alors le retour de l'hystérèse verra le piégeage du procédé en mode RPC, (iii) en mode RPC, différentes natures de cibles peuvent être obtenues : nitrure, oxynitrure ou oxyde. Ces effets sont globalement liés à la différence de réactivité de l'oxygène par rapport à l'azote, intégrée dans le modèle par une différence de coefficients de collage.

ΦN_2 constant et ΦO_2 variable :

Le même type d'étude a ensuite été effectué avec différentes valeurs de débit d'azote initialement injecté. La Figure 10 présente le taux de couverture de la cible par un nitrure et un oxyde en fonction du débit d'oxygène injecté pour différents débits d'azote initiaux. Les débits d'azote initialement injectés choisis sont de 0,5 ; 1,2 ; 1,8 et 3 sccm respectivement pour les figures a ; b ; c et d.

En comparant ces graphes, nous observons à nouveau le déplacement des limites des différents modes de pulvérisation avec l'ajout d'azote dans le plasma vers des ΦO_2 plus faibles. En effet, pour les $\Phi_i\text{N}_2$ à 0,5 et 1,2 sccm, avant l'ajout d'oxygène, les taux de couverture de la cible par un nitrure sont respectivement de 0,03 et 0,1 ; la cible peut être considérée comme majoritairement élémentaire. En ajoutant progressivement l'oxygène, les trois zones marquant l'évolution de l'état de la cible sont observées avec une transition qui commence à 0,49 et 0,15 sccm respectivement pour les graphes „a” et „b” contre 0,77 sccm pour un mélange Ar/ O_2 . Puis, pour un $\Phi_i\text{N}_2 = 1,8$ sccm, avant l'ajout d'oxygène, $\theta_{\text{tN}} = 0,2$ et le procédé se trouve en zone de transition. En ajoutant progressivement de faibles débits d'oxygène, la partie élémentaire de la cible est recouverte progressivement par un oxyde, alors que la zone nitrurée varie peu. Puis le système passe en RPC pour $\Phi\text{O}_2 \geq 0,4$ sccm, où l'on observe une substitution progressive des atomes d'azote par ceux d'oxygène. Pour $\Phi_i\text{N}_2 = 3$ sccm, la cible est initialement totalement couverte par un nitrure ($\theta_{\text{tN}} = 1$). Le procédé est ainsi dans le régime de pulvérisation du composé et y reste avec l'ajout progressif d'oxygène.

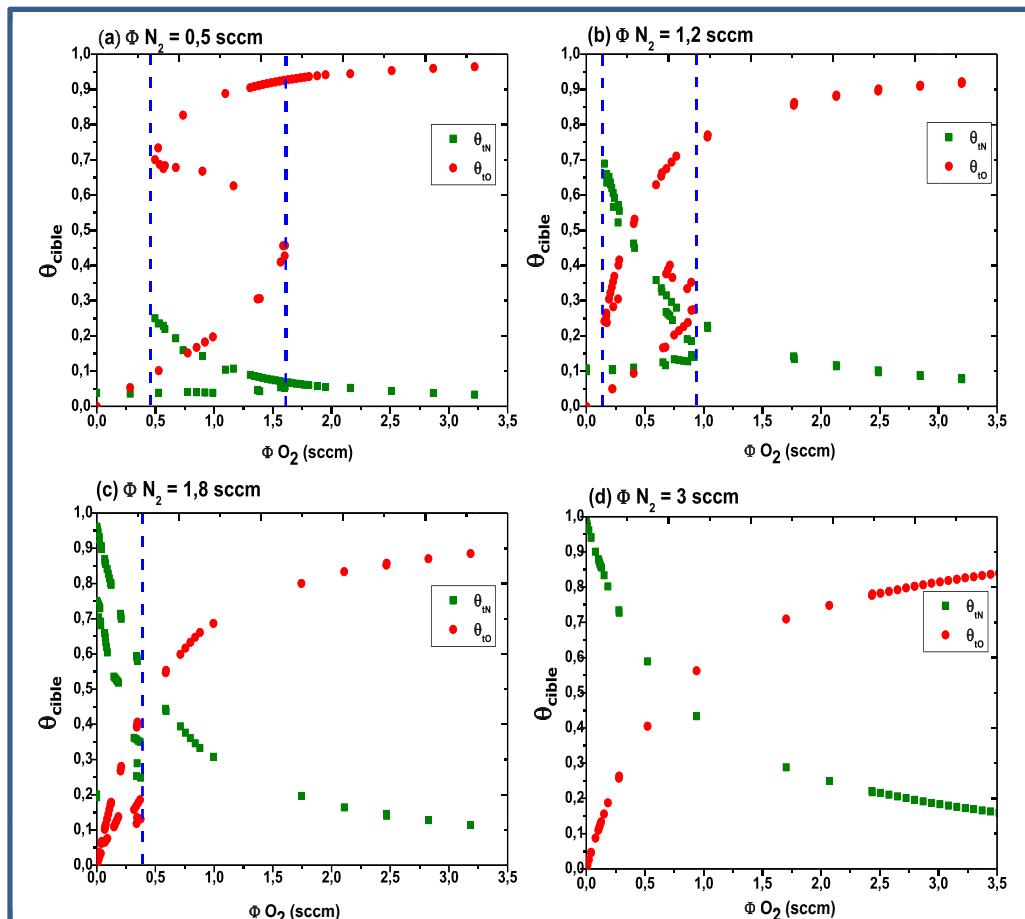


Figure 10. Taux de couverture de la cible par un nitrure et un oxyde en fonction du débit d'oxygène injecté pour Φ_{N_2} constant, en mélange $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Cet ajout permet une substitution progressive des atomes d'azote par ceux d'oxygène. Pour tous les graphiques, la cible finit majoritairement oxydée quel que soit le débit initial d'azote. A nouveau, ces constatations vont dans le sens de la réactivité plus importante de l'oxygène vis-à-vis du silicium comparée à celle de l'azote.

Finalement, le modèle de Berg est en bon accord avec les tendances attendues et observées sur notre cartographie de procédé. De plus, il nous a permis d'aller plus loin afin de comprendre la présence de ces différents états de la cible en fonction des débits des gaz réactifs, des conditions initiales du plasma et ainsi expliquer certains phénomènes observés, tel que le piégeage en mode RPC.

Côté film :

Le modèle de Berg permet également de déterminer la nature du film comme le montre la Figure 11.

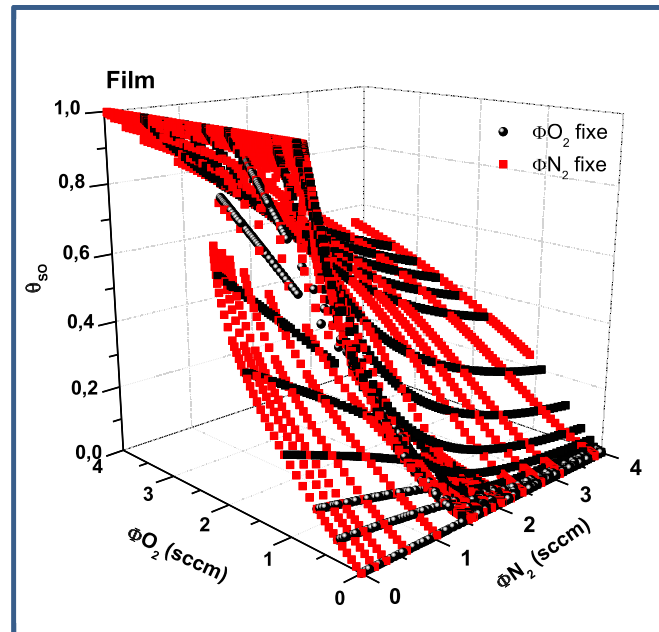


Figure 11. Taux de couverture du film par un oxyde en fonction des débits des gaz réactifs injectés, en mélange Ar/O₂/N₂.

La Figure 11 regroupe les résultats de calculs de la fraction du film couverte par un oxyde en fonction des débits d'oxygène et d'azote injectés en utilisant la démarche décrite précédemment, c'est-à-dire en laissant constant le débit de l'un des deux gaz réactifs et en variant le débit de l'autre. Nous observons clairement l'effet de ces débits sur l'état de surface du film, et en d'autres termes sur sa composition. Ainsi en contrôlant les débits des gaz réactifs il nous sera possible de contrôler la composition des films.

En condition de dépôts à deux gaz réactifs, il est courant de travailler à débit total de gaz réactifs $\Phi(\text{O}_2+\text{N}_2)$ constant, afin de conserver une pression de dépôt identique, et de faire varier le mélange gazeux au travers du paramètre $R_f = \frac{\Phi_{\text{O}_2}}{\Phi_{\text{O}_2} + \Phi_{\text{N}_2}}$ entre 0 et 1 afin d'obtenir des oxynitrides de silicium de compositions différentes. A partir de la cartographie simulée par le modèle de Berg, il est possible d'extraire des informations sur les dépôts ainsi obtenus. Nous savons d'ores et déjà que les oxynitrides sont obtenus dans les zones de transition du procédé. Nous pouvons tester avec le modèle qu'un débit total de gaz réactif de 1,4 sccm est une condition possible pour ce type de dépôt. Les Figures 12 a et b représentent différentes grandeurs extraites du modèle pour $\Phi(\text{O}_2+\text{N}_2) = 1,4$ sccm en fonction de R_f .

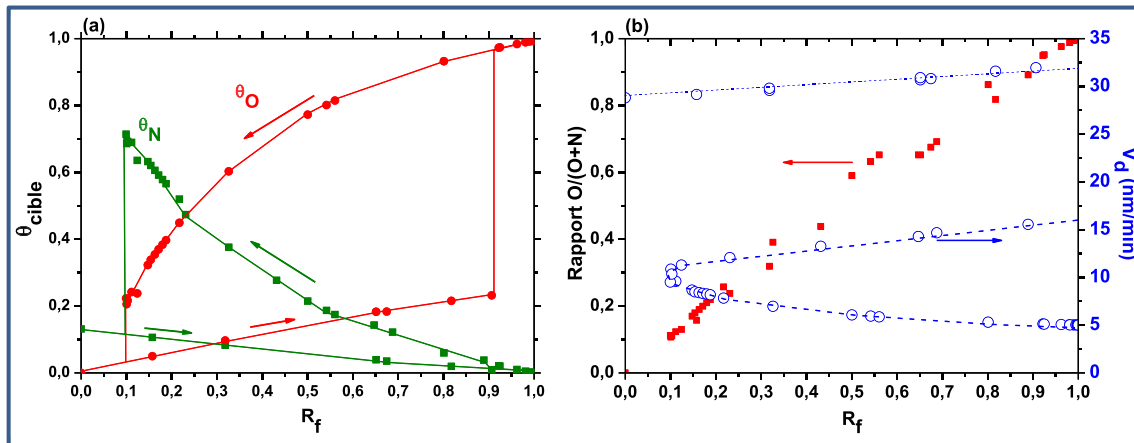


Figure 12: (a) Taux de couverture θ_O et θ_N , (b) rapport de composition du film $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ et vitesse de dépôt modélisés en fonction de R_f pour $\Phi(\text{O}_2 + \text{N}_2) = 1,4$ sccm.

Comme nous nous situons dans la zone de transition, nous retrouvons sur la Figure 12a, les hystérèses caractéristiques. On remarque cependant qu'il est possible de rester sur la branche basse, c'est-à-dire avec une cible très peu couverte par des composés oxyde ou nitrure, sur quasiment toute la gamme de R_f . Cela signifie qu'il est possible de déposer des films dans ces conditions en restant avec une cible élémentaire, excepté pour $R_f > 0,9$ où le procédé semble passer en RPC. La Figure 12b montre que les films ainsi obtenus présentent une large gamme de variation de composition, avec le rapport $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ variant de 0,1 à 1. Les films déposés sont donc bien des oxynitrures à composition variable. Enfin, grâce à la connaissance du flux d'espèce arrivant à la surface du film et en considérant des masses volumiques théoriques pour le film, il est possible d'estimer les vitesses de dépôt avec ce modèle. Les valeurs sont ainsi présentées sur l'axe de droite de la Figure 12b. Cette vitesse de dépôt dépend du mode dans lequel se trouve le procédé, d'où la présence à nouveau d'une hystérèse. Tant que la cible reste élémentaire, les vitesses de dépôts restent proches de 30 nm/min, alors qu'elles chutent autour de 5 nm/min si la cible est empoisonnée.

Finalement, les études tant expérimentales que de modélisation tendent à montrer qu'il est possible de déposer des films d'oxynitrures de silicium avec une large gamme de variations de composition, tout en conservant une vitesse de dépôt élevée. Le modèle indique qu'un débit total de gaz réactif autour 1,4 sccm pourrait être une bonne condition. Nous allons donc maintenant vérifier cela expérimentalement.

1.3. Conditions de dépôt des couches minces et leurs propriétés

1.3.1. Conditions de dépôt

Rappelons pour commencer l'ensemble des conditions de dépôt choisies. Nous avons fixé le débit d'argon, Φ_{Ar} , à 7,8 sccm pour avoir une pression initiale de 10^{-2} mbar avant l'introduction des gaz réactifs, et la puissance surfacique P à $3,18 \text{ W.cm}^{-2}$ correspondant à une puissance de 250W pour une cible de 10 cm en diamètre. Pour choisir les débits d' O_2 et d' N_2 , nous nous sommes placés sur une diagonale de la cartographie traversant la zone de transition pour $\Phi(\text{O}_2+\text{N}_2) = 1,4$ sccm, ce choix a été validé par le modèle. Le rapport $R_f = \frac{\Phi_{\text{O}_2}}{\Phi_{\text{O}_2} + \Phi_{\text{N}_2}}$, caractérisant la composition du gaz réactif, a ensuite été varié entre 0 et 1 afin d'obtenir des SiO_xN_y de compositions différentes.

1.3.2. Propriétés structurales

1.3.2.1. Composition et vitesse de croissance des films

La Figure 13a présente la composition élémentaire en Si, O et N (en pourcentage atomique, % at.) déterminée par RBS, en fonction du R_f . Ces concentrations atomiques sont déterminées à $\pm 1\%$.

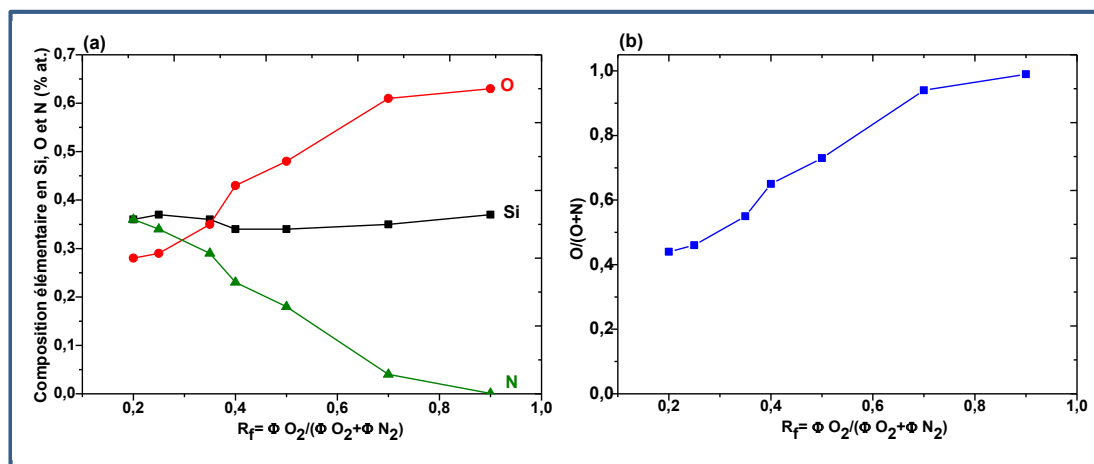


Figure 13. (a) Composition élémentaire des films et (b) rapport de composition, en fonction du rapport de gaz, R_f .

On remarque que la concentration atomique de Si reste quasi constante ~ 35 % at. alors que celles en O et N varient largement, respectivement de 28 à 63 % at. et de 0 à 36 % at. La teneur du film en Si étant constante, sa composition peut être décrite par le rapport de composition $O/(O+N)$ où O et N sont les teneurs en oxygène et azote. Ce rapport est présenté sur la Figure 14b. Il varie entre 0,43 et 0,99 quand R_f augmente. Par conséquent, en variant les débits des gaz réactifs O_2 et N_2 , il est possible de déposer des films allant des oxynitrides aux

oxydes. Par rapport à ce que nous avons simulé, les rapports les plus faibles en oxygène n'ont pas réussi à être obtenus, ce qui est lié à la grande affinité de l'oxygène avec le silicium et donc la difficulté à obtenir des nitrures dans ce type d'atmosphère réactive.

A partir des épaisseurs des couches, déterminées par ellipsométrie spectroscopique, les vitesses de dépôt, V_d , des films sont calculées. La variation de cette vitesse en fonction de la composition du mélange de gaz réactif est présentée sur la Figure 14. Les valeurs augmentent faiblement de 24 à 36 nm min^{-1} quand le R_f augmente. Ces valeurs sont proches de celles obtenues classiquement avec les puissances DC et radiofréquence [7]. On peut aussi remarquer que ces vitesses sont inférieures à celles pour les dépôts des films riches en Si ($\sim 40 \text{ nm min}^{-1}$) mais supérieures à celles des films obtenus par pulvérisation de cibles oxydées ou nitrurées, respectivement à 8 et 12 nm min^{-1} [7,8]. Ces résultats montrent que ces dépôts ne s'effectuent pas dans un régime de pulvérisation de composé mais plutôt soit dans un régime de pulvérisation élémentaire, soit dans un régime de transition, en cohérence avec la cartographie. D'autre part, la comparaison avec les données simulées (Figure 12b) va également dans le sens d'une cible restée élémentaire. En effet, les vitesses expérimentales sont bien plus proches des 30 nm/min simulées, rendant compte d'une cible peu couverte par un composé, que des 5 nm/min observées quand la cible est empoisonnée. Les valeurs expérimentales plus faibles peuvent être liées à une masse volumique réelle des films inférieure à la valeur théorique considérée dans le modèle.

Pour mieux comprendre la variation des vitesses de dépôt, nous avons voulu la comparer au flux d'espèces provenant de la cible en calculant le flux de Si incorporé dans les films par unité de temps et de surface. Grâce aux simulations des mesures RBS, le nombre total d'atomes déposés par unité de surface, N_{total} , est déterminé puis converti en un flux de Si incorporé dans le film par unité de temps, $F(\text{Si})$, en utilisant la formule suivante :

$$F(\text{Si}) = \frac{N_{\text{total}} \cdot \% \text{Si}}{t_{\text{dépôt}}} \quad (\text{III-24})$$

Où N_{total} : le nombre total d'atomes incorporés dans le film par unité de surface.

$\% \text{Si}$: la composition élémentaire du film en Si

$t_{\text{dépôt}}$: la durée du dépôt.

Le flux de Si, $F(\text{Si})$, est ajouté sur la Figure 14 et présente la même évolution que celle des vitesses de dépôt, passant de 33 à 80.10¹⁵ $\text{at.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$. La faible augmentation de la vitesse de dépôt observée semble donc liée à une augmentation du nombre d'atomes de silicium

arrivant à la surface du film, et non à un effet de la stœchiométrie de ceux-ci. La faible augmentation du $F(\text{Si})$ avec R_f pourrait être expliquée par une pulvérisation plus efficace de la cible, liée à une modification de ses taux de couverture par un oxyde et un nitrure, ou bien liée à la modification du flux ionique bombardant la cible (en termes de nature, de densité ou d'énergie) avec le changement de l'atmosphère gazeuse.

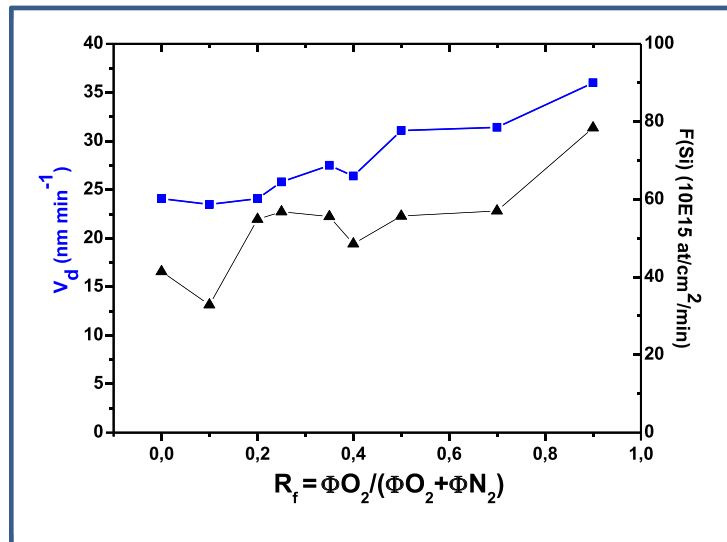


Figure 14. Variation des vitesses de dépôt et flux d'atomes de Si arrivant sur le film par unité de surface et unité de temps en fonction du rapport des débits des gaz réactifs.

Afin de discriminer entre ces différentes hypothèses, nous avons tenté de simuler le flux de silicium pulvérisé de la cible avec notre modèle dans nos conditions de dépôt. Nous observons une légère baisse du flux qui passe de 140 à $130 \cdot 10^{15}$ atomes de $\text{Si}/\text{cm}^2/\text{min}$. Si l'on peut apprécier le bon accord avec nos mesures en termes d'ordre de grandeur de ce flux, son évolution n'est pas la même. Il ne nous est donc malheureusement pas possible de conclure sur le phénomène à l'origine de cet effet.

1.3.2.2. Densités des couches minces

Connaissant l'épaisseur du film déposé et grâce aux résultats de l'analyse RBS, la masse volumique, ρ , est ensuite déduite à l'aide de la formule suivante :

$$\rho = \frac{N_{\text{total}} \times M}{d \times N_a} \quad (\text{III- 25})$$

Où, N_{total} , est le nombre total d'atomes incorporés dans le film par unité de surface (déterminé par RBS), M , est la masse atomique moyenne, d , est l'épaisseur du film et, N_a , est le nombre d'Avogadro.

L'erreur sur la détermination de la masse volumique, principalement liée à l'erreur sur le nombre total d'atomes du film, est estimée à $0,2 \text{ g.cm}^{-3}$.

La Figure 15 montre que les masses volumiques des films de SiO_xN_y dépendent de leurs compositions et ainsi des conditions de dépôt. Les masses volumiques de nos films varient entre $1,72$ et $2,06 \text{ g.cm}^{-3}$. Elles sont plus faibles que celles des matériaux massifs de SiO_2 et Si_3N_4 ayant respectivement des masses volumiques de $2,2 - 2,65 \text{ g.cm}^{-3}$ [9] et $3,1 - 3,19 \text{ g.cm}^{-3}$ [9–11]. La masse volumique des couches minces décroît faiblement lorsque la concentration du film en oxygène augmente, ceci jusqu'à un rapport de composition de $0,73$ correspondant à un R_f de $0,5$; à partir duquel la masse volumique augmente légèrement en tentant d'atteindre celle de l'oxyde massif mais reste largement plus faible.

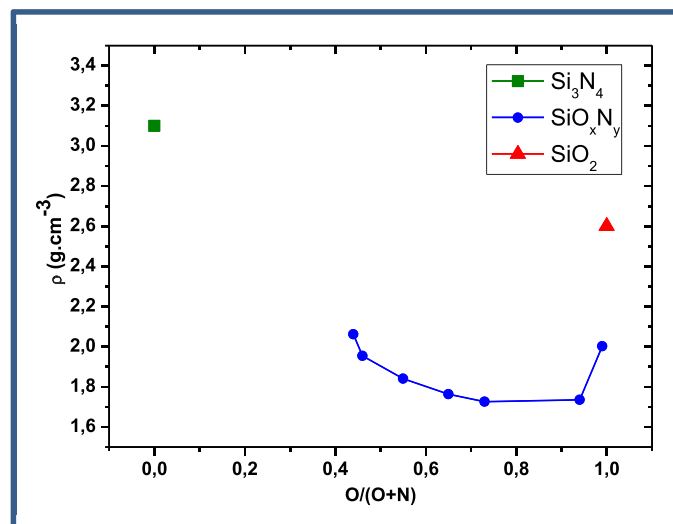


Figure 15. Masse volumique en fonction du rapport de composition, $O/(O+N)$.

Dans ses travaux de thèse, Farida Rebib [8] a montré que les densités des films dépendent du débit total et donc de la pression totale pendant la pulvérisation. Pour des conditions comparables aux nôtres, les masses volumiques des SiO_xN_y varient entre $1,8$ et 2 g.cm^{-3} . Et pour se rapprocher des valeurs théoriques, elle a dû baisser le débit total de gaz utilisé. En effet, pour densifier les films, il faut augmenter l'énergie des particules incidentes sur la cible et les particules rétrodiffusées bombardant le dépôt en cours de croissance, ce qui correspond aux plus faibles pressions de gaz. Szekeres *et al.* [12] ont densifié les couches de SiO_xN_y en appliquant un potentiel au substrat.

Au-delà de la composition élémentaire globale déterminée par RBS, une caractérisation par spectroscopie infrarouge est nécessaire pour avoir une meilleure idée des

vibrations moléculaires des différentes liaisons existantes et ainsi avoir plus d'informations sur la structure de nos films.

1.3.2.3. Caractérisation des liaisons Si-O et Si-N par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les vibrations moléculaires de liaisons se trouvant dans un oxynitride de silicium sont situées entre $810 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, correspondant aux liaisons suivantes :

- Torsion Si-O : $810 - 820 \text{ cm}^{-1}$
- Elongation Si-N : $840 - 890 \text{ cm}^{-1}$
- Elongation : Si-O : $980 - 1060 \text{ cm}^{-1}$
- Epaulement Si-O-Si : $1150 - 1200 \text{ cm}^{-1}$

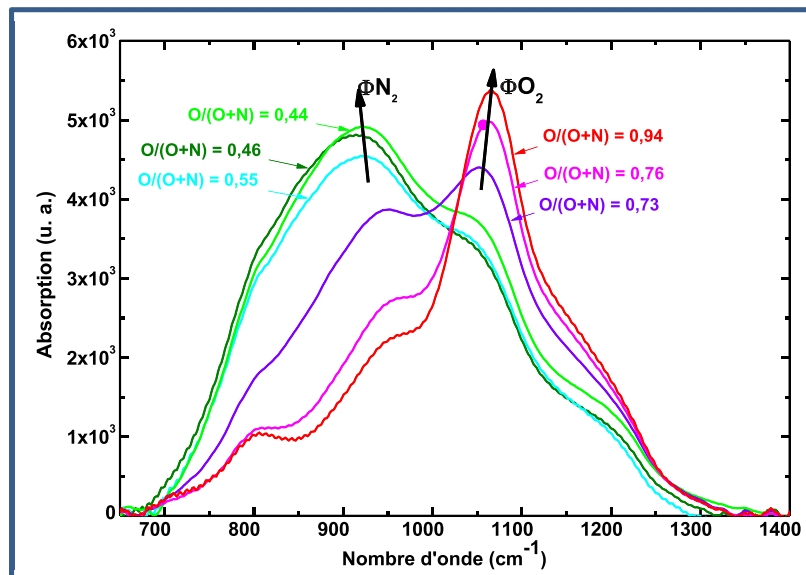


Figure 16. Spectres IR, dans la zone $650-1400 \text{ cm}^{-1}$, des films présentant différents rapports de composition.

La Figure 16 présente, pour chaque film, sur le domaine $650 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, une bande d'absorption assez large couvrant les gammes des vibrations moléculaires des liaisons précédemment citées.

Comme leurs positions sont très proches, il y a un chevauchement entre les pics d'absorption des vibrations moléculaires caractéristiques des liaisons d'un SiO_xN_y , se traduisant par cette large bande d'absorption. Cette figure, montre également le déplacement bathochrome des maximums des pics d'absorption avec l'augmentation de la quantité d'oxygène dans les films. Qualitativement, deux contributions majeures sont observées : une contribution des vibrations moléculaires associées aux liaisons Si-N et une autre associée aux vibrations moléculaires des

liaisons Si-O. Le rapport de ces deux contributions est plus ou moins important selon les quantités d'O et d'N incorporées dans le film et donc selon la composition du mélange gazeux réactif, R_f . De plus, des vibrations d'étirement des liaisons OH dans Si-OH sont observées entre 3460 et 3490 cm^{-1} . En effet, la faible densité de ces films favorise l'adsorption et la chimisorption de molécules de vapeur d'eau. L'ensemble de ces liaisons sera davantage détaillé dans les prochaines sections.

Pour résumer, en plus des mesures RBS qui ont permis de déterminer les compositions élémentaires globales des films en Si, O et N, les mesures IR ont montré l'existence des vibrations moléculaires caractéristiques des liaisons se trouvant dans un SiO_xN_y . L'évolution qualitative de ces vibrations montre la relation entre les structures des films et leurs compositions. Ainsi apparait le lien entre les structures et les compositions des mélanges de gaz réactifs, R_f .

Une variation contrôlée de la composition du mélange de gaz réactifs permet de contrôler la composition du film ainsi que ses propriétés structurales, est-ce également le cas pour ses propriétés optiques ?

1.3.3. Propriétés optiques : n et k

Les courbes de dispersion des indices de réfraction, n , et des coefficients d'extinction, k , en fonction de la longueur d'onde, déterminés par ajustement des données de mesures d'ellipsométrie spectroscopique, comme expliqué dans le chapitre II, sont présentées dans la Figure 17.

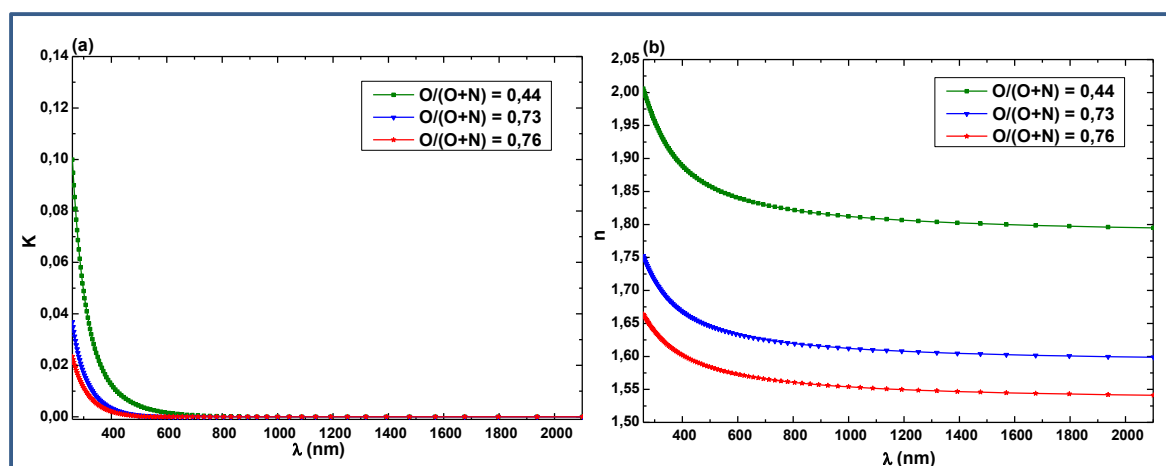


Figure 17. Courbes de dispersion (a) du coefficient d'extinction et (b) de l'indice de réfraction, des SiO_xN_y en fonction de la longueur d'onde.

On constate que k est négligeable dans les domaines du visible et IR (k entre 0,001-0,012 pour λ entre 400 - 600 nm et k est presque nul pour $\lambda > 600$ nm). Ces films sont transparents dans ces domaines. Les courbes de dispersion des indices de réfraction ont la même allure pour les différentes compositions des films, les indices sont variables en UV-Vis et quasi constants en IR. Globalement, on observe un décalage de toute la courbe vers les indices les plus bas en augmentant la teneur en oxygène dans le film. Ainsi, pour caractériser les films, nous prenons les valeurs à 623,08 nm (1,99 eV), où k est négligeable.

La Figure 18 montre la variation des indices de réfraction (à 1,96 eV) en fonction de la composition du mélange de gaz réactifs. Dans cette figure, la variation de n en fonction de R_f a une allure linéaire prouvant qu'il est possible d'ajuster les indices de réfraction des films en variant la composition du mélange de gaz réactifs et avoir ainsi des indices entre celui d'un SiO_2 et d'un Si_3N_4 , respectivement à 1,456 [11] et 2,05 [9–13].

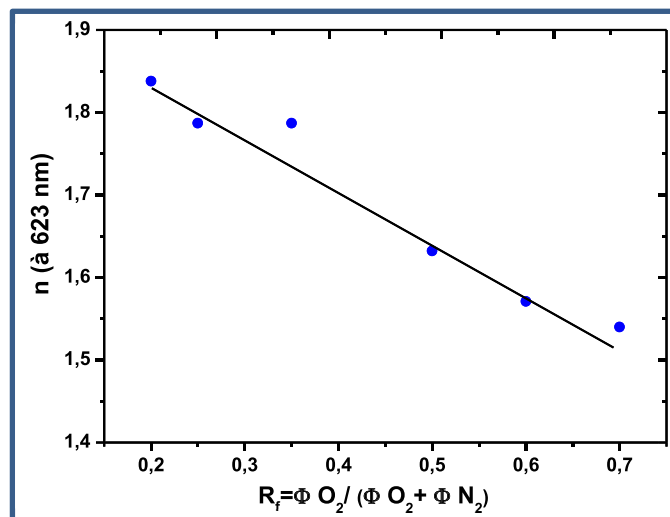


Figure 18. Indices de réfraction à 1,96 eV des oxynitrures en fonction du rapport de gaz réactifs, R_f .

Pour conclure, nous avons montré qu'en variant la composition du mélange de gaz réactif, il est possible de contrôler les compositions élémentaires des films en oxygène et azote et ainsi de contrôler leurs propriétés structurales. De plus, une variation contrôlée de R_f permet d'ajuster les indices de réfraction des SiO_xN_y de manière à ce que chaque mélange gazeux corresponde à une composition et donc à un indice de réfraction spécifique. Les mesures de SEO ont notamment permis de prédire la zone où on pourrait déposer des SiO_xN_y tout en surmontant le problème de l'empoisonnement de la cible qui n'est pas facile à gérer dans le cas de mélange à deux gaz réactifs. Les dépôts réalisés ainsi que leurs caractérisations montrent un exemple de l'intérêt de ces mesures.

Avec le procédé conventionnel, le dépôt des films d'oxynitrides de silicium à compositions variables est possible. Cependant, les variations sont limitées par la précision des débitmètres qui n'est pas assez fine. Pour élargir la zone des SiO_xN_y sur la cartographie et ainsi élargir la variation des compositions, l'idée est de contrôler la variation du mélange gazeux en pulsant le débit d'oxygène tout en maintenant constant les débits d'azote et d'argon.

2. Elaboration des SiO_xN_y par le procédé de gaz réactif pulsé (PGRP)

2.1. Analyse du plasma résolue en temps

Dans un premier temps, des mesures résolues en temps par spectroscopie optique d'émission ont été utilisées pour évaluer le comportement du procédé en fonction du temps, pour différentes conditions de mélange gazeux. Dans notre étude, deux types de périodes ont été utilisées : tout d'abord une longue période de 200 s a permis une étude fondamentale de la cinétique des gaz réactifs ; puis des périodes plus courtes de 40 s et 20 s ont été employées afin d'étudier l'effet du pulse sur la cinétique d'empoisonnement et de dépollution de la cible. A noter que dans tous les cas, le débit d'Ar est fixé à 7,8 sccm.

2.1.1. Cas d'une longue période : $T = 200$ s

Pour cette période, l'intensité des espèces émettrices Ar^* , O^* et N_2^* du plasma est mesurée toutes les 4 secondes sur l'ensemble de la période du pulse. Tout d'abord, nous avons étudié le cas d'une cible élémentaire en présence d'un seul gaz réactif dont le débit est pulsé. Ensuite, nous avons étudié l'effet d'une cible préalablement empoisonnée (par un gaz réactif) sur l'ajout d'un autre gaz réactif. Enfin, dans le cas d'une cible élémentaire, les deux gaz réactifs (O_2 et N_2) sont injectés simultanément en fixant le débit d'azote et en pulsant le débit d'oxygène. Dans tous les cas, le gaz réactif est pulsé avec un rapport cyclique, α , fixé à 0,5, ce qui correspond à $T_{\text{on}} = T_{\text{off}} = 100$ s.

2.1.1.1. En présence d'un seul gaz réactif

En partant d'une cible élémentaire :

La Figure 19 montre l'évolution temporelle des ratios des intensités émises $I(\text{Si}^*)/I(\text{Ar}^*)$, $I(\text{O}^*)/I(\text{Ar}^*)$ pour un mélange gazeux Ar/ O_2 avec $\Phi_{\text{O}_2, \text{max}} = 2$ sccm et $I(\text{N}_2^*)/I(\text{Ar}^*)$ pour un mélange gazeux Ar/ N_2 où $\Phi_{\text{N}_2, \text{max}} = 3$ sccm. Les débits d'oxygène et d'azote ont été choisis pour permettre, d'après les résultats de la cartographie du procédé,

l'empoisonnement de la cible. Les intensités mesurées, bien que périodiques, n'ont pas une allure rectangulaire (comme celle des pulses du débit de gaz réactif injecté). Nous attribuons cette différence de forme à l'oxydation ou la nitruration progressive des surfaces collectrices (cible, parois du réacteur...), et partiellement, au temps de réponse du débitmètre.

La modification de la composition chimique de la surface de la cible est particulièrement bien visible sur la variation de l'intensité d'émission du silicium. En effet, le rapport $I(\text{Si}^*)/I(\text{Ar}^*)$ est initialement élevé, ce qui rend compte d'une pulvérisation efficace de la cible élémentaire. Lors de l'injection du gaz réactif, cette intensité diminue, fortement dans le cas d' O_2 , et de manière plus modérée dans le cas de N_2 . Les valeurs plus faibles alors atteintes correspondent à celles observées en mode RPC, pour lesquelles la cible, recouverte d'un composé, est pulvérisée de manière moins efficace. En parallèle, le rapport d'intensité relié au gaz réactif injecté augmente. En effet, le gaz réactif après avoir formé un composé sur l'ensemble des surfaces collectrices voit sa probabilité de perte aux parois se réduire fortement. Il se retrouve alors davantage dans le plasma. Son rapport d'intensité augmente.

Quand on coupe l'apport de gaz réactif, on observe les phénomènes inverses : le rapport d'intensité des raies de silicium revient à sa valeur initiale, indiquant que la cible retourne à son état élémentaire, grâce à la pulvérisation du composé formé à sa surface. Dans le même temps, l'intensité liée au gaz réactif chute, d'une part car l'apport de gaz dans le réacteur a été coupé et d'autre part car O ou N ne sont progressivement plus pulvérisés à partir de la cible.

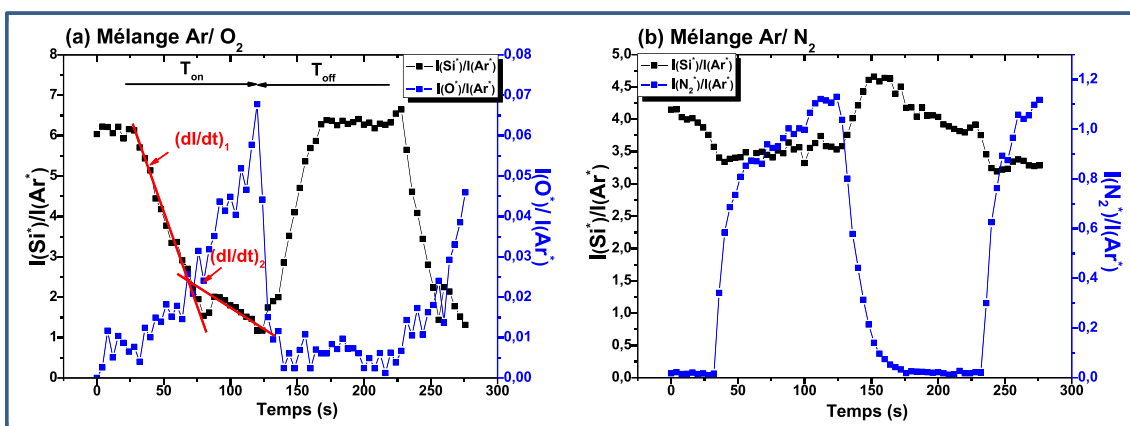


Figure 19. Evolution temporelle des rapports d'émission $I(\text{Si}^*)/I(\text{Ar}^*)$, $I(\text{O}^*)/I(\text{Ar}^*)$ et $I(\text{N}_2^*)/I(\text{Ar}^*)$ (a) pour un mélange Ar/O_2 avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 2$ sccm et (b) pour un mélange Ar/N_2 avec $\Phi\text{N}_{2,\text{max}} = 3$ sccm.

Pour mieux comprendre ces variations, les vitesses d'empoisonnement de la cible, V_{on} , sont calculées à partir des pentes observées. Prenons le cas du mélange Ar/O_2 . Durant T_{on} ,

deux pentes sont observées et tracées sur la Figure 19a à partir de la variation de $I(\text{Si}^*)/I(\text{Ar}^*)$. Elles correspondent à deux vitesses d'empoisonnement de la cible. La cinétique d'empoisonnement de la cible est liée à différents phénomènes, tenant compte du bombardement ionique [14], de l'implantation ionique d'espèces réactives [15], de la réactivité du gaz sur les surfaces, de la température de la surface de la cible [16,17], et de la diffusion des espèces réactives dans les quelques premiers nanomètres de la surface de la cible [18]. Tous ces facteurs influencent la cinétique, la nature, la composition et l'épaisseur du composé formé sur la surface de la cible [18]. En se basant sur les travaux de Depla *et al* [19] et surtout d'Aubry *et al* [20], nous avons attribué la première vitesse observée à l'adsorption de l'espèce réactive en surface de la cible ; alors que la deuxième vitesse serait liée à l'implantation de cette espèce réactive sous la surface de la cible. Comme la première vitesse est plus importante et que la seconde est parfois quasi-inexistante, nous présentons par la suite les cinétiques avec cette seule première vitesse. De manière analogue, nous avons déterminé la vitesse de dépollution de la cible, V_{off} , à partir de la pente du signal $I(\text{Si}^*)/I(\text{Ar}^*)$ durant T_{off} , c'est-à-dire quand le gaz réactif est coupé. Le tableau suivant regroupe les résultats tirés des Figures 19 a et b.

Tableau 2. Cinétiques d'empoisonnement et de nettoyage de la cible dans le cas d'un seul gaz réactif (O_2 ou N_2), en partant d'une cible élémentaire.

Signal du silicium	Valeur	Vitesse (u. a.)
(T_{on}) RPE \rightarrow RPC-O	6,1 \rightarrow 1,1	- 0,086
(T_{on}) RPE \rightarrow RPC-N	4,1 \rightarrow 3,5	- 0,030
(T_{off}) RPC-O \rightarrow RPE	1,1 \rightarrow 6,1	+ 0,12
(T_{off}) RPC-N \rightarrow RPE	3,5 \rightarrow 4,1	+ 0,045

Pour nos deux mélanges de gaz (Ar/O_2 et Ar/N_2), les temps T_{on} et T_{off} sont suffisants pour faire passer, de manière réversible, la cible d'un régime de pulvérisation élémentaire, RPE, à un régime de pulvérisation d'un composé (oxyde, RPC-O, ou nitrure, RPC-N, selon le gaz).

En comparant les vitesses d'empoisonnement, V_{on} , qui sont de l'ordre de 0,09 pour l'oxydation et de 0,03 pour la nitruration, nous constatons que la nitruration est plus lente que l'oxydation. Un résultat qui peut s'expliquer par la différence des enthalpies de formation de

ces deux composés ($\Delta_f H^\circ(\alpha\text{-SiO}_2) = -910,7 \text{ KJ/ mol}$ et $\Delta_f H^\circ(\alpha,\beta\text{-Si}_3\text{N}_4) = -743,5 \text{ KJ/ mol}$) [21], qui influencent la probabilité de réaction du gaz avec les surfaces de silicium.

Les vitesses de dés-empoisonnement sont de 0,12 et 0,045 respectivement pour une cible oxydée et nitrurée. Ces vitesses sont plus importantes que celles de l'empoisonnement. En effet, lors de T_{off} , seule la pulvérisation du composé intervient dans la cinétique du procédé, alors que durant T_{on} , à la pulvérisation du composé s'ajoute la réaction de surface du gaz réactif. Le temps mis par le procédé pour atteindre l'équilibre avec deux phénomènes en opposition sera donc plus important que celui observé quand un seul phénomène est en jeu. Ainsi, il est attendu que la vitesse durant la phase ON soit plus petite que celle lors de la phase OFF, ce que nous observons.

Enfin, nous remarquons que le nettoyage d'une cible oxydée est plus rapide que celui d'une cible nitrurée. Cela est plutôt en contradiction avec le fait que le rendement de pulvérisation du silicium à partir d'un oxyde est plus faible qu'à partir d'un nitrure. Pour comprendre ce résultat, nous avons comparé les rapports d'intensités d'émission des radicaux d'oxygène et d'azote pendant T_{off} , tracés dans la Figure 19. L'oxygène disparaît quasi-immédiatement du plasma avec la coupure de son flux alors que l'azote prend $\sim 37 \text{ s}$ du T_{off} pour que son intensité lumineuse s'annule. Pendant ce temps, il y a une compétition entre le bombardement ionique et les réactions surfaciques induites par la présence d'azote dans le plasma, retardant ainsi la dépollution de la cible nitrurée. Dans le cas du mélange Ar/O_2 , pendant T_{off} , seul le bombardement ionique est présent. Il faut cependant garder à l'esprit que cette explication est liée aux conditions choisies pour les flux de gaz réactifs de 2 sccm et de 3 sccm respectivement pour $\Phi_{\text{O}_2,\text{max}}$ et $\Phi_{\text{N}_2,\text{max}}$ qui induisent la présence d'azote au début du T_{off} . Ainsi, pour une comparaison proprement dite des V_{off} , il faudrait choisir un $\Phi_{\text{N}_2,\text{max}}$ plus faible pour lequel l'émission lumineuse des radicaux d'azote disparaîtrait dès la coupure du flux d'azote, mais serait suffisamment élevé pour nitrurer la cible.

Comme les cinétiques de pollution dépendent de l'état physicochimique de la cible en début du pulse [22], nous avons refait cette même étude en partant cette fois d'une cible préalablement oxydée ou nitrurée, respectivement pour les mélanges Ar/N_2 et Ar/O_2 .

Injection d' O_2 à partir d'une cible nitrurée :

La Figure 20 montre l'évolution temporelle des rapports d'intensités des raies d'émission $I(\text{Si}^*)/I(\text{Ar}^*)$, $I(\text{N}_2^*)/I(\text{Ar}^*)$ et $I(\text{O}^*)/I(\text{Ar}^*)$ pour un mélange gazeux Ar/O_2 avec un $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 2$ sccm. Ce mélange gazeux est injecté au moment où le débit d'azote est coupé.

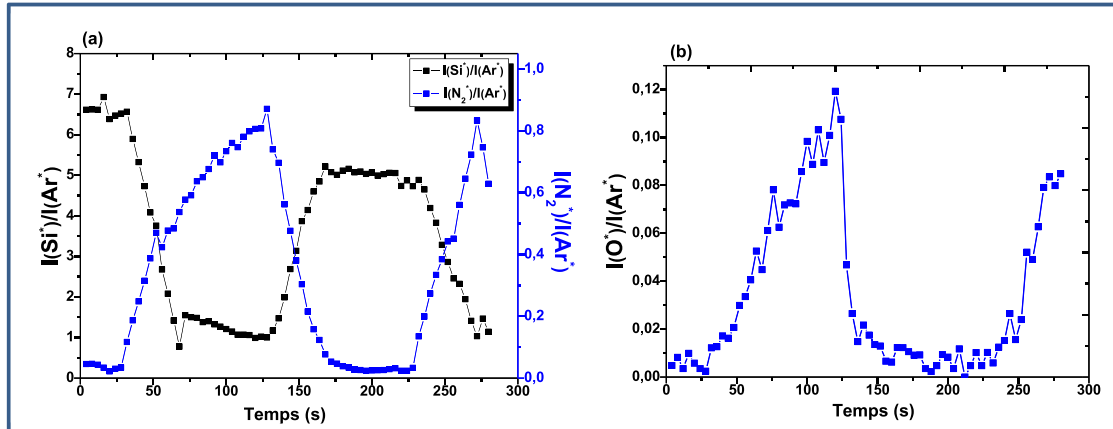


Figure 20. Evolution temporelle des rapports d'émission $I(\text{Si}^*)/I(\text{Ar}^*)$, $I(\text{O}^*)/I(\text{Ar}^*)$ et $I(\text{N}_2^*)/I(\text{Ar}^*)$ pour un mélange Ar/O_2 avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 2$ sccm, en partant d'une cible nitrurée.

D'une façon générale, en injectant l'oxygène durant T_{on} , nous observons une chute du signal d'émission du silicium et une augmentation du signal d'émission de N_2^* et de O^* . Si l'augmentation pour l'oxygène est attendue, celle de l'azote qui, à ce moment n'est plus injecté, est plus étonnante. Nous l'expliquons par la substitution des atomes d'azote, initialement sur la cible, par des atomes d'oxygène. Ainsi davantage d'atomes et de molécules de N_2 se retrouvent dans le plasma.

Ici, nous observons une vitesse d'oxydation de $-0,24$; à comparer à la valeur de $-0,09$; obtenue à partir d'une cible élémentaire. La vitesse d'oxydation d'une cible nitrurée est donc bien plus importante que celle d'une cible élémentaire. Durant T_{off} , les signaux d'émission d'oxygène et d'azote chutent et le signal de silicium remonte avec une vitesse de $+0,14$. Cette vitesse correspond bien à la vitesse observée lors du passage d'une cible oxydée à une cible élémentaire, $V_{\text{off}}(\text{RPC-O} \rightarrow \text{RPE}) = +0,12$, d'après le Tableau 2.

Injection de N_2 à partir d'une cible oxydée :

La Figure 21 montre l'évolution temporelle des rapports d'intensités des raies d'émission $I(\text{Si}^*)/I(\text{Ar}^*)$, $I(\text{N}_2^*)/I(\text{Ar}^*)$ et $I(\text{O}^*)/I(\text{Ar}^*)$ pour un mélange gazeux Ar/N_2 avec un $\Phi\text{N}_{2,\text{max}}$ de 3 sccm. De même que pour le cas précédent, ce mélange gazeux est injecté au moment où le débit d'oxygène est coupé.

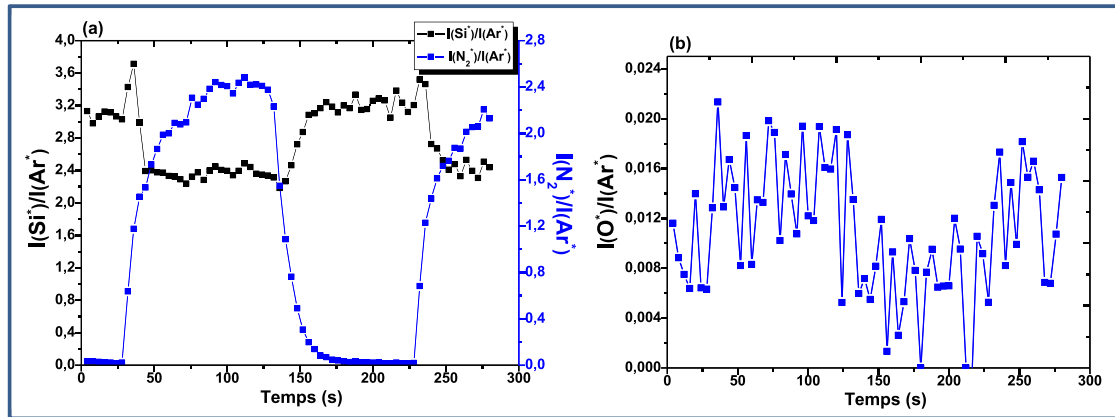


Figure 21. Evolution temporelle des rapports d'émission (a) $I(\text{Si}^*)/I(\text{Ar}^*)$, $I(\text{N}_2^*)/I(\text{Ar}^*)$ et (b) $I(\text{O}^*)/I(\text{Ar}^*)$ pour un mélange Ar/N_2 avec $\Phi\text{N}_{2,\text{max}} = 3$ sccm, en partant d'une cible oxydée.

Pendant T_{on} , le signal d'azote augmente rapidement de 0 à 2,37 et celui de l'oxygène de 0 à 0,01 alors que le signal du silicium chute rapidement avec une vitesse de $-0,19$. Nous n'observons pas une évolution importante du signal de silicium. Nous ne sommes donc pas sûrs que l'état de la cible ait beaucoup changé avec cette période de 200 s après la coupure du débit d'oxygène. Nous remarquons que le signal d'oxygène reste très faible. Nous pensons que les atomes d'azote n'ont peut-être que partiellement substitué les atomes d'oxygène déjà présents sur la cible. Ces observations sont en cohérence avec nos résultats de modélisation par le modèle de Berg pour le procédé continu, où nous observons dans certaines conditions de débit élevé d'azote et pour un débit d'oxygène donné (inférieur à celui d'azote), que la cible reste majoritairement oxydée. Dans ce cas précis, nous injectons l'azote avec des pulses ce qui atténue davantage l'effet de l'azote.

Cependant, nous observons à nouveau, une vitesse de nitruration de $-0,19$ plus faible que celle de l'oxydation pendant T_{on} . Durant T_{off} , une vitesse de $+0,05$ est relevée, vitesse que l'on peut rapprocher de la valeur $+0,045$ observée lors du passage $\text{RPC-N} \rightarrow \text{RPE}$ dans le Tableau 2. Ces résultats sont repris dans le Tableau 3.

Tableau 3. Cinétiques de modification de surface de la cible dans le cas d'un seul gaz réactif, O_2 ou N_2 , respectivement en partant d'une cible préalablement nitrurée ou oxydée.

Signal du silicium	Valeur	Vitesse (u. a.)
(T_{on}) $\text{RPC-N} \rightarrow \text{RPC-O}$	6,5 \rightarrow 1	- 0,24
(T_{on}) $\text{RPC-O} \rightarrow \text{RPC-O-N}$	3,7 \rightarrow 2,1	- 0,19
(T_{off}) $\text{RPC-O} \rightarrow \text{RPE}$	1 \rightarrow 5	+ 0,14
(T_{off}) $\text{RPC-O-N} \rightarrow \text{RPE}$	2,1 \rightarrow 3,2	+ 0,05

Pour résumer, nous avons constaté que la vitesse d'oxydation d'une cible nitrurée est plus importante que celle d'une cible élémentaire. Nous avons également vu que la nitruration partielle d'une cible oxydée est plus facile que celle d'une cible élémentaire. Par contre, la nitruration complète ou majoritaire d'une cible oxydée est difficile dans nos conditions de pulse. A nouveau, cette difficulté de la nitruration réside dans l'énergie de liaison plus élevée de la liaison Si-O comparée à celle de la liaison Si-N. Durant le temps T_{off} , on retrouve des vitesses plus faibles, correspondant au passage d'une cible recouverte de composé à une cible élémentaire, avec des vitesses comparables à celle du Tableau 2.

Nous avons étudié la cinétique réactionnelle dans le cas d'un seul gaz réactif en partant de différents états de surface de la cible. Dans la suite et toujours pour une période de 200 s, nous allons étudier le cas de mélange de gaz avec les deux gaz réactifs.

2.1.1.2. En présence de deux gaz réactifs : ΦN_2 fixe et ΦO_2 pulsé

Dans cette étude, les mesures de SOE sont effectuées en mélange Ar/ O_2 / N_2 . Le débit d'azote est fixe alors que le débit d'oxygène est pulsé entre 0 et un débit maximum $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$.

Cas du mélange Ar/ O_2 / N_2 - $\Phi\text{N}_2 = 2$ et 3 sccm

Dans ce cas le débit d'azote fixé et suffisamment élevé pour permettre une nitruration de la cible.

Les Figures 22 et 23 montrent l'évolution temporelle des rapports d'intensité des raies d'émission, $I(\text{Si}^*)/I(\text{Ar}^*)$, $I(\text{N}_2^*)/I(\text{Ar}^*)$ et $I(\text{O}^*)/I(\text{Ar}^*)$, pour un mélange gazeux Ar/ O_2 / N_2 avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 2$ sccm et ΦN_2 fixé respectivement pour les deux figures à de 2 sccm et 3 sccm.

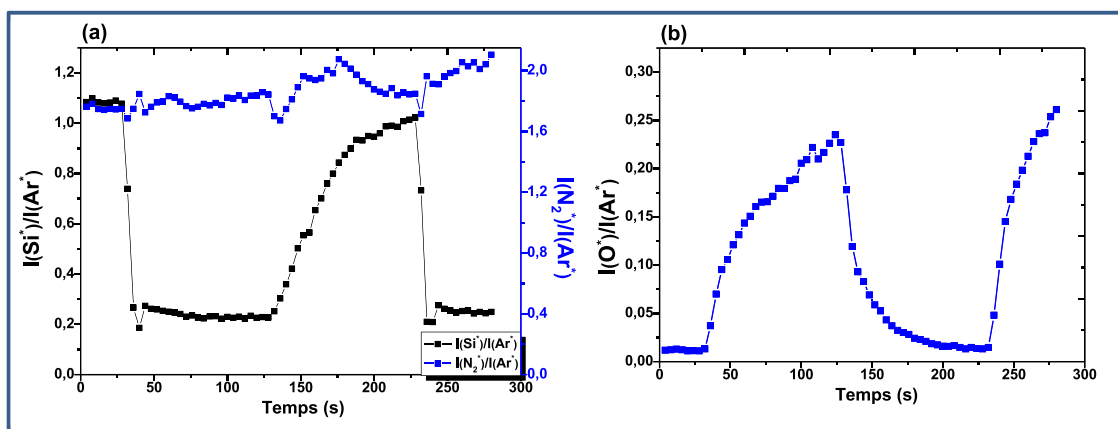


Figure 22. Evolution temporelle des rapports d'émission (a) $I(\text{Si}^*)/I(\text{Ar}^*)$, $I(\text{N}_2^*)/I(\text{Ar}^*)$ et (b) $I(\text{O}^*)/I(\text{Ar}^*)$ pour un mélange Ar/ O_2 / N_2 avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 2$ sccm et $\Phi\text{N}_2 = 2$ sccm.

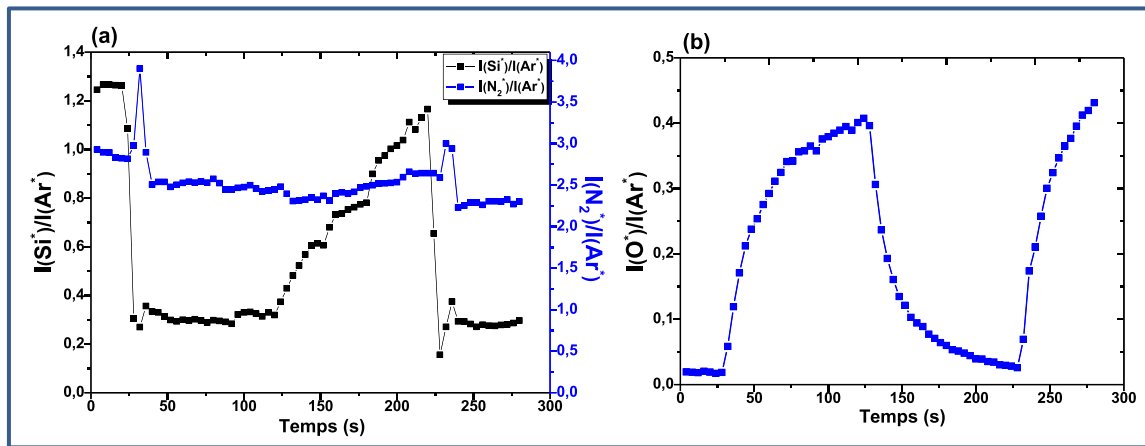


Figure 23. Evolution temporelle des rapports d'émission (a) $I(\text{Si}^*)/I(\text{Ar}^*)$, $I(\text{N}_2^*)/I(\text{Ar}^*)$ et (b) $I(\text{O}^*)/I(\text{Ar}^*)$ pour un mélange $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$ avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 2$ sccm et $\Phi\text{N}_2 = 3$ sccm.

Pour les deux figures, les signaux d'émission d'azote sont quasi constants alors que ceux de l'oxygène et du silicium ont une évolution périodique mais non rectangulaire. D'après les valeurs du signal du silicium, nous pouvons dire que : (i) durant l'injection d'oxygène (T_{on}), la cible passe d'un état nitruré à oxydé et (ii) lors de l'arrêt de l'injection d' O_2 , T_{off} est suffisamment long pour que la cible revienne à un état nitruré. Les valeurs des signaux du silicium ainsi que les différentes vitesses d'oxydation et nitruration sont résumées dans le tableau 4 qui suit.

Tableau 4. Cinétiques de modification de surface de la cible dans le cas de deux gaz réactifs, $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 2$ sccm et ΦN_2 fixé à 2 sccm ou 3 sccm.

Signal du silicium	Valeur	Vitesse (u. a.)
(T_{on}) RPC-N \rightarrow RPC-O		
$\Phi\text{N}_2 = 2$ sccm	1,07 \rightarrow 0,22	- 0,11
$\Phi\text{N}_2 = 3$ sccm	1,26 \rightarrow 0,3	- 0,12
(T_{off}) RPC-O \rightarrow RPC-N		
$\Phi\text{N}_2 = 2$ sccm	0,22 \rightarrow 1,02	0,014
$\Phi\text{N}_2 = 3$ sccm	0,30 \rightarrow 1,16	0,013

Les vitesses d'oxydation et de nitruration semblent assez peu dépendantes du débit d'azote et nous observons toujours des vitesses d'oxydation plus importantes que celles de nitruration. On remarque cependant que l'oxydation est ici plus lente que dans le cas précédent. Cela s'explique par le fait qu'ici, l'azote est en permanence injecté et reste donc en compétition avec O_2 pour des réactions de surface durant T_{on} . On observe de même que la nitruration de la cible est très lente, plus lente même que dans le cas de l'injection de N_2 seul, à cause de la compétition pour les réactions aux parois avec O_2 .

Ensuite, afin de se rapprocher des conditions de dépôts des films, nous avons étudié des mélanges $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$ avec des débits d'azote plus faibles. Pour obtenir des films de composition variable et à l'aide de notre cartographie, nous avons choisi d'étudier le cas d'un débit d'azote fixe de 0,4 sccm et 1,4 sccm.

Cas du mélange $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2 - \Phi\text{N}_2 = 0,4 \text{ sccm}$ et plusieurs $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$

La Figure 24 montre l'évolution des rapports d'intensités ainsi que l'évolution de la vitesse d'empoisonnement, en fonction des $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ injectés et pour un débit d'azote constant de 0,4 sccm. Les signaux d'émission sont mesurés à partir de la valeur de plateau en fin de T_{on} et T_{off} . Les vitesses d'empoisonnement sont calculées par rapport aux signaux de silicium et d'oxygène. A nouveau, nous n'avons considéré que les premières vitesses durant T_{on} et T_{off} . Ces valeurs sont reportées sur les Figures avec un signe toujours positif pour faciliter la comparaison des valeurs.

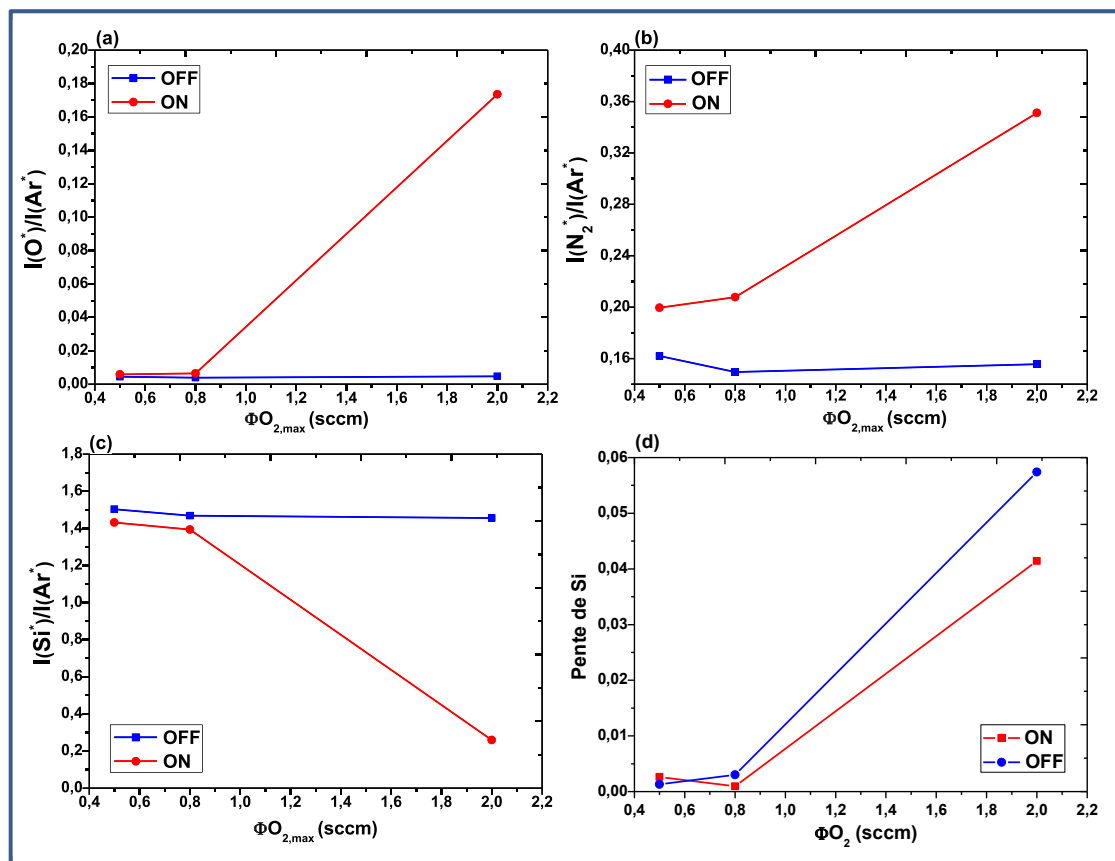


Figure 24. Rapports d'intensité d'émission (a) $I(\text{O}^*)/I(\text{Ar}^*)$, (b) $I(\text{N}_2^*)/I(\text{Ar}^*)$ et (c) $I(\text{Si}^*)/I(\text{Ar}^*)$, mesurés à la fin des T_{on} et T_{off} et (d) V_{on} et V_{off} , en fonction du $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$, pour $\Phi\text{N}_2 = 0,4 \text{ sccm}$.

D'après notre cartographie, le mélange Ar/N_2 (avant injection d' O_2) correspond à un procédé en mode RPE. Sur les Figures 24, nous constatons que les émissions en fin de T_{off}

sont quasi-constantes, ce qui nous indique que $T_{\text{off}} = 100$ s est suffisant dans tous les cas pour que la cible revienne à son état initial, c'est à dire élémentaire. Ensuite, les allures générales de l'évolution des signaux d'émission nous rappellent l'hystérèse du procédé observé classiquement en mode continu. En effet, pour de faibles $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$, l'écart entre les signaux ON et OFF est très faible, le procédé est peu modifié par l'injection d' O_2 . La cible reste élémentaire.

Pour $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ plus élevé (= 2sccm), l'écart entre les signaux ON et OFF augmente. L'injection d' O_2 est maintenant suffisamment importante pour modifier significativement la surface de la cible. On peut alors déterminer une vitesse d'oxydation de la cible pendant T_{on} , puis de retour à l'état élémentaire, pendant T_{off} . La vitesse d'oxydation observée (= 0,04) est plus faible que celle observée lors de l'oxydation d'une cible nitrurée (proche de 0,11) et ainsi que de celle obtenue lors de l'oxydation d'une cible élémentaire (de 0,09). De plus, nous observons ici, une vitesse durant T_{off} (= 0,055) proche de celle de T_{on} . Les vitesses plus faibles observées ici sont peut être liées à la présence du faible débit d'azote en compétition avec O_2 pour la réaction sur les surfaces.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats du modèle de Berg présentés à la Figure 10. En effet, sur la Figure 10a ($\Phi\text{N}_2 = 0,5$ sccm), on remarque que pour $\Phi\text{O}_2 < 1,6$ sccm, le procédé est soit en RPE, où la cible est élémentaire, soit en transition alors que la cible est totalement oxydée pour $\Phi\text{O}_2 = 2$ sccm.

Cas du mélange Ar/ O_2 / N_2 - $\Phi\text{N}_2 = 1,4$ sccm et plusieurs $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$

Sur la Figure 25, l'évolution des rapports d'intensité des raies d'émission du silicium, de l'oxygène et de N_2 est représentée pour différents $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ injectés et un débit constant d'azote de 1,4 sccm. A nouveau, les vitesses sont toutes représentées avec des valeurs positives.

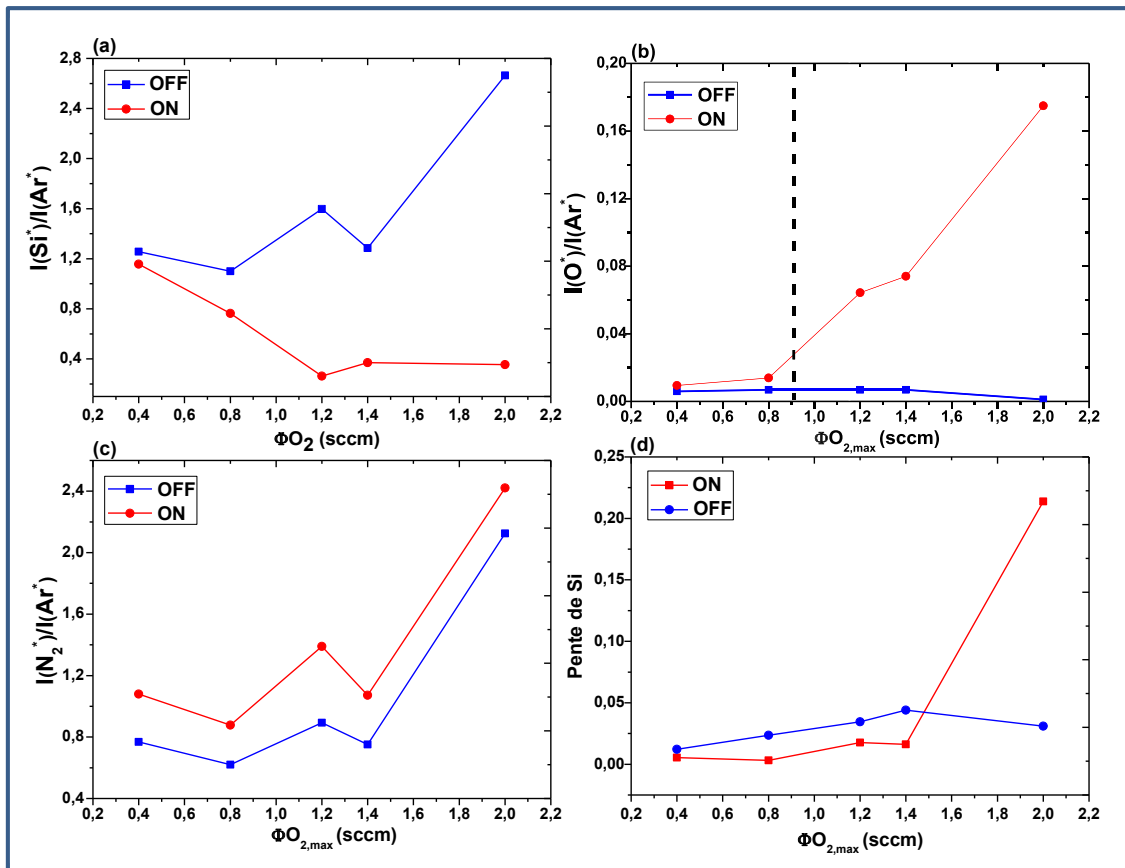


Figure 25. Rapports d'intensités des raies d'émission (a) $I(\text{Si}^*)/I(\text{Ar}^*)$, (b) $I(\text{O}^*)/I(\text{Ar}^*)$, (c) $I(\text{N}_2^*)/I(\text{Ar}^*)$, mesurés à la fin des T_{on} et T_{off} , et (d) V_{on} et V_{off} , en fonction du $\Phi_{\text{O}_2, \text{max}}$ pour $\Phi_{\text{N}_2} = 1,4$ sccm.

D'après notre cartographie, ce mélange Ar/ N_2 (avant injection d' O_2) correspond maintenant à un procédé dans la zone de transition. A nouveau, les Figures 25 a et b rappellent l'hystérèse observée en mode continu. Durant T_{off} , les signaux d'émission restent quasiment inchangés, la cible revient à son état initial (sauf pour le débit le plus élevé). Durant T_{on} , pour $\Phi_{\text{O}_2, \text{max}} \leq 0,8$ sccm, l'écart entre les signaux ON et OFF reste faible pour le silicium comme l'oxygène, le procédé est peu modifié par l'ajout de O_2 .

Par contre, l'écart entre les signaux ON et OFF devient bien plus important pour $\Phi_{\text{O}_2, \text{max}} = 1,2$ et $1,4$ sccm. Durant T_{on} , l'oxygène réagit avec les parois collectrices et modifie la surface de la cible. Cependant, ces modifications sont suffisamment faibles pour être réversible. Les signaux reviennent à leurs valeurs initiales durant T_{off} . En parallèle, une cinétique lente est observée avec des valeurs maximales de 0,016 et 0,044, respectivement pour V_{on} et V_{off} pour le silicium. Ces valeurs sont proches de celles observées dans les conditions précédentes (pour $\Phi_{\text{N}_2} = 0,4$ sccm) et inférieures à celle observée lors de l'oxydation de la cible en absence d'azote (Tableau 1). On peut donc penser que dans ces

conditions et durant T_{on} , $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ est suffisant pour oxyder (au moins partiellement) la cible, ce qui modifie le signal du silicium. Cette cinétique est cependant ralentie par la présence de N_2 en compétition avec O_2 . Durant T_{off} , cette oxydation est éliminée et le silicium retrouve son signal initial.

Pour $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 2$ sccm, le signal du silicium durant T_{off} est différent alors que celui durant T_{on} reste constant. En parallèle, la vitesse d'oxydation de la cible ainsi formée durant T_{on} est très fortement supérieure ($= 0,21$). On retrouve une valeur proche de l'oxydation d'une cible nitrurée (Tableau 2). A ce débit de O_2 plus élevé, le procédé alterne entre une cible oxydée durant T_{on} et une cible nitrurée (ou oxynitrurée) durant T_{off} au lieu d'alterner entre une cible oxydée (au moins partiellement) et une cible élémentaire, comme pour les débits $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ plus faibles.

A nouveau, ces résultats s'expliquent bien par comparaison avec les résultats du modèle de Berg présentés à la Figure 10. En effet, sur la Figure 10b ($\Phi\text{N}_2 = 1,2$ sccm), on remarque que pour $\Phi\text{O}_2 < 1$ sccm, le procédé est dans sa zone de transition, la cible n'est que partiellement couverte par un oxynitride ; alors que la cible est oxydée pour $\Phi\text{O}_2 > 1$ sccm. Sur la Figure 10c ($\Phi\text{N}_2 = 1,8$ sccm), nous voyons qu'à partir d'une cible totalement oxydée, la diminution du débit d' O_2 entraîne une augmentation de la nitruration de la cible. C'est le phénomène de piégeage en mode RPC, qui peut expliquer le passage en mode RPC-N pour un débit O_2 de 2 sccm.

Bilan :

Nous avons tenté de résumer l'ensemble des résultats de cette étude menée avec $T = 200$ s sur la Figure 26 qui représente les vitesses relevées à partir du signal de silicium dans le cas d'une oxydation, d'une nitruration ou d'un retour à une cible élémentaire en fonction de la nature initiale de la cible et des conditions de mélange gazeux.

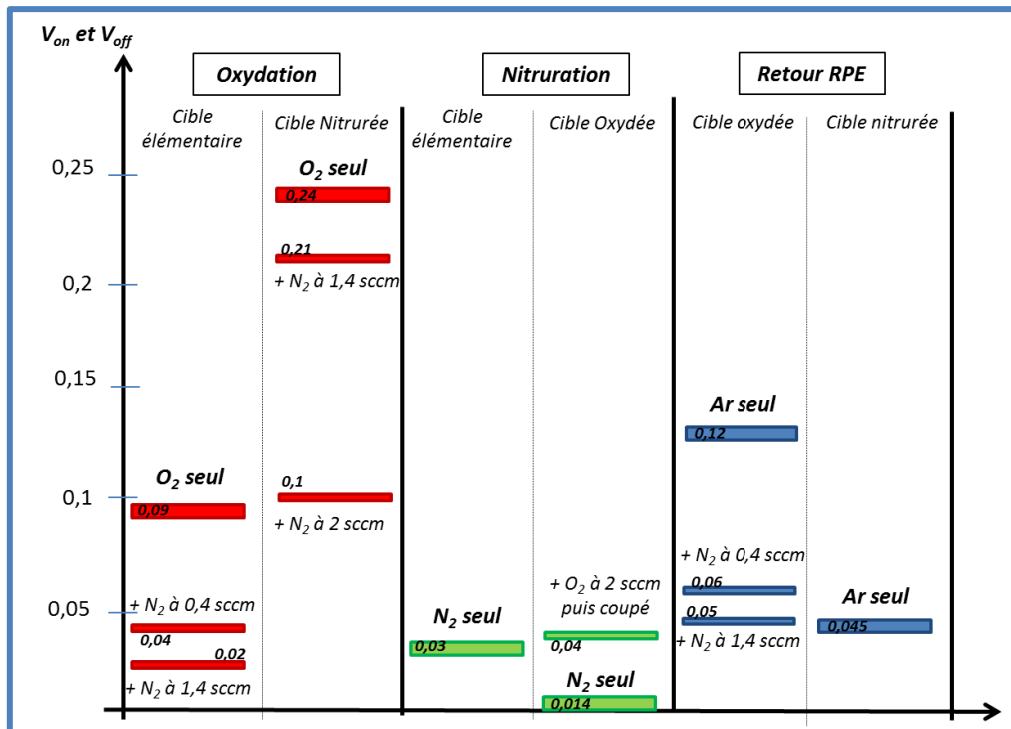


Figure 26: Schéma récapitulatif de l'ensemble des vitesses observées à partir du signal du silicium, pour $T = 200$ s.

Nous retrouvons sur cette Figure nos principales conclusions quant à la cinétique du procédé :

- i) Le retour à une cible élémentaire est toujours plus rapide que son empoisonnement du fait qu'il ne dépend que de la cinétique de pulvérisation du composé, alors que l'empoisonnement est le résultat d'une compétition entre pulvérisation du composé et réactivité du ou des gaz réactifs.
- ii) L'oxydation est plus rapide que la nitruration, du fait de la plus grande réactivité de l'oxygène vis-à-vis du silicium.
- iii) L'ajout d'un second gaz réactif ralentit les cinétiques. L'ajout de N_2 ralentit l'oxydation de la cible (qu'elle soit initialement élémentaire ou préalablement nitrurée) du fait de la compétition entre ces deux gaz sur les sites de recombinaisons des parois collectrices. Il ralentit également la suppression d'un composé (oxyde) à la surface de la cible.
- iv) L'oxydation d'une cible préalablement nitrurée est plus rapide que celle d'une cible élémentaire. Une explication pourrait être la possibilité pour les espèces oxydantes d'oxyder directement le nitride, comme cela est pris en compte par *Berg et al.* [6].

De plus, notre étude à différents débits maximal d'oxygène a permis de mettre en avant la forte influence de ce paramètre sur l'état de la cible, ainsi que les informations qu'il

est possible de tirer les valeurs des signaux du silicium durant T_{on} et T_{off} . Ainsi, nous avons vu que pour $\Phi\text{N}_2 = 0,4$ sccm, la cible reste élémentaire sauf pour $\Phi\text{O}_{2\text{max}} = 2$ sccm, où le procédé alterne durant la période entre RPC-O et RPE. Pour $\Phi\text{N}_2 = 1,4$ sccm, la cible reste élémentaire durant toute la période de pulse pour $\Phi\text{O}_{2\text{max}} \leq 0,8$ sccm, alterne entre RPC-O et RPE pour $\Phi\text{O}_{2\text{max}} = 1,2$ et $1,4$ sccm ; et alterne entre RPC-O et RPC-N pour $\Phi\text{O}_{2\text{max}} = 2$ sccm. Ces résultats sont en bon accord avec notre modèle (Figure 10).

Finalement, la période de 200 s nous a permis de mener une première étude fondamentale sur les cinétiques d'empoisonnement et de nettoyage de la cible dans divers cas de mélange de gaz réactifs. Les temps longs utilisés permettaient d'atteindre l'état stationnaire du système à la fin de chaque T_{on} et T_{off} . Mais il est maintenant nécessaire d'étudier la cinétique du procédé avec des périodes plus courtes, réellement utilisables en condition de dépôt.

2.1.2. Pour des périodes plus courtes : $T = 10$ s, $T = 20$ s et $T = 40$ s

Pour cette étude à des périodes plus courtes de 20 et 40 s, nous avons choisi de fixer le débit d'azote à 1,4 sccm et celui de $\text{O}_{2,\text{max}}$ à 0,8 sccm, tandis que nous avons varié les rapports cycliques entre 0,1 et 0,9. Les signaux des espèces émettrices Ar^* , O^* et N_2^* sont mesurées périodiquement toutes les 1 s durant T_{on} et T_{off} , et toujours en partant d'une cible élémentaire.

Tout d'abord, pour avoir une idée générale de l'effet des pulses sur l'évolution des signaux d'émission pour deux périodes assez courtes et différentes. La Figure 27 montre la variation temporelle des intensités d'émission de O^* et Si^* , pour les périodes 20 et 40 s, et pour différents rapports cycliques.

Notons que, dans ces conditions avec une période $T = 20$ s, la variation des signaux de silicium et d'oxygène étaient très faibles, indiquant une oxydation faible de la cible.

Pour les deux périodes, pour les rapports cycliques, α , les plus petits, les signaux d'émission de O^* sont très faibles. Toute la quantité d' O_2 injectée est donc consommée par les surfaces collectrices dont la cible, on retrouve peu cette espèce dans le plasma. En augmentant α , l'effet des pulses commence à être de plus en plus visible. Les intensités des signaux d'émission augmentent, et le nettoyage de la cible durant T_{off} devient de plus en plus difficile : le signal à la fin de T_{off} ne revient pas à son niveau initial. Ainsi, la cible se couvre progressivement (et certainement partiellement) d'un oxyde durant un T_{on} de plus en plus long, alors que la durée de T_{off} de plus en plus courte ne permet pas de l'enlever. On remarque

donc ici que les signaux varient davantage pour cette période de 40 s. Contrairement à ce qui était observé pour $T = 200$ s, dans certaines conditions, T_{off} n'est plus suffisant pour permettre à la cible de redevenir élémentaire. La cible reste modifiée même durant T_{off} et la modification peut alors être plus importante durant T_{on} grâce à un effet d'accumulation.

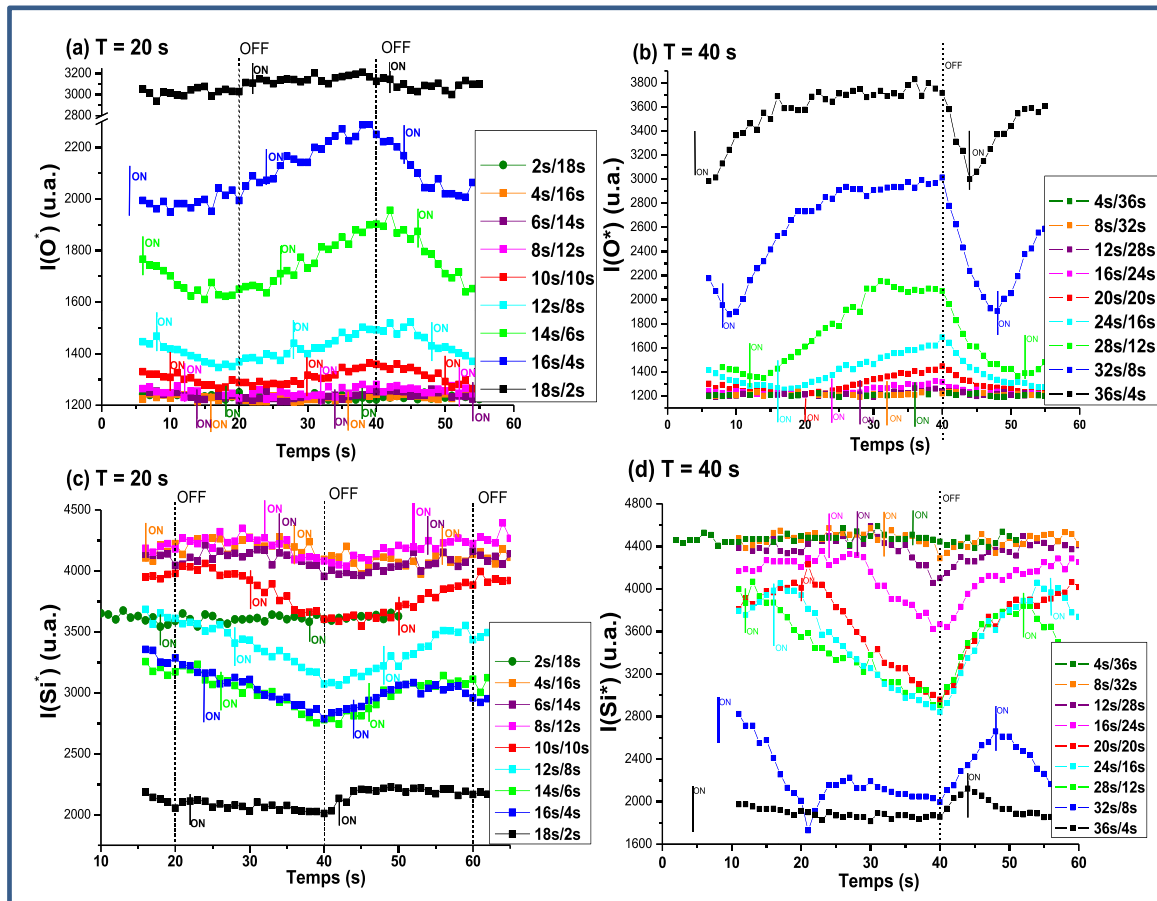


Figure 27. Evolution temporelle des signaux bruts d'émission de O^* et Si^* , (a, c) pour $T = 20$ s et (b, d) pour $T = 40$ s, et pour des rapports cycliques entre 0,1 et 0,9.

Cet effet est encore plus marqué pour $T = 20$ s. Ainsi, on constate que l'empoisonnement apparait plus tôt pour $T = 20$ s (pour $\alpha = 0,6$) que pour $T = 40$ s (pour $\alpha = 0,7$). Par contre, nous pouvons noter que les signaux varient moins au cours de la période pour $T = 20$ s que pour $T = 40$ s. Pour la période la plus longue, on retrouve davantage un phénomène d'empoisonnement et dés-empoisonnement cyclique observé pour $T = 200$ s. Au contraire, pour $T = 20$ s, cet effet semble moyenné, mais le niveau du signal, quand l'oxygène est coupé, est plus élevé, rendant compte d'un effet mémoire de la cible qui ne revient pas à son état initial.

Pour mieux observer l'effet des pulses sur les deux périodes, nous représentons sur la Figure 28, les maxima des signaux enregistrés pour le silicium et l'oxygène, à la fin de T_{on} et T_{off} , en fonction du débit moyen d'oxygène injecté, $\langle \Phi_{\text{O}_2} \rangle = \alpha \times \Phi_{\text{O}_2, \text{max}}$.

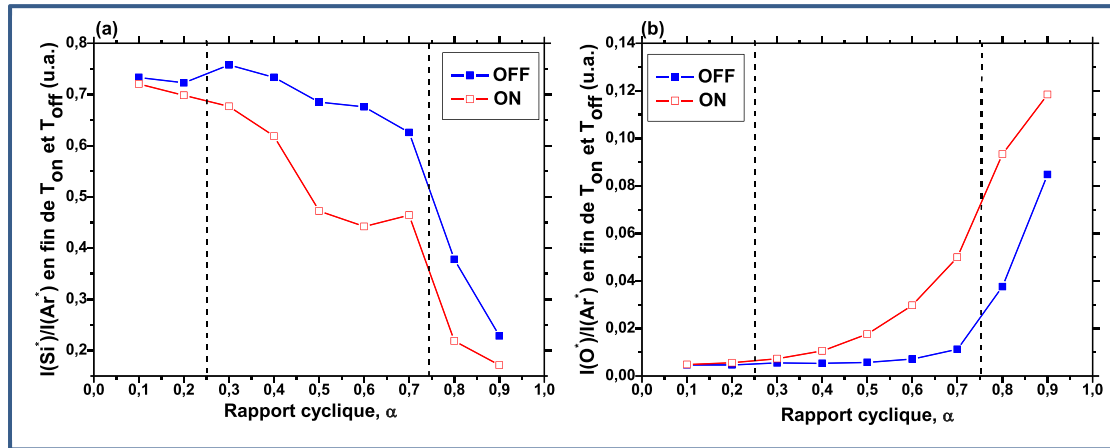


Figure 28. Rapports d'intensités des raies d'émission (a) $I(\text{Si}^*)/(\text{Ar}^*)$, et (b) $I(\text{O}^*)/(\text{Ar}^*)$, pour des signaux mesurés à la fin de T_{on} et T_{off} , en fonction du débit moyen d'oxygène, $\langle \Phi_{\text{O}_2} \rangle$, pour $T = 20$ s et $T = 40$ s.

Sur les deux figures, nous retrouvons le fait que pour $T = 20$ s les signaux varient peu, ce qui nous laisse penser que cette période conduira à des dépôts plus homogènes en composition dans l'épaisseur. D'autre part, ces signaux semblent intermédiaires entre ceux observés durant T_{on} et T_{off} pour $T = 40$ s. Comme les variations sont plus marquées dans ce dernier cas, c'est pour cette période que nous allons étudier plus en détail la cinétique du procédé.

La Figure 29 représente les rapports d'intensités des différentes espèces étudiées, en fin de T_{on} et en fin de T_{off} , en fonction du rapport cyclique utilisé.

Pour $\alpha \leq 0,2$, le signal du silicium reste constant durant toute la période et celui de l'oxygène reste quasi nul. Une injection de 0,8 sccm d' O_2 durant un T_{on} de 8 s n'est donc pas suffisante pour modifier significativement la surface de la cible.

Pour $0,3 \leq \alpha \leq 0,7$, on retrouve ce que nous observons pour $T = 200$ s. Le signal du silicium, durant T_{on} diminue, quand α augmente, puis se stabilise. Celui de l'oxygène augmente progressivement. Par contre, pour ces deux espèces, les signaux durant T_{off} restent inchangés. Ainsi, une injection plus longue d' O_2 permet de modifier la cible, mais T_{off} reste suffisamment long pour supprimer l'oxyde formé.

Par contre, contrairement à ce que nous observions pour $T = 200$ s, pour $\alpha \geq 0,8$, les signaux durant T_{off} changent ; ils se rapprochent des valeurs observées durant T_{on} . Cela signifie que pour un $T_{\text{off}} \leq 8$ s, le système ne parvient pas à revenir à son état initial. C'est l'effet mémoire de la cible, c'est-à-dire qu'il y a une fraction de l'oxygène piégé durant T_{on} qui n'est plus supprimée pendant T_{off} . Dans ces conditions, l'injection d' O_2 durant T_{on} se fait avec une cible déjà en partie oxydée, ce qui lui permet d'atteindre une modification de surface plus importante : le signal du silicium durant T_{on} diminue davantage et celui de l'oxygène augmente.

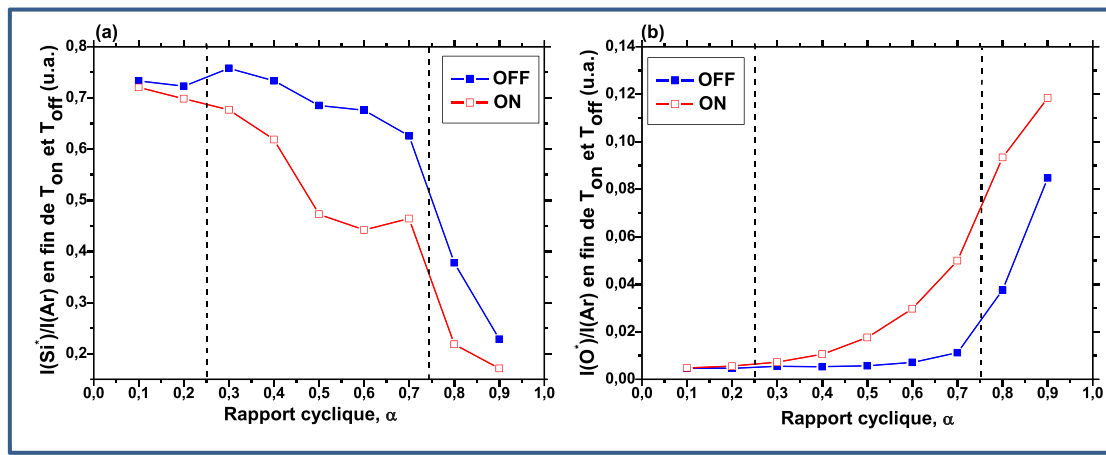


Figure 29. Rappports d'intensités des raies d'émission (a) $I(\text{Si}^*)/I(\text{Ar}^*)$, (b) $I(\text{O}^*)/I(\text{Ar}^*)$ pour des signaux mesurés à la fin de T_{on} et T_{off} , en fonction du rapport cyclique, α , pour $T = 40$ s.

On peut penser que les signaux qui varient peu pour une période de 20 s sont également liés à ce phénomène d'effet mémoire de la cible. Cet effet apparait alors pour de plus faibles rapports cycliques, du fait des valeurs de T_{off} plus petites.

Cinétique pour $T = 40$ s :

Les vitesses de croissance et de décroissance des signaux d'émission pour le silicium et l'oxygène sont représentées sur la Figure 30 en fonction du rapport cyclique.

L'évolution des vitesses pour le signal du silicium est relativement complexe et peut se découper en 3 régions. Pour $0 \leq \alpha \leq 0,4$, V_{on} et V_{off} augmentent avec α et restent proches. Pour $0,5 \leq \alpha \leq 0,7$, V_{on} atteint un maximum ($= 0,020$) pour $\alpha = 0,4$ puis diminue ; alors que V_{off} se stabilise autour de $0,028 - 0,029$. Ces vitesses sont comparables à celles obtenues pour $T = 200$ s où on avait $V_{\text{on}} = 0,024$ et $V_{\text{off}} = 0,032$. En parallèle, le signal du silicium en fin de T_{off} diminue légèrement. Pour $\alpha \geq 0,8$, les deux vitesses diminuent alors que la cible ne revient pas à son état initial en fin de T_{off} .

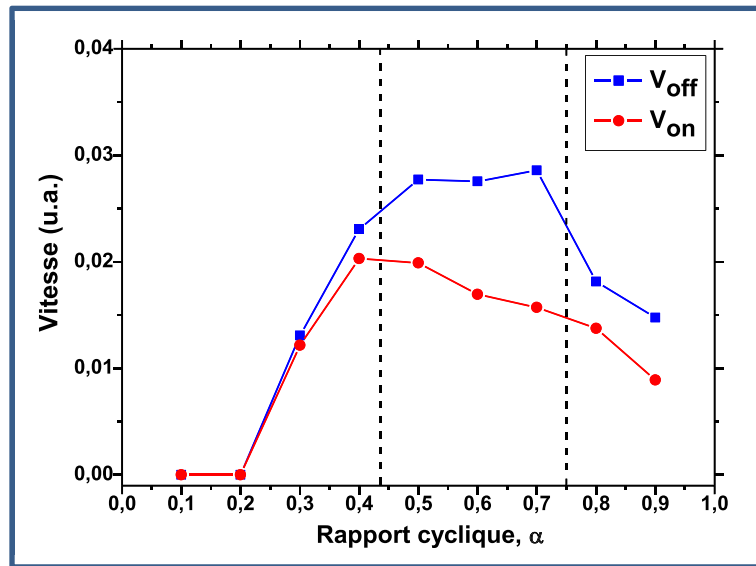


Figure 30. Vitesses V_{on} et V_{off} mesurées à partir des signaux du silicium en fonction du rapport cyclique, α , pour $T = 40$ s.

On peut noter que cette évolution des cinétiques durant les phases ON et OFF est différente de celle observée par Aubry *et al* [20] qui ont également travaillé sur la pulvérisation d'une cible de silicium en atmosphère $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$, mais avec une puissance DC et avec des débits de gaz tels que leur procédé alternait entre un empoisonnement de la cible par un oxyde et par un nitrure. Dans notre cas, nous avons montré précédemment que, pour les débits de gaz choisis, la cible n'est pas totalement empoisonnée par un composé, ce qui explique la différence de cinétique.

Depla *et al* ont pu discriminer deux étapes dans la cinétique d'oxydation d'une surface d'aluminium [19] : une première étape d'adsorption de l'espèce réactive en surface de la cible, coalescence des espèces adsorbées jusqu'à la formation d'une monocouche adsorbée homogène, et une seconde étape d'implantation ionique d'espèces réactives sous la surface de la cible. Ces ions implantés en formant des liaisons avec la cible, de nature différente, sont ensuite responsables de l'effet d'avalanche qui conduit le procédé à passer en mode RPC.

Nous pouvons tenter de nous appuyer sur cette étude pour expliquer nos résultats. De plus, il faut garder en tête que les vitesses observées pendant une phase rendent compte de l'état de surface atteint lors de la phase précédente. Ainsi, il faut interpréter les vitesses durant T_{off} comme un marqueur de l'état de surface atteint en fin de T_{on} (et inversement).

La vitesse V_{off} du silicium passe par un maximum pour des rapports cycliques entre 0,5 et 0,7 et diminue ensuite. Notre hypothèse est que ce maximum dans la deuxième région correspond à la formation de monocouche adsorbée en surface de la cible de silicium. Cette

monocouche étant de nature identique, elle est enlevée durant T_{off} avec la même vitesse. Par contre, plus le rapport cyclique augmente, plus T_{off} est réduit, ce qui limite sa capacité à enlever tout l'oxygène adsorbé.

Pour $\alpha > 0,5$, la durée de T_{off} ne suffit pas pour éliminer totalement la couche adsorbée, si bien qu'elle reste en partie en début de T_{on} . Cela expliquerait le signal du silicium en fin de T_{off} légèrement différent. Durant T_{on} , la cible présentant des zones où l'oxygène est déjà adsorbé, l' O_2 injecté trouve moins de sites de réactions sur les surfaces collectrices. Sa cinétique est plus lente : V_{on} diminue.

Pour $\alpha \geq 0,8$, la durée de T_{on} est suffisante pour implanter de manière efficace des ions réactifs sous la surface. Enlever cette zone implantée est plus difficile, ce qui explique que V_{off} diminue. De plus, comme cette élimination est moins efficace, associée à un T_{off} plus faible conduit au fait qu'une part de cet oxyde implanté subsiste en fin de T_{off} . Celui-ci est responsable de l'effet mémoire dont nous avons parlé précédemment avec des signaux en fin de T_{off} qui se rapprochent des valeurs de T_{on} . Durant T_{on} , les sites de réactions sont encore moins nombreux, la vitesse d'oxydation est encore réduite.

Effet des paramètres de pulse (de $T = 10$ s à $T = 200$ s) et conclusions :

Pour finir, nous avons voulu comparer l'influence de la période sur la cinétique de réaction pour un mélange donné de gaz. La Figure 31a représente le rapport d'intensité du silicium relevé en fin de T_{off} par rapport à un signal correspondant à la cible dans son état initial. Nous avons pris comme valeur de référence celle observée pour $\alpha = 0,1$ et $T = 40$ s, car nous n'observons aucune modification du signal au cours de la période (cf Figure 27d). On peut noter que cette valeur est identique pour $T = 20$ s (cf Figure 27c). Ainsi calculé, cet écart nous indique si nous sommes bien revenus à l'état initial de la cible à la fin de la phase OFF.

Sur la Figure 31a, on remarque que ces écarts de signaux diminuent quand T_{off} augmente. Il est donc possible de revenir à l'état stationnaire de la cible avec des périodes plus faibles que $T = 200$ s, par exemple dès $T_{\text{off}} = 12$ s pour $T = 20$ s. Par contre, pour des T_{off} trop courts, la cinétique de dés-empoisonnement de la cible est trop lente pour que le système revienne à son état initial durant T_{off} . De plus, pour un même T_{off} , ce retour sera d'autant plus difficile que la cible aura été modifiée, c'est-à-dire que T_{on} aura été long (ce qui correspond à une plus longue période).

La Figure 31b représente le rapport d'intensité de la raie d'émission du silicium relevé en fin de T_{on} , pour différentes périodes et rapports cycliques, pris par rapport à la même valeur de référence que précédemment. L'écart ainsi calculé représente la modification de la cible par rapport à un mélange sans oxygène.

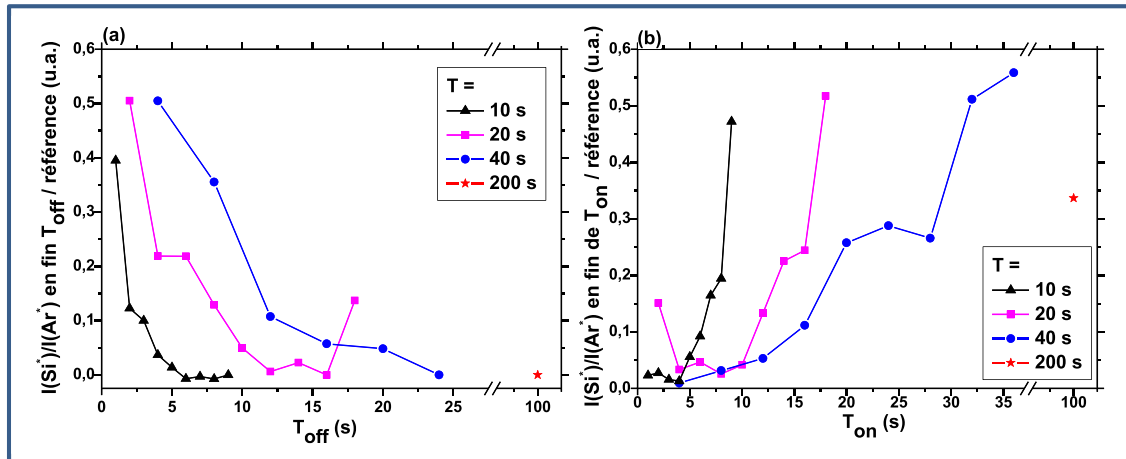


Figure 31. (a) Signaux du silicium en fin de T_{off} et (b) en fin de T_{on} , par rapport à une valeur de référence correspondant à la cible avant modification par l'ajout d' O_2 .

Sur cette Figure et pour $T = 40$ s, on retrouve les 3 régions que nous avons décrites précédemment en fonction du rapport cyclique. Cette fois-ci, en fonction de T_{on} , nous observons : (i) aux faibles T_{on} (≤ 16 s), la cible est peu modifiée, (ii) dans une région intermédiaire ($20 \leq T_{\text{on}} \leq 28$ s) un premier palier est atteint, qui pourrait correspondre à la formation d'une couche d'oxygène adsorbée en surface de la cible, et (iii) pour T_{on} plus élevés (≥ 32 s), l'effet de l'implantation ionique sous la surface pourrait se rajouter à l'adsorption de gaz et entraîner un effet mémoire, du fait que toute cette couche d'oxyde n'est pas supprimée durant T_{off} . Cet effet conduit alors à des modifications de surface durant T_{on} plus importantes.

Il est intéressant de noter que pour $T = 200$ s, le signal atteint correspond à la région intermédiaire. Dans ces conditions, T_{off} est suffisamment long pour permettre au système de revenir à l'état initial en fin de T_{off} , ce qui confirme que les valeurs plus élevées ($> 0,4$) observées pour $T = 40$ s sont bien liées à un effet d'accumulation de l'oxygène d'une période sur l'autre.

Pour des périodes plus faibles, l'étude de la cinétique du procédé n'a pu être menée, du fait de la trop faible variation du signal au cours de la période du pulse. Cependant, nous remarquons que l'allure générale du signal du silicium est comparable à $T = 40$ s, les différentes régions apparaissent simplement pour des T_{on} plus faibles.

2.1.3. Conclusion sur l'étude par SEO

Pour conclure, cette étude nous a montré qu'en injectant l'oxygène de manière pulsée, il était possible de faire réagir ce gaz avec les surfaces collectrices du procédé sans que celui-ci ne reste bloqué dans un mode RPC. Nous avons, de manière détaillée, étudié les vitesses avec lesquelles le procédé passait d'un mode à l'autre suivant la nature de la cible et le mélange gazeux utilisé. Puis, nous avons regardé plus spécifiquement les variations temporelles du procédé pour des périodes utilisables en conditions de dépôt. Nos observations semblent aller dans le sens de celles de Depla *et al* avec une cinétique de réaction en 2 étapes, absorption puis implantation. Les zones implantées étant plus difficile à supprimer, un effet mémoire peut être observé pour des courts T_{off} . De plus, ces variations en fonction du temps s'établissent sur des temps caractéristiques de l'ordre de la dizaine de seconde, si bien que l'on voit clairement varier les signaux pour des périodes longues ($T = 40$ s) ; alors que l'on observe plutôt un effet moyen pour des périodes plus courtes ($T = 10$ ou 20 s). La période longue de 40 s a eu l'avantage de permettre une étude approfondie de la cinétique du procédé, mais les périodes plus courtes semblent plus prometteuses pour déposer un film dont la composition est constante au cours de la période de pulse et donc au cours de tout le temps de dépôt. Nous allons donc maintenant voir si les variations observées par OES sur le procédé conduisent également à des variations dans l'incorporation de l'oxygène dans les films, permettant ainsi d'obtenir des dépôts de composition ajustable.

2.2. Conditions choisies pour le dépôt des SiO_xN_y

Deux séries, A et B, de films sont déposées. Dans les deux séries, Φ_{Ar} est fixé à 7,8 sccm, tout comme pour le procédé conventionnel, pour avoir une pression initiale de 10^{-2} mbar avant l'introduction des gaz réactifs. La puissance est aussi fixée à 250 W. Le Φ_{N_2} est choisi pour chaque série en se positionnant sur la cartographie du procédé pour avoir des SiO_xN_y plus ou moins riches en Si, les deux débits choisis sont respectivement de 1,4 et 0,4 sccm, pour les séries A et B. Ce dernier débit correspond, sur la cartographie, à des films riches en Si pour les faibles débits en oxygène. Durant le dépôt, les débits d'argon et d'azote sont fixés, alors que celui d'oxygène est pulsé rectangulairement entre 0 sccm et un débit d'oxygène maximum, $\Phi_{\text{O}_2, \text{max}}$. Pour chaque $\Phi_{\text{O}_2, \text{max}}$, nous avons étudié l'influence de la période et du rapport cyclique. Le Tableau 5 résume les différentes conditions de films déposés.

Pour la série A, les compositions élémentaires en Si, O et N sont déterminées grâce aux mesures RBS seulement pour les $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,4$ et $0,8$ sccm et les deux périodes 20 et 40 s. Les rapports cycliques varient entre 0,1 et 0,9.

Tableau 5. Débits des gaz réactifs et paramètres de pulses pour le dépôt des séries A et B.

Série	A	B
ΦN_2 (sccm)	1,4	0,4
$\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ (sccm)	0,4* - 0,8* - 1,2 - 1,4	0,5 - 0,8
T (s)	10 - 20* - 40* - 60	10 - 20 - 40 - 60
$\alpha = T_{\text{on}}/T$	0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 0,9	0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 0,9

(*) Conditions ($\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ et T) de dépôts de la série A pour lesquelles les compositions des films sont déterminées.

Afin d'illustrer la raison de ce choix de débit d'azote, nous avons représenté sur la Figure 32 les compositions attendues d'après notre modèle pour un mélange de gaz $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2$, avec ΦN_2 de 0,4 (procédé balayant la zone RPE et transition) et 1,4 sccm (procédé dans la zone de transition en RPC).

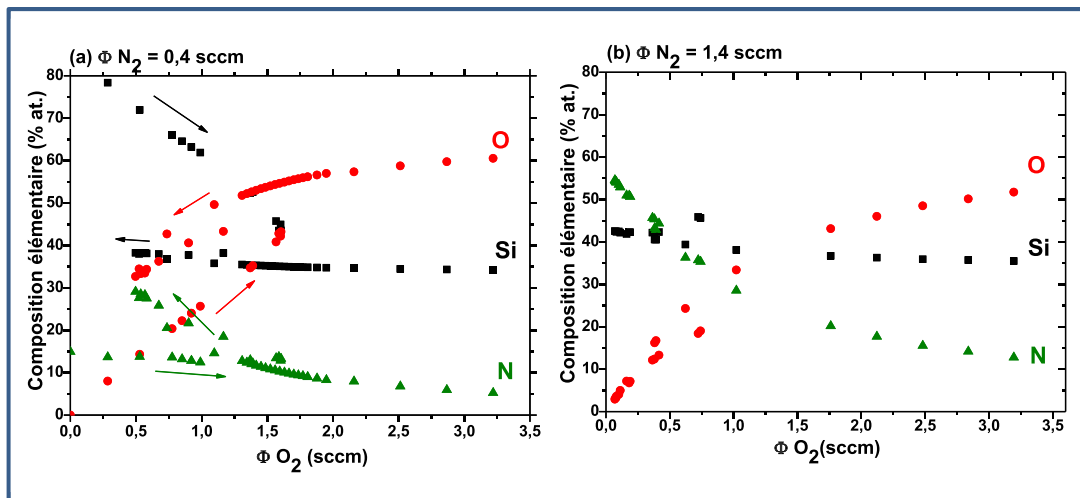


Figure 32. Composition du film calculée en fonction du débit d'oxygène injecté pour un débit constant d'azote de (a) 0,4 sccm et (b) 1,4 sccm.

Nous pouvons remarquer que le choix du débit d'azote a une forte influence sur le type de films déposés. Pour $\Phi\text{N}_2 = 0,4$ sccm, la teneur en azote est quasi-constante alors que celles en O et Si varient avec le débit d' O_2 injecté. Les films déposés sont riches en Si pour les faibles débits d'oxygène ($< 1,6$ sccm); ou de type oxynitrides (avec une composition en silicium autour de 30-40%) pour de plus forts débits. Par contre, pour $\Phi\text{N}_2 = 1,4$ sccm, cette fois, c'est la teneur en silicium qui est quasi constante (~ 30 -40%) ; alors que les teneurs en O et N varient en fonction de ΦO_2 . Les films déposés dans ce cas sont des oxynitrides de

composition variant entre celle d'un nitrure et celle d'un oxyde. Finalement, notre modèle semble confirmer qu'il est possible de contrôler les compositions des films en pilotant le débit d'oxygène pour ces deux débits d'azote. Cependant, ces résultats correspondent à l'injection de débits constants de gaz et non pulsé, comme nous envisageons de la faire ici.

2.3. Composition et densité des films

2.3.1. Série A : $\Phi\text{N}_2 = 1,4$ sccm

Sur la Figure 33, chacun des graphiques correspond à la composition élémentaire des films, déterminée par RBS, pour un couple $(\text{O}_{2,\text{max}}, T)$ donné.

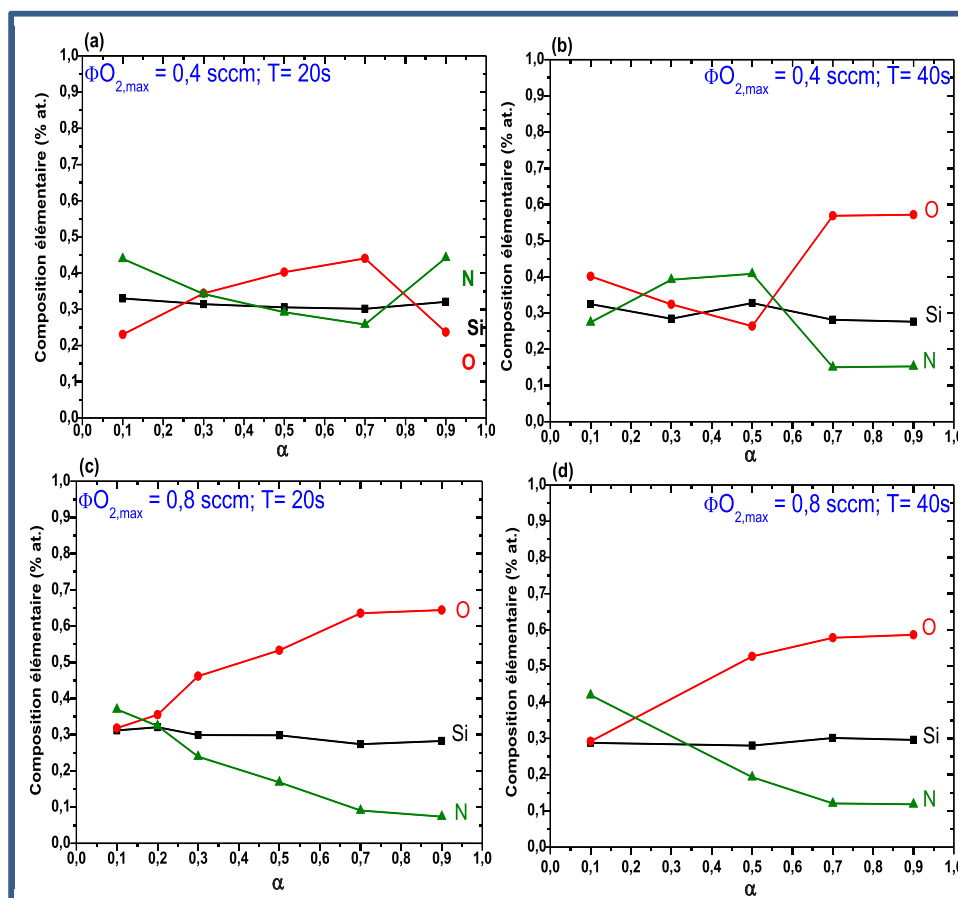


Figure 33: La composition élémentaire des films en Si, O et N, (a-d), pour différentes conditions de pulse ($\Phi\text{O}_{2,\text{max}}, T$), en fonction du rapport cyclique, α .

Qualitativement, on observe l'effet des différents paramètres de pulse, $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}, T$ et α sur la variation de la composition des films. On remarque, pour cette série, que la teneur en Si, est quasi constante autour de 30-35 % at. ; alors que celles en O et N varient largement, respectivement entre 23 - 67 % at. et 11 - 44 % at. Ce premier résultat est en parfait accord avec notre modèle (voir la Figure 32b).

D'autre part, nous pouvons observer que de manière assez logique, plus le rapport cyclique augmente, c'est à dire plus l'injection d' O_2 est longue, et plus le film contient de l'oxygène. Afin de comparer plus directement les différentes conditions de pulse, nous avons repris les résultats précédents sur la Figure 34 en les traçant cette fois en fonction du débit moyen d'oxygène $\langle\Phi\text{O}_2\rangle$. Nous rappelons que ce paramètre est une combinaison entre l'effet du choix des temps de pulse et celui du débit maximal d'oxygène, $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$.

Sur la Figure 34, on observe deux régions. Pour $\langle\Phi\text{O}_2\rangle \leq 0,4$ sccm, la teneur en O et N varie avec $\langle\Phi\text{O}_2\rangle$; alors qu'au-delà de 0,55 sccm, la composition élémentaire demeure constante, quel que soit $\langle\Phi\text{O}_2\rangle$. Plus directement, sur la Figure 34b, on voit que le rapport de composition, $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$, augmente linéairement en fonction du débit moyen d'oxygène dans la région I, les films déposés sont des SiO_xN_y ; alors que $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ se stabilise dans la région II autour de valeurs supérieures à 0,8. Les films déposés sont majoritairement des oxydes. Dans la région I, on peut noter que l'utilisation d'un débit maximum plus faible ($\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,4$ plutôt que 0,8 sccm) permet l'injection de quantités plus finement contrôlées d' O_2 , ce qui permet d'atteindre des modifications fines dans les compositions des SiO_xN_y . Finalement, une variation globale de $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ de 0,33 à 0,94 est obtenue par la méthode du PGRP.

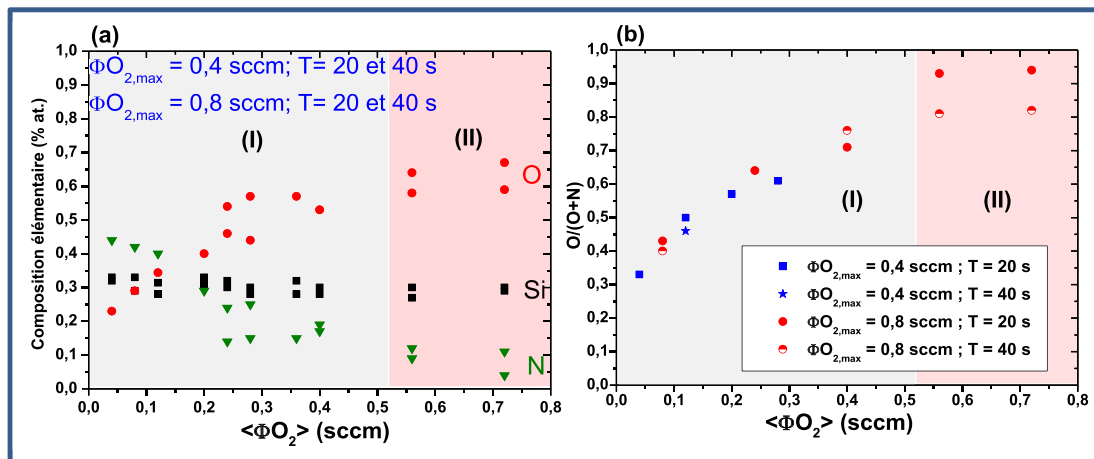


Figure 34. (a) Composition élémentaire en Si, O, N et (b) rapport $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ pour les films déposés en fonction du débit d'oxygène moyen, $\langle\Phi\text{O}_2\rangle$.

Il est intéressant de remarquer que la composition des films reste bloquée sous une forme oxyde pour $\langle\Phi\text{O}_2\rangle \geq 0,55$ sccm, ce qui correspond à $\alpha \geq 0,7$. Lors de l'étude de la cinétique du plasma, nous avons justement observé que la cible était oxydée pour des rapports cycliques supérieurs à 0,8, et que cette oxydation était conservée lors du T_{off} . Cet

effet mémoire sur la cible a donc pour effet de bloquer la composition du film sur celle d'un oxyde.

La densité des films a ensuite été déterminée et tracée sur la Figure 35. L'ensemble des valeurs estimées reste faible, mais du même ordre de grandeur que ce que nous avons observé en procédé conventionnel.

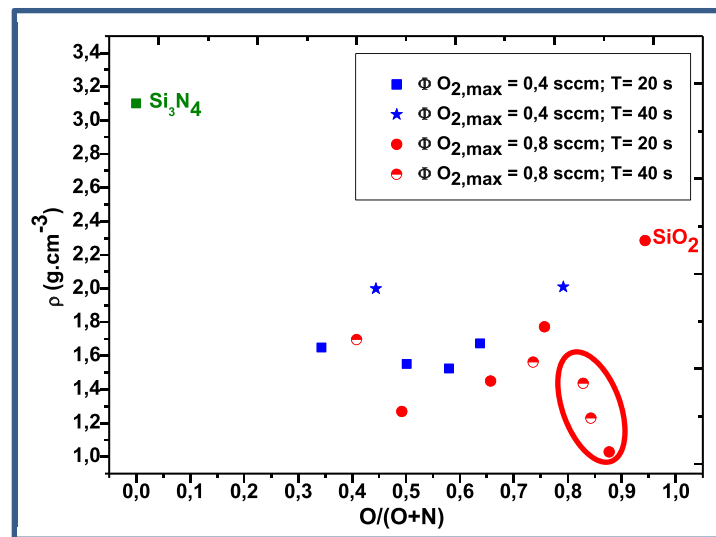


Figure 35. Variation de la masse volumique des couches minces de SiO_xN_y en fonction de leurs compositions, les masses volumiques des matériaux massifs Si_3N_4 et de SiO_2 sont des valeurs théoriques.

Des valeurs très faibles sont observées pour les films de la région II, les plus riches en oxygène. Pour les films de SiO_xN_y , on retrouve l'allure générale parabolique de la masse volumique en fonction du rapport de composition, proche de celle observée pour les films déposés avec le procédé conventionnel. Les masses volumiques des SiO_xN_y varient entre $1,26$ et $2,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ respectivement pour un rapport de composition égal à $0,49$ et $0,94$. En regardant l'effet du $\Phi \text{O}_{2,\text{max}}$ et la période, T , on observe qu'en diminuant le $\Phi \text{O}_{2,\text{max}}$ de $0,8$ à $0,4 \text{ sccm}$ on arrive à densifier légèrement les films.

2.3.2. Série B : $\Phi \text{N}_2 = 0,4 \text{ sccm}$

La composition élémentaire des films déposés pour différentes conditions de pulse avec $\Phi \text{N}_2 = 0,4 \text{ sccm}$ est représentée sur la Figure 36a. On remarque cette fois, que c'est la teneur en N, qui est quasi constante à 20% at. en moyenne ; alors que celles en O et Si varient largement, respectivement de 6 à 55% at. et de 34 à 75% at. Cette observation est en accord avec ce que nous avons prévu grâce au modèle de Berg (Figure 32a). La composition du film

peut maintenant être décrite par le rapport de composition ($\text{O}/(\text{O}+\text{Si})$) où O et Si sont les teneurs en oxygène et silicium. Ce rapport est représenté sur la Figure 36b.

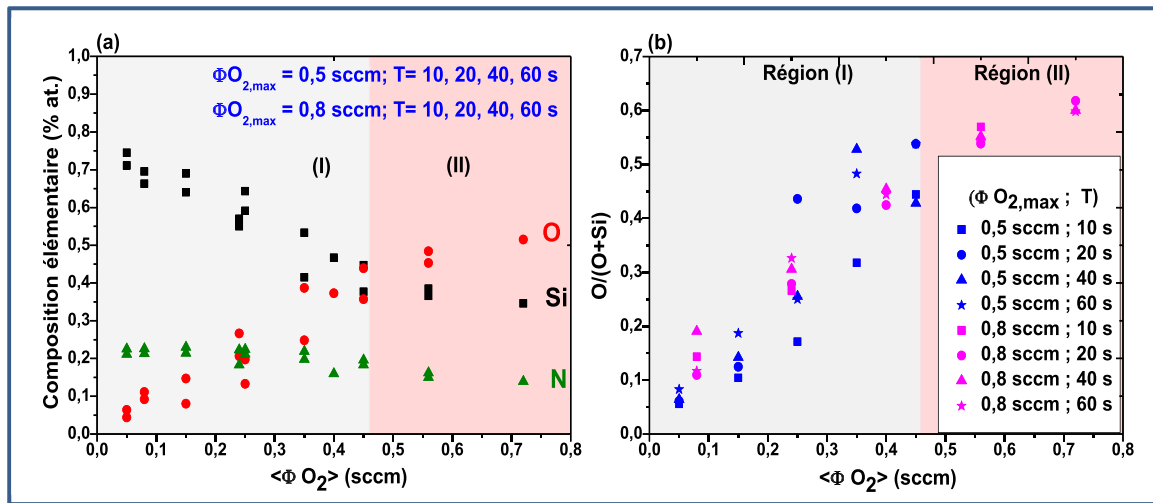


Figure 36. (a) Composition élémentaire des films en Si, O et N et (b) rapport $\text{O}/(\text{O}+\text{Si})$ pour différents couples de conditions de pulse ($\Phi \text{O}_{2,\text{max}}$; T), en fonction du débit d'oxygène moyen.

Sur cette figure, on observe globalement deux régions : une première région où $\langle \Phi \text{O}_2 \rangle \leq 0,45$ sccm pour laquelle les films sont riches en silicium. D'après notre cartographie (Figure 3), le procédé est justement en RPE tant que le débit d'oxygène reste inférieur ou égale à 0,5 sccm. Il est donc logique de retrouver des films riches en silicium dans ces conditions. On peut noter également que le mode RPE est observé pour $\Phi \text{O}_2 \leq 0,5$ sccm sur la Figure 32 du modèle de Berg. Dans la deuxième région où $\langle \Phi \text{O}_2 \rangle \geq 0,55$ sccm, les films sont des oxynitrides avec un %Si moyen autour de 34 %at. La pente du rapport $\text{O}/(\text{O}+\text{Si})$ est plus faible que dans la région I.

Sur la Figure 36 b, pour chaque $\langle \Phi \text{O}_2 \rangle$, nous avons 4 points correspondants à 4 périodes différentes. L'effet de la période paraît plus important pour de faibles $\Phi \text{O}_{2,\text{max}}$. Ainsi, la composition du film peut, moins facilement que dans le cas précédent, être décrite par le simple débit d'oxygène moyen. On remarque par exemple, qu'il est plus efficace, pour incorporer l'oxygène dans les films, d'injecter O_2 avec un débit de 0,8 sccm durant un temps court plutôt qu'avec un débit de 0,5 sccm durant un temps deux fois plus long. Cet effet pourrait être lié à une quantité seuil d'oxygène permettant de passer d'un mode RPE à la transition. En effet, pour un faible débit d'oxygène, la cible restant très peu oxydée, le flux de silicium pulvérisé est élevé en comparaison avec la quantité de gaz réactif en présence. Pour des débits plus élevés, si le temps d'injection est suffisant pour modifier la surface de la cible, cela peut réduire le flux de silicium pulvérisé, ce qui favorisera l'incorporation du gaz réactif.

Pour regarder plus en détail les films les plus riches en Si, le rapport de composition, est tracé dans la Figure 37, en fonction de T_{on} pour $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ de 0,5 sccm et pour différentes périodes. Nous constatons que des films plus riches en oxygène sont obtenus à même T_{on} avec les périodes les plus courtes. Il s'agit ici d'un effet lié à un T_{off} qui devient trop court pour supprimer les modifications ayant eu lieu durant T_{on} . Il faut se souvenir ici que les cinétiques sont plus lentes quand la cible est plus proche d'un état élémentaire, ce qui pourrait expliquer pourquoi nous voyons cet effet pour la série B à faible débit d'azote, alors que nous ne l'observons pas dans la série A, à plus fort débit d'azote.

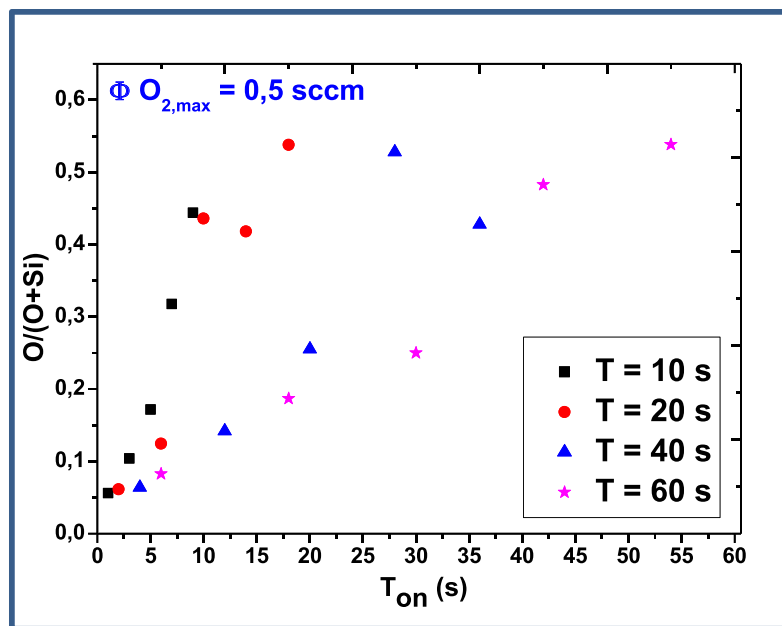


Figure 37. Variation du rapport de composition des films de SiO_xN_y en fonction de T_{on} pour $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ de 0,5 sccm et pour différentes périodes.

Sur la Figure 38, nous constatons globalement que la diminution de $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ de 0,8 sccm à 0,5 sccm permet la densification des films de SiO_xN_y , ce qui est constaté également pour la série A.

Sur la Figure 38a, les films les plus riches en Si (obtenus majoritairement avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ de 0,5 sccm) et les plus riches en O (obtenus majoritairement avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ de 0,8 sccm) présentent des densités faibles. Entre ces deux extrémités les densités des films sont plus élevées allant jusqu'à $2,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. En regardant l'allure générale, les densités des films augmentent de $1,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $2,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour un rapport de composition, $O/(O+Si)$, allant de 0,06 à 0,27 et un $\langle\Phi\text{O}_2\rangle$ allant de 0,05 sccm à 0,24 sccm (Figure 38b), puis les densités des films diminuent quand $O/(O+N)$ augmente. Cette dernière évolution est due à une augmentation du $\langle\Phi\text{O}_2\rangle$.

La période a aussi un effet secondaire pour cette série par rapport au $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$. Pour $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ sccm, les films les plus denses sont observés en couplant l'augmentation du $\langle\Phi\text{O}_2\rangle$ avec la diminution de la période, alors que pour $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,8$ sccm, l'effet de la période est moins claire. Cependant, on observe que les films les plus denses sont obtenus avec les deux périodes 20 et 40 s.

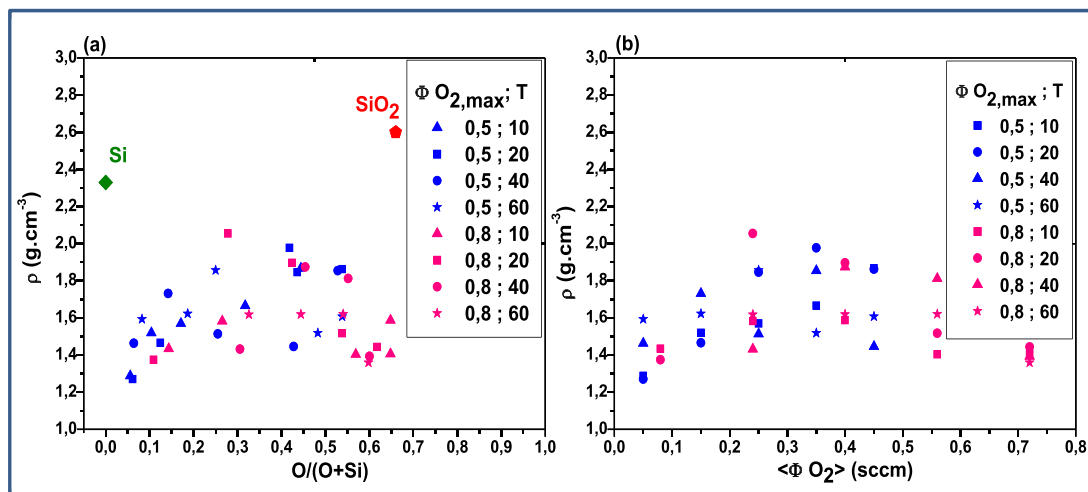


Figure 38. Variation de la masse volumique des couches minces de SiO_xN_y en fonction de (a) leurs compositions et (b) en fonction du débit moyen d'oxygène, pour différentes conditions de pulse. Les masses volumiques des matériaux massifs Si et de SiO_2 sont des valeurs théoriques.

Pour conclure, les masses volumiques varient finement entre $1,26$ et $2,05$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. En jouant sur les paramètres de pulse, les films les plus denses sont obtenus, généralement, avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ sccm (comparé à celui de $0,8$ sccm). L'effet de la période demeure secondaire par rapport à l'effet de $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$. Finalement, pour cette série, les films les plus riches en Si et les plus riches en O présentent les densités les plus faibles de toute la série de dépôts.

3. Conclusion

Pour résumer, dans ce chapitre nous avons détaillé les deux procédés d'élaboration de nos matériaux : le procédé conventionnel (PC) ainsi que le procédé de gaz réactif pulsé (PGRP). Pour les deux techniques, nous n'utilisons qu'une seule cible de Si, avec un mélange gazeux d'Ar et deux gaz réactifs : O_2 et N_2 sauf qu'avec le PGRP le débit d'oxygène est pulsé.

Pour déposer des films à composition variable selon le mélange de gaz réactif, il nous a fallu surmonter le phénomène d'empoisonnement de la cible et ainsi trouver les bonnes conditions de dépôts. Pour y arriver, nous avons étudié le procédé par la spectrométrie d'émission optique avec un suivi de la tension d'autopolarisation, V_{ap} , pour déterminer les régimes de pulvérisation dans lesquels se trouvent la cible en fonction des débits Φ_{O_2} et Φ_{N_2} , injectés. Nous avons ainsi obtenu la cartographie de notre procédé conventionnel, montrant l'interaction complexe entre les deux gaz réactifs. Pour confirmer et comprendre ces phénomènes, nous avons utilisé le modèle de Berg qui nous a permis, entre autres, de calculer le taux de couvrement de la surface de la cible par un oxyde et par un nitrure pour ainsi et connaître son état pour chaque condition de mélange gazeux.

Avec cette connaissance, nous avons pu déposer en procédé conventionnel des films de composition variable ($\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ varie de 0,43 à 0,99) en contrôlant le rapport de flux de gaz réactif R_f , pour un débit total de gaz réactif de 1,4 sccm. Les vitesses de dépôt varient entre 24 à 36 nm min^{-1} , montrant que ces dépôts ne s'effectuent pas dans un régime de pulvérisation de composé mais plutôt soit dans un régime de pulvérisation élémentaire, soit dans un régime de transition, en cohérence avec la cartographie. La comparaison avec les données simulées va également dans le sens d'une cible restée élémentaire. Ce contrôle de la composition des films a ensuite permis d'obtenir des indices de réfraction variant de 1,4 à 1,84 ; entre celui d'un SiO_2 et d'un Si_3N_4 ; tandis que les coefficients d'extinction restaient faibles dans les domaines du visible et IR.

Cependant, en procédé conventionnel, la variation fine de R_f reste limitée par la précision des débitmètres. C'est pourquoi nous avons exploré une seconde technique, le PGRP. Cette méthode faisant intervenir un débit de gaz pulsé, nous avons dans un premier temps cherché à étudier la cinétique de réaction des gaz réactif dans notre procédé grâce à des mesures SEO résolues en temps. Nos observations semblent aller dans le sens de celles de Depla *et al* et de Martin *et al* avec une cinétique de réaction en 2 étapes, absorption puis

implantation. Les zones implantées étant plus difficiles à supprimer, un effet mémoire peut être observé pour des courts T_{off} . De plus, ces variations en fonction du temps s'établissent sur des temps caractéristiques de l'ordre de la dizaine de seconde, si bien que l'on voit clairement varier les signaux pour des périodes longues ($T = 40$ s) ; alors que l'on observe plutôt un effet moyen pour des périodes plus courtes ($T = 10$ ou 20 s). La période longue de 40 s a eu l'avantage de permettre une étude approfondie de la cinétique du procédé, mais les périodes plus courtes semblent plus prometteuses pour déposer un film dont la composition est constante au cours de la période de pulse et donc au cours de tout le temps de dépôt.

Deux séries de dépôt ont ensuite été étudiées : la série A où ΦN_2 est fixé à $1,4$ sccm et la série B où ΦN_2 est fixé à $0,4$ sccm, chacune pour des $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ différents.

Pour la série A, la teneur en Si, est quasi constante autour de $30-35$ % at. ; alors que celles en O et N varient largement, respectivement entre $23 - 67$ % at. et $11 - 44$ % at. Nous avons constaté que l'utilisation d'un débit maximum plus faible ($\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,4$ plutôt que $0,8$ sccm) permet l'injection de quantités plus finement contrôlées d' O_2 , ce qui permet d'atteindre des modifications fines dans les compositions des SiO_xN_y . Finalement, une variation globale de $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ de $0,33$ à $0,94$ est obtenue par la méthode RGPP. Quant aux masses volumiques des films, des valeurs très faibles sont observées pour les films les plus riches en oxygène, celles des SiO_xN_y varient entre $1,26$ et $2,28$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ respectivement pour un rapport de composition égal à $0,49$ et $0,94$ une variation proche de celle observée pour les films déposés avec le PC. Et en regardant l'effet du $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ et la période, T , on observe qu'en diminuant le $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ de $0,8$ à $0,4$ sccm nous arrivons à densifier légèrement les films.

Pour la série B, c'est la teneur en N, qui est cette fois quasi constante à 20 % at. en moyenne ; alors que celles en O et Si varient largement, respectivement entre de 6 à 55 % at. et de 34 à 75 % at. La composition du film est alors décrite par le rapport de composition ($\text{O}/(\text{O}+\text{Si})$) où O et Si sont les teneurs en oxygène et silicium. Pour incorporer l'oxygène dans les films, nous avons constaté qu'il est plus efficace d'injecter O_2 avec un débit de $0,8$ sccm durant un temps court plutôt qu'avec un débit de $0,5$ sccm durant un temps deux fois plus long. Cet effet pourrait être lié à une quantité seuil d'oxygène permettant de passer d'un mode RPE à la transition. Les masses volumiques présentent une variation fine entre $1,26$ et $2,05$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. En jouant sur les paramètres de pulse, les films les plus denses sont obtenus, généralement, avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ sccm (comparé à celui de $0,8$ sccm). L'effet de la période demeure secondaire par rapport à l'effet de $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$. Cependant, on observe que les films les

plus denses sont obtenus avec les deux périodes 20 et 40 s. Finalement, pour cette série, les films les plus riches en Si et les plus riches en O présentent les densités les plus faibles de toute la série de dépôts. Les films les plus denses sont observés en couplant l'augmentation du $\langle\Phi\text{O}_2\rangle$ avec la diminution de la période, alors que pour $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,8$ sccm, l'effet de la période est moins claire. Cependant, on observe que les films les plus denses sont obtenus avec les deux périodes 20 et 40 s.

Finalement, notre objectif est de réussir à contrôler finement la composition élémentaire des films d'oxynitrides de silicium en pilotant les paramètres du procédé de dépôt, ce que nous avons réussi à faire via les deux méthodes : le procédé conventionnel et le RGPP. Avec cette seconde méthode, nous avons réussi la première étape qui consiste à varier finement la composition des films, en contrôlant les paramètres de pulse. Nous allons donc dans le chapitre suivant vérifier l'effet des paramètres de pulse sur les propriétés optiques et voir si nous avons également réussi à avoir une variation fine d'indices de réfraction.

Références du Chapitre III

1. Barankova, H., Berg, S., Carlsson, P. & Nender, C. Hysteresis effects in the sputtering process using two reactive gases. *Thin Solid Films* **260**, 181–186 (1995).
2. Bousquet, A., Zoubian, F., Cellier, J., Sauvage, T. & Tomasella, E. Control the Composition of Tantalum Oxynitride Films by Sputtering a Tantalum Target in Ar/ O₂/ N₂ Radiofrequency Magnetron Plasmas. *Plasma Process. Polym.* **10**, 990 (2013).
3. Berg, S., Blom, H.-O., Larsson, T. & Nender, C. Modeling of reactive sputtering of compound materials. *J. Vac. Sci. Technol. Part -Vac. Surf. Films* **5**, 202 (1987).
4. Leroy, W. P., Mahieu, S., Persoons, R. & Depla, D. Quantification of the incorporation coefficient of a reactive gas on a metallic film during magnetron sputtering: The method and results. *Thin Solid Films* **518**, 1527–1531 (2009).
5. Leroy, W. P., Mahieu, S., Persoons, R. & Depla, D. Method to Determine the Sticking Coefficient of O. *Plasma Process. Polym.* **6**, S342 (2009).
6. Berg, S. & Nyberg, T. Review: Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films* **476**, 215–230 (2005).
7. Rebib, F. *et al.* SiO_xN_y thin films deposited by reactive sputtering: Process study and structural characterisation. *Thin Solid Films* **515**, 3480–3487 (2007).
8. Rebib, F. Thèse de doctorat. (Blaise Pascal -Clermont-Ferrand II, 2006).
9. Sze, S. M. *Physics of semiconductor devices*. (John Wiley & Sons, 1981).
10. Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry 4ème ed.*, 1975. (Clarendon Press, 1975).
11. Pascal, P. *Nouveau traité de chimie minérale Tome VIII (silicium)*. (Masson, 1965).
12. Szekeres, A. *et al.* Plasma-assisted chemical vapor deposited silicon oxynitride as an alternative material for gate dielectric in MOS devices. *Microelectron. J.* **37**, 64–70 (2006).
13. MCIC. *Engineering property data on selected ceramics, Vol. II*. (1987).
14. Depla, D. [b1] (analytic) & De Gryse, R. [b1] (analytic). Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: the influence of chemisorption and gettering (English). *Surf Coat Technol* **183**, 190–195 (2004).
15. Depla, D. [b1] (analytic) & De Gryse, R. [b1] (analytic). Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation (English). *Surf Coat Technol* **183**, 184–189 (2004).

16. Merces, D., Perry, F. & Billard, A. Hot target sputtering: A new way for high-rate deposition of stoichiometric ceramic films. *Surf. Coat. Technol.* **201**, 2276–2281 (2006).
17. Ohta, S. & Hattori, S. Temperature hysteresis during reactive RF sputtering. *Thin Solid Films* **150**, 59–67 (1987).
18. Jonsson, L. B., Nyberg, T. & Berg, S. Target compound layer formation during reactive sputtering. *J. Vac. Sci. Technol. Part -Vac. Surf. Films* **17**, 1827 (1999).
19. Depla, D. & De Gryse, R. Influence of oxygen addition on the target voltage during reactive sputtering of aluminium. *Plasma Sources Sci. Technol.* **10**, 547–555 (2001).
20. Aubry, E., Weber, S., Billard, A. & Martin, N. Silicon oxynitride thin films synthesised by the reactive gas pulsing process using rectangular pulses. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 10065–10071 (2011).
21. *Handbook of Chemistry and Physics*. (D. R. Lide, 1913).
22. Billard, A., Perry, F. & Frantz, C. Stable and unstable conditions of the sputtering mode by modulating at low frequency the current of a magnetron discharge. in *Surface and Coatings Technology* **94–95**, 345–351 (Elsevier, 1997).

Chapitre IV

**Propriétés structurales, optiques et
électriques des SiO_xN_y déposés par le
PGRP**

Table des matières du chapitre IV

1. Propriétés structurales	132
1.1. Caractérisation des liaisons par spectroscopie infrarouge	133
1.1.1. Série A : $\Phi_{N_2} = 1,4$ sccm	133
1.1.2. Série B : $\Phi_{N_2} = 0,4$ sccm	139
1.1.3. Bilan	142
1.2. Caractérisation de l'environnement des atomes de silicium par XPS	143
1.2.1. Pics XPS des composés de silicium	143
1.2.2. Analyse XPS des échantillons représentatifs	145
1.2.3. Bilan	150
1.3. Caractérisation de la nature du Si par la spectroscopie RAMAN	150
1.4. Conclusion sur les propriétés structurales	156
2. Propriétés optiques	157
2.1. Détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie	157
2.1.1. Série A : $\Phi_{N_2} = 1,4$ sccm ; $\Phi_{O_2,max} = 0,4$ et $0,8$ sccm ; T = 20 et 40 s	157
2.1.2. Série B : $\Phi_{N_2} = 0,4$ sccm ; $\Phi_{O_2,max} = 0,5$ et $0,8$ sccm	161
2.1.3. Bilan	167
2.2. Détermination du gap optique et de l'énergie d'Urbach par UV-Visible	168
2.2.1. Série A : $\Phi_{N_2} = 1,4$ sccm ; $\Phi_{O_2,max} = 0,4$ et $0,8$ sccm ; T = 20 et 40 s	168
2.2.2. Série B : $\Phi_{N_2} = 0,4$ sccm ; $\Phi_{O_2,max} = 0,5$ et $0,8$ sccm	171
3. Propriétés électriques	175
4. Conclusion	177
Références du Chapitre IV	180

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet des paramètres de pulse à la fois sur la structure, mais aussi sur les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxynitrides de silicium, déposées par le PGRP pour les deux séries A et B correspondant respectivement à ΦN_2 de 1,4 sccm et 0,4 sccm. En premier lieu, notre objectif est surtout de vérifier si nous arrivons à contrôler finement, sur une large gamme de variation, les indices de réfraction en jouant sur les propriétés structurales des films.

Dans un premier temps, les propriétés structurales sont étudiées à travers plusieurs techniques de caractérisation. Tout d'abord, les liaisons existantes dans les films sont analysées qualitativement et quantitativement par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier. Ensuite, l'environnement des atomes de Si en surface est sondé à l'aide de la Spectrométrie de Photo-électrons X pour quelques échantillons représentatifs. Et enfin, pour avoir plus d'information sur le matériau massif, la spectroscopie Raman est la technique complémentaire que nous avons utilisée.

Dans une seconde partie, nous présentons les résultats des différentes propriétés optiques de nos films. Tout d'abord, les indices de réfraction ainsi que les coefficients d'extinction sont déterminés grâce à l'ellipsométrie spectroscopique. Ensuite, avec la spectroscopie UV-Visible, les gaps optiques ainsi que les énergies d'Urbach caractérisant le désordre du matériau, sont déterminés.

Dans la dernière partie, la conductivité des matériaux est estimée grâce à des mesures quatre pointes. L'effet des paramètres de pulse sur la conductivité sera également discuté en lien avec les propriétés structurales des matériaux.

1. Propriétés structurales

Il est rapporté qu'il y a trois grands types d'ordres chimiques exprimés en termes de probabilités de présences de tétraèdres centrés sur un atome de silicium et qui sont décrits dans les modèles atomiques structuraux concernant les solides amorphes à base de silicium [1]:

1) Pas d'ordre chimique: Il n'existe pas de liaison préférentielle entre les atomes Si et les atomes X ($X = \text{Si}, \text{N}, \text{O}$ etc...). La probabilité de formation d'une liaison particulière Si-X dans un tétraèdre donné est simplement proportionnelle à la fraction d'atomes disponible pour créer la liaison Si-X. Les solides sont dits être chimiquement désordonnés, ce qui ne décrit pas nos films.

2) Ordre chimique total avec dispersion homogène: Les atomes de silicium ont seulement des atomes X ($X = \text{N}, \text{O}$, etc...) comme proches voisins dans les composés riches en atomes X. Les couches contiennent un maximum de liaisons Si-X dispersées aléatoirement à travers la couche déposée. Signalons que les liaisons Si-Si existent dans les tétraèdres des composés riches en atomes de silicium. Nous parlons alors d'ordre chimique homogène.

3) Ordre chimique total avec séparation de phases: Le principe descriptif de cet ordre chimique est identique au précédent. La différence se situe au niveau des liaisons Si-Si et Si-X qui forment des amas identiques Si-X_4 et Si-Si_4 . Des régions de quelques nanomètres composées de tétraèdres identiques sont supposées exister.

Ces modèles sont cependant des cas idéaux, la réalité est en fait plus complexe. Concernant les composés ternaires amorphes du silicium, et plus particulièrement les couches minces $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$, deux principaux modèles permettent de décrire la structure locale autour du silicium (qui est un environnement tétraédrique) :

- Le modèle RMM (Random Mixture Model): C'est le Modèle Aléatoire de Mélange macroscopique proposé par *Yasaitis et al.* [2]. Dans ce modèle il existe deux phases séparées SiO_2 et Si_3N_4 ou trois phases séparées Si, SiO_2 et Si_3N_4 avec les tétraèdres associés Si-O_4 , Si-N_4 et Si-Si_4 .

- Le modèle RBM (Random Bonding Model): C'est le Modèle de Liaisons ou d'Arrangements Aléatoires construit par Philipp [3-5]. Dans ce modèle, toutes les combinaisons d'atomes autour du silicium sont possibles et conduisent à une distribution aléatoire de tétraèdres polysubstitués.

Des travaux plus récents basés sur l'étude par XPS et/ou DFT [6-7] de la microstructure de films contenant des liaisons mixtes (Si,O,N) élaborés par différentes méthodes (RTP [8], oxynitration thermique [9-10], implantation ionique d'azote à basse énergie [7,11,12], LPCVD [13]) ont permis de caractériser les environnements atomiques du silicium ainsi que celui de l'azote. La présence de liaisons N-O-Si dans des environnements atomiques $\text{N-Si}_x\text{O}_y$ ($x + y = 3$) a ainsi été mise en évidence [14,15].

Dans le but d'étudier la structure de nos couches minces de SiO_xN_y déposées par le PGRP pour les deux séries A et B correspondant respectivement à ΦN_2 de 1,4 sccm et 0,4 sccm, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation. Tout d'abord, les liaisons existantes dans nos films sont analysées qualitativement et quantitativement par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier. Ensuite, l'environnement des atomes de Si en surface est sondé à l'aide de la Spectrométrie de Photo-électrons X pour quelques échantillons représentatifs. Et enfin, pour avoir plus d'information sur le matériau massif, la spectroscopie Raman est la technique complémentaire que nous avons utilisée.

1.1. Caractérisation des liaisons par spectroscopie infrarouge

1.1.1. Série A : $\Phi\text{N}_2 = 1,4$ sccm

Pour cette série déposée avec le PGRP, tout d'abord nous nous intéressons au domaine $650\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ pour vérifier l'existence des vibrations moléculaires caractéristiques des liaisons d'un matériau SiO_xN_y , comme déjà observé pour les films déposés par le procédé conventionnel, PC. Le Tableau 1 résume les données de spectroscopie IR attribuées aux liaisons Si-O et Si-N ainsi que leur décalage dans des composés de type Si-O, Si-O-Si, Si-N ou O-Si-N.

Tableau 1. Nombre d'onde des vibrations moléculaires des différentes liaisons de Si-(O, N).

Liaison	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Références
Si-O	Elongation (stretching)	1050 – 1070	[16-19]
	Torsion (bending)	800 – 820	[16,17,20]
Si-O-Si	Balancement de O hors plan	1100-1250	[16,19-22]
Si-N	Elongation (stretching)	790 – 890	[17-19, 23,24]
		960 - 970	
O-Si-N		850 – 1000	[22,23]
		1100	

La Figure 1 montre l'évolution qualitative des spectres d'absorption et de leurs maximums en fonction des paramètres de pulse. D'une façon globale, tous les spectres des

Figures (a), (b) et (c) montrent l'existence de vibrations moléculaires attribuées aux liaisons se trouvant dans un SiO_xN_y , comparables à celles observées pour les films déposés avec le procédé conventionnel, rappelé sur la Figure 1(d). Pour ce dernier, la variation du mélange de gaz réactif a entraîné une variation de la composition des films, conduisant ainsi à une évolution des maximums des pics d'absorption.

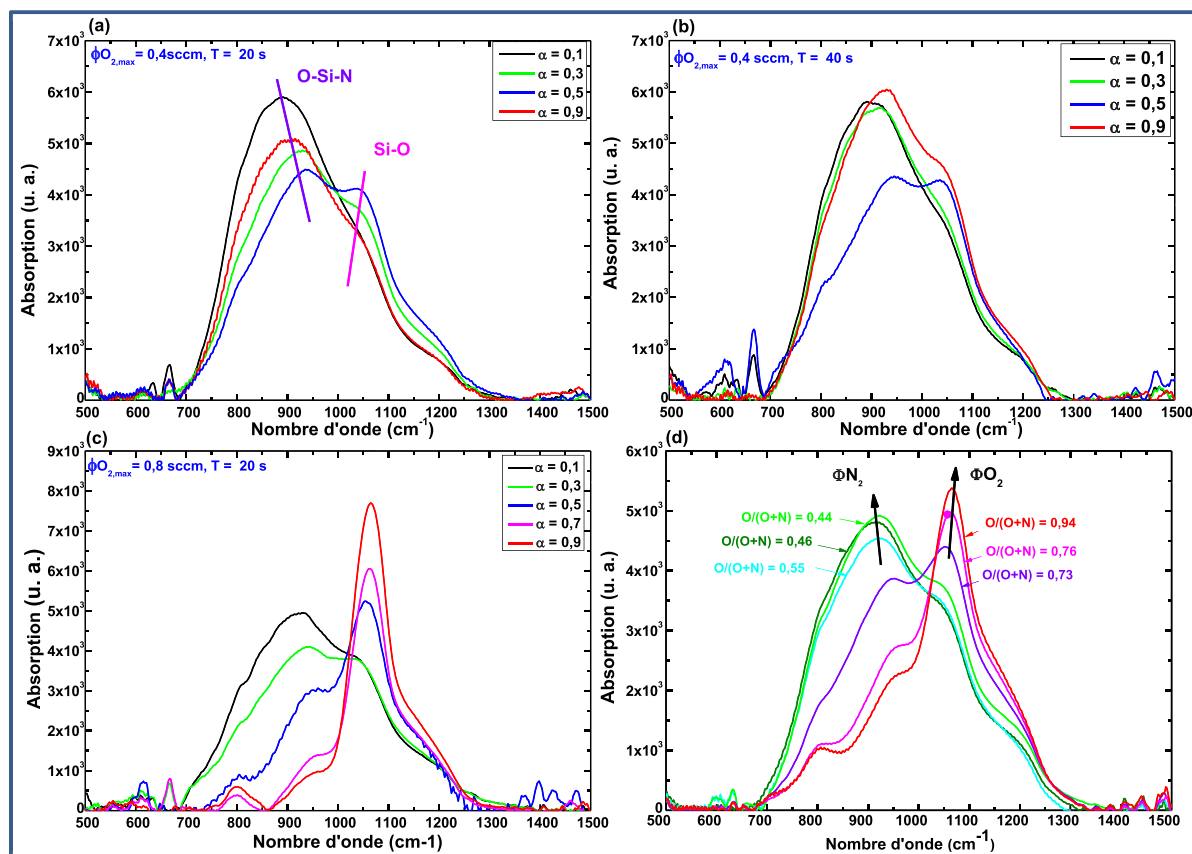


Figure 1. Spectres d'absorption IR des couches minces de SiO_xN_y (a,b,c) en fonction des paramètres de pulse pour les films déposés par le PGRP et (d) en fonction de la composition pour les films déposés par le procédé conventionnel.

Pour les films de la série A, non seulement nous confirmons l'existence des vibrations moléculaires attendues, mais aussi nous observons l'effet des différents paramètres de pulse sur l'évolution des maximums des pics d'absorption. Tout d'abord, sur les trois Figures nous remarquons que l'augmentation du rapport cyclique s'accompagne d'une diminution de la part des liaisons O-Si-N au profit de liaison Si-O. La même évolution, vers des films contenant davantage de liaisons, Si-O s'observe également avec l'augmentation de $\phi_{\text{O}_2, \text{max}}$, en comparant les Figures 1 a et c. Ces deux paramètres permettant d'augmenter la part d' O_2 injecté lors du dépôt ses résultats sont plutôt attendus et en accord avec la variation des compositions élémentaires observés au chapitre précédent par RBS. La comparaison des Figures 1 a et b permet également d'observer un effet de la période de pulse sur les parts

respectives des différentes liaisons dans les films, sans que cet effet soit aussi important que pour les deux paramètres précédents.

La Figure 2 montre l'exemple d'un spectre infrarouge d'une couche mince d'oxynitride de silicium entre 500 et 4000 cm^{-1} . En plus du large pic entre 650 et 1400 cm^{-1} caractéristique des vibrations moléculaires des liaisons d'un oxynitride de silicium déjà évoqué, nous observons une large bande entre 2500 et 3700 cm^{-1} . Cette dernière résulte d'un chevauchement entre le pic caractéristique des vibrations moléculaires des liaisons NH centré sur 3300 cm^{-1} , et une bande autour de 3450 cm^{-1} représentant les vibrations moléculaires des silanols. La nature de ces silanols est vérifiée par la position et confirmée par l'existence d'un petit pic vers 1650 cm^{-1} correspondant à l'adsorption de l'eau à l'état gazeux. Cette observation va dans le sens de silanols liés au film par physisorption de l'eau, et non formés au cours du dépôt. Enfin, le pic de très faible absorption vers 2200 cm^{-1} semble correspondre à la vibration moléculaire d'élongation de la liaison Si-H où le Si est lié à un oxygène (OSi-H). [27-29]. L'absorption de ces liaisons hydrogénées, formées par physisorption de l'eau, est très faible comparée à celles des liaisons chimiques caractéristiques d'un matériau SiO_xN_y , raison pour laquelle nous nous concentrons sur la bande entre 650 - 1400 cm^{-1} . Pour aller plus loin vers des informations quantitatives, la déconvolution de cette large bande est nécessaire.

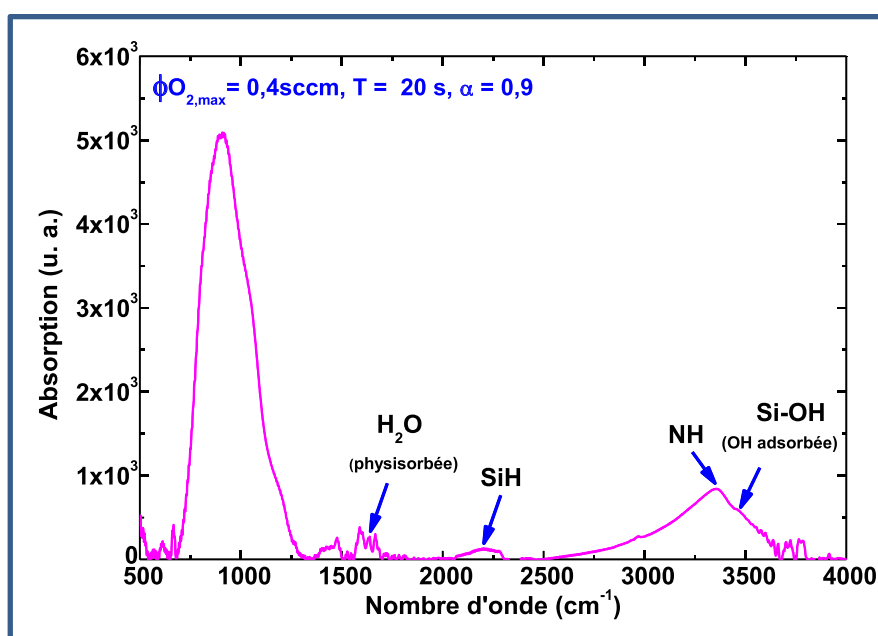


Figure 2. Spectre d'absorption infrarouge d'une couche mince SiO_xN_y de la série A.

La spectroscopie d'absorption infrarouge permet non seulement d'identifier les liaisons vibrantes mais aussi d'évaluer leurs concentrations. En s'appuyant sur le modèle de Lorentz qui considère le solide comme un ensemble d'oscillateurs, nous pouvons corréler

l'aire d'une bande d'absorption caractéristique de la liaison avec la densité de cette dernière, en utilisant la relation suivante [23,30,31] :

$$N_{\text{Si-X}} = K_{\text{Si-X}} \int_{\omega_0} \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu \quad (\text{IV-1})$$

Où $N_{\text{Si-X}}$ représente la concentration absolue de la liaison Si-X, $\alpha(\nu)$ est le coefficient d'absorption à un nombre d'onde ν et ν_0 celui correspondant au maximum d'absorption du mode de vibration correspondant. $K_{\text{Si-X}}$ est appelé facteur de calibration et correspond à l'inverse de la force de l'oscillateur de la liaison considérée. L'aire de la bande d'absorption peut être approximée par :

$$A = \frac{\alpha_0 \Delta\nu_{1/2}}{d} \quad (\text{IV-2})$$

Où d est l'épaisseur du film, $\Delta\nu_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption et α_0 est le maximum de l'absorption.

La densité absolue des liaisons Si-X (avec $X = \text{O}$ ou N) peut alors être déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$N_{\text{Si-X}} \approx K_{\text{Si-X}} \times \frac{\alpha_0 \Delta\nu_{1/2}}{d} \approx K_{\text{Si-X}} \times \frac{A}{\nu_0} \quad (\text{IV-3})$$

Les facteurs de calibration des différentes liaisons sont obtenus par étalonnage en utilisant des techniques permettant de remonter à la concentration comme l'ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) ou la RBS. Pour les liaisons Si-O et Si-N, ces facteurs dépendent fortement du mode de préparation des matériaux ainsi que de la concentration des éléments oxygène et azote respectivement. Les valeurs retenues pour cette étude sont :

$K_{\text{Si-O}} = 1,48 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ [19,32] et $K_{\text{Si-N}} = 6,30 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ [33,34].

Pour notre étude, chaque pic d'absorption entre $650\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ est décomposé en quatre bandes gaussiennes, comme le montre la Figure 3, correspondant aux liaisons suivantes :

- Si-N : $790 - 890 \text{ cm}^{-1}$ (élongation),
- O-Si-N : $850\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$,
- Si-O : $1050 - 1070 \text{ cm}^{-1}$ (élongation),
- Si-O-Si : $1150 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ (épaulement).

Contrairement à Farida Rebib dans ses travaux de thèse sur les SiO_xN_y , nous avons tenu compte de la vibration moléculaire des liaisons O-Si-N. En effet, comme les SiO_xN_y sont

des matériaux intermédiaires entre SiO_2 et Si_3N_4 , il doit y avoir une absorption liée aux vibrations des liaisons O-Si-N, ce qui est discutée par plusieurs auteurs [26,35,36].

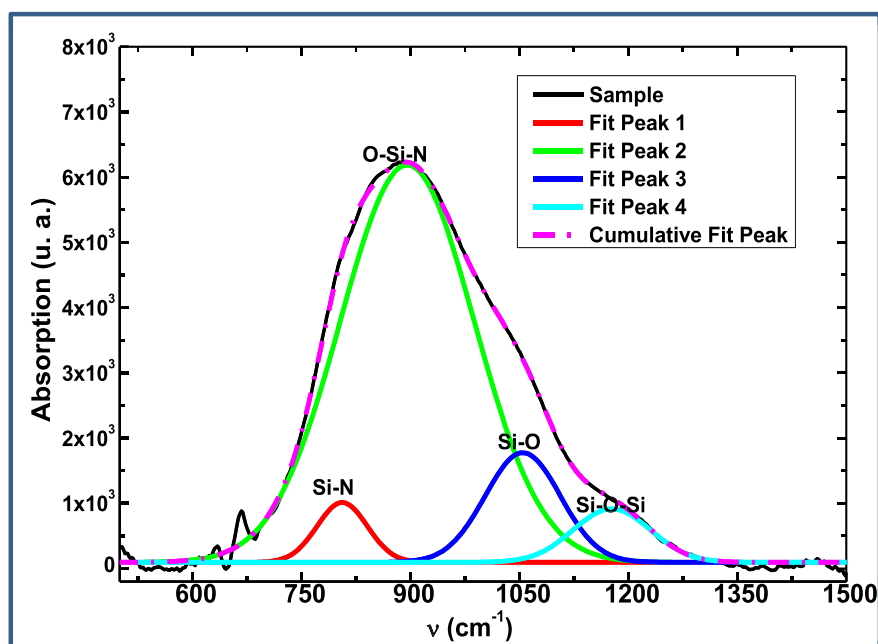


Figure 3. Décomposition de la bande d'absorption d'un SiO_xN_y : la ligne continue représente le spectre expérimental et la pointillée représente la simulation.

Pour obtenir un bon ajustement de la bande d'absorption totale, nous avons fixé les positions des pics et nous avons laissé libres les largeurs à mi-hauteur. Ensuite, à partir des aires des pics d'absorption relatifs aux vibrations d'élongation, nous avons calculé les densités des liaisons Si-O et Si-N.

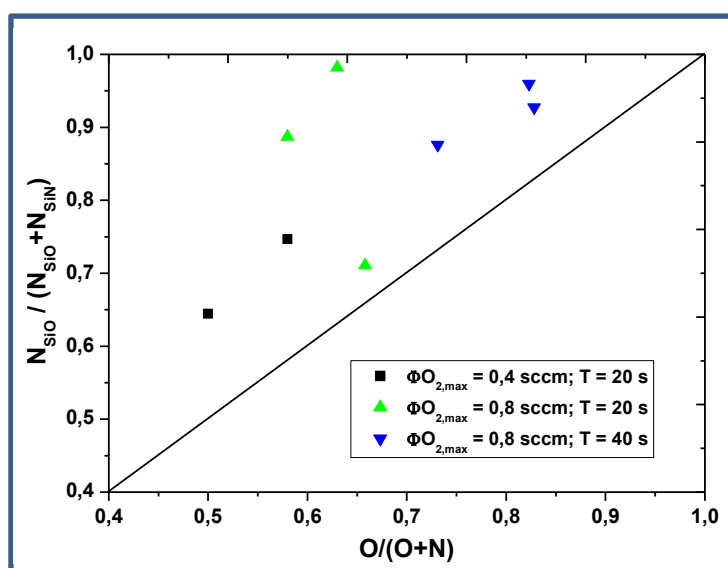


Figure 4. Variation du rapport des densités des liaisons Si-O et Si-N en fonction du rapport de composition.

Le rapport de densités $N_{\text{Si-O}}/(N_{\text{Si-O}} + N_{\text{Si-N}})$ est rapporté en fonction du rapport de composition $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ dans la Figure 4, en considérant les compositions déterminées au chapitre précédent par RBS. Si les atomes de silicium étaient liés sans préférence à des atomes d'oxygène et d'azote, les points expérimentaux seraient tracés sur la bissectrice des axes de la Figure 4. Autrement dit, le rapport de densité serait égal au rapport de composition pour chaque couche mince. Or, dans nos conditions de dépôt, les points sont situés au-dessus de la bissectrice, ce qui suggère que le silicium se lie préférentiellement à l'oxygène confirmant la réactivité plus importante du silicium avec l'oxygène comparée à celle avec l'azote.

La corrélation entre le déplacement du maximum d'absorption, ν_0 , et le rapport de composition des films de la série A est représentée dans la Figure 5. En augmentant la composition des films en oxygène, nous observons un déplacement des positions vers les nombres d'onde les plus élevés. En effet, en comparant les positions de nos films avec celles caractéristiques des liaisons Si-N et Si-O, nous constatons le déplacement de ν_0 de la position caractéristique des liaisons Si-N d'un matériau Si_3N_4 à celle des liaisons Si-O d'un matériau SiO_2 . Les ν_0 intermédiaires correspondent à des liaisons de matériaux de compositions intermédiaires, des SiO_xN_y . Pour ces derniers, le déplacement du maximum d'absorption est progressif du fait qu'il y a une substitution des atomes d'azote par des atomes d'oxygène au fur et à mesure que cet élément est introduit dans la structure, ceci avec une concentration en silicium très peu variable pour ces différents films.

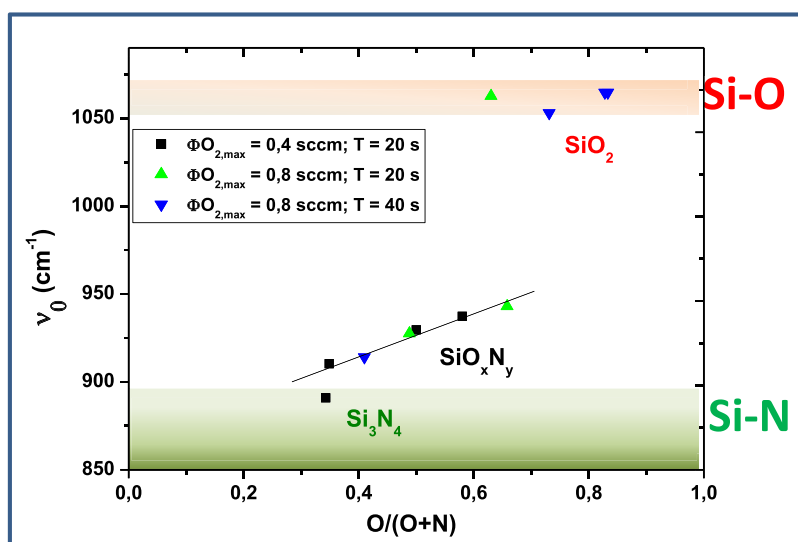


Figure 5. Déplacement de la position des maximums des pics d'absorption des couches minces SiO_xN_y en fonction du rapport de composition $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ pour différents paramètres de pulse.

La nature des liaisons Si-O et Si-N introduit ainsi un déplacement régulier de l'absorption vers les nombres d'onde les plus élevés pour ces structures intermédiaires. Par contre, pour les SiO_2 , nous n'observons pas ce déplacement. C'est plutôt la densité des films qui modifie la position de ν_0 .

Les films de la série B où le ΦN_2 est fixé à 0,4 sccm ont également été caractérisés par spectroscopie infrarouge. Pour ce débit plus faible en azote, comparée à la série A, les films sont plus riches en silicium, et c'est la composition en azote qui varie peu en fonction des paramètres de pulse. Quel sera alors l'effet sur la structure ?

1.1.2. Série B : $\Phi\text{N}_2 = 0,4$ sccm

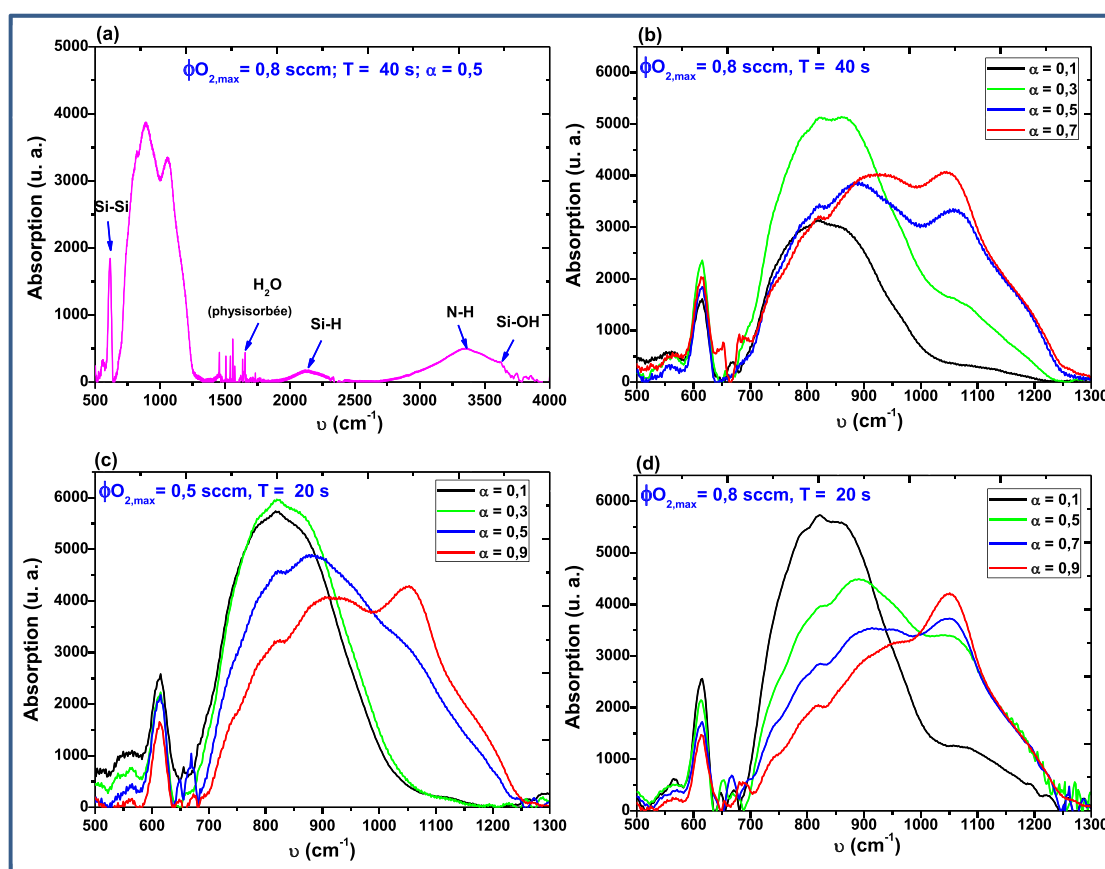


Figure 6. (a) Exemple d'un spectre d'absorption infrarouge d'une couche mince SiO_xN_y de la série B et (b-c-d) évolution des spectres d'absorption des couches minces en fonction des paramètres de pulse pour les films, de la série B, déposés par le PGRP.

Pour cette série de dépôt, nous observons également une évolution qualitative des spectres d'absorption en fonction des paramètres de pulse. La Figure 6a montre un exemple d'un spectre large sur la gamme $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Les différentes vibrations moléculaires déjà observées pour les films de la série A sont présentes: une bande large pour les vibrations moléculaires des liaisons Si-(O, N) entre $650\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, une large bande entre 2500 et 3700

cm^{-1} résultant d'un chevauchement entre le pic caractéristique des vibrations moléculaires des liaisons NH centré sur 3300 cm^{-1} , et une bande autour de 3450 cm^{-1} représentant les vibrations moléculaires des silanols. La nature de ces silanols est également attribuée à la physisorption de l'eau, pour les mêmes raisons que précédemment.

Enfin, nous voyons un pic à très faible absorption vers 2200 cm^{-1} correspond à la vibration moléculaire d'élongation de la liaison Si-H où le Si est lié à un oxygène (O-Si-H). Cependant, en plus de ces vibrations moléculaires, nous observons également l'apparition d'un pic vers 613 cm^{-1} pouvant correspondre à la liaison Si-Si, référencée à 615 cm^{-1} [37,38]. Ce pic est observé pour la plupart des films de la série B avec une position qui ne change quasiment pas avec les conditions de dépôt.

Si l'on compare l'effet des paramètres de pulse, nous observons que la part des liaisons O-Si-N diminue au profit de liaisons Si-O quand le rapport cyclique ou le débit d'oxygène maximum augmentent. Cependant, de manière générale, ces spectres présentent une part de la liaison O-Si-N plus importante que dans la série précédente.

Nous avons ensuite procédé à la décomposition de ces larges bandes d'absorption de la même manière que décrite précédemment, et nous avons aussi estimé les densités des liaisons Si-O et Si-N. L'attribution des vibrations moléculaires de liaisons est schématisée par un exemple de décomposition sur la Figure 7. La vibration moléculaire de la liaison Si-Si apparaît également sur cette figure.

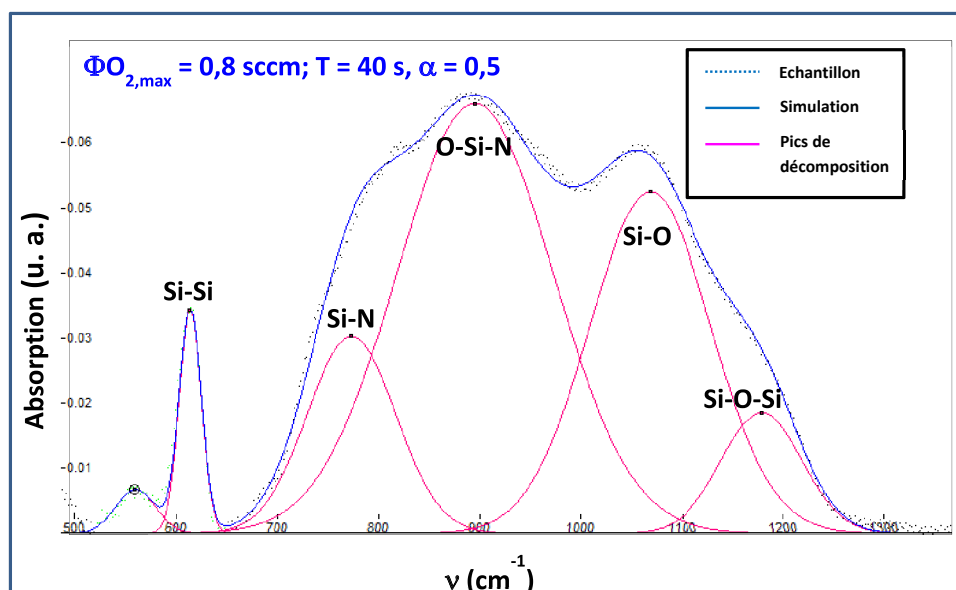


Figure 7. Décomposition de la bande d'absorption d'un SiO_xN_y : la ligne pointillée représente le spectre expérimental et la continue représente la simulation.

Le rapport de densité $N_{\text{SiO}}/(N_{\text{SiO}} + N_{\text{SiN}})$ est ensuite tracé sur la Figure 8 en fonction du rapport de composition $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ afin de vérifier si le silicium se lie toujours préférentiellement avec l'oxygène plutôt qu'à l'azote. Effectivement, tous les points correspondant à nos différentes conditions de pulse, se situent au-dessus de la bissectrice des axes de la figure, confirmant encore une fois la réactivité plus importante du silicium avec l'oxygène comparée à celle avec l'azote.

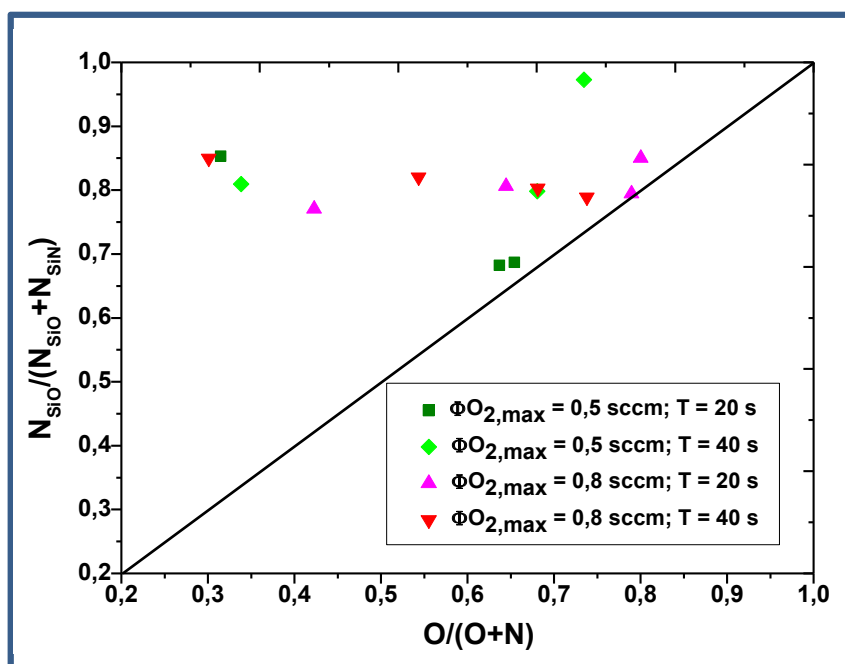


Figure 8. Variation du rapport des densités des liaisons Si-O et Si-N en fonction du rapport de composition $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ pour différentes conditions de pulse.

La corrélation entre le déplacement du maximum d'absorption, ν_0 , et le rapport de composition, $\text{O}/(\text{O}+\text{Si})$ où O et Si sont les concentrations atomiques en oxygène et en silicium, des films de la série B est représentée sur la Figure 9. En augmentant la composition des films en oxygène, nous observons un déplacement des positions vers les nombres d'onde les plus élevés. Au-delà d'un rapport $\text{O}/(\text{O}+\text{Si}) \geq 0,4$, nous constatons le déplacement de ν_0 des valeurs correspondant à des compositions de Si_3N_4 à celles de SiO_2 , en passant par des SiO_xN_y pour les valeurs intermédiaires, sur une gamme semblable à la série précédente. Par contre, pour des rapports plus faibles ($\leq 0,3$), ce qui correspond à des films plus riches en Si, la position ν_0 est plus faible (entre 800 et 840 cm^{-1}), bien que toujours dans la gamme des nitrures. Il est à noter que cette séparation pour $\text{O}/(\text{O}+\text{Si}) \leq 0,3$ les films présentent une teneur en silicium supérieure à 35% at. (d'après les résultats RBS). Ainsi, cette nouvelle position ν_0 correspond bien à des films de nature différente : ce sont des oxynitrures riches en silicium.

Finalement, en variant les paramètres de pulse, nous avons réussi à déposer des matériaux de natures très diverses simplement en jouant sur les paramètres de pulse du débit de O_2 .

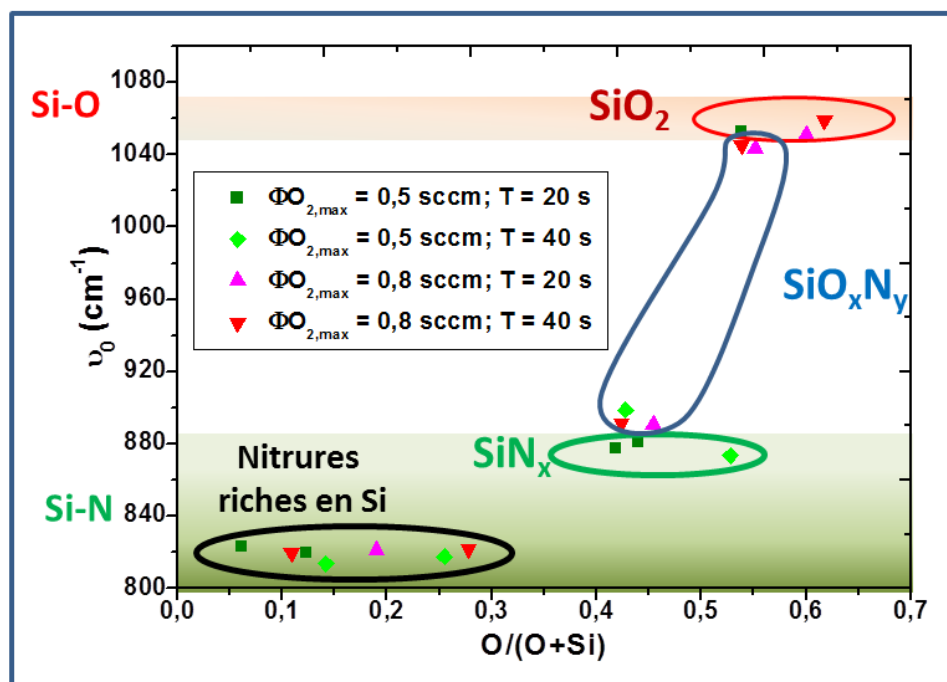


Figure 9. Déplacement de la position des maximums des pics d'absorption des couches minces SiO_xN_y de la série B, en fonction du rapport de composition $\text{O}/(\text{O}+\text{Si})$ pour différents paramètres de pulse.

1.1.3. Bilan

Pour les deux séries A et B (ΦN_2 respectivement à 1,4 et 0,4 sccm), nous avons observé, qualitativement, une évolution des bandes d'absorption des vibrations moléculaires des liaisons se trouvant dans un matériau $\text{Si}(\text{O},\text{N})$ avec les paramètres de pulse ($\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$, T et α) confirmant le dépôt de films de type $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$. Nous avons pu relier l'évolution du maximum de la bande d'absorption, ν_0 , des films à leur composition élémentaire, via les rapports $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ pour la série A et $\text{O}/(\text{O}+\text{Si})$ pour la série B. Nous avons pu voir que ν_0 est un marqueur de la nature majoritairement présente dans le film. Ainsi dans la série A, les films sont des nitrures, des oxynitrures ou des oxydes ; alors qu'avec la série B des films riches en silicium peuvent être obtenus. Ces derniers présentent en outre un pic d'absorption correspondant aux vibrations moléculaires des liaisons Si-Si.

D'un point de vue quantitatif, les densités des liaisons Si-O et Si-N ont été estimées après décomposition des bandes d'absorption des liaisons Si-(O, N) entre 650 et 1400 cm^{-1} , en quatre gaussiennes. Le rapport de densité, $N_{\text{Si-O}} / (N_{\text{Si-O}} + N_{\text{Si-N}})$, une fois tracé en fonction du

rapport de composition, $O/(O+N)$, pour les différents paramètres de pulse, suggère pour les deux séries, A et B, que le silicium se lie préférentiellement à l'oxygène. Ce résultat est contraire à l'idée d'une description de ces matériaux par un modèle de type RBM. Cependant, la présence de manière non négligeable de liaisons de type O-Si-N ne correspond pas non plus à un modèle de type RMM. Ainsi, un modèle plus complexe est nécessaire pour décrire nos films. Cova *et al.* [39] considèrent eux aussi que les modèles RBM et RMM ne suffisent pas pour décrire les structures à phases multiples. Ils ont alors proposé un modèle qui considère les films SiO_xN_y comme un réseau de plusieurs phases avec huit possibilités basées sur l'existence de tétraèdres polysubstitués $\text{Si-Si}_{4-(v+\eta)}\text{O}_v\text{N}_\eta$. Ce modèle inclut l'existence de phases stables SiO_2 , Si_3N_4 et Si avec les tétraèdres associés Si-O₄, Si-N₄ et Si-Si₄ et la présence de défauts intrinsèques, comme des liaisons N-O. D'une manière générale, le modèle peut alors être reformulé comme un ensemble de tétraèdres, centrés sur le silicium, de formule $\text{Si-O}_v(\text{ON})_{4-v}$ ($0 < v < 4$).

De notre côté, dans le but de mieux comprendre la structure de nos films, nous nous sommes intéressés à l'environnement proche des atomes de silicium grâce à l'analyse XPS et au matériau massif par la spectroscopie RAMAN.

1.2. Caractérisation de l'environnement des atomes de silicium par XPS

1.2.1. Pics XPS des composés de silicium

Le domaine de composition des oxynitrides de silicium est délimité par l'oxyde et le nitrure de silicium. Plusieurs études se sont intéressées à l'évolution de la position, de la forme ainsi que l'intensité des pics Si 2p, N 1s et O 1s dans ces composés.

1.2.1.1. Les nitrures de silicium

Le pic XPS du silicium élémentaire Si 2p a une énergie de liaison (EL) autour de 99,5 eV [40]. Ce pic se décale vers les énergies de liaison plus importantes lorsque des liaisons Si-N se forment et atteint 101,9 pour Si_3N_4 [41]. Ce décalage en énergie est dû à un transfert de charge de l'atome de silicium vers l'atome d'azote qui est plus électronégatif. En passant du silicium pur à l'azote, si nous prenons l'hypothèse que pour chaque liaison Si-N remplaçant une liaison Si-Si, l'énergie se décale de façon identique. Il est alors possible d'effectuer une décomposition des spectres de Si 2p en cinq gaussiennes décalées, représentant les cinq environnements possibles pour un atome de silicium : Si-Si₄, Si-Si₃N, Si-Si₂N₂, Si-SiN₃ et Si-N₄ [26,42]. Le pic XPS de l'azote N 1s, dans ces nitrures, est situé à 397,2 eV [43].

1.2.1.2. Les oxydes de silicium

Les évolutions des pics de silicium et d'oxygène dans les oxydes de silicium sont analogues à celles pour les nitrures de silicium. Le décalage du pic du silicium Si 2p est plus important pour une liaison Si-O que pour une liaison Si-N car l'énergie de liaison de Si-O est plus importante que celle de Si-N, respectivement à 452 et 355 KJ/mol. Le pic se situe autour de 103,4 eV [44] et peut toujours être décomposé en cinq gaussiennes correspondant aux différents environnements de l'atome de silicium. Le pic caractéristique de l'oxygène O 1s est situé à environ 532,5 eV [17,23]. Son intensité augmente avec l'enrichissement du film en oxygène et sa position se décale vers les hautes énergies. Bien que son décalage soit plus important que celui de l'azote, le pic de l'oxygène ne donne pas d'informations supplémentaires par rapport au pic du silicium.

1.2.1.3. Les oxynitrures de silicium

Dans le cas des SiO_xN_y où O, Si et N forment des configurations de tétraèdres centrés sur le Si, les liaisons Si-O et Si-N peuvent simultanément être présentes dans les films. Le pic du silicium, Si 2p, a donc une énergie de liaison entre celle de Si_3N_4 et celle de SiO_2 [41, 44, 45].

Le pic d'azote, N 1s, a une énergie de liaison entre celle de Si_3N_4 à 397,2 eV et celle de la liaison N-O (399,7 eV pour N- Si_2O et 402,8 eV pour N- SiO_2) [46]. Les valeurs des énergies de liaison de N 1s des tétraèdres centrés sur le silicium, sont proches de 397,8 eV pour Si- N_3O et de 398,3 eV pour Si- O_3N [43].

Pour exploiter les résultats des analyses XPS de nos échantillons nous avons procédé selon la démarche suivante :

- Pour chaque film, nous décomposons le pic du photoélectron C1s lié à la contamination atmosphérique. L'énergie de liaison pour les liaisons C-C est à 284,6 eV [47], ce qui nous permet de déterminer le décalage à reporter pour tous les autres éléments mesurés sur le film.
- Puis, nous décomposons les pics de O 1s et N 1s, généralement avec une seule composante.
- Ensuite, nous décomposons le pic de Si 2p avec plusieurs composantes.

1.2.2. Analyse XPS des échantillons représentatifs

1.2.2.1. Choix des échantillons représentatifs

Les résultats de l'analyse par la spectroscopie infrarouge, corrélée avec la composition déterminée par RBS des films des deux séries A et B, ont montré que les positions des maximums des pics d'absorption correspondent à des SiO₂, SiO_xN_y, Si₃N₄ et des oxynitrides riches en silicium. Pour avoir une meilleure idée sur leur structure, nous avons choisi cinq échantillons représentatifs de chacun de ces environnements: un oxynitride majoritairement oxyde (B1 avec O/(O+N) = 0,83), un oxynitride majoritairement nitrure (A2 avec O/(O+N) = 0,34), un oxynitride intermédiaire avec O/(O+N) = 0,5 (A3), un oxynitride riche en silicium (B4) et un nitrure riche en silicium (B5). Le tableau 2 résume les conditions de dépôts de ces échantillons ainsi que leurs compositions déterminées par RBS.

Tableau 2. Echantillons analysés par XPS.

Echantillons	Conditions de dépôts				Compositions RBS
	ΦN ₂ (sccm)	ΦO _{2,max} (sccm)	T(s)	α	
B1	0,4	0,8	40	0,9	Si _{0,34} O _{0,55} N _{0,11} ; O/(O+N) = 0,83
A2	1,4	0,4	20	0,1	Si _{0,33} O _{0,23} N _{0,44} ; O/(O+N) = 0,34
A3	1,4	0,4	20	0,3	Si _{0,31} O _{0,35} N _{0,34} ; O/(O+N) = 0,5
B4	0,4	0,5	20	0,7	Si _{0,47} O _{0,34} N _{0,19} ; oxynitride riche en Si
B5	0,4	0,5	40	0,1	Si _{0,74} O _{0,05} N _{0,21} ; nitrure riche en Si

1.2.2.2. Résultats de l'étude des pics de photoélectrons

Tout d'abord, les compositions élémentaires obtenues par XPS sont reportées dans le tableau 3.

Tableau 3. Récapitulatif des compositions obtenues par XPS.

Echantillon	Composition élémentaire (% at.)			
	Si	O	N	O/(O+N)
B1	39,8	54,1	6,1	0,90
A2	41,3	35,1	23,7	0,60
A3	39,4	41,6	19,0	0,68
B4	47,6	42	10,4	/
B5	85	contribution de l'oxydation de surface éliminée	15	/

Le taux de C résiduel est, en moyenne sur les cinq échantillons, autour de 12 %. Les compositions élémentaires des films en Si, O et N présentées dans le tableau 3 sont déterminées en dehors de celles en C. En comparant les compositions déterminées par XPS et RBS, nous remarquons que les teneurs en Si déterminées par XPS sont légèrement supérieures à celles déterminées par RBS. Concernant les teneurs en oxygène et en azote, les écarts sont généralement plus importants. Le pourcentage atomique de l'oxygène déterminé par XPS est supérieur à celui déterminé par RBS au détriment de l'azote. En effet, la contribution de l'oxydation de surface est fortement accentuée par l'analyse XPS dont la profondeur d'analyse est faible (proche de 7 nm). Nous soulignons le fait que bien que les compositions obtenues par RBS sont beaucoup plus précises que celles données par l'XPS, les résultats restent en bon accord.

Nous avons ensuite décomposé les pics des photoélectrons X pour les différents éléments selon la procédure expliquée auparavant. La Figure 10 présente l'évolution des pics de photoélectrons Si 2p pour les cinq films. Le tableau 4 reprend l'ensemble des résultats de cette décomposition : les positions, largeurs à mi-hauteur et les aires des pics pour les 3 éléments étudiés (Si 2p, N 1s et O 1s).

Les pics des photoélectrons Si 2p sont la somme de plusieurs composantes représentant des environnements atomiques variés du silicium. Afin de ne pas multiplier le nombre de composante utilisée pour le décomposer, nous avons commencé par analyser les films présentant les environnements du silicium les plus simples, c'est à dire se rapprochant d'un oxyde (B1) et d'un nitrure (A2).

Une fois corrigé en position, le pic Si 2p de l'échantillon B1 se décompose avec une seule composante à la position 103,42 eV, ce qui correspond bien à un environnement SiO_2 . Une faible quantité d'azote est détectée, nous déterminons un rapport $\text{O}/(\text{O}+\text{N}) = 0,9$. Ce film est donc bien majoritairement un oxyde de silicium.

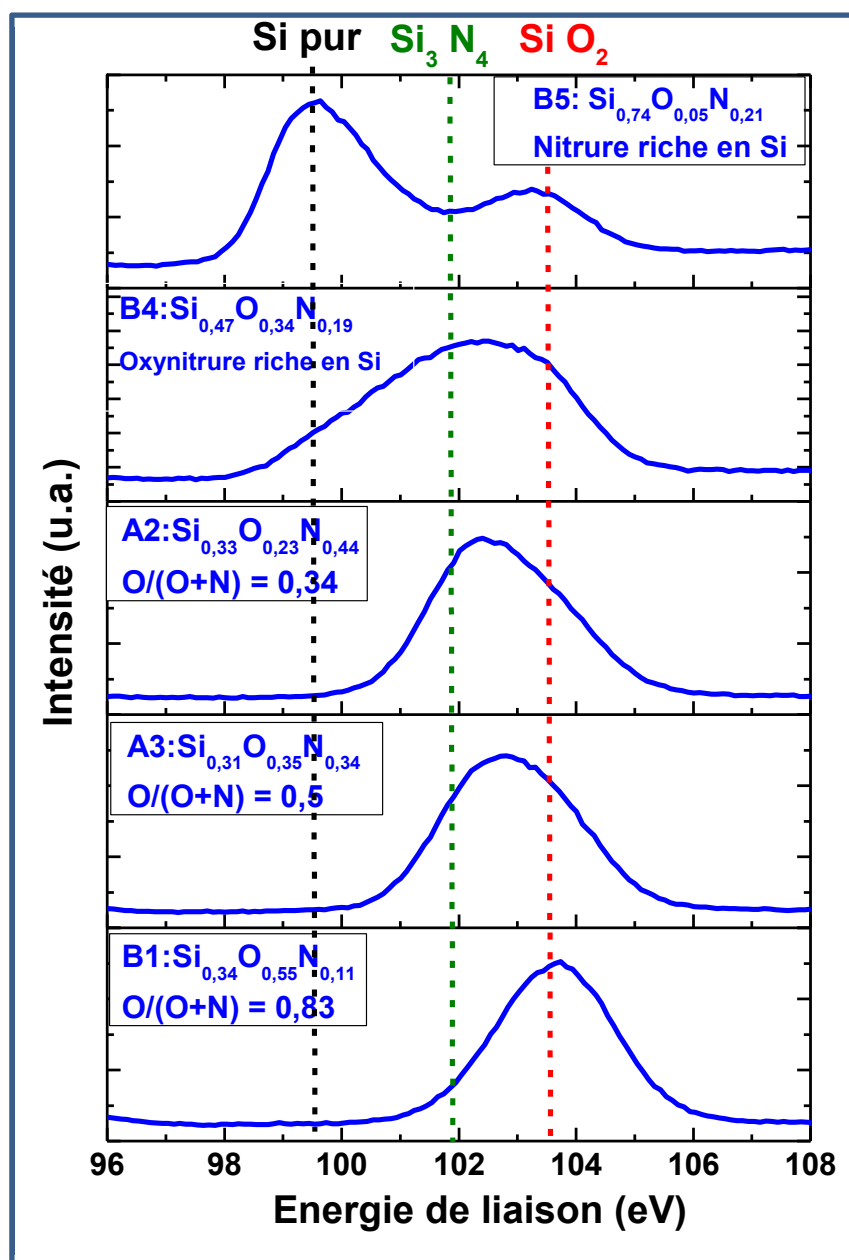


Figure 10. Evolution de la position des pics de photoélectrons Si 2p des films SiO_xN_y analysés, en fonction de la composition RBS. Les pointillés représentent les positions des énergies de liaison de Si 2p du Si élémentaire, Si_3N_4 et SiO_2 respectivement à 99,5 eV ; 101,9 eV et 103,4 eV.

Pour le film A2, nous observons une position du pic Si 2p à plus basse énergie que pour B1, mais avec un épaulement vers les hautes énergies. Il ne sera pas possible de décomposer ce pic avec une seule composante. Nous en avons utilisé trois, dont les positions correspondent aux environnements de Si-O_4 , $\text{Si-O}_2\text{N}_2$ et Si-N_4 . Ici nous avons choisi de ne pas multiplier les pics d'environnements intermédiaires entre l'oxyde et le nitrure. Cependant, nous avons tenu compte de cette possibilité en introduisant un pic correspondant à $\text{Si-O}_2\text{N}_2$. Ce film présente bien un environnement majoritaire correspondant à un nitrure (41 % des environnements du Si). Cependant, il présente également des environnements d'oxydes

(probablement en partie liés à une oxydation de surface) mais aussi intermédiaires, indiquant qu'il ne s'agit pas d'un nitrure pur.

L'échantillon A3 correspond à un oxynitrure de composition élémentaire globale $O/(O+N) = 0,5$ (d'après la RBS). Cela se retrouve bien sur la Figure 10 où le maximum du pic Si 2p pour ce film se situe bien entre les positions des deux films précédents B1 et A2. Au vu de la largeur de ce pic, nous avons à nouveau utilisé 3 composantes correspondant aux environnements de Si-O_4 , $\text{Si-O}_2\text{N}_2$ et Si-N_4 . Cette fois-ci, ce sont les environnements Si-O_4 , $\text{Si-O}_2\text{N}_2$ qui sont majoritaires (respectivement à 33 et 52 % des environnements du Si), en accord avec un film plus riche en oxygène que le film A2.

Le pic Si 2p de l'échantillon B5 présente une large bande avec deux sommets centrés sur la position d'un Si élémentaire (99,3 eV) et celle d'un SiO_2 (103,1 eV). L'épaule entre ces deux pics nous a contraints à rajouter une composante de position intermédiaire. Lors de l'affinement, la position où se situe l'énergie intermédiaire a été laissée libre. L'environnement Si-Si_4 est bien l'environnement majoritaire, ce qui prouve que nous avons bien des liaisons entre atomes de silicium dans ce type de film. Le film contient également une composante pouvant être attribuée, d'après sa position, à un environnement Si-SiN_3 , en accord avec la présence d'azote dans ce film. Enfin, nous observons une contribution d'un environnement Si-O_4 , que nous attribuons à une oxydation de surface et qui explique l'écart de composition observée entre RBS et XPS. Ce film est de ce fait un nitrure riche en silicium, présentant une proportion pour les environnements Si-Si_4 et Si-SiN_3 de 71 et 29 % respectivement.

Finalement, le spectre du pic Si 2p pour l'échantillon B4 est formé d'une très large bande sur une gamme d'énergies allant de 99 à 104 eV. Par comparaison avec les échantillons précédents, nous voyons qu'il contient à la fois les environnements d'oxynitrides (entre 102 et 104 eV) et des environnements avec des liaisons Si-Si (à plus basses énergies). C'est pourquoi, ce pic a été décomposé en cinq composantes : SiO_4 , SiO_2N_2 , SiN_4 avec en plus celles représentant les environnements de Si-SiN_3 et Si-Si_4 . Si l'on néglige l'environnement purement SiO_2 , qui pourrait à nouveau en grande partie être lié à une oxydation de surface, on remarque que l'environnement majoritaire de cet échantillon est celui d'un nitrure mais qu'il présente également des environnements oxynitrides (expliquant la présence d'oxygène) et des liaisons Si-Si.

On peut remarquer par ailleurs le caractère moins isolant de ces deux derniers échantillons B4 et B5, pour lesquels le décalage en position des pics (de l'ordre de 0,5 eV) lié à l'accumulation de charge sous faisceau X, par rapport aux films de type oxy-nitride (décalage de l'ordre de 2 à 3 eV).

Tableau 4. Résultats qualitatifs et quantitatifs des pics de photoélectrons des cinq échantillons représentatifs.

Echan- tillon	Pic	C 1s	N 1s	O 1s	Si 2p			Cor- rection		
B1	Position (eV)	289,36	402,84	537,12	107,78			-4,36		
	Position corrigée (eV)		398,48	532,76 (SiO₂)	103,42 (SiO₂)					
	FWHM (eV)	1,94	1,85	1,90	2,26					
	Aire (u. a.)	14210,86	8886,64	125391,8	29662,27					
A2	Position (eV)	287,99	400,85	535,74	104,8	105,6	106,3	-2,99		
	Position corrigée (eV)	285,46	397,86 (Si₃N₄)	532,75 (SiO₂)	101,8 (Si-N₄)	102,6 Si-O₂N₂	103,3 (Si-O₄)			
	FWHM (eV)	1,81	1,85	1,88	1,58	1,88	2,05			
	Aire (u. a.) (en %)	12586	36099,89	84334,55	12944,65 41 %	7774,53 24 %	11132,33 35 %			
A3	Position (eV)	288,09	401,04	535,94	104,9	105,7	106,39	-3,09		
	Position corrigée (eV)		397,95 (Si₃N₄)	532,85 (SiO₂)	101,8 (Si-N₄)	102,6 Si-O₂N₂	103,3 (Si-O₄)			
	FWHM (eV)	1,72	1,88	1,89	1,41	2,16	2,08			
	Aire (u. a.) (en %)	9925	29722,8	102381	5497,1 15 %	18717 52 %	11714,8 33 %			
	Position (eV)	285,49	398,23	533,23	103,8	103,1	102,3	101,1	99,91	-0,49

B4	Position corrigée (eV)		397,74 (Si₃N₄)	532,72 (SiO₂)	103,3 (Si-O₄)	102,6 SiO₂N₂	101,8 (Si-N₄)	100,6 Si-SiN₃	99,4 Si-Si₄	
	FWHM (eV)	1,63	1,58	1,93	1,46	1,78	1,46	1,34	1,29	
	Aire (u. a.) (en %)	9546,6	15108,03	95328,3	10791,6 /	3640,47 15 %	10791,6 45 %	6408,15 27 %	3115,63 13 %	
B5	Position (eV)	285,46	397,67	533,15	103,58		101,32	99,77		-0,46
	Position corrigée (eV)		397,21 (Si₃N₄)	532,69 (SiO₂)	103,07 (Si-O₄)		100,86 Si-SiN₃	99,31 Si-Si₄		
	FWHM (eV)	1,76	1,37	1,72	1,79		1,67	1,54		
	Aire (u. a.) (en %)	7078,1	12556,59	75162,19	8527 /		7938,45 29 %	19619,78 71 %		

1.2.3. Bilan

Pour conclure, l'analyse XPS des cinq échantillons représentatifs des deux séries A et B nous a permis de confirmer l'existence des environnements atomiques d'oxynitride de silicium avec un déplacement de l'énergie de liaison selon la composition du film. Cette observation confirme que ces matériaux ne peuvent être décrits par un modèle RMM, mais présentent plutôt différents types de liaisons autour du silicium.

De plus, pour les films riches en silicium, nous avons observé clairement l'existence d'environnements atomiques de type Si-Si₄, ce qui confirme la présence de liaison Si-Si. Pour aller plus loin, nous avons utilisé la spectroscopie RAMAN comme une méthode efficace pour déterminer la présence de silicium sous sa forme cristalline ou amorphe.

1.3. Caractérisation de la nature du Si par la spectroscopie RAMAN

La spectroscopie RAMAN est une technique puissante pour la caractérisation des structures de Si. Nous l'avons utilisée pour compléter notre étude structurale, surtout parce qu'elle est une sonde efficace très sensible aux arrangements homopolaires locaux (Si-Si) [48]. Il est connu que le Si amorphe présente généralement deux bandes larges et faibles à 150 et 480 cm⁻¹ correspondant respectivement aux modes acoustique transverse (TA) et optique

transverse (TO) [49]. Cette dernière bande peut apparaître autour de 470 cm^{-1} et est attribué à des clusters de Si amorphes, observés surtout pour les composés riches en Si [50-52], SiO_2 [53] ou des espèces de Si-O dans SiO_xN_y [54].

Généralement, la bande du Si correspondant à ces phases amorphes apparaît entre 460 et 500 cm^{-1} [48], alors que le silicium cristallin présente une bande fine avec un déplacement RAMAN à 520 cm^{-1} correspondant au mode optique (TO) transverse des phonons [49]. D'autres auteurs ont évoqué l'existence de clusters de Si cristallin pour une position entre 515 et 520 cm^{-1} [55]. De plus, la présence à 516 cm^{-1} d'un pic très fin a été jugée caractéristique de nanoparticules de Si [56]. Nous soulignons le fait que sur le plan expérimental, la puissance du laser peut avoir un effet sur l'échauffement local du film ce qui peut entraîner une cristallisation sous l'effet de cette température. Donc pour avoir une information qualitative et même quantitative à partir des spectres, il faut éviter l'échauffement local du film en utilisant de faibles puissances du laser, ce qui est le cas pour nos conditions expérimentales.

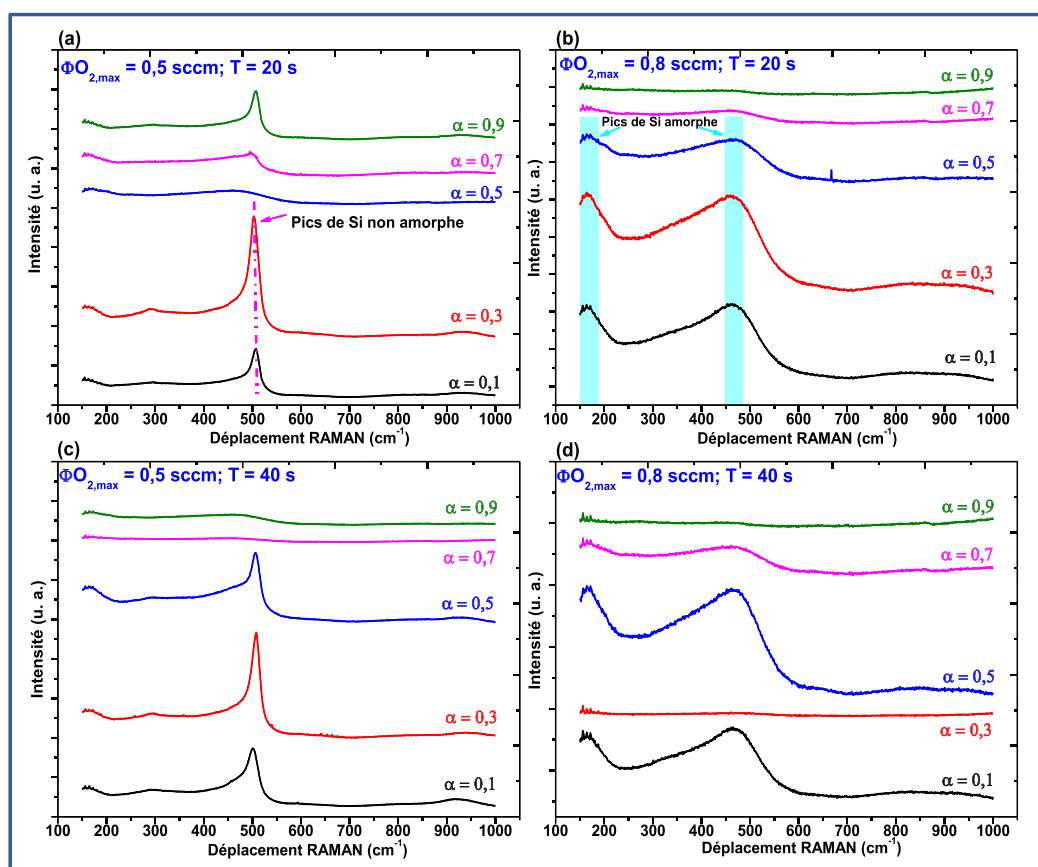


Figure 11. Evolution des spectres RAMAN des couches minces de SiO_xN_y de la série B pour les périodes intermédiaires de 20 et 40 s.

La Figure 11 montre les spectres RAMAN des SiO_xN_y de la série B où le ΦN_2 est fixé à 0,4 sccm, pour lesquels la présence de liaisons Si-Si a été démontrée par XPS. Sur cette figure, nous représentons les films déposés pour des périodes de 20 et 40 s, avec un $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ de 0,5 et 0,8 sccm et pour des rapports cycliques, α , allant de 0,1 à 0,9. Pour les films déposés avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,8$ sccm (Figures 11 b et d), nous observons pour la plupart des spectres, deux bandes larges dont une à 150 cm^{-1} et une autre autour de 467 cm^{-1} pour tous les films. Ces deux bandes correspondent à des phases de Si amorphe qui pourraient exister sous forme de clusters, surtout pour les films les plus riches en Si [50-52]. Au contraire, les spectres des films déposés avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ sccm (Figures a et c) présentent des pics assez fins entre 501 et 508 cm^{-1} et parfois des bandes larges et de faibles intensités autour de 150 cm^{-1} attribuées au mode optique transverse (TO) du Si amorphe. L'allure du pic pour les nombres d'onde les plus élevés ne ressemble pas à celle d'une bande large de Si amorphe.

Par contre, la position est décalée par rapport à celle attendue normalement pour un pic de Si cristallin (autour de 520 cm^{-1}).

Afin d'expliquer les différences de positions du pic (ou bande large) variant entre 460 et 510 cm^{-1} , nous nous sommes appuyés sur la littérature. D'après les différentes études effectuées sur la position de ce pic, nous pouvons les classer en deux familles :

- Les positions autour de 506 cm^{-1} :

Parfois, les pics de Si cristallin sont autour de 506 cm^{-1} au lieu de 520 cm^{-1} , ceci suggère la formation de nanocristaux de Si [49]. La position est inférieure à celle attendue pour le Si cristallin massif à cause de l'effet du confinement quantique des phonons dans ces nanocristaux [57,58]. Pour vérifier la taille nanométrique de ces cristaux, une technique d'imagerie adéquate telle que le TEM à haute résolution pourrait être utilisée. Le modèle RAMAN de Viera *et al.* peut également être utilisé pour calculer la taille des nanocristaux de Si [48,58].

- Les positions autour de 500 cm^{-1} :

Le pic autour de 500 cm^{-1} est attribué à des objets de Si avec une structure plus ordonnée que celle du Si amorphe mais pas aussi ordonnée que le Si cristallin. Ces objets de Si peuvent être une phase intermédiaire du Si [59], des joints de grains [60] et/ ou des grains de nanocristaux de très petite taille (environ de 1 nm) [61].

Nous remarquons sur cette Figure 11 que $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ a une influence très forte sur la nature des clusters de Si formés : ils sont cristallisés (au moins partiellement) pour les $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ sccm (position entre 500 et 510 cm^{-1}), alors qu'ils sont amorphes pour $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,8$ sccm (position autour de 470 cm^{-1}). L'incorporation d'oxygène dans les films au détriment du silicium (avec l'augmentation du rapport cyclique) a généralement pour effet de faire disparaître ces clusters de silicium. Enfin, si un effet de la période existe, il n'est pas aussi important que celui des deux autres paramètres.

Cependant, l'effet de la période est plus important pour des périodes plus petites ou plus grandes ($T = 10$ ou 60 s) comme le montre la Figure 12. Cette figure montre l'effet des paramètres de pulse sur l'évolution des spectres RAMAN des films SiO_xN_y de la série B. Pour $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ sccm, et $T = 10$ s (Figure 12 a), en diminuant le rapport cyclique de 0,9 à 0,1, un pic s'affine de plus en plus et son intensité augmente en se déplaçant de 506 cm^{-1} à 511 cm^{-1} . Cette dernière position peut être attribuée à une cristallisation partielle de la couche et ainsi à la formation de clusters de Si cristallisés [48]. A nouveau, en augmentant α , et donc la quantité d'oxygène injecté, la cristallinité de ces agrégats de Si diminue. La bande à 150 cm^{-1} est très faible mais indique l'existence de phases de Si amorphe.

L'effet de l'oxygène injecté apparaît plus clairement sur la Figure 12 b où on garde la même période de 10 s et on augmente $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ à 0,8 sccm. La bande à 150 cm^{-1} est alors plus large et plus intense que pour les spectres précédents. Les phases amorphes sont donc plus présentes, ce qui est confirmé encore par les épaulements qui apparaissent entre 400 et 490 cm^{-1} . Les phases cristallines de Si apparaissent pour les α les plus faibles de 0,1 et 0,3 avec des positions des maximums des pics respectivement à 502,6 et 505 cm^{-1} [57,61].

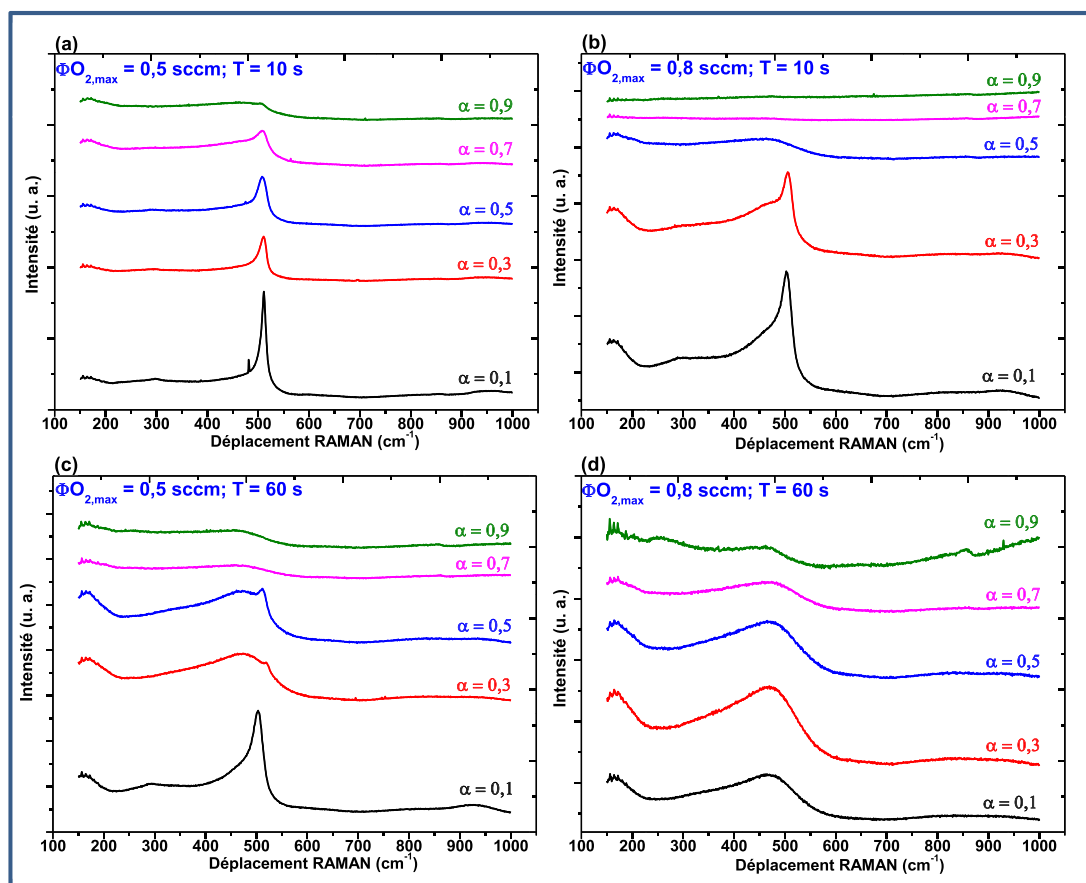


Figure 12. Effet des paramètres de pulse sur l'évolution des spectres RAMAN des couches minces de SiO_xN_y de la série B, cas des périodes de 10 et 60 s.

Pour la période plus longue à 60 s, et en comparant les Figures 12 c et d, nous observons que les spectres des films déposés avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,8$ sccm ont les deux bandes larges et caractéristiques des phases de Si amorphes à 150 cm^{-1} et autour de 470 cm^{-1} en l'absence de pics caractéristiques des phases cristallines ou intermédiaires de Si. Pour $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ sccm, les phases amorphes restent plus importantes que les phases cristallines. Mais ces dernières apparaissent pour un rapport cyclique faible de 0,1, et ne sont pas clairement visible pour $\alpha = 0,3$ et 0,5. Cela confirme que pour des débits d'oxygène élevés (c'est-à-dire avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$ élevé, T élevée et α élevé), les phases amorphes de Si sont plus favorisées que celles des phases cristallines.

Pour aller plus loin, nous regardons l'effet de la composition sur la formation de ces phases de Si amorphes ou cristallines. Nous représentons alors, sur la Figure 13, le maximum du pic de la phase de Si amorphe ou cristalline (ou intermédiaire) en fonction du rapport de composition $\text{O}/(\text{O}+\text{Si})$ pour les SiO_xN_y de la série B.

Nous rappelons que :

- En se rapprochant des positions entre 515 et 520 cm^{-1} , nous nous attendons à une cristallisation partielle de la couche et ainsi à la formation de clusters de Si cristallisés.
- Pour les positions entre 500 et 506 cm^{-1} , le Si est plus probablement sous une forme nanocristalline.
- Entre 460 et 480 cm^{-1} , le Si est amorphe.

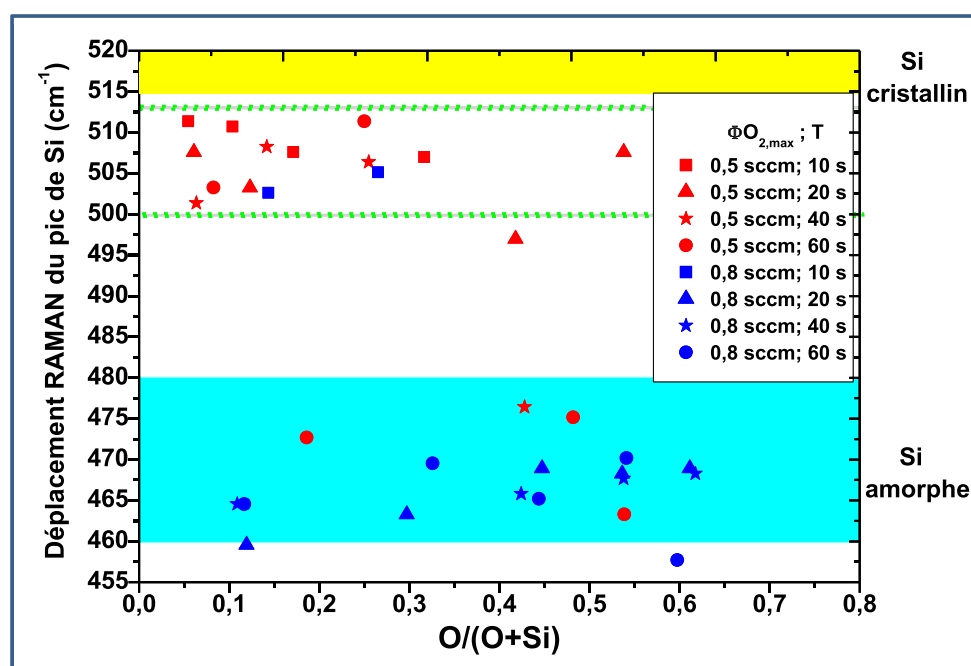


Figure 13. Evolution du maximum du pic RAMAN de Si en fonction du rapport de composition pour des films de la série B. Pour chaque couple de paramètres de pulse ($\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$; T), plusieurs α sont pris entre 0,1 et 0,9.

Sur cette Figure, nous observons que la plupart des pics de phases nanocristallines apparaissent pour des films riches en Si (faible $\text{O}/(\text{O}+\text{Si})$), déposés avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5 \text{ sccm}$, alors que les positions correspondant aux phases amorphes apparaissent plutôt pour les films plus riches en oxygène et déposés avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,8 \text{ sccm}$. Ceci suggère un rôle important de l'oxygène qui empêche ou réduit la cristallisation du Si. On peut aller plus loin en regardant de plus près les points qui semblent faire exceptions. Avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,8 \text{ sccm}$, les films possédant du Si cristallisé sont ceux obtenus pour $T = 10\text{s}$ (et un faible rapport cyclique), c'est-à-dire une condition dans laquelle le débit de O_2 , plus élevé, est injecté durant un temps très court. A l'inverse, avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5 \text{ sccm}$, les films contenant majoritairement du Si amorphe sont ceux obtenus pour $T = 40$ ou 60s (et un grand rapport cyclique), c'est-à-dire une condition dans laquelle le débit de O_2 , plus faible, est injecté durant un temps très long.

Enfin, la cristallisation ou non du silicium semble pilotée par la cinétique de réaction de O_2 , qui dépend du débit maximum mais aussi des temps d'injection.

La quantification à partir de la décomposition des spectres RAMAN est possible. En effet, par la détermination du déplacement RAMAN et la largeur à mi-hauteur, il est possible de déduire la taille des cristaux et le volume de la fraction cristalline. La taille des cristaux est calculée en utilisant le modèle de confinement de Zi [62], pour une taille de cristallite estimée inférieure à 4 nm, et le modèle de la longueur de corrélation [63] pour des tailles de cristallites entre 4 et 20 nm. La technique d'imagerie HRTEM, permet également la confirmation de l'existence de nanocristaux ainsi que la détermination de leurs tailles. Ces deux techniques sont des aspects à envisager pour aller plus loin dans cette étude de la cristallisation du silicium dans nos films.

1.4. Conclusion sur les propriétés structurales

La spectroscopie IR menées sur les deux séries de films a montré une forte évolution des bandes d'absorption des vibrations moléculaires des liaisons se trouvant dans les films en fonction des différents paramètres de pulse. Ainsi, le déplacement du maximum des pics d'absorption, ν_0 , en fonction des rapports de composition $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ pour la série A a montré l'évolution des vibrations moléculaires entre celles caractéristiques des Si_3N_4 et celles des SiO_2 en passant par des SiO_xN_y pour les vibrations moléculaires intermédiaires. Pour les films de la série B, ν_0 indique que ce sont des nitrures riches en silicium. La décomposition des bandes d'absorption des liaisons Si-(O, N) entre 650 et 1400 cm^{-1} et le calcul du rapport de densité, $N_{\text{Si-O}} / (N_{\text{Si-O}} + N_{\text{Si-N}})$, suggèrent que le silicium se lie préférentiellement à l'oxygène. Ce résultat est contraire à l'idée d'un mélange homogène constituant nos films et montre que des modèles plus complexes sont nécessaires pour décrire nos matériaux.

Grâce à l'analyse XPS, particulièrement sur les pics des photoélectrons Si 2p, nous avons confirmé l'existence des environnements atomiques d'oxynitride de silicium avec un déplacement de l'énergie de liaison selon la composition du film, variant entre celui d'un oxyde et celui d'un nitrure. De plus, pour les films riches en silicium, nous avons clairement observé l'existence d'environnements atomiques associés à des liaisons Si-Si, pour les films de la série B.

Nous sommes ensuite allés plus loin avec les films de cette série grâce à la spectroscopie RAMAN, qui a montré l'existence de phases de Si amorphes et/ ou cristallisées

(au moins partiellement), avec une éventuelle existence de cristaux de Si de taille nanométriques dans certaines conditions de pulse. Ces hypothèses sont orientées par les résultats bibliographiques mais ont certes besoin d'être confirmés par d'autres techniques telles que le TEM à haute résolution. Nous avons aussi constaté que la plupart des phases cristallisées apparaissent pour les films riches en Si avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ sccm ; alors que les positions correspondant aux phases amorphes apparaissent plutôt pour les films riches en oxygène et déposés avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,8$ sccm.

Finalement, ces techniques nous ont permis non seulement d'étudier la structure de nos films mais aussi de faire le lien entre les paramètres de pulse et l'évolution structurale de nos matériaux. Pour la suite, nous nous intéressons aux propriétés optiques des films obtenus pour nos deux séries A et B, afin d'étudier l'effet de leur structure sur leurs propriétés optiques.

2. Propriétés optiques

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats des différentes propriétés optiques de couches minces d'oxynitrides de silicium, déposés par PGRP. Tout d'abord, les indices de réfraction ainsi que les coefficients d'extinction sont déterminés grâce à l'ellipsométrie spectroscopique. Ensuite, avec les caractérisations par spectroscopie UV-Visible, nous avons déterminé les gaps optiques ainsi que les énergies d'Urbach caractérisant le désordre du matériau. Les détails sur les techniques sont présentés dans le Chapitre II.

2.1. Détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie

En plus des courbes de dispersion des indices de réfraction et des coefficients d'extinction en fonction de la longueur d'onde (ou de l'énergie), les épaisseurs des couches minces peuvent être estimées par ellipsométrie, ce qui nous a permis d'étudier l'évolution de la vitesse de dépôt des films.

2.1.1. Série A : $\Phi\text{N}_2 = 1,4$ sccm ; $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,4$ et $0,8$ sccm ; $T = 20$ et 40 s

Les courbes de dispersion des coefficients d'extinction, k , et des indices de réfraction, n , en fonction de la longueur d'onde sont déterminées par ajustement des données de mesures d'ellipsométrie spectroscopique avec le modèle « New Amorphous ». Les courbes sont présentées sur la Figure 14. A titre de comparaison, les courbes de dispersion pour les films obtenus en procédé conventionnel sont présentées sur la Figure 15. Tout d'abord, nous constatons que k est négligeable dans les domaines du visible et IR ($k \leq 2,6 \cdot 10^{-3}$ pour λ entre 400 - 600 nm et qu'il est presque nul pour $\lambda \geq 600$ nm), c'est-à-dire que ces films sont quasi-

transparents dans ces domaines. Ensuite, les courbes de dispersion des indices de réfraction ont la même allure pour les différentes compositions des films : les indices sont variables dans le domaine UV-Vis et quasi-constants dans le domaine IR. Globalement, on observe un décalage de l'ensemble de la courbe vers les indices les plus bas en augmentant la teneur en O dans le film. Ainsi, pour caractériser les films, nous pouvons simplement relever les valeurs de n à 633 nm (1,96 eV), où k est négligeable.

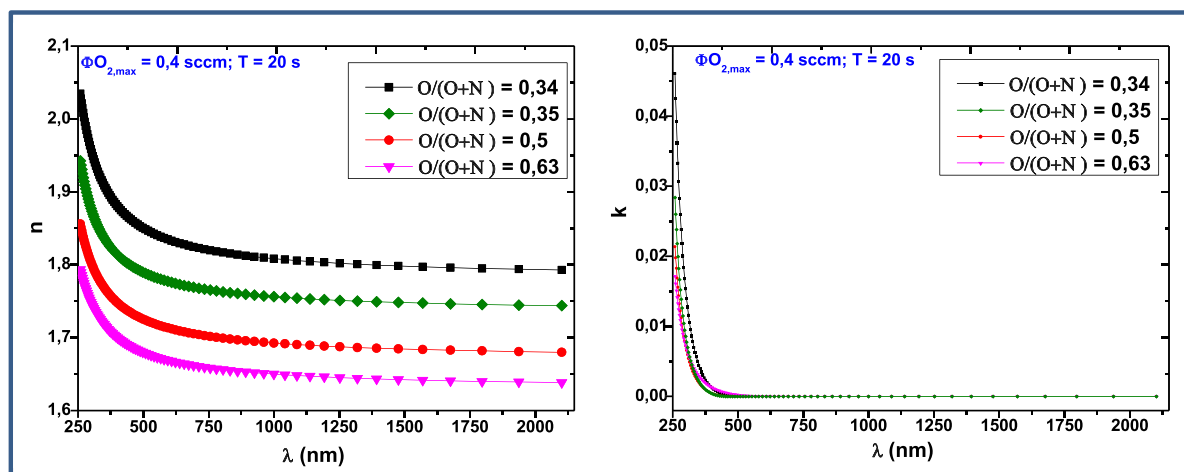


Figure 14. Courbes de dispersion de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction de quelques films de la série A, déposés avec le PGRP, en fonction de la longueur d'onde.

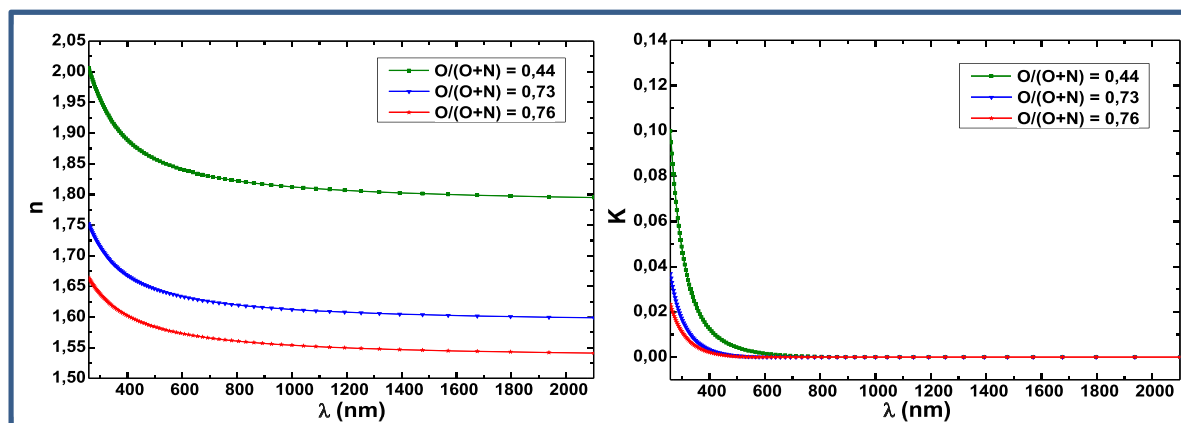


Figure 15. Courbes de dispersion de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction des SiO_xN_y , déposés avec le procédé conventionnel, en fonction de la longueur d'onde.

La Figure 16 montre la variation des indices de réfraction (à 633 nm) ainsi que la vitesse de dépôt, V_d , des films d'oxynitrides de silicium de la série A en fonction du débit moyen d'oxygène injecté, $\langle \Phi\text{O}_2 \rangle$ (sur la Figure 16a) et en fonction du rapport de composition, $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ (sur la Figure 16b).

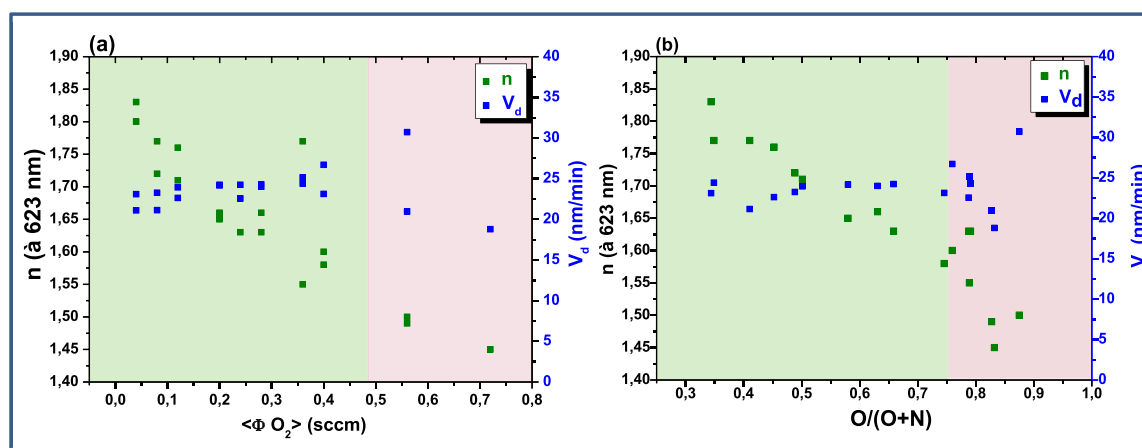


Figure 16. Variation de n et V_d en fonction (a) du débit moyen d'oxygène et (b) en fonction du rapport de composition $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$, pour des SiO_xN_y de la série A où $\Phi_{\text{O}_2,\text{max}} = 0,4$ et $0,8$ sccm et $T = 20$ et 40 s et pour α entre $0,1$ et $0,9$.

En étudiant précédemment l'effet des paramètres de pulse sur la composition des films, nous avons conclu que $\langle \Phi_{\text{O}_2} \rangle$ permet de contrôler la composition élémentaire des films. Entre les deux Figures, nous constatons qu'en augmentant $\langle \Phi_{\text{O}_2} \rangle$, la quantité d'oxygène incorporée dans les films augmente et nous pouvons clairement constater son effet sur le contrôle des indices de réfraction. En effet, quand le rapport de composition augmente jusqu'à $0,74$, n diminue linéairement de $1,83$ à $1,58$, ce qui est en accord avec un changement de la composition de films de SiO_xN_y riches en N à des SiO_xN_y riches en O [64]. Ensuite, pour $\text{O}/(\text{O}+\text{N}) > 0,74$, n décroît progressivement de $1,58$ à $1,45$ et la composition du film se rapproche de celle d'un oxyde avec $\text{O}/(\text{O}+\text{N}) = 0,83$. Dans la littérature, une variation de composition similaire ou plus large que celle de nos films ($0,34 < \text{O}/(\text{O}+\text{N}) < 0,78$) peut être atteinte grâce au procédé RGPP : $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ entre $0,31$ et $0,95$ pour des FeO_xN_y [65] et $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ entre $0,15$ et $0,99$ pour des SiO_xN_y [66] mais souvent au détriment des vitesses de croissance. Ces dernières diminuent de 20 à 5 nm/min ou restent autour de $5-6$ nm/min pour FeO_xN_y et SiO_xN_y [67,68].

Dans notre cas, à partir des épaisseurs des films déterminées par les mesures ellipsométriques, nous avons calculé les V_d . Pour $\text{O}/(\text{O}+\text{N}) < 0,74$, la variation de V_d est très légère : elle reste autour de 24 nm/min. Puis, pour $\text{O}/(\text{O}+\text{N}) > 0,74$, V_d diminue progressivement jusqu'à $18,8$ nm/min. Mais dans certaines conditions, nous arrivons à déposer des oxydes avec V_d qui augmente jusqu'à $30,8$ nm/min pour $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ de $0,88$. Nous arrivons donc à conserver de bonnes vitesses de dépôts dans nos conditions expérimentales. Cependant, il faut noter, que ces meilleures performances en termes de vitesse de dépôt (par

rapport aux travaux des références [69,66]) s'accompagnent d'une moins grande plage de variation de composition.

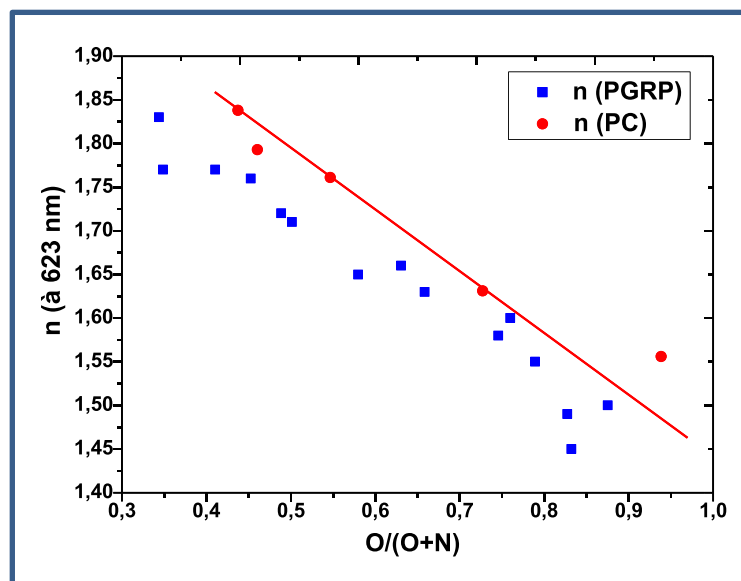


Figure 17. La variation de n des SiO_xN_y déposés par le PGRP et par le PC en fonction du rapport de composition.

Finalement, l'intervalle des indices de réfraction atteint avec le PGRP pour cette série A de dépôts est pratiquement le même que celui atteint avec le PC. Comme le montre la Figure 17, n varie entre celui d'un nitrure (2,05 [67,68]) et celui d'un oxyde (1,42 [69]). Nous observons que la droite de variation des n (PC) est légèrement au-dessus des valeurs de n (PGRP). Ceci pourrait être expliqué par une différence de masses volumiques. En effet, les films de la série A, dans ces conditions de pulse, sont légèrement moins denses que les films déposés par le PC.

Pour conclure sur les films de la série A où Φ_{N_2} est fixé à 1,4 sccm, le PGRP nous a permis, en pilotant les paramètres de pulse, de contrôler la composition des SiO_xN_y et ainsi d'ajuster les indices de réfraction. En effet, la variation plus fine de $\langle\Phi_{\text{O}_2}\rangle$ autorisée par cette technique, nous a permis de varier finement les indices de réfraction entre 1,45 et 1,83 sans perdre en terme de vitesses de dépôt.

Du point de vue des propriétés structurales, les films de la série B sont plus riches en Si que ceux de la série A. Sont-ils aussi différents en termes de propriétés optiques et ont-ils la même variation des indices de réfraction ?

2.1.2. Série B : $\Phi\text{N}_2 = 0,4$ sccm ; $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ et $0,8$ sccm

Présentation des modèles utilisés

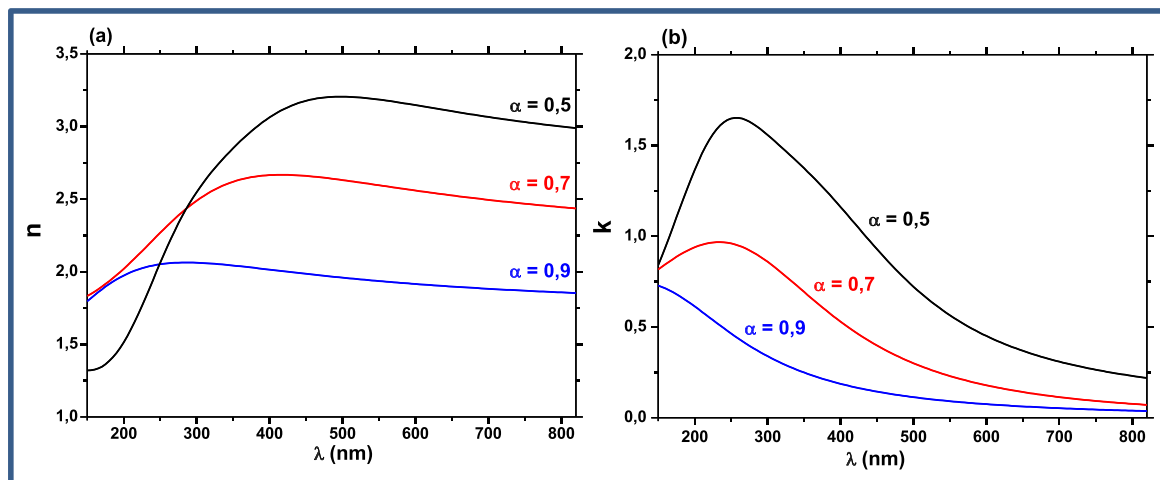


Figure 18: (a) Indice de réfraction et (b) coefficient d'extinction pour $T = 40$ s, $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ sccm et différents rapports cycliques.

Si l'ensemble des films de la série A a été modélisé par un simple modèle « New Amorphous », certains films de la série B ont nécessité l'ajout d'un oscillateur de Lorentz situé à une longueur d'onde autour de 275 nm. A titre d'exemple, les courbes de dispersions obtenues pour différents rapports cycliques avec $T = 40$ s et $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ sccm sont représentées sur la Figure 18. Pour $\alpha = 0,9$ et $0,7$, le modèle ellipsométrique est un New Amorphous, alors que pour $\alpha = 0,5$, un oscillateur a dû être rajouté, modifiant les allures de n et de k .

Pour comprendre l'allure de ces courbes de dispersion, nous avons représenté sur la Figure 19 les indices de réfraction et les coefficients d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour du silicium amorphe et cristallin [70,71]. Les propriétés optiques du silicium amorphe peuvent se décrire avec un modèle de matériau amorphe, type New amorphous proposé par Jellison [70]. Le coefficient d'extinction passe alors par un maximum autour de 300 nm. Pour le silicium cristallin, k présente des pics plus marqués autour de 350 et 275 nm, ce dernier pic constituant son maximum.

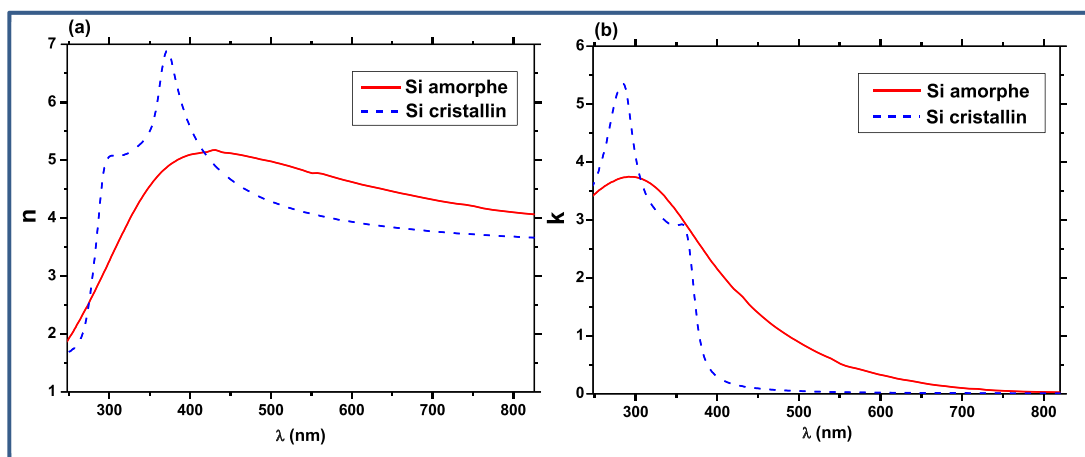


Figure 19: (a) Indice de réfraction et (b) coefficient d'extinction du silicium amorphe [70] et cristallin [71].

L'oscillateur que nous ajoutons dans certains modèles introduit dans les caractéristiques optiques des films une absorption supplémentaire autour de 350 nm, que l'on peut rapprocher du pic maximum du k dans le silicium cristallisé. Par comparaison avec ces références, on peut donc penser que la nécessité de rajouter un oscillateur dans nos modèles est liée à la présence de silicium partiellement ordonné, présence que nous avons détectée par spectroscopie Raman. Par contre, cette absorption supplémentaire apportée par l'oscillateur reste minoritaire. La composante majoritaire des modèles ellipsométriques reste le modèle « New amorphous » pouvant représenter du silicium amorphe comme du nitrure de silicium, contenant plus ou moins d'oxygène.

Pour confirmer ce lien entre ellipsométrie et spectroscopie Raman, nous avons attribué sur la Figure 20 une valeur supérieure à 0,5 en cas de présence de cet oscillateur et une valeur inférieure en cas d'absence d'oscillateur, et cela en fonction des conditions de dépôt des films de la série B. Les valeurs exactes ont ici été choisies simplement par souci de visibilité sur le graphique.

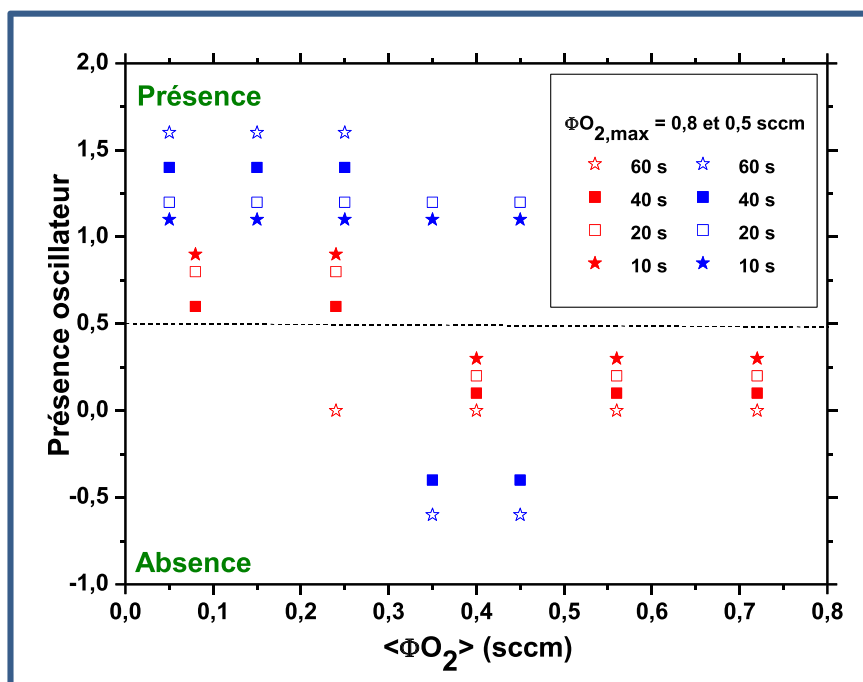


Figure 20: Présence ou non d'un oscillateur de Lorentz dans le modèle ellipsométrique des films de la série B selon ses conditions de dépôt.

On remarque que pour un débit maximum de 0,5 sccm, la plupart des conditions nécessite un oscillateur. Seule des conditions riches en oxygène, $T = 40$ et 60 s et grands rapports cycliques ($\alpha \geq 0,7$), voient l'absence d'oscillateur. Ces points sont ceux qui présentent une position du pic Raman entre 500 et 515 cm^{-1} , liée à du silicium partiellement ordonné. A l'inverse, pour un débit maximum de $0,8$ sccm, la plupart des conditions ne nécessite pas d'oscillateur. Seuls des conditions pauvres en oxygène, $T = 10$ à 40 s et faibles rapports cycliques ($\alpha \leq 0,3$), voient la présence d'oscillateur. Ces points sont ceux qui présentent une position du pic Raman entre 460 et 480 cm^{-1} , lié à la présence de silicium amorphe. La présence de cet oscillateur dans nos modèles ellipsométriques corrèle donc bien la nature du silicium (amorphe ou cristallisé), observée par la spectroscopie Raman.

Influence des conditions de pulse sur les propriétés optiques

La Figure 21 présente les courbes de dispersion pour des films déposés avec $\Phi_{\text{O}_{2,\text{max}}} = 0,8$ sccm, pour différentes périodes et différents rapports cycliques.

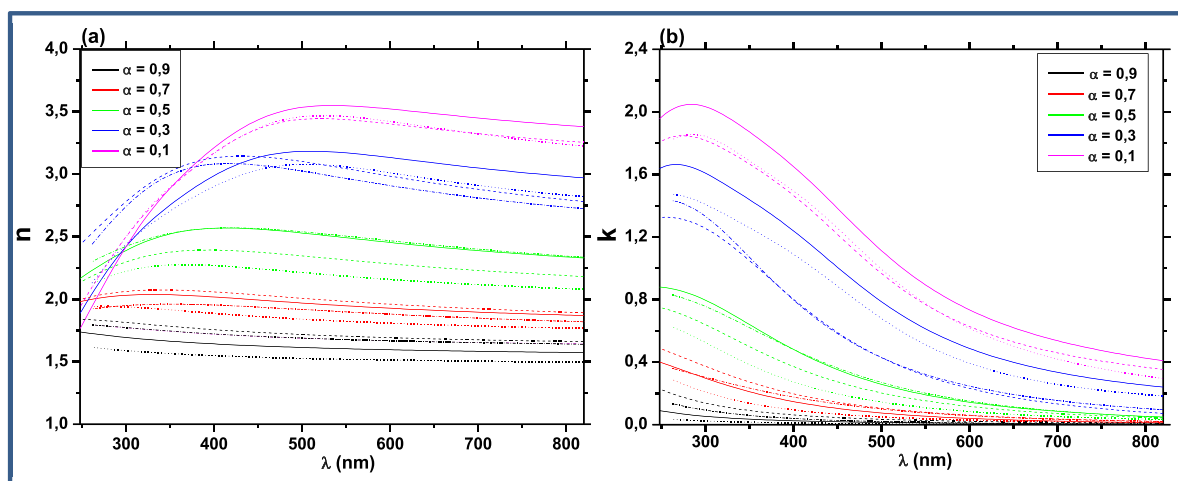


Figure 21. Courbes de dispersion (a) de l'indice de réfraction, n , et (b) du coefficient d'extinction, k , pour $\Phi_{\text{O}_2, \text{max}} = 0,8$ sccm ; pour différentes périodes et rapports cycliques.

On observe que l'indice de réfraction ainsi que le coefficient d'extinction augmentent quand α diminue, c'est-à-dire avec l'augmentation de la teneur en silicium. En effet, en augmentant le taux de silicium dans les films, la densité des liaisons Si-Si augmente et les films sont plus absorbants, du fait que ces liaisons remplacent les liaisons Si-N, Si-O et même Si-H ou N-H qui absorbaient peu dans la gamme étudiée [72]. Sur la Figure 21b, nous constatons, pour chaque courbe, que les valeurs de k entre 250 et 300 nm varient de façon importante (de 0,03 à 2,05, respectivement pour des rapports de composition O/(O+Si) de 0,52 et 0,06). Au-dessus de 300 nm, k diminue progressivement et varie moins avec les conditions de dépôts. L'allure de k passe donc, pour les films de la série B, de l'allure observée pour les oxynitrures de la série A à des courbes de forme proche de celle du silicium amorphe (voir Figure 19b).

Afin de comparer l'ensemble des films, nous représentons sur la Figure 22 les indices de réfraction à 623 nm (de même que nous l'avons fait pour la série A) en fonction du rapport de composition O/(O + Si). L'indice de réfraction diminue en augmentant le taux d'oxygène incorporé dans le film et inversement pour le Si. On peut noter de manière générale que l'indice de réfraction suit une loi assez linéaire et indépendante du débit d' O_2 maximum utilisé, alors même que ce paramètre influence grandement la présence ou non de silicium partiellement ordonné. Ceci est dû au fait que nous regardons ici l'indice à 623 nm alors que l'oscillateur caractérisant la présence de Si cristallisé se situe autour de 275 nm.

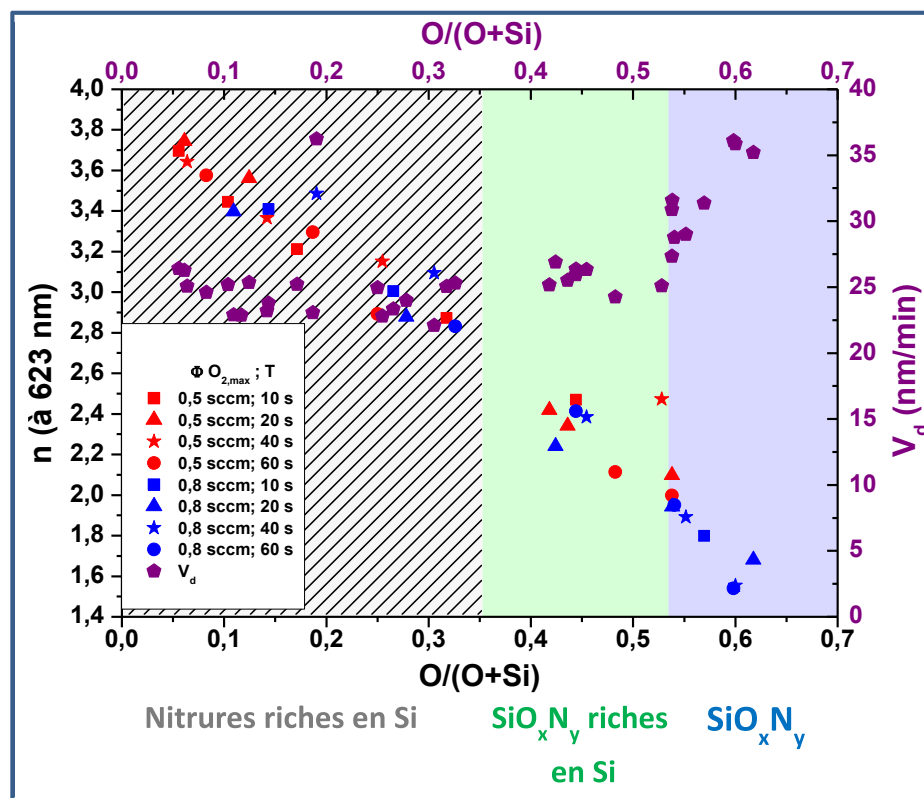


Figure 22. Variation de l'indice de réfraction et de la vitesse de croissance des films de la série B, pour différentes conditions de pulse, en fonction du rapport de composition $O/(O+Si)$.

Selon le rapport de composition, nous observons 3 domaines qualifiant la variation de n et V_d :

- Tout d'abord, pour les films les plus riches en Si où $0,05 < O/(O+Si) < 0,35$; les indices de réfraction sont élevés et varient progressivement entre 3,74 et 2,83. Ainsi, ils se rapprochent de l'indice du silicium amorphe à 4,52 [70], et en accord avec des valeurs entre 2,8 et 3,1 reportée dans la littérature pour des couches minces de silicium [73]. Dans le même temps, les vitesses de croissance des films, V_d , présentent une faible variation entre 22,1 et 26,4 nm/min. Ces films sont des nitrures très riches en azote et faiblement oxydés.

- Ensuite, pour les films où $0,35 < O/(O+Si) < 0,53$, les indices de réfraction diminuent avec la diminution de la quantité de Si incorporé dans les films et varient entre 2,47 et 2,11. A nouveau, cette variation est proche de celle observée entre 2,7 et 2,1 pour des films de type Si_xN_y dont le rapport $[N]/[Si]$ varie de 0 à 1 [73]. Quant aux V_d , elles augmentent légèrement jusqu'à 26,9 nm/min avec une variation de pente indiquant un changement dans la nature du matériau. Ces films sont aussi riches en silicium mais avec un taux d'oxygène et d'azote plus important que le groupe de films précédent. Ces couches minces sont plutôt des $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ riches en Si.

• Enfin, pour $0,53 < \text{O}/(\text{O}+\text{Si}) < 0,62$, les indices de réfraction décroissent entre 2,09 et 1,54 en augmentant la quantité d'oxygène dans le film. Cette variation correspond à un changement de la composition de films de SiO_xN_y riches en N à des SiO_xN_y riches en O. Ces films présentent une variation de composition et d'indices de réfraction proche de celle des films de la série A, c'est-à-dire des films qui n'ont pas d'excès de Si. Les V_d augmentent considérablement entre 27,3 et 36,1 nm/min et sont plus élevées que les V_d de la série A.

Lien entre vitesses de dépôt et flux d'atomes

Cette évolution de la vitesse de dépôt qui augmente avec l'incorporation d'oxygène est assez surprenante. Afin de mieux comprendre cette variation, nous présentons sur la Figure 23, la variation de la vitesse de croissance des films en fonction de $\langle \Phi_{\text{O}_2} \rangle$, pour les périodes $T = 20$ et 40 s. Nous constatons que la vitesse de dépôt varie peu pour $\langle \Phi_{\text{O}_2} \rangle \leq 0,3$ sccm mais reste autour de 26 nm/min. Par contre, pour $\langle \Phi_{\text{O}_2} \rangle \geq 0,3$ sccm, nous retrouvons l'augmentation de V_d jusqu'à 36 nm/min.

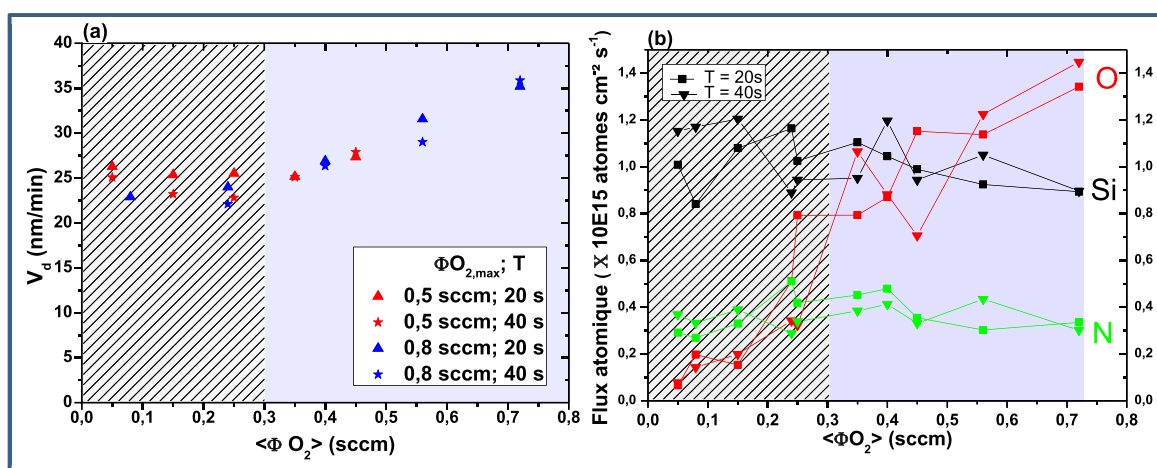


Figure 23. (a) Variation de la vitesse de croissance des films et (b) du flux atomique de Si, O et N, en fonction du débit moyen d'oxygène injecté, $\langle \Phi_{\text{O}_2} \rangle$, pour $\Phi_{\text{O}_{2,\text{max}}} = 0,5$ et $0,8$ sccm et $T = 20$ et 40 s et pour $0,1 < \alpha < 0,9$.

On peut s'interroger si cette augmentation de vitesse est liée à un flux de matière provenant de la cible plus important ou si elle est liée à un autre phénomène. Pour cela nous avons calculé les flux d'atomes de Si, O et N incorporés dans les films par unité de surface et de temps, ce qui en première approximation peut correspondre au flux d'espèces pulvérisées de la cible et/ou provenant de la réaction avec des gaz réactifs. Ces flux sont représentés sur la Figure 23b en fonction du débit d'oxygène moyen.

D'après nos mesures RBS, nous considérons que les films de la série B ont une composition élémentaire en N quasi-constante alors que leurs teneurs en Si et O varient en fonction de $\langle\Phi\text{O}_2\rangle$. Cependant, la représentation des flux d'espèces de la Figure 23b donne une image un peu différente. En effet, sur cette Figure nous voyons que le flux de silicium s'incorporant dans les films varie peu avec les conditions de dépôt, ce qui est à rapprocher du fait que dans ces conditions notre cible reste bien élémentaire et possède donc un rendement de pulvérisation du silicium élevé et constant. Par contre, nous pouvons remarquer que le flux d'atomes d'oxygène lui varie sur une large gamme (de 0,1 à $1,4 \cdot 10^{15}$ atomes/cm²/s). Cette variation est d'ailleurs beaucoup plus forte pour $\langle\Phi\text{O}_2\rangle \geq 0,3$ sccm. Ainsi, la forte augmentation de V_d semble davantage liée à une incorporation plus forte d'oxygène dans le film, plutôt qu'à un flux de silicium pulvérisé de la cible qui aurait varié. Cet effet ne se retrouve pas nécessaire dans les films de la série A car, dans ce cas, l'incorporation plus forte d'oxygène est peut être contrebalancée par une incorporation plus faible d'azote.

2.1.3. Bilan

Avec l'ellipsométrie spectroscopique nous avons déterminé les indices de réfraction et estimé les vitesses de croissance des films de la série A et B déposés par PGRP. Pour les deux séries, nous sommes capables de faire varier les indices de réfraction des films en contrôlant les paramètres de pulse. De plus, nous avons obtenu une variation fine des indices de réfraction grâce à la variation fine de la quantité d'oxygène injectée. La série A présente une variation d'indices comparable à celle des films déposés par le procédé conventionnel. Les films déposés sont des SiO_xN_y pour lesquels n varient 1,45 et 1,83 sans perte en terme de vitesse de dépôt. Au contraire, nous avons réussi à déposer dans certaines conditions des oxydes avec des vitesses de dépôt assez élevées, allant jusqu'à 30,8 nm/min. Quant aux films de la série B, nous avons non seulement une variation fine des indices de réfraction mais également une variation sur une gamme plus large allant de 1,54 à 3,74. Ainsi, ces films présentent des indices de réfraction plus élevées que ceux des Si_3N_4 , SiO_2 et évidemment plus ceux des matériaux intermédiaires que sont les SiO_xN_y . Quant aux vitesses de dépôt, elles varient entre 22,1 et 36,1 nm/min, et sont gouvernées par le flux atomique d'O incorporé. Cependant, pour cette série, les films riches en Si ayant des liaisons Si-Si présentent aussi un coefficient d'extinction non nul dans le domaine du visible. Ces films ne sont pas totalement transparents. Pour finir, l'ajout d'un oscillateur de Lorentz dans le modèle ellipsométrique de certains de ces films a pu être corrélé à la présence de Si partiellement cristallisé.

Pour continuer à comprendre le comportement optique de nos films, nous allons étudier leurs gaps optiques et leurs énergies d'Urbach, déterminés par spectroscopie UV-Visible.

2.2. Détermination du gap optique et de l'énergie d'Urbach par UV-Visible

Le gap optique E_g , correspond à l'énergie qui sépare les bandes de valence et de conduction. Plus ce paramètre est élevé, plus le matériau est isolant. D'un point de vue optique, la valeur du gap régit l'absorption du matériau. La détermination du gap optique se fait à partir des spectres de transmittance de couches minces mesurés par la spectroscopie d'absorption UV-Visible, et a pour principal intérêt la détermination des états localisés susceptibles d'être présents dans la bande d'énergie interdite des matériaux semi-conducteurs amorphes ou cristallins.

L'énergie d'Urbach, E_u , est un paramètre caractéristique du désordre dans le matériau amorphe et peut également être déterminée à partir des spectres UV-Visible. Cette énergie est liée aux largeurs des queues de bandes de valence et de conduction. Le principe de détermination de ces deux grandeurs est détaillé au chapitre II.

2.2.1. Série A : $\Phi\text{N}_2 = 1,4 \text{ sccm}$; $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,4 \text{ et } 0,8 \text{ sccm}$; $T = 20 \text{ et } 40 \text{ s}$

La Figure 24 montre des spectres UV-Visible en transmission de quelques films d'oxynitrides de silicium de la série A avec des épaisseurs autour de 200 nm, pour une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 900 nm. Sur cette figure, pour $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,4 \text{ sccm}$, $T = 20 \text{ s}$ et α variant entre 0,1 et 0,9 ; nous observons des oscillations dans les zones de transparence du matériau pour $\lambda \geq 260 \text{ nm}$. Elles sont liées au phénomène d'interférences constructives et destructives entre les interfaces substrat/ film et film/ air. L'amplitude et la largeur de ces oscillations dépendent de l'épaisseur, la rugosité et l'indice de réfraction des films [74].

La transmittance des films augmente avec la concentration en oxygène. Les films deviennent de plus en plus transparents avec des transmittances autour de 92 % pour une longueur d'onde, λ , de 633 nm, expliquant les faibles valeurs du coefficient d'extinction, k observées par ellipsométrie.

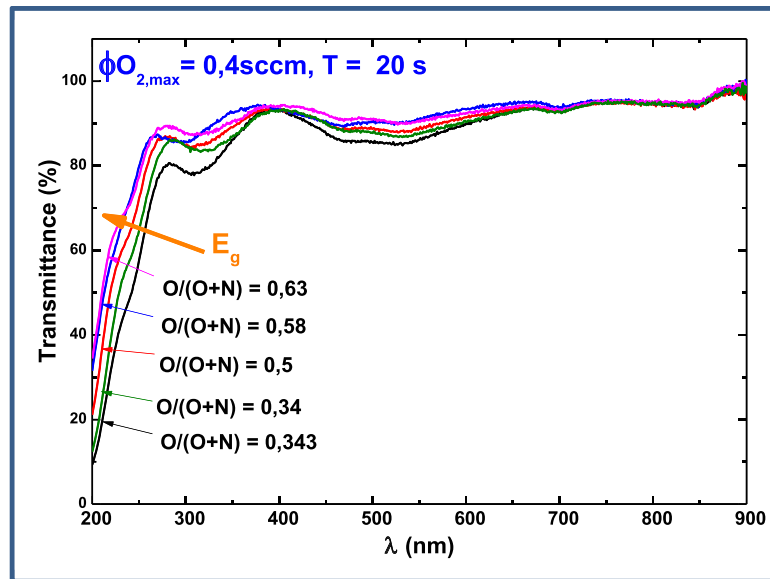


Figure 24. Spectres UV-Visible en transmission de quelques films de la série A pour $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,4$ sccm, $T = 20$ s et $0,1 < \alpha < 0,9$.

De plus, la limite à partir de laquelle les films absorbent (transmission nulle à la longueur d'onde de coupure λ_c) se décale vers des λ plus faibles, en augmentant la teneur des films en oxygène. Le déplacement de cette limite est lié à une augmentation du gap optique, E_g . Les valeurs de E_g sont estimées en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ et en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ comme le montre la Figure 25a. Sur la Figure 25b, la variation du gap optique ainsi que l'indice de réfraction en fonction du rapport de composition, sont représentés.

Nous observons que le gap optique augmente de 4,55 à 4,83 eV avec l'augmentation de $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ de 0,34 à 0,64. Parallèlement, l'indice de réfraction diminue de 1,83 à 1,65. Pour des rapports de composition plus élevés, E_g ne peut plus être déterminée à cause de la limitation de la gamme de longueurs étudiées ce qui indique que les valeurs sont supérieures à 5 eV. Par rapport aux valeurs bibliographiques, les gaps optiques pour les nitrures et oxydes de silicium sont respectivement autour de 4,6 et 8 eV [75]. Les valeurs de nos films inférieures à 5 eV correspondent donc bien à des oxynitrures amorphes [76].

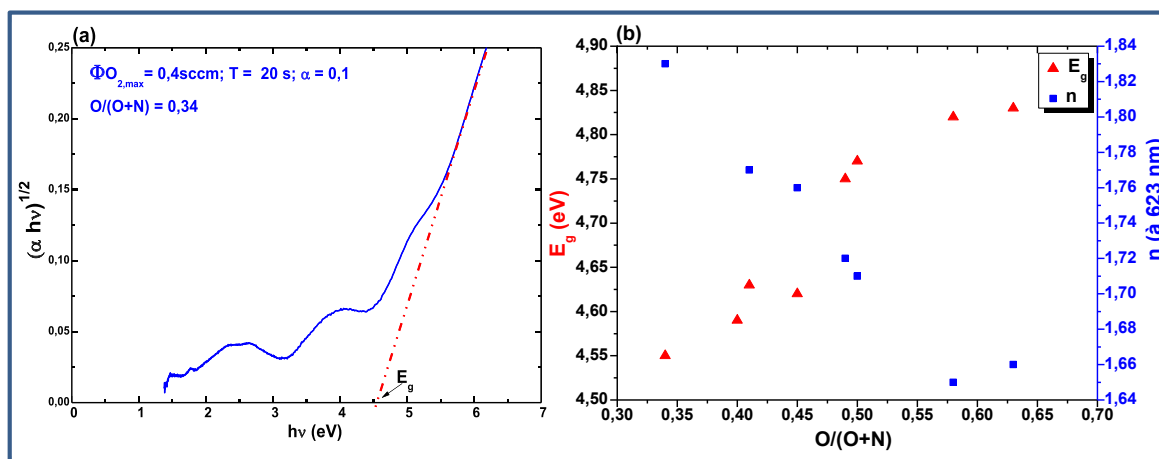


Figure 25. (a) Exemple de la courbe de Tauc pour la détermination du gap optique et (b) variation de E_g et n en fonction du rapport de composition $O/(O+N)$, pour des films de SiO_xN_y de la série A où $\Phi_{\text{O}_{2,\text{max}}} = 0,4$ et $0,8$ sccm ; $T = 20$ et 40 s et α entre $0,1$ et $0,9$.

A partir des spectres d'absorption, nous avons également pu déterminer les énergies d'Urbach pour nos films. Cette énergie est liée à des transitions impliquant les états de queue de bande et apparaissant dans la région de faible absorption. Elle caractérise donc une forme de désordre dans nos films.

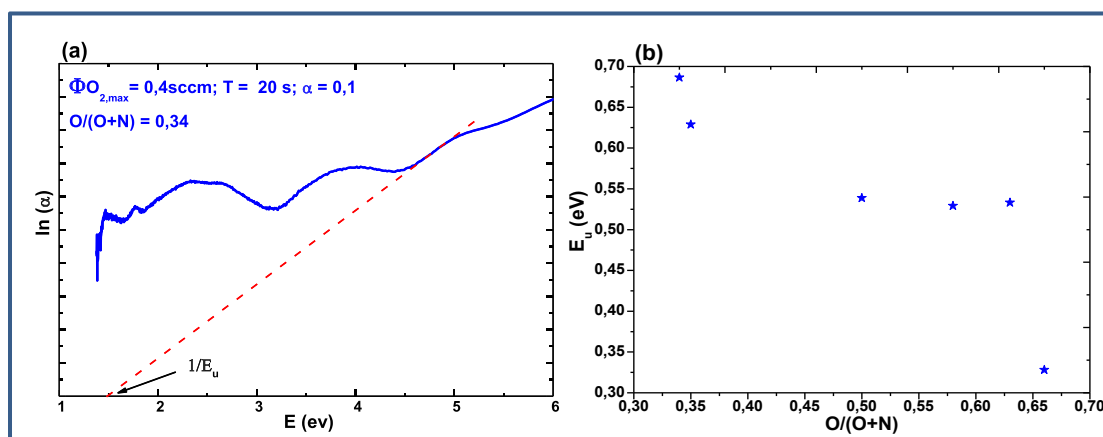


Figure 26. (a) Détermination de l'énergie d'Urbach et (b) variation de E_u en fonction de la composition pour des films de la série A, pour différents paramètres de pulse.

Les valeurs obtenues sont tracées sur la Figure 26. Il est à nouveau à noter que les valeurs de E_u des films les plus riches en oxygène, de même que pour E_g , ne peuvent être déterminées. Pour les autres films, E_u augmente de $0,33$ et $0,69$ eV quand $O/(O+N)$ diminue de $0,66$ à $0,34$, ce qui est en accord avec les valeurs bibliographiques déterminées pour des films d'oxynitrides amorphes [76,77]. Nous pouvons constater que le désordre dans la structure, et probablement la formation de défauts, augmente avec le taux d'azote incorporé dans le film.

Pour conclure, les films de cette série A présentent une bonne transparence sur une large gamme de longueurs d'onde, liée à des valeurs de gaps $\geq 4,55$ eV. Est-ce le cas pour les films de la série B, surtout ceux les plus riches en Si?

2.2.2. Série B : $\Phi\text{N}_2 = 0,4$ sccm ; $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ et $0,8$ sccm

Pour les films de la série B, nous nous attendons à ce que le gap optique décroisse avec l'augmentation de la concentration des liaisons Si-Si dans le film pour se rapprocher du gap du silicium amorphe autour de 1,7 eV [6,78]. Pour déterminer E_g ainsi que E_u , nous avons procédé de la même façon que pour les films de la série A.

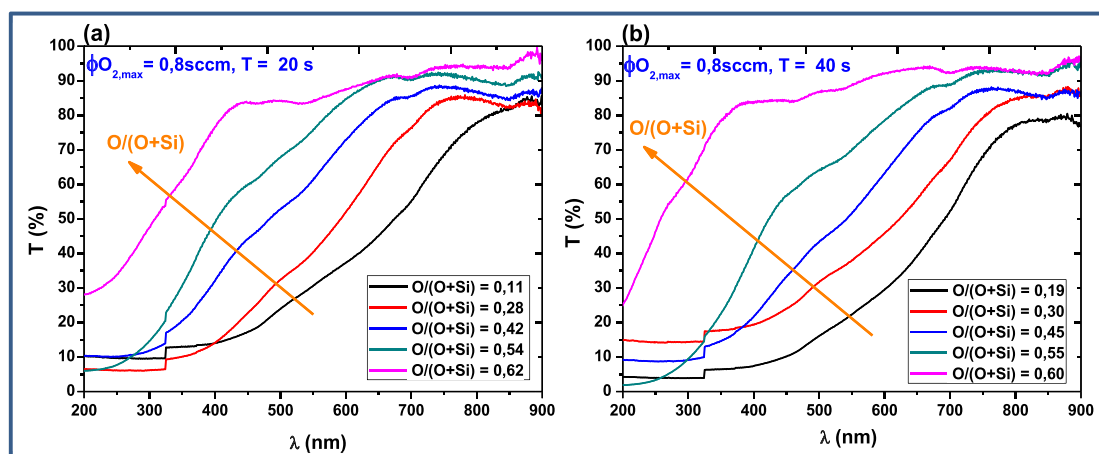


Figure 27. Spectres UV-Visible en transmission de quelques films de la série B pour $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,8$; $T = 20$ et 40 s et pour $0,1 < \alpha < 0,9$.

La Figure 27 montre des spectres UV-Visible en transmission de quelques films d'oxynitrides de silicium de la série B avec des épaisseurs autour de 200 nm, pour une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 900 nm. Nous observons clairement l'effet des paramètres de pulse sur la variation des spectres de transmission. Nous retrouvons une allure de spectres relativement semblable à celle observée pour la série A : les films sont transparents pour des longueurs d'onde élevées mais leur transmission chute à zéro vers les plus faibles longueurs d'onde. La position de cette limite de transparence (associée à E_g) se décale vers les plus petites longueurs d'onde (c'est à dire les plus grandes énergies) quand le rapport $\text{O}/(\text{O} + \text{Si})$ augmente. On remarque que certains de ces films sont absorbants dans la gamme du visible, ce qui explique les valeurs de coefficients d'extinction élevées observées par ellipsométrie.

Sur la Figure 28, nous présentons la variation de E_g et n en fonction du rapport du rapport de composition, $\text{O}/(\text{O} + \text{Si})$, pour l'ensemble des conditions de pulse. Globalement, nous retrouvons le fait que E_g augmente avec la concentration des films en Si, contrairement à

l'indice de réfraction. Selon la nature des matériaux déposés, nous retrouvons trois groupes de valeurs de E_g .

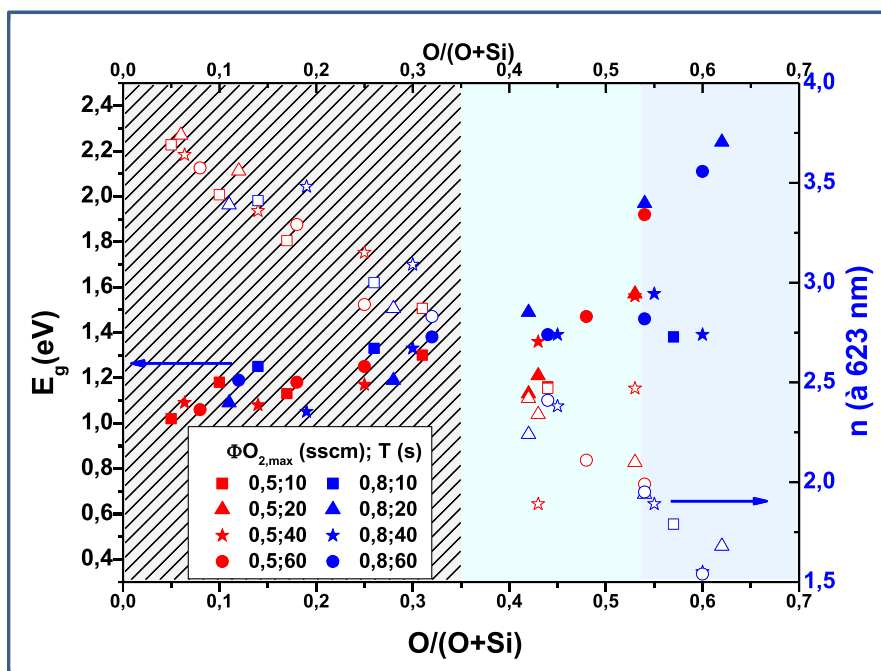


Figure 28. Variation du gap optique (symboles pleins) et de l'indice de réfraction (symboles vides) des films de la série B, en fonction de la composition pour $\Phi_{O_2, \max} = 0,5$ et $0,8$ sccm ; $T = 10, 20, 40$ et 60 s et α entre $0,1$ et $0,9$.

- Tout d'abord, pour $0,05 < O/(O+Si) < 0,35$ où les films déposés sont des nitrures riches en silicium : les valeurs de gaps sont faibles (de $1,02$ à $1,38$ eV) et augmentent avec la diminution de la teneur en Si.
- Ensuite, pour $0,35 < O/(O+Si) \leq 0,53$ où les films déposés sont des SiO_xN_y riches en silicium : les valeurs de gaps augmentent plus lentement avec le rapport $O/(O+Si)$, passant de $1,36$ à $1,57$ eV.
- Enfin, pour $0,53 < O/(O+Si) \leq 0,62$ où les films déposés sont des SiO_xN_y . Les indices de réfraction diminuent de $2,09$ à $1,54$ avec l'augmentation de la concentration des films en O. Dans le même temps, nous observons deux pentes de variation de E_g : pour les SiO_xN_y les plus riches en O, E_g augmente de $1,92$ à $2,24$ eV pour des $0,54 \leq O/(O+Si) \leq 0,62$; alors que pour les SiO_xN_y les plus riches en N, E_g diminue légèrement, de $1,57$ à $1,38$ eV pour $0,55 \leq O/(O+Si) \leq 0,57$. On retrouve ici l'effet du rapport $O/(O+N)$ sur E_g observé pour la série A.

De manière globale, le déplacement bleu de E_g des films de la série B vers les énergies les plus élevées est supposé être associé à une substitution graduelle des liaisons Si-Si

fortement absorbantes par des liaisons Si-N faiblement absorbantes [79], ce qui est en accord avec les valeurs des indices de réfraction.

Pour ce qui concerne les valeurs observées, nous rappelons que le gap optique du silicium amorphe est autour de 1,7 eV [6] et que celui de Si_3N_4 est autour de 5 eV [80]. De plus, dans la littérature, on retrouve des valeurs de 1,65 à 2,35 eV pour du silicium amorphe hydrogéné et de 1,58 à 2,02 eV pour des nitrures de silicium amorphe hydrogénés [73]. Par contre, les valeurs sont inférieures (de 1,2 à 1,5 eV) pour du silicium amorphe non hydrogéné [81,82]. Ainsi, pour $O/(O+Si) < 0,53$, les valeurs de E_g les plus élevées pour des films se rapprochant d'oxynitrures de silicium possèdent des gaps (entre 1,92 et 2,24 eV) plus faibles que ceux de la série A (entre 4,5 et 4,9 eV). Cela peut s'expliquer par la présence de liaisons Si-Si dans ces films, comme on peut le voir sur les résultats de spectroscopie Raman de la Figure 13. Dans cette région, la présence de deux évolutions différentes pour le gap (plus faible pour les films en azote et plus élevé pour les films riches en oxygène) est en accord avec ce que nous avons observé sur la série A.

Pour faire le lien entre les énergies d'Urbach, caractérisant le désordre des films, et le déplacement RAMAN du pic de Si, nous avons tracé ces deux paramètres en fonction de la composition dans Figure 29, pour les différentes conditions de dépôt.

Nous rappelons que les pics autour de 500 cm^{-1} sont attribués à des objets de Si avec une structure plus ordonnée que celle du Si amorphe mais qui n'est pas aussi ordonnée que le Si cristallin. Dans ce cas, le Si est plus probablement sous une forme nanocristalline. En se rapprochant des positions entre 515 et 520 cm^{-1} , nous nous attendons à une cristallisation partielle de la couche et ainsi à la formation de clusters de Si cristallisés, alors qu'entre 460 et 480 cm^{-1} , les clusters de Si sont amorphes.

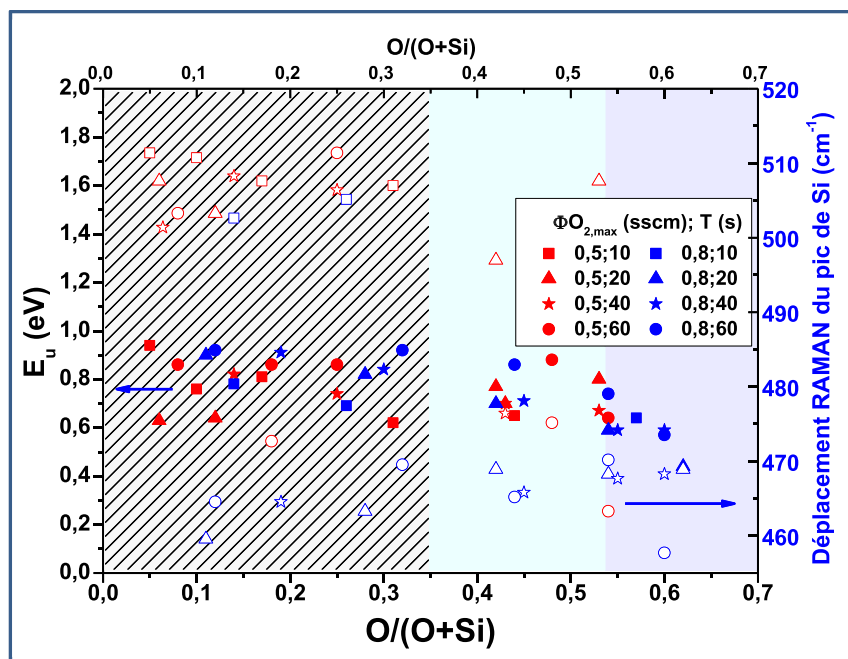


Figure 29. Variation de l'énergie d'Urbach et le déplacement RAMAN du pic de Si des films de la série B, en fonction du rapport de composition, $O/(O+Si)$, pour différents paramètres de pulse.

Pour $\Phi O_{2,max} = 0,8$ sccm, les énergies d'Urbach diminuent globalement quand le rapport $O/(O+Si)$ augmente, passant de 0,92 à 0,57. Ces films contenant principalement des pics de Si amorphe, on peut conclure que le désordre dans les films augmente avec la teneur en silicium. La diminution de E_u est un peu plus marquée dans la région $O/(O+Si) > 0,53$, où les films d'oxynitrides de silicium présentent des valeurs de E_u plus faibles que celles des films plus riches en Si mais plus élevées que celles des films de la série A où E_u est entre 0,33 et 0,69 eV.

Pour $\Phi O_{2,max} = 0,5$ sccm, l'évolution de E_u est moins claire du fait d'une plus grande dispersion des valeurs. Cependant, on peut noter que des valeurs de E_u plus faibles peuvent être obtenues, pour les films riches en silicium (autour de 0,6 eV pour $T = 20$ s). Ce léger abaissement de E_u pourrait être à rapprocher de la présence de nano-grains de silicium, au moins partiellement cristallisés dans ces conditions, même si cela demande confirmation.

Pour conclure, en pilotant les paramètres de pulse, nous arrivons non seulement à contrôler finement les indices de réfraction et à élargir leur gamme entre 1,45 et 3,74 pour les deux séries, A et B, mais aussi à ajuster les gaps optiques entre ceux de matériaux diélectriques transparents pour les SiO_xN_y et ceux de semi-conducteurs pour les films riches en Silicium avec une variation des E_g entre 1,02 et 4,83 eV, sans avoir recours à des recuits thermiques.

Du fait des caractéristiques très différentes des films observés ici, nous avons voulu caractériser électriquement nos films dans le but d'étudier l'effet de la présence de ces liaisons Si-Si.

3. Propriétés électriques

La conductivité, σ , des matériaux peut être estimée grâce aux mesures Courant-Tension (I-V) en réalisant des structures de type Métal-Isolant-Métal (MIM) ou Métal-Isolant-semi-conducteur (MIS). Pour nos films, nous avons utilisé un autre type de mesure, à quatre pointes, dont le principe est expliqué dans le Chapitre II.

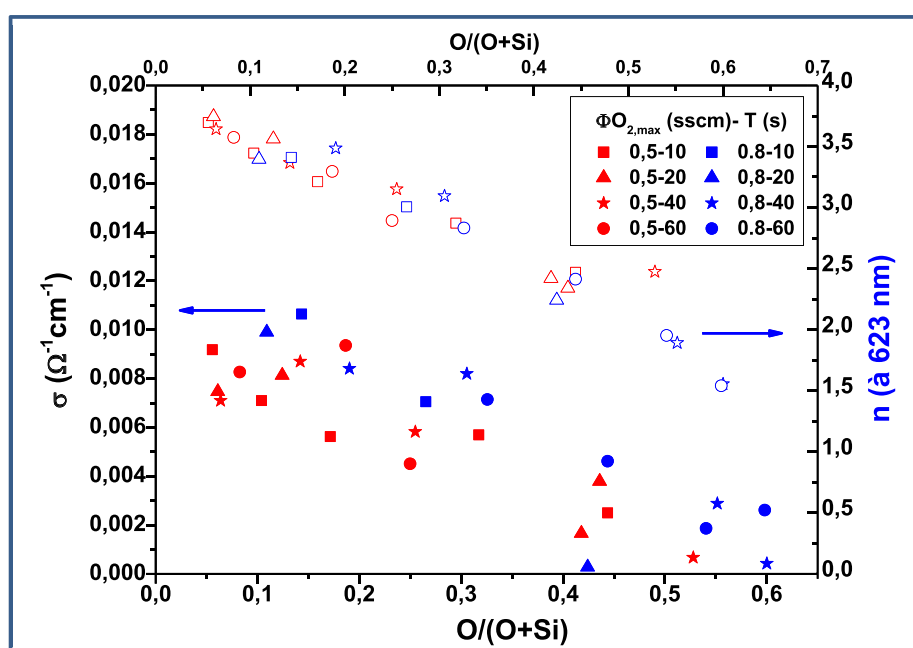


Figure 30. Variation de la conductivité et de l'indice de réfraction des films de la série B en fonction du rapport de composition, pour différentes conditions de pulse.

Pour les films de la série A, la conductivité mesurée, très faible, se rapproche de celle mesurée sur les substrats seuls. Ces films sont donc isolants, comme attendu d'après leurs gaps élevés ($E_g \geq 4,55$ eV). Pour avoir une idée sur l'ordre de grandeur de σ des SiO_xN_y diélectriques, nous citons les résultats présentés par Farida Rebib [1,83] provenant de mesures sur ces structures MIM où σ varie entre $2 \cdot 10^{-10}$ et $7,8 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour un rapport de composition, $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$, entre 0,1 et 1. Quant aux films de la série B, les valeurs de la conductivité et de l'indice de réfraction, en fonction du rapport de composition, $\text{O}/(\text{O}+\text{Si})$, sont présentés dans la Figure 30, pour différents paramètres de pulse.

Dans cette figure, la conductivité varie entre $2,8 \cdot 10^{-4}$ et $1,1 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour un rapport de composition, entre 0,055 et 0,6. Nous observons également que σ augmente avec l'indice de réfraction qui varie entre 1,54 et 3,74 et augmente ainsi en augmentant le taux de Si incorporé dans le film. Cette augmentation est clairement observée pour les films les plus riches en Si. En effet, une augmentation de la concentration du film en Si résulte en une réduction de la bande interdite, E_g , ce qui se traduit par une probabilité de transport électronique plus large dans la structure. Cet effet est aussi observé pour d'autres études de films de SiO_xN_y riches en silicium [84,85].

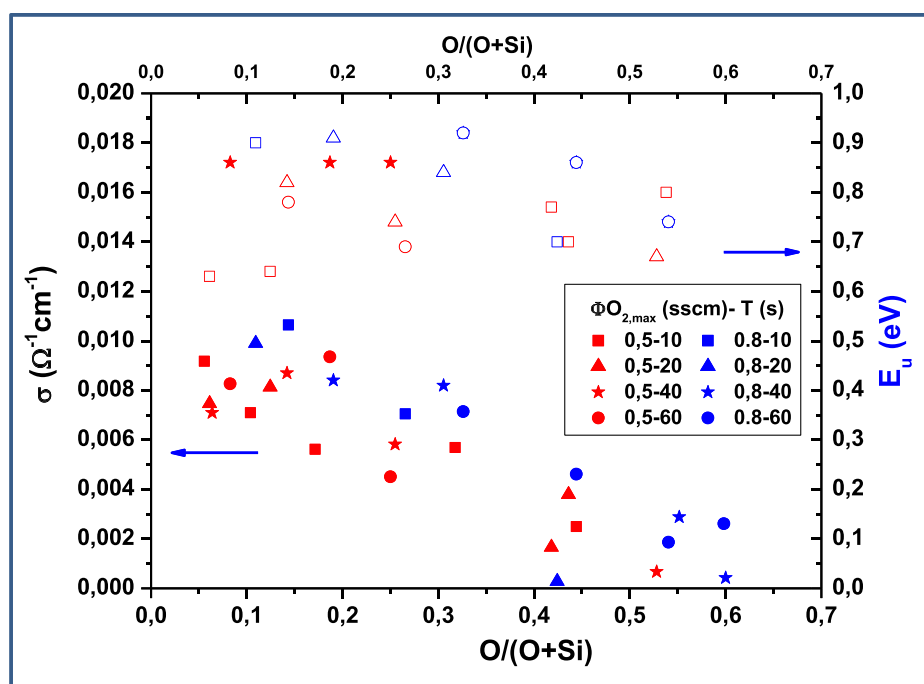


Figure 31. Variation de la conductivité et de l'énergie d'Urbach des films de la série B en fonction du rapport de composition, pour différentes conditions de pulse.

Ensuite, en regardant l'effet des paramètres de pulse sur la conductivité, nous constatons que les valeurs de σ des films déposés avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,8$ sccm sont supérieures à celles des films déposés avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ sccm. Pour mieux comprendre cet aspect, nous avons tracé sur la Figure 31, la variation de la conductivité et de l'énergie d'Urbach, E_u , en fonction de la composition pour plusieurs paramètres de pulse. D'une façon globale, sur cette figure, la conductivité augmente avec le désordre dans le film. Nous constatons également que les valeurs de E_u des films déposés avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,8$ sccm sont supérieures à celles des films déposés avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ sccm, ce qui pourrait expliquer les valeurs de σ légèrement supérieures pour le premier cas. En effet, une plus forte valeur d'énergie d'Urbach peut être associée à davantage d'états de pièges peu profonds dans la bande interdite [84] favorisant la conduction. Les films déposés avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ sccm ont des structures plus ordonnées,

confirmée par spectroscopie RAMAN par la position du maximum du pic de silicium proche de celle du Si cristallin.

Pour conclure, en pilotant les conditions de pulse, nous avons réussi à contrôler les propriétés structurales des films d'oxynitrides de silicium avec des environnements différents de Si. Ces propriétés nous ont permis non seulement d'avoir une variation large et fine en termes d'indices de réfraction mais aussi d'avoir des films diélectriques et d'autres semi-conducteurs dont la conductivité dépend du taux de Si incorporé dans le film.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet des paramètres de pulse à la fois sur la structure, mais aussi sur les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxynitrides de silicium.

Pour les deux séries A et B (ΦN_2 respectivement à 1,4 et 0,4 sccm), nous avons observé une évolution des bandes d'absorption des vibrations moléculaires des liaisons se trouvant dans un matériau $\text{Si}(\text{O},\text{N})$ avec les paramètres de pulse ($\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$, T et α) confirmant le dépôt de films de type $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$. De plus, nous avons pu relier l'évolution du maximum de la bande d'absorption des films, ν_0 , à leur composition élémentaire, via les rapports $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ pour la série A et $\text{O}/(\text{O}+\text{Si})$ pour la série B. Ainsi, ν_0 est un marqueur de la nature majoritaire du film : pour la série A, les films sont des nitrures, des oxynitrides ou des oxydes ; alors que pour la série B des films riches en silicium peuvent être obtenus. Ces derniers présentent en outre un pic d'absorption correspondant aux vibrations moléculaires des liaisons Si-Si.

Grâce à l'analyse XPS, particulièrement sur les pics des photoélectrons Si 2p, nous avons confirmé l'existence des environnements atomiques d'oxynitride de silicium, par le déplacement de l'énergie de liaison selon la composition du film, variant entre celui d'un oxyde et celui d'un nitrure pour la série A. De plus, pour les films riches en silicium de la série B, nous avons clairement confirmé l'existence d'environnements atomiques associés à des liaisons Si-Si. Nous avons été plus loin dans l'étude de ces liaisons grâce à la spectroscopie Raman. Nous avons ainsi montré l'existence de phases de Si amorphes et/ou plus ordonnées par la position du pic caractéristique des liaisons Si-Si autour de 500 cm^{-1} . Nous avons également observé une éventuelle existence de nano-objets de silicium pour certaines conditions de pulse. Ces conclusions sont orientées par les résultats bibliographiques mais ont certes besoin d'être confirmées par d'autres techniques tel que le TEM à haute

résolution. Nous avons aussi constaté que la plupart des pics de phases non amorphes apparaissent pour les films riches en Si avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ sccm, sans recuit thermique contrairement à beaucoup de travaux cités dans la littérature; alors que les positions correspondant aux phases amorphes apparaissent plutôt pour les films riches en oxygène et déposés avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,8$ sccm, indiquant un rôle important de l'oxygène dans la cristallisation ou non du silicium.

Du côté des propriétés, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques des films. Pour les films de la série A, le gap optique augmente de 4,55 à 4,83 eV avec l'augmentation de $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ de 0,34 à 0,64. Parallèlement, l'indice de réfraction diminue de 1,83 à 1,65. Les films sont des diélectriques transparents. Les E_u augmentent de 0,33 et 0,69 eV pour des rapports de composition diminuant de 0,66 à 0,34. Ils augmentent donc avec la concentration du film en azote. Les valeurs de E_u sont en accord avec des valeurs bibliographiques de SiO_xN_y amorphes.

Quant aux films de la série B, nous avons aussi réussi à varier finement, et sur une plus large gamme, les indices de réfraction grâce aux paramètres de pulse. En effet, les indices de réfraction de cette série varient entre 1,55 et 3,74 (à 633 nm) pour un rapport de composition, $\text{O}/(\text{O}+\text{Si})$, entre 0,35 et 0,62. Ils augmentent ainsi avec la teneur des films en Si. En parallèle, la transparence diminue avec l'augmentation de la concentration en silicium ; E_g varie entre 1,02 et 2,24 eV. Nos films sont des semi-conducteurs. Pour ces films, nous avons également remarqué que les énergies d'Urbach diminuent globalement quand le rapport $\text{O}/(\text{O}+\text{Si})$ augmente, passant de 0,92 à 0,57 eV. Le désordre dans les films augmente alors avec la teneur des films en silicium. Par ailleurs, la cristallisation partielle des films (favorisée pour de faible $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$) s'accompagne d'une réduction de E_u et donc du désordre.

Enfin, la conductivité, σ , des films de la série B, est estimée grâce aux mesures à quatre pointes de I-V. La conductivité varie entre $2,8 \cdot 10^{-4}$ et $1,06 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour un rapport de composition, entre 0,055 et 0,6 et augmente avec la teneur des films en Si. En effet, une augmentation de la concentration du film en Si résulte en une réduction de la bande interdite, E_g , ce qui se traduit en une probabilité de transport électronique plus large dans la structure. De plus, nous avons relié l'évolution de cette grandeur avec le désordre dans les films (caractérisé par E_u), ce qui permet d'expliquer que σ pour des films déposés avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,8$ sccm est supérieure à celle des films déposés avec $\Phi\text{O}_{2,\text{max}} = 0,5$ sccm.

Finalement, en pilotant les conditions de pulse, nous avons réussi à contrôler les propriétés structurales des films d'oxynitrides de silicium avec des environnements différents de Si. Il est alors possible de contrôler de manière fine les indices de réfraction sur une large gamme (entre 1,45 et 3,74 pour les deux séries, A et B), en jouant sur les propriétés structurales des films, mais aussi d'ajuster finement les gaps optiques entre ceux de matériaux diélectriques transparents et ceux de semi-conducteurs (variation de E_g entre 1,02 et 4,83 eV). La figure 32 illustre ce contrôle sur la variation des indices de réfraction

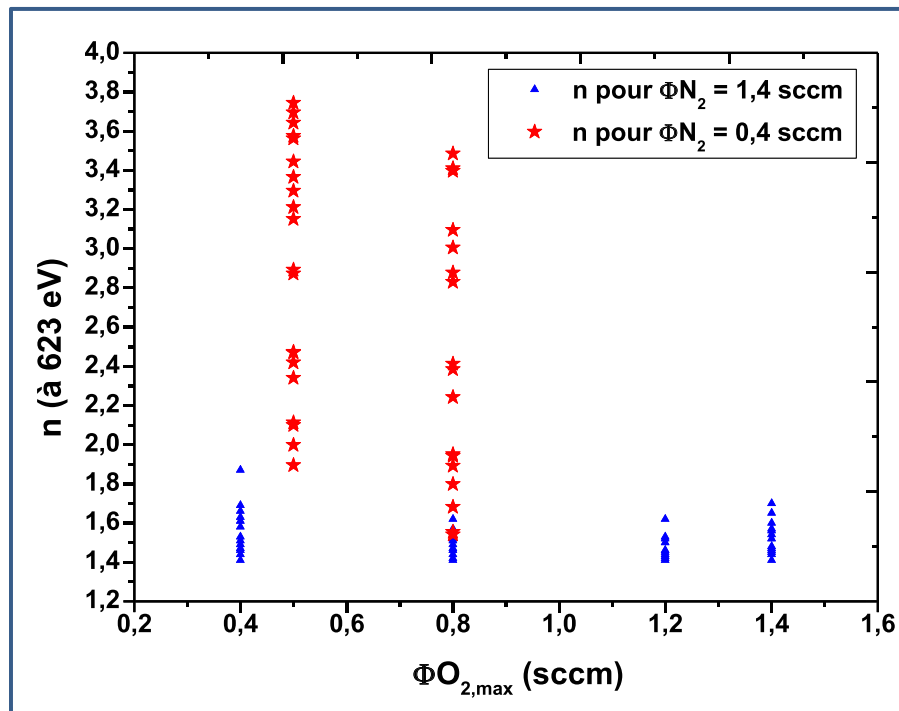


Figure 32. Illustration de l'effet des paramètres de pulse sur la variation des indices de réfraction. Pour chaque $\Phi\text{O}_{2,\text{max}}$, plusieurs périodes et rapports cycliques sont pris.

La variation importante des propriétés nous offre alors beaucoup de perspectives pour façonner des structures selon les applications souhaitées. Dans notre cas, nous nous intéressons aux applications d'antireflets pour les cellules solaires, de deuxième génération, à base de Si en couches minces où l'épaisseur de l'absorbeur est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres.

Références du Chapitre IV

- [1] F. Rebib, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2006.
- [2] Y. A. Yasaitis, R. Kaplow, *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 995.
- [3] H. R. Philipp, *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120*, 295.
- [4] H. R. Philipp, *J. Non-Cryst. Sol.* **1972**, *8-10*, 627.
- [5] H. R. Philipp, *J. Phys. Chem.* **1971**, *32*, 1935.
- [6] J. Egg, I. A. Hubner, J. Barriocanal, R. L. Opila, D. J. Doren, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 1963.
- [7] G. M. Rignanese, A. Pasquarello, *Phys. Rev. B.* **2001**, *63*, 75307 1.
- [8] M. Bersani, L. Vanzetti, M. Sbeti, M. Anderle, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *144-145*, 301.
- [9] S. Shinagawa, H. Nohira, T. Ikuta, M. Hori, M. Kase, T. Hattori, *Microelec. Eng.* **2005**, *80*, 98.
- [10] L. Vanzetti, M. Bersani, M. Sbeti, M. Anderle, *Surf. Interface Anal.* **2000**, *30*, 255.
- [11] J. P. Holgado, A. Barranco, F. Yubero, J. P. Espinos, A. R. Gonzalez-Elipe, *NIMB* **2002**, *187*, 465.
- [12] J. P. Chang, M. L. Green, V. M. Donnelly, R. L. Opila, J. Eng, J. Sapjeta, P. J. Silverman, B. Weir, H. C. Lu, T. Gustafsson, E. Garfunkel, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 4449.
- [13] M. C. Poon, C. W. Kok, H. Wong, P. J. Chan, *Thin Solid Films* **2004**, *462-463*, 42.
- [14] R. I. Hegde, P. J. Tobin, K. G. Reid, B. Maiti, S. A. Ajuria, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 2882.
- [15] M. Bhat, J. Ahn, D. L. Kwong, M. Arendt, J. M. White, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 1168.
- [16] M. F. Lambrinos, R. Valizadeh, J. S. Colligon, *NIMB* **1997**, *127-128*, 369.
- [17] J. Viard, thèse de doctorat, Université de Montpellier II **1996**.
- [18] A. R. Chauhan, G. Bhatt, A. D. Yadav, S. K. Dubey, T. K. G. Rao, *NIMB* **2003**, *212*, 451.
- [19] L. He, T. Inokuma, Y. Kurata, S. Hasegawa, *J. Non-Cryst. Sol.* **1995**, *185*, 249.
- [20] A. D. Prado, E. S. Andrés, F. L. Martínez, I. Mártel, G. González-Díaz, W. Bohne, J. Röhrich, B. Selle, M. Fernández, *Vacuum* **2002**, *67*, 507.
- [21] W. L. Scopel, M. C. A. Fantini, M. I. Alayo, I. Pereyra, *Thin Solid Films* **2002**, *413*, 59.
- [22] C. Savall, J. C. Bruyère, J. P. Stoquert, *Thin Solid Films* **1995**, *260*, 174.

-
- [23] M. Molinari, Thèse de Doctorat, Université H. Poincaré, Nancy I **2002**.
- [24] J. A. Diniz, A. P. Sotero, G. S. Lujan, P. J. Tatsch, J. W. Swart, *NIMB* **2000**, 166-167, 64.
- [25] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, W. Czubatyj, *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 3225.
- [26] L. Pinard, Thèse de doctorat, Université de Paris XI, Orsay 1993.
- [27] A. Bousquet, Thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes 2005.
- [28] K. Aumaille, C. Vallée, A. Granier, A. Gouillet, F. Gaboriau, G. Turban, *Thin Solid Films* **2000** 359 188.
- [29] E. Morgado, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 139, 248–256 ().
- [30] E. Tomasella, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté **1999**.
- [31] M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **1977**, 16, 3556.
- [32] L.-N. He, D.-M. Wang, S. Hasegawa, *J. Non-Cryst. Sol.* **2000**, 261, 67.
- [33] S. Hasegawa, H. Anbutsu, Y. Kurata, *Phil. Mag. B* **1989**, 59, 365.
- [34] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyère, *Phys. Rev.* **1988**, 38, 8171.
- [35] T. Hirao, K. Setsune, M. Kitagawa, T. Kamada, T. Ohmura, K. Wasa, T. Izumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, L21.
- [36] V. S. Nguyen, S. Burton, P. Pan, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 2348.
- [37] T. Ya Gorbachy, G. Yu Rudkoy, P. S. Smertenkoy, S. V. Svechnikovy, M Ya Valakhy, V P Bondarenkoz and A M Dorofeev, *Semicond. Sci. Technol.* **1996** 11 601–606.
- [38] M.A. Ouadfel, A. Keffous, A. Brighet, N. Gabouze, T. Hadjersi, A. Cheriet, M. Kechouane, A. Boukezzata, Y. Boukennous, Y. Belkacem, H. Menari, *Applied Surface Science* **2013** 265 94– 100.
- [39] P. Cova, S. Poulin, R. A. Masut, *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 094903.
- [40] X.T. Zhang, Z. Liu, Z. Zheng, S.K. Hark, Y.B. Fu, G.B. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2007** 90, 183110.
- [41] S. Naskar, S.D. Wolter, C.A. Bower, B.R. Stoner, J.T. Glass, *Appl. Phys. Lett.* **2005** 87, 261907.
- [42] C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. F. Hillery, T. G. Kinisky, H. A. Six, W. T. Jansen, J. A. Taylor, *J. Vac. Sci. Tec.* **1982**, 21, 933.
- [43] X.T. Zhang, Z. Liu, Z. Zheng, S.K. Hark, Y.B. Fu, G.B. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2007** 90 183110.
-

-
- [44] H. Dong, K. Chen, D. Wang, W. Li, Z. Ma, J. Xu, X. Huang, *Phys. Status Solidi C* **2010** 7 828.
- [45] V.A. Gritsenko, R.W.N. Kowk, H.Wong, J.B. Xu, *J. Non-Cryst. Solids* **2002** 297 96.
- [46] J.R. Shallenberger, D.A. Cole, S.W. Novak, *J. Vac., Sci. Technol. A* **1999** 17 1086.
- [47] V. Godinho, T. C. Rojas & A. Fernandez, *Microporous Mesoporous Mater.* **20012**, 149, 142–146.
- [48] M. Bedjaoui & B. Despax, Physico-chemical, *Thin Solid Films*, **2010**, 518, 4142–4149.
- [49] E. Steveler, H. Rinnert & M. Vergnat, *J. Alloys Compd.* **2014**, 593, 56–60.
- [50] M. Wang, D. Li, Z. Yuan, D. Yang, D. Que, *Appl. Phys. Lett.* **2007** 90 131903.
- [51] H. Xiao, S. Huang, J. Zheng, G. Xie, Y. Xie, *Microelectron. Eng.* **2009** 86 2342,
- [52] J. Gan, Q. Li, Z. Hu, W. Yu, K. Gao, J. Sun, N. Xu, J. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **2011** 257 6145
- [53] G. Vaccaro, S. Angello, G. Buscarino, M. Cannas, L. Vaccaro, *J. Non-Crystal, Solids* **2011** 357 1941
- [54] R. Guo, T. Ooi, Y. Kurata, T. Inokuma, S. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* **2004** 96 6409.
- [55] D. Di, I. Perez-Wurfl, G. Conibeer, M.A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010** 94 2238.
- [56] R. A. R. Oliveira, M. Ribeiro, I. Pereyra, & M. I. Alayo, *Mater. Charact.* **2003**, 50, 161–166.
- [57] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura, *Phys. Rev. B* **1993** 48 2827–2830
- [58] G. Viera, S. Huet, L. Boufendi, *J. Appl. Phys.* **2001** 90 4175
- [59] P. G. Han, Z. Y. Ma, Z. Y. Xia, D. Y. Chen, D. Y. Wei, B. Qian, W. Li, J. Xu, X. F. Huang, K. J. Chen, and D. Feng, *Nanotechnology* **2007** 18.
- [60] G. Yue, J. D. Lorentzen, J. Lin, D. Han, and Q. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **1999** 75, 492.
- [61] Y. Sui, X. Huang, Z. Ma, W. Li, F. Qiao, K. Chen, and K. Chen, *J. Phys.,: Condens. Matter* **2003** 15, 5793.
- [62] J. Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwing, K. Zhang, X. Xie, *Appl. Phys. Lett.* **1996** 69 200.
- [63] P.M. Fauchet, I.H. Campbell, *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* **1988** 14 S79.
- [64] H. Wong, *Microelectronics Reliability*, **2002** 42 (3), 317–326.
- [65] C. Petitjean, M. Grafouté, C. Rousselot, J.F. Pierson, *Surface and Coatings Technology*, **2008** 202, 4825-4829.
-

-
- [66] E. Aubry, S. Weber, A. Billard, N. Martin, *Applied Surface Science* **2011** 257, 10065-10071.
- [67] S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices" 2nd edition, Ed John Wiley & sons, 1981.
- [68] MCIC-HB-07. *Engineering property data on selected ceramics, Vol. II.*, **1987**.
- [69] P. Pascal, "Nouveau traité de chimie minérale Tome VIII: Silicium", Publisher: Masson et Cie, 1965.
- [70] G. E. Jellison Jr., M. F. Chisholm, S. M. Gorbatkin, *Applied Physics Letters*, **1993**, 62, 3348.
- [71] G.E.Jellison, *Optical Materials*, **1992** 1, 41-47.
- [72] H.G. Tompkins, R.B. Gregory, P.W. Deal, S.M. Smith, *J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films* **1999** 17 391.
- [73] B. Swatowska, S. Kluska, M. Jurzecka-Szymacha, T. Stapinski, K. Tkacz-Smiech, *Applied Surface Science* **2016** 371 91–95.
- [74] R. Swanepoel, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16, **1983**, 1214.
- [75] E.D. Palik, Handbook of optical Constants of Solid, *Academic Press*, **1985**, 760, 774.
- [76] F. Rebib, E. Tomasella, M. Dubois, J. Cellier, T. Sauvage, M. Jacquet, *Surface and Coatings Technology*, **2005**, 200, (1–4), 330–333.
- [77] M.A. Signore, A. Sytchlova, D. Dimaio, A. Cappello, A. Rizzo, *Optical Materials*, **2012**, 34, 632-638.
- [78] K. Fukutani, M. Kanbe, W. Futako, B. Kaplan, T. Kamiya, C. M. Fortmann, and I. Shimizu, *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, 227, 63.
- [79] Z. Yin and F. W. Smith, *Phys. Rev. B*, **1990**, 42, 3658.
- [80] A. Rodriguez, J. Arenas, and J. C. Alonso, *J. Lumin.*, **2012**, 132, 2385.
- [81] J. Kanicki, *Amorphous, Microcrystalline Semiconductor Devices: Materials, Device Physics*, II, Artech House, Boston (1995).
- [82] B.S. Richards, A. Lambertz, A.B. Sproul, *Thin Solid Films* **2004** 460 247–255.
- [83] F. Rebib, E. Tomasella, S. Aida, M. Dubois, J. Cellier, *Applied Surface Science* **2006** 252 (15) 5607-5610..
- [84] O. Blázquez, J. López-Vidrier, S. Hernández, J. Montserrat & B. Garrido, *Energy Procedia* **2014**, 44, 145–150 .
- [85] H. Sato, H. Kato, Y. Ohki, K. S. Seol, T. Noma, Proceedings of 2001 IEEE International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM **2001**), 148–151.
-

Chapitre V

**Systèmes antireflets optimisés par la
modélisation électromagnétique**

Table des matières du chapitre V

1. La modélisation électromagnétique	185
1.1. Objectif de la modélisation électromagnétique	185
1.2. L'algorithme génétique pour l'optimisation des structures	187
1.2.1. Présentation du problème	187
1.2.2. Description de la méthode.....	188
2. Résultats de l'optimisation des SAR pour $1,45 < n < 1,83$	190
2.1. Structure optimisée	190
2.2. La structure réalisée et les résultats de la réflectivité expérimentale	192
2.3. Interprétation des résultats et conclusion.....	194
3. Résultats de l'optimisation des SAR pour $1,2 < n < 3,74$	195
3.1. Structure optimisée	195
3.2. La structure réalisée et les résultats de la réflectivité expérimentale	196
3.3. Interprétation des résultats et conclusion.....	199
4. Conclusion.....	200
Références du chapitre V	202

La couche antireflet (AR) est d'abord une électrode transparente : son rôle est de collecter des porteurs de charge. Il se trouve qu'elle a ensuite une grande importance pour la lumière en lui permettant de passer plus facilement d'un milieu d'indice faible (l'air, $n_{\text{air}} = 1$) à un milieu absorbant d'indice élevé (le silicium, $n_{\text{Si}} = 3,88$). Les couches AR utilisées en optique sont basées, généralement, sur un principe interférentiel. En utilisant un matériau d'indice et de dispersion bien choisis, et en contrôlant son épaisseur (de l'ordre du quart de longueur d'onde) on obtient un faible coefficient de réflexion. Ce système est utilisé pour les cellules solaires de première génération où la couche de l'absorbeur de Si est épaisse, de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Cependant, dans le cas de cellules solaires de deuxième génération à base de silicium en couches minces, où l'épaisseur de l'absorbeur est de l'ordre d'une dizaine de micromètres, le système antireflet (SAR) doit être plus sophistiqué pour atteindre une efficacité optimale. Le SAR est d'un grand intérêt surtout que des travaux de modélisation électromagnétique ont montré qu'un système efficace augmente jusqu'à 4% l'absorption du système photovoltaïque [1].

Dans les chapitres précédents, nous avons montré l'efficacité du PGRP pour contrôler la composition des films déposés et ainsi leurs indices de réfraction en pilotant les paramètres de pulse. En ce qui suit, nous allons présenter les résultats de réflectivités expérimentales mesurées pour des SAR d'oxynitrides de silicium, déposés avec le PGRP. Ces systèmes sont simulés avec un programme de calcul électromagnétique et optimisés grâce à un algorithme génétique développés à l'Institut Pascal.

Dans l'objectif de réaliser un SAR à gradient d'indice de réfraction au cours de la croissance du film, avec une réflectivité minimale, nous présentons deux structures. La première avec des indices de réfractons moyens compris entre 1,45 et 1,83 (films de la série A). Cette structure a pour objectif de vérifier l'efficacité du PGRP pour le dépôt de plusieurs couches à compositions variables, seulement en pilotant les paramètres de pulse. La deuxième structure présente une gamme plus étendue d'indices de réfraction compris entre 1,2 et 3,74 permettant d'approcher les indices de l'air et du silicium et ainsi aller vers un SAR plus efficace. Les résultats de réflectivité des deux types de SAR seront alors discutés.

1. La modélisation électromagnétique

1.1. Objectif de la modélisation électromagnétique

Dans l'objectif de calculer la réflectivité, ou l'absorption, de nos matériaux, nous utilisons un code MATLAB qui se base sur les équations de Maxwell [2]. Pour rappel, les équations de Maxwell sont les suivantes :

$$\overrightarrow{\text{Rot}} \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\overrightarrow{\text{Rot}} \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

$$\overrightarrow{\text{div}} \vec{D} = \rho$$

$$\overrightarrow{\text{div}} \vec{B} = 0$$

Dans notre système d'empilement de couches supposées planes et homogènes: $\rho = 0$ et $\vec{J} = 0$ avec \vec{E} est le champ électrique, \vec{H} le champ magnétique, \vec{B} l'induction magnétique et \vec{D} l'induction électrique. La Figure 1 illustre un système d'empilement de couches suivant le plan (x,y,z), le système est considéré infini selon x et z, et fini selon y. Chaque milieu (couche) est caractérisé par sa permittivité relative, ϵ , son indice de réfraction, n, et son épaisseur, d.

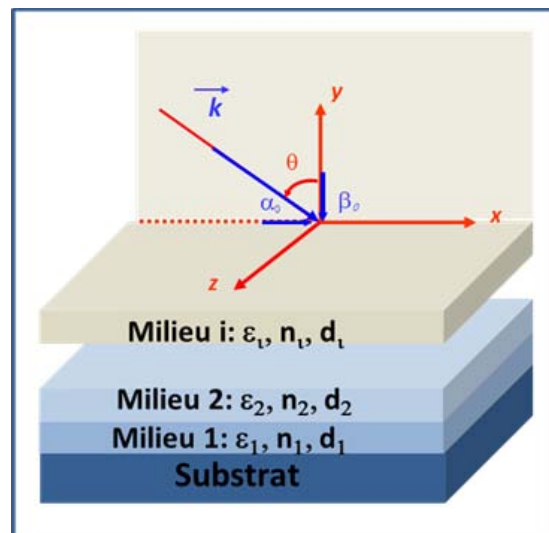


Figure 1. Illustration d'un système d'empilement de couches planes et homogènes. \vec{K} est le vecteur d'onde ($K_x = -K \sin\theta$ et $K_y = K \cos\theta$).

Le problème se décompose en polarisation transverse électrique, TE, et transverse magnétique, TM, selon les expressions suivantes:

$$\text{Polarisation TE:} \quad \partial_x^2 E_z + \partial_y^2 E_z + K^2 \varepsilon E_z = 0 \quad (\text{V-5})$$

$$\text{Polarisation TM:} \quad \partial_x \frac{1}{\varepsilon} \partial_x H_z + \partial_y \frac{1}{\varepsilon} \partial_y H_z + K^2 H_z = 0 \quad (\text{V-6})$$

Pour les conditions aux limites à l'interface de deux milieux, nous avons fait appel à la méthode de matrice de passage, appelée matrice « S », qui relie les sorties aux entrées [1].

La réflectivité de la structure peut alors être calculée [2]. Plusieurs types de gradients d'indice de réfraction permettent de minimiser la réflectivité d'un SAR. Dans la littérature, on trouvera un comparatif de profils d'indice linéaire, quantique, Gaussien, etc [3]. Nous avons testé ces différents profils pour les intervalles d'indices de réfraction associés aux structures A et B. Ici, nous présentons uniquement les résultats obtenus avec un profil linéaire qui nous a permis d'atteindre les réflectivités les plus basses, et dont sa fonction est exprimée ci-dessous :

$$n_q = n_{min} + (n_{max} - n_{min}) \cdot \frac{q-1}{i-1} \quad (\text{V-7})$$

Où q est un entier qui varie entre 1 and i-1.

Le SAR est alors optiquement optimisé, grâce à un algorithme génétique (défini dans la section suivante) dans lequel le nombre de couches, i, et leurs épaisseurs, h sont modifiés. La fonction de mérite à minimiser est la réflectivité du système, calculée en incidence normale et moyennée sur la gamme de longueurs d'onde [300 - 750] nm pour des indices de réfraction compris entre n_{min} , et n_{max} . Les performances des structures sont ensuite évaluées pour un angle d'incidence allant de 0° à 80°. Pour nos SAR d'oxy-nitrures de Si sur un substrat de Si (amorphe) représentant l'absorbeur d'une cellule solaire, l'épaisseur totale des couches AR ne doit pas dépasser les 200 nm. Nous signalons que les propriétés optiques de l'absorbeur, sur la gamme des longueurs d'onde considérées, sont prises en considération dans les calculs. Quant aux indices de réfraction des couches, i, ils sont choisis pour la longueur d'onde de 623 nm, du fait que nous considérons négligeables les dispersions optiques des SiO_xN_y dans le domaine du visible.

1.2. L'algorithme génétique pour l'optimisation des structures [4]

1.2.1. Présentation du problème

L'outil numérique est très puissant parce qu'il permet de prédire le comportement d'une structure vis à vis des ondes électromagnétiques sans avoir à la réaliser. Il devient donc possible en n'utilisant que des simulations d'améliorer une structure pour que ses propriétés se rapprochent d'un idéal, voire de trouver la meilleure structure possible : c'est le processus d'optimisation.

Pour que le problème soit correctement posé, il faut pouvoir comparer deux structures définies par un nombre fixé de paramètres continus qu'on notera p_i . Le plus simple est de définir ce qu'on appelle la fonction de mérite, notée f , une grandeur qui donne une mesure quantitative de la qualité d'une structure. Le problème de l'optimisation se ramène alors à trouver le minimum de $f(p_i)$ dans l'espace des paramètres.

C'est un problème très difficile. Une première solution simple pour le résoudre est en effet de cartographier tout l'espace des paramètres : il faut définir une grille, en testant dix valeurs pour chacun des paramètres. Si on a n paramètres, alors il faut calculer la fonction de mérite en 10^n points. Et on conçoit alors qu'avec seulement 10 valeurs par paramètre, on n'ait qu'une idée très imprécise de l'optimum, il est alors plus réaliste de supposer 100 valeurs ou plus. Cette technique est donc viable pour un ou deux paramètres, mais en définitive, pas plus. Il faut donc optimiser en renonçant à cartographier complètement l'espace des paramètres, et ainsi renoncer à être parfaitement sûr du résultat.

Même si une cartographie complète du problème n'est pas envisageable, il existe par ailleurs de nombreuses méthodes d'optimisation locale, comme la descente de gradient. Le gradient indique la direction dans l'espace des paramètres de plus grandes valeurs de la fonction de mérite f . Se déplacer dans l'espace à l'opposé du gradient conduit mécaniquement vers un minimum s'il y en a un. Il s'agit cependant d'un minimum local : la descente de gradient n'explore que très peu l'espace. Elle permet d'améliorer les propriétés d'une structure, mais pas de chercher une meilleure solution si celle-ci est un peu éloignée dans l'espace des paramètres. Dès lors que la fonction de mérite est compliquée et présente un grand nombre de minima locaux, les méthodes locales ne sont pas une bonne solution.

A partir des années 60, de nouvelles méthodes ont émergé pour résoudre ces problèmes : les algorithmes génétiques. L'idée est, à la base, de considérer un ensemble de points de l'espace des paramètres comme une population d'individus et de soumettre cette population à une évolution. On introduit pour cela notamment les notions de mutation d'un individu et celle de croisement entre individus, ainsi qu'un processus de sélection des individus. C'est une technique qui possède l'avantage d'explorer largement l'espace des paramètres sans pour autant le cartographier en entier. Elle est cependant moins efficace qu'une descente de gradient pour trouver un minimum local.

Les algorithmes génétiques présentent une méthode qui s'inspire des processus de sélection naturelle. Une méthode robuste du fait que même avec des opérateurs de mutation, de croisement ou de sélection peu efficaces, elle converge et propose la plupart du temps une solution acceptable. C'est au final plus coûteux en temps de calcul. On trouve ainsi couramment dans la littérature des opérateurs de croisement très inspirés de l'évolution : on considère que le codage binaire des paramètres de la structure est le code "génétique" de l'individu, et qu'il faut le mélanger plus ou moins aléatoirement avec celui d'un autre individu pour effectuer un croisement.

1.2.2. Description de la méthode

Voici la description détaillée du fonctionnement d'un algorithme génétique pertinent pour des paramètres continus. C'est en fait une description "par récurrence".

Après avoir déterminé la zone de l'espace des paramètres à explorer, et la taille de la population considérée, on crée une première génération d'individus tirés aléatoirement dans la zone à explorer. La génération $n+1$ est obtenue à partir de la génération n en utilisant trois processus différents pour créer des individus :

1- **La mutation** : Pour générer un nouvel individu par mutation, on choisit un individu au hasard dans la génération n , auquel on rajoute un vecteur aléatoire, dans un rayon prédéterminé (c'est la distance de mutation).

2- **L'élitisme** : On choisit aléatoirement des individus de la génération n , et on leur donne une chance d'être choisis proportionnelle à $e^{-\frac{f}{t}}$. Ainsi, si l'écart entre f et f_{\min} (la valeur minimale de la fonction de mérite sur toute la génération courante) est supérieur à t , l'individu n'a

pratiquement aucune chance d'être sélectionné. Les individus choisis sont transférés à la génération $n+1$.

3- **Le croisement** : On choisit deux individus de la génération n , en leur accordant une chance d'être choisis proportionnelle à $e^{-\frac{f}{t}}$, comme pour l'élitisme. Pour générer un nouvel individu à partir des deux "parents", on fait un croisement barycentrique

$$p_i^f = a p_i^{(1)} + (1 - a) p_i^{(2)} \quad (\text{V-8})$$

Où (1) et (2) se rapportent aux deux individus parents. Le nombre „ a ” est choisi aléatoirement dans un intervalle $[-0,2 ; 1,2]$. Cet intervalle permet à un individu de ne pas se situer forcément entre ses deux parents, pour explorer plus efficacement les environs.

De plus, pour éviter d'oublier le meilleur individu, donc la meilleure structure, on fait systématiquement passer celui-ci d'une génération à l'autre. L'algorithme s'arrête quand on a dépassé un nombre fixé à l'avance de générations sans que le meilleur individu ait été changé. On choisit ce nombre pour laisser à la méthode le temps d'explorer suffisamment l'espace.

En définitive, le comportement de l'algorithme est déterminé par un certain nombre de paramètres, qui sont le taux de mutation et la distance de mutation, le taux de croisement (et partant celui de sélection), la constante t qui contrôle le stress évolutif (plus t est faible, plus la sélection est féroce), et le nombre de générations qu'on attend avant d'arrêter les calculs. Tous ces paramètres influent sur la convergence de l'algorithme, mais il est difficile de dire a priori quels sont les choix les plus pertinents.

Le nombre de mutants ne doit pas être trop élevé, sinon l'algorithme risque de ne pas converger, ou mal. L'élitisme a un effet de sélection mais aussi de mémoire, puisqu'un bon nombre des individus sont reconduits tels quels pour la génération suivante. Le croisement enfin, permet de générer des nouveaux individus souvent pertinents. On peut en effet distinguer deux cas (i) soit le croisement se fait entre individus qui ne se trouvent pas dans la même région de l'espace, et cela permet d'explorer l'espace entre les zones d'intérêt (ii) soit le croisement se fait entre individus proches du même minimum local, et cela favorise une exploration du bassin d'attraction du minimum.

Il faut donc avoir des outils pour surveiller la convergence de l'algorithme. On peut observer la fonction de mérite du meilleur individu, mais aussi faire des statistiques (moyenne,

variance) sur les valeurs de la fonction de mérite, ou sur les valeurs des paramètres physiques des individus (histogrammes). Ce sont ces informations qui permettent en général de trouver les bons paramètres pour l'algorithme.

Dans notre étude pour trouver la meilleure structure AR, nous combinons l'optimisation électromagnétique et la réalisation expérimentale.

2. Résultats de l'optimisation des SAR pour $1,45 < n < 1,83$

2.1. Structure optimisée

Les SAR sont, souvent, soit une monocouche avec une épaisseur assez large [5] soit un empilement de plusieurs couches ayant une large bande antireflet [6,7]. Cependant, ce dernier système a également l'inconvénient d'entraîner une large épaisseur de revêtement qui pourrait nécessiter un long temps de dépôt et entraîner des contraintes mécaniques et des troubles d'uniformité [8,9]... Nous proposons ici des SAR à gradient d'indices de réfraction et ayant une épaisseur qui ne dépasse pas les 200 nm. Ces systèmes sont particulièrement convenables pour les cellules solaires à base de couches minces de a-Si où le SAR à gradient d'indices ne doit pas être épais.

Nous étudions d'abord un SAR à gradient d'indice de réfraction pour des indices compris entre 1,45 et 1,83. Pour cette structure, le gradient ne relie pas directement l'indice de l'air à celui du silicium. Cette approche, en général, nous permet de réaliser des revêtements minces d'AR présentant des nano-gradients à variation spatiale de sub-longueur d'onde.

Dans notre cas, le a-Si joue donc le rôle de l'absorbeur. Le gradient linéaire, est décrit par une fonction échelon (ou à marche d'escalier) qui consiste en un empilement de i -couches, d'épaisseurs égales, h , et d'indices, n_q , comme le montre l'équation (7). Le SAR est optiquement optimisé selon le nombre de couches, i , et l'épaisseur, h , en comparant la réflectivité du système moyennée sur les λ entre 300 et 750 nm.

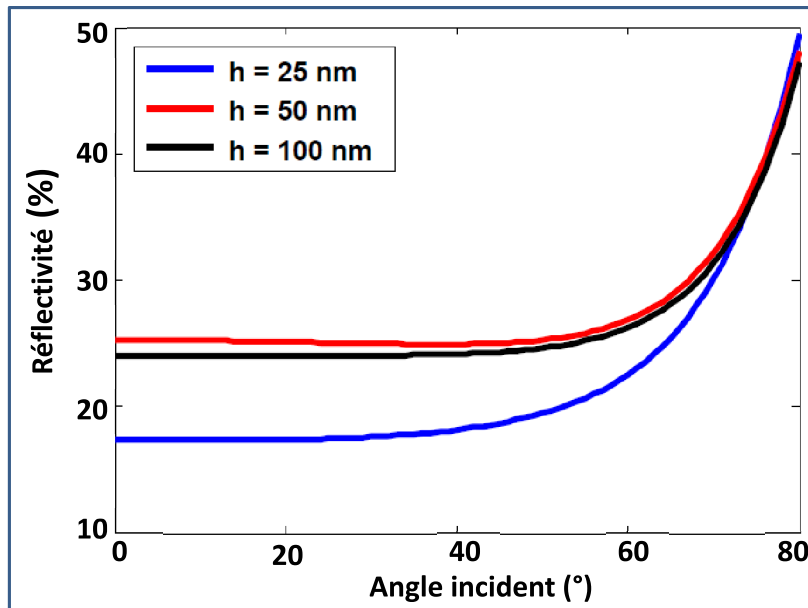


Figure 2. Résultats d'optimisation d'un SAR tricouche pour différentes épaisseurs des couches, en fonction de l'angle d'incidence, la réflectivité est moyennée pour $300 < \lambda < 750$ nm.

Le revêtement AR est optimisé pour différents nombres de couches. Nous avons trouvé que la structure optimale correspond à un empilement de 3 couches. Dans la Figure 2 nous montrons le résultat d'optimisation pour un tricouche en fonction de l'épaisseur de chaque couche. La réflectivité la plus basse, soit de 18 % pour un angle incident jusqu'à 45°, correspond à un tricouche avec une épaisseur totale de 75 nm, soit 25 nm par couche. Et la fonction d'indices de réfraction prend les valeurs suivantes [1,53 ; 1,66 ; 1,80] en allant de l'interface air-SAR à l'interface Si-SAR, comme le montre la Figure 3.

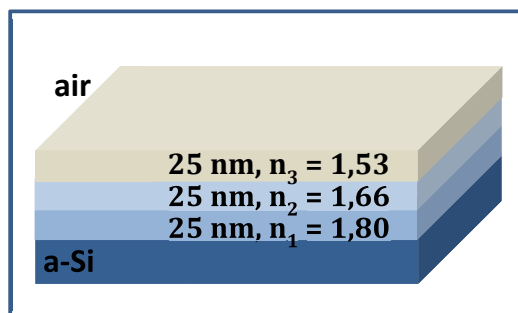


Figure 3. Le tricouche du SAR optimisé

2.2. La structure réalisée et les résultats de la réflectivité expérimentale

Depuis que Lord Rayleigh a proposé théoriquement les revêtements AR avec des profils à gradient d'indices [6], plusieurs approches de fabrication des SAR à gradient d'indices de réfraction ont été étudiées pour couvrir une large bande de propriétés AR sur une large gamme de longueurs d'onde. Très récemment, il y a eu plusieurs efforts de recherche sur les systèmes à gradient d'indices de réfraction (SGIR) [5,7–10]. Parmi lesquels nous citons la variation continue de la porosité et l'indice de réfraction effectif de nanostructures biomimétiques, ils sont obtenus par la gravure plasma ou par la gravure chimique assistée par un métal, tout comme par des réseaux de nano-tiges. Nous citons également les « SGIR échelons ou à marche d'escalier » qui présentent une approche alternative [11–14].

Pour nos structures de revêtement, le SAR à gradient d'indices de réfraction à échelons, est déposé sur un substrat de Si, poli des deux faces, en pulvérisant une seule cible de Si, et surtout en utilisant le PGRP avec un contrôle des paramètres de pulse. Nous avons essayé de se rapprocher le maximum possible de la structure optimisée, la Figure 4 montre les indices et épaisseurs que nous avons ciblés (b) et qui sont très proches de ceux du modèle (a). Ensuite, la structure réalisée est caractérisée par des mesures de réflectivité en incidence normale. Les résultats de ces mesures sont présentés dans la Figure 5 où la réflectivité du tricouche est comparée avec celle de la première couche (du tricouche) avec $n = 1,8$ et ainsi que celle d'un substrat de Si (poli des deux faces), en fonction de la longueur d'onde. Les conditions expérimentales sont expliquées dans le Chapitre II.

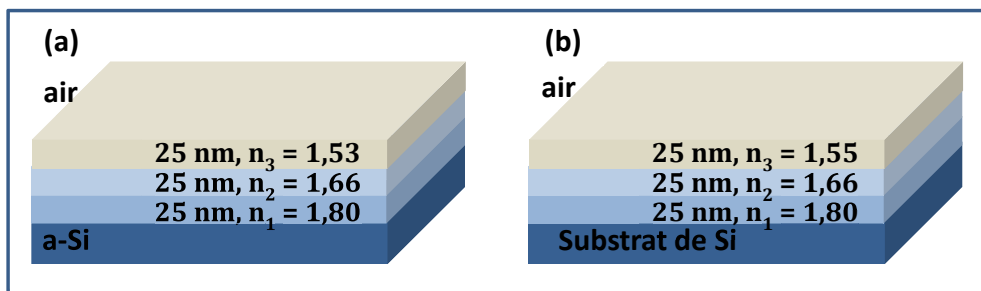


Figure 4. (a) SAR optimisé et (b) SAR déposé

Nous observons clairement que la monocouche a permis une diminution de la réflectivité du Si de un tiers. Alors que, comme déjà prévu avec les résultats de la modélisation, les valeurs de réflectivité les plus basses sont atteintes avec le tricouche : soit 15,5 % moyennée sur 300-750 nm, et encore une valeur plus basse de réflectivité de 8,1 % moyennée sur l'intervalle de

longueurs d'onde 400-750 nm. Ces résultats sont comparables avec la littérature pour la même gamme d'indices de réfraction [15].

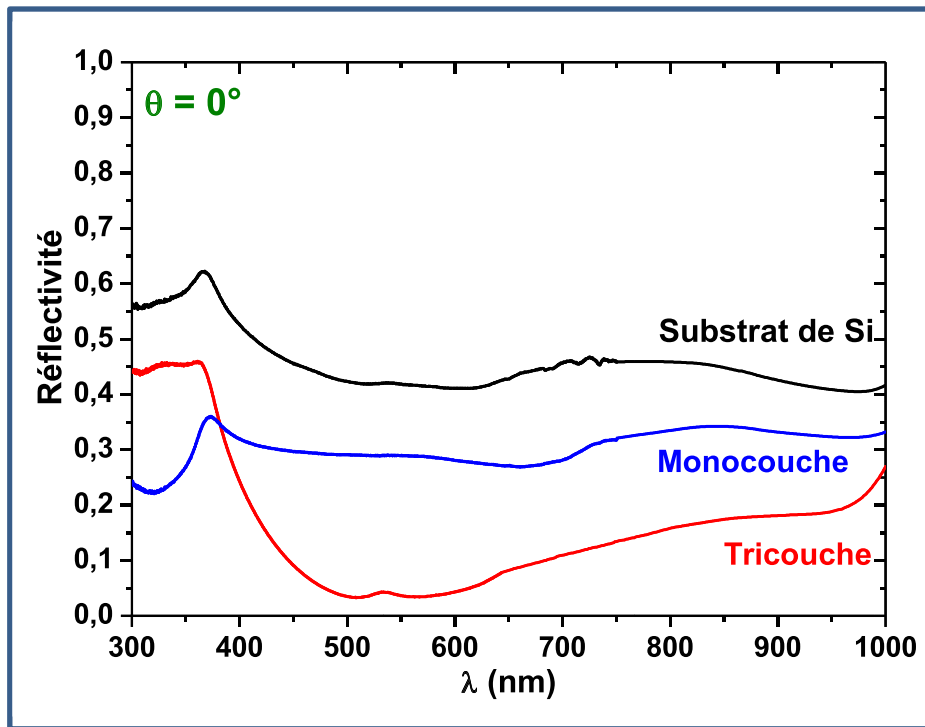


Figure 5. Les réflectivités expérimentales, mesurées en incidence normale, d'un substrat de Si, de la première couche du tricouche et du tricouche optimisé, en fonction de la longueur d'onde.

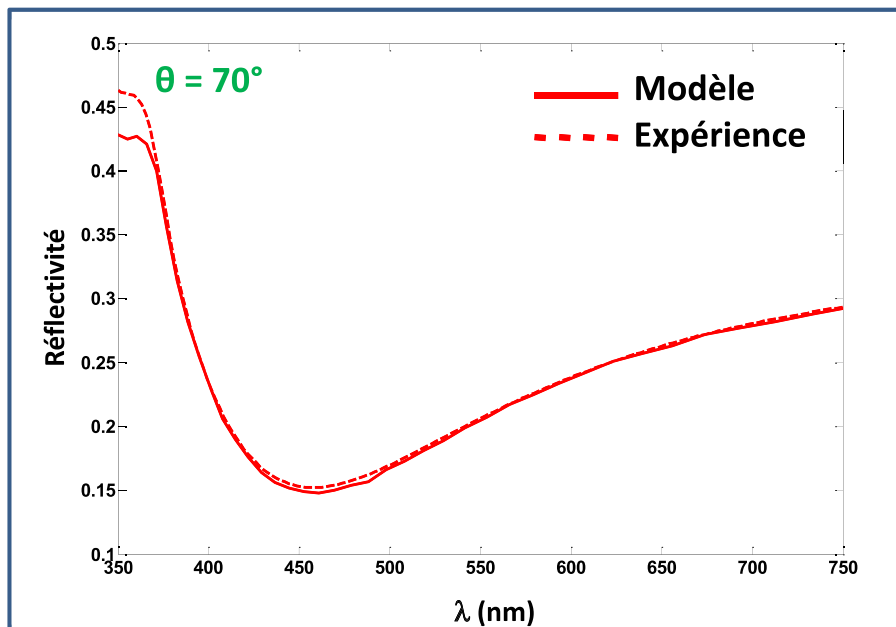


Figure 6. Comparaison de la réflectivité modélisée et mesurée du tricouche pour $\theta = 70^\circ$.

De plus, pour comparer les résultats de réflectivité théoriques avec les résultats expérimentaux pour un angle d'incidence de 70° , nous avons réalisé les mesures expérimentales avec l'ellipsométrie spectroscopique, comme expliqué dans le chapitre II. Dans le Figure 6, le spectre expérimental se rapproche beaucoup du spectre théorique quand on fait un petit changement des épaisseurs de chaque couche du tricouche dans le modèle. Un accord pratiquement parfait est atteint pour des épaisseurs de [25 ; 34,5 ; 30] nm correspondant respectivement à des indices de réfraction de [1,53 ; 1,66; 1,80]. Le petit écart est probablement dû soit à la différence d'épaisseurs soit à la différence des indices de réfraction entre la structure modélisée et la structure réellement déposée. La différence en termes d'épaisseurs pourrait être expliquée par une faible variation de la vitesse de dépôt estimée pour des couches très minces. Cependant, nous pensons que cette différence s'explique par une faible différence des indices de réfraction. Mais, cette différence mineure ne cache pas que cette structure AR permet de réduire la réflectivité pour une gamme d'indices peu étendue.

2.3. Interprétation des résultats et conclusion

Il est important de rappeler que cette structure AR optimisé pour des indices de réfraction moyens, entre 1,45 et 1,83 permet essentiellement de montrer la validité de notre approche reposant sur la confrontation de la modélisation théorique et de la réalisation expérimentale. Elle illustre également l'intérêt du PGRP en termes de rapidité et facilité. En effet, pour des vitesses de dépôt supérieures à 20 nm/min, le tricouche est déposé en moins de 4 min. De plus, en pilotant les paramètres de pulse, nous arrivons à contrôler les propriétés optiques dont l'indice de réfraction et ainsi se rapprocher le plus possible de la structure optimisée. De point de vue coût de fabrication, ce procédé est très attractif, du fait que nous utilisons une seule cible comparée aux multicouches composées de différents matériaux et obtenus en pulvérisant plusieurs cibles.

Quantitativement, l'efficacité de cette structure est équivalente à une couche quart d'onde dont les propriétés AR sont gouvernées par l'effet interférentiel et non par un effet de gradient. Pour atteindre un SAR plus performant de réflectivité plus basse, il nous a fallu élargir la gamme d'indices de réfraction afin d'approcher de celui du Si de 3,88 et celui de l'air de 1. Les résultats d'optimisation du SAR avec cette nouvelle gamme d'indices ainsi que les résultats expérimentaux sont présentés et discutés dans la partie suivante.

3. Résultats de l'optimisation des SAR pour $1,2 < n < 3,74$

3.1. Structure optimisée

Pour trouver la structure optimisée, nous avons tout d'abord utilisé le modèle en variant à chaque fois un paramètre : le nombre de couches, l'épaisseur totale ainsi que l'épaisseur de chaque couche.

Ensuite, une fois que nous avons eu une idée générale sur le comportement optique de nos matériaux dans différentes conditions d'empilements, nous avons alors utilisé l'algorithme génétique pour optimiser la structure AR. Pour un empilement de quatre couches avec une épaisseur de chaque couche inférieure à 100 nm et une variation d'indice décroissante du substrat à l'air. Le meilleur résultat obtenu correspond à $d_1= 31,22$ nm ; $d_2= 47,86$ nm ; $d_3= 46,85$ nm et $d_4= 70,5$ nm avec des indices respectifs $n_1= 3,48$; $n_2= 2,30$; $n_3= 1,56$ et $n_4= 1,22$ ($R= 5.1$ % moyennée sur les longueurs d'onde entre 300 et 750 nm), comme le montre la Figure 7 où l'architecture de la structure AR optimisée, avec les épaisseurs et les indices des couches (à 623nm), est insérée.

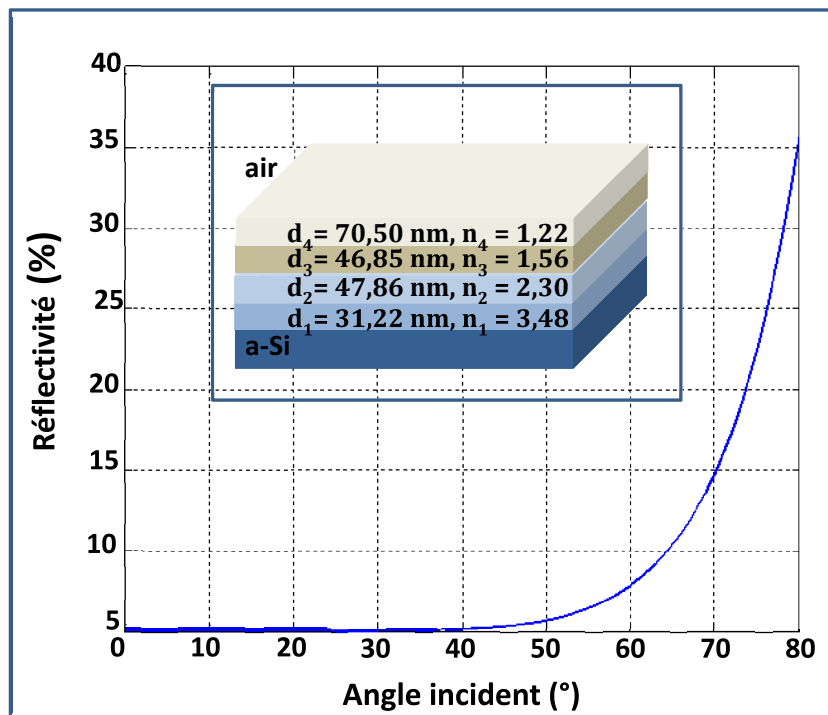


Figure 7. La réflectivité du SAR quadricouche optimisé avec une épaisseur de chaque couche inférieure à 100 nm et une variation d'indice décroissante en allant du substrat à l'air, en fonction de l'angle d'incidence, la réflectivité est moyennée pour $300 < \lambda < 750$ nm. L'architecture du SAR optimisée en incidence normale est insérée dans la figure, avec des indices à 623 nm.

3.2. La structure réalisée et les résultats de la réflectivité expérimentale

Idéalement, la variation spatiale de n est continue de l'indice le plus bas à l'indice optique le plus élevé des matériaux ciblés. Cependant, cette stratégie impose souvent des contraintes de procédés importantes. Pour notre cas, dans l'objectif d'aller vers un SAR le plus efficace possible, il nous a fallu élargir la gamme d'indices de réfraction, d'un côté augmenter les indices et se rapprocher de celui du Si à 3,88 et de l'autre côté baisser l'indice pour se rapprocher de l'indice de l'air à 1, comme déjà mentionné. Donc pour augmenter les indices des oxynitrides de silicium, nous avons pensé à incorporer plus de Si dans les films tout en gardant l'aspect transparent des films. D'où le choix de déposer la série B avec un ΦN_2 fixé à 0,4 sccm. Cependant pour baisser les indices des films et se rapprocher de celui de l'air, la tâche n'est pas facile. Le principe est d'amener plus de porosités aux films d'oxydes de silicium. Pour y arriver, l'idée est de faire des dépôts en changeant l'angle du porte substrat en plus d'une rotation continue de ce dernier durant le temps de dépôt, pour avoir des films homogènes. Mais comme notre réacteur n'est pas équipé d'un système de rotation, nous avons réalisé que des dépôts en variant l'angle du porte substrat. Les premiers tests que nous avons effectués ont confirmé que le bon choix de l'angle permet de baisser l'indice de réfraction, de 1,7 à 1,4 par exemple. Mais comme il n'y a pas une loi pour cette baisse d'indice, pour arriver à baisser l'indice par exemple de 1,4 à 1,2, il nous faudrait plus de temps pour trouver les bonnes conditions tout en combinant la rotation du porte substrat. De là nous avons fait le choix de réaliser un quadricouche avec un indice de la dernière couche, en contact avec l'air, de 1,4. Les calculs de modélisation ont montré qu'avec cet indice nous arrivons également à baisser la réflectivité par rapport à celle d'un système constitué uniquement avec les 3 premières couches du quadricouche optimisé.

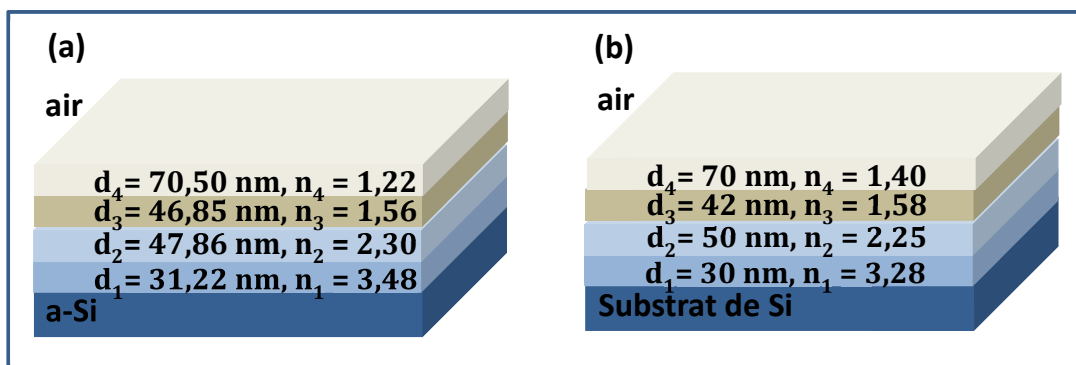


Figure 8. (a) SAR optimisé et (b) SAR déposé, du quadricouche.

Dans la Figure 8 nous rappelons les conditions du SAR optimisé et nous présentons l'architecture du SAR déposé.

Les réflectivités expérimentales du quadricouche déposé et du système avec les 3 premières couches du quadricouche (un tricouche) sont mesurées et présentées dans la Figure 9.

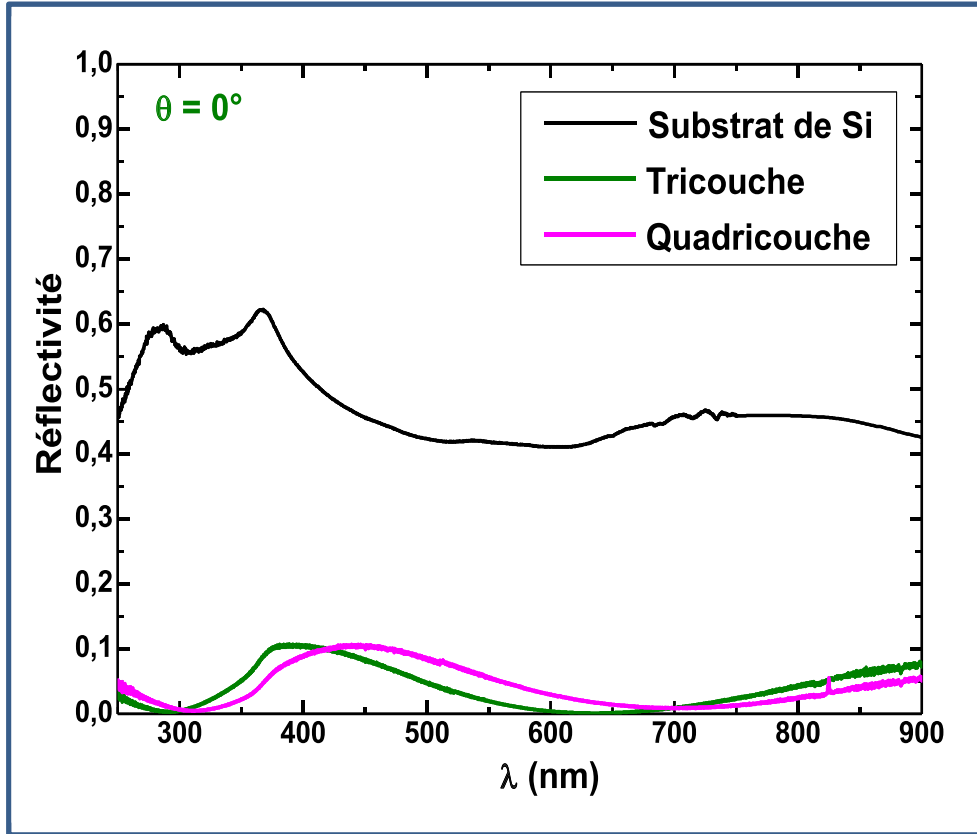


Figure 9. Les réflectivités expérimentales, mesurées en incidence normale, d'un substrat de Si, du tricouche et du quadricouche, entre 220 et 900 nm.

Cette figure montre clairement que ces structures à gradient d'indices permettent de baisser considérablement la réflectivité. Sur toute la gamme de mesures, pour $220 < \lambda < 900$ nm, la réflectivité du tricouche est entre 0 % et 11,7 % alors que celle du quadricouche (avec la couche d'oxyde en plus) est entre 0 % et 10,59 %. La réflectivité moyennée, $\langle R \rangle$, sur 3 gammes différentes de longueurs d'onde est présenté dans le tableau suivant :

Tableau 1. La réflectivité du tricouche et du quadricouche moyennée sur 3 intervalles de longueurs d'onde.

Intervalle de λ	$\langle R \rangle$ du tricouche (%)	$\langle R \rangle$ du quadricouche (%)
220 $< \lambda < 900$ nm	4,31	4,10
300 $< \lambda < 750$ nm	4,09	4,58
400 $< \lambda < 900$ nm	4,71	4,38

En moyenne, la réflectivité des deux SAR pour les différentes gammes de longueurs d'onde n'a pas dépassé 5% et est au-dessous de la valeur prédite par le modèle ($R = 5,1\%$ pour λ entre 300 et 750 nm) même pour une structure plus optimisée que celles déposées. Généralement, nous observons que les réflectivités du tricouche et du quadricouche sont très proches. Et si on considère la zone d'efficacité des cellules PV, c'est-à-dire pour une gamme allant d'environ 400 nm à 900 nm, où l'efficacité est supérieure à 80 %, la réflectivité du quadricouche est de 4,38 % avec la couche d'oxyde qui est absente dans le tricouche dont la réflectivité est de 4,71 %. Ces valeurs de réflectivité sont même plus basses que celle reportées dans la bibliographie pour les mêmes intervalles de longueurs d'onde [14] avec en plus une absence de ripples, ce qui signifie que la quantité importante de lumière peut traverser le long du SAR et ainsi pourra être absorbée par le substrat.

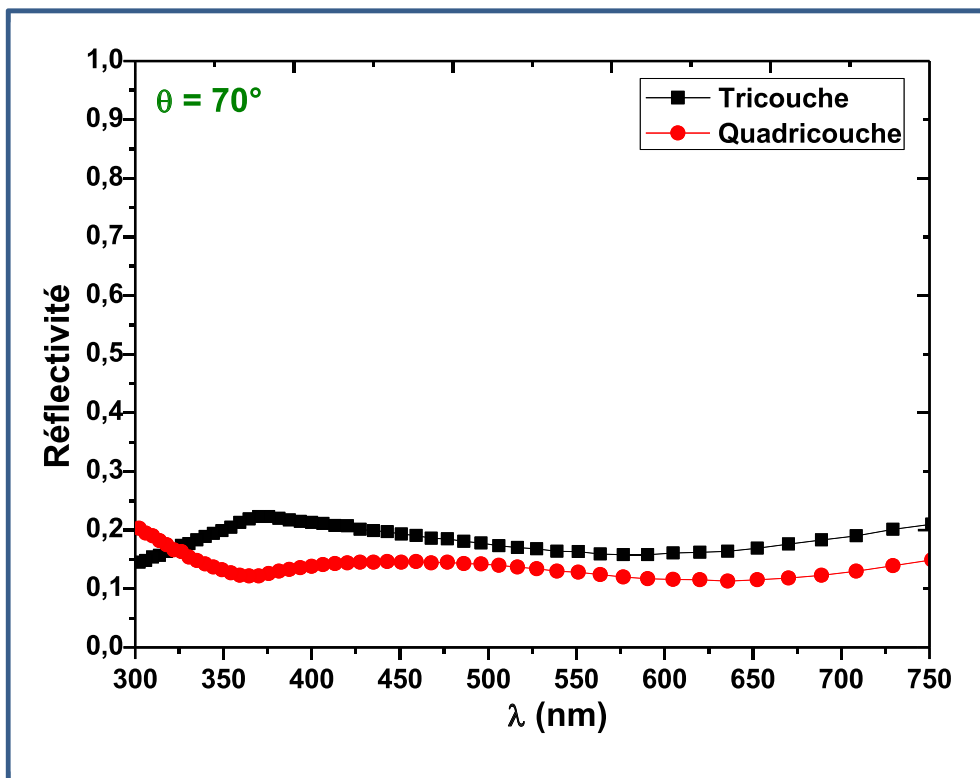


Figure 10. La réflectivité mesurée pour un angle d'incidence, $\theta = 70^\circ$, du tricouche et du quadricouche en fonction de la longueur d'onde.

Quant à la dépendance angulaire de la réflectivité, nous constatons que le SAR optimisé en est indépendant pour $0^\circ < \theta < 50^\circ$, au-delà de 50° , comme le montre la Figure 7, la réflectivité augmente avec l'angle d'incidence et atteint 15 % pour un angle de 70° . Pour la même gamme de longueurs d'onde utilisée pour la modélisation, c'est-à-dire entre 300 et 750

nm, nous avons mesuré, avec l'ellipsométrie spectroscopique, la réflectivité du tricouche et du quadricouche. Dans la Figure 10, nous observons que la réflectivité du tricouche varie entre 15,8 % et 22,3 % alors que celle du quadricouche est plus basse et varie entre 12,2 % et 20,3 %. En moyennant la réflectivité sur la même gamme de longueurs d'onde, la réflectivité moyenne du tricouche est de 19,05 % alors que celle du quadricouche est largement plus basse et est de 14,08 %.

Pour conclure, d'après les résultats de la modélisation, le SAR optimisé n'a pas une dépendance angulaire jusqu'à 50°. Au-delà, nos résultats expérimentaux pour un angle incident élevé de 70°, ont montré que la réflectivité ne dépasse pas les 20 % pour le quadricouche avec une réflectivité moyenne de 14,08 %. Comparée à la réflectivité moyenne du tricouche de 19,05 %, nous constatons plus clairement l'effet de la dernière couche d'oxyde pour baisser davantage la réflectivité est un peu moins important pour l'incidence normale. Ces résultats encourageants sont obtenus avec une dernière couche qui n'est pas assez optimisée, nous pensons que si cette couche avait un indice plus bas, la réflectivité serait encore plus basse, surtout pour les angles d'incidence au-delà de 50°.

3.3. Interprétation des résultats et conclusion

Pour cette large gamme d'indices de réfraction, nous avons été guidés par la modélisation électromagnétique et l'optimisation avec l'algorithme génétique afin d'aller vers la meilleure structure AR à gradient d'indices de réfraction. Avec une architecture proche de celle optimisée nous avons réussi à réaliser un SAR avec une réflectivité moyenne autour de 4,5 % en incidence normale. Les résultats de la modélisation ont montré que la structure optimisée a une indépendance angulaire jusqu'à 50°. Puis nos mesures expérimentales pour un angle de 70° ont montré que la réflectivité moyenne est de 14 % pour le quadricouche. Une réflectivité qui reste assez basse.

Par rapport au premier SAR optimisé pour les indices de réfraction moyens, ce système est clairement plus performant. Pour le premier, l'effet AR est expliqué par le phénomène interférentiel alors que pour ce dernier système, l'effet du gradient s'ajoute à l'effet interférentiel pour atteindre une réflectivité plus basse.

4. Conclusion

Le silicium amorphe (a-Si) est un matériau photovoltaïque prometteur, abondant, non toxique. Il dispose d'une technologie de traitement bien développée permettant de réaliser des structures de couches minces à coût contrôlé ainsi que des dispositifs flexibles [14,16]. Cependant, la profondeur d'absorption efficace du a-Si est seulement autour de 1 μm , ce qui signifie 2 ordres de grandeur plus mince que le Si cristallin [14]. D'un autre côté, les porteurs minoritaires dans le a-Si ont une très courte longueur de diffusion des porteurs d'environ 300 nm ou moins [16]. Par conséquent, une gestion efficace de la lumière est essentielle pour le rendement photovoltaïque des cellules solaire de a-Si en couches minces. Raison pour laquelle nous avons combiné les résultats de la modélisation électromagnétique avec notre savoir-faire expérimental pour réaliser un SAR à gradient d'indice de réfraction dont l'épaisseur ne dépasse pas les 200 nm.

Pour optimiser le profil du SGIR pour les deux gammes d'indices de réfraction, nous avons utilisé un algorithme génétique du fait que plusieurs paramètres peuvent affecter la réflexion des structures [17]. Par ailleurs, comme il y a toujours un compromis entre la réflexion et l'absorption pour les matériaux à coefficient d'extinction non nul, nous avons porté une attention particulière pour les épaisseurs et les indices de réfraction.

La première structure AR optimisée est un tricouche pour des indices de réfraction moyens, entre 1,45 et 1,83. Les valeurs de réflectivité les plus basses sont alors atteintes avec 15,5 % moyennée sur 300-750 nm, et encore une valeur plus basse de réflectivité de 8,1 % moyennée sur 400-750 nm. Nous rappelons que cette structure nous a permis de valider notre approche mais aussi d'illustrer l'intérêt du PGRP en termes de rapidité et facilité.

Ensuite, pour atteindre un SAR plus performant dont la réflectivité est plus basse, il nous a fallu élargir la gamme d'indices de réfraction, d'un côté augmenter les indices et se rapprocher de celui du Si à 3,88 et de l'autre côté baisser l'indice pour se rapprocher de l'indice de l'air à 1. La structure optimisée pour des indices de réfraction entre 1,2 et 3,74 est un quadricouche avec une réflectivité moyenne de 5,1 %, les mesures expérimentales de la réflectivité en incidence normale ont montré une réflectivité qui ne dépasse pas les 5 % et est même de 4,38 % entre 400 et 900 nm où l'efficacité des cellules PV est optimale. De plus, les résultats de la modélisation ont montré que la structure optimisée a une indépendance angulaire jusqu'à 50°. Puis nos mesures expérimentales pour un angle de 70° ont montré que la réflectivité moyenne est de 14 %, une réflectivité qui reste moyennement basse pour un

angle d'incidence élevé. Cette structure AR contient une couche à indice de réfraction proche de celui du Si et comme son coefficient d'extinction, K , n'est pas nul, nous pouvons considérer que le SGIR joue à la fois le rôle du SAR et de l'absorbeur pour les cellules solaires de a-Si en couches minces.

Du point de vue efficacité du SAR, la deuxième structure est nettement plus efficace. En effet avec une gamme d'indices plus large, nous avons réussi à réaliser un vrai système à gradient d'indice de réfraction dont son effet apparait clairement pour baisser davantage la réflectivité, comparé au premier système qui pourrait être assimilé à un système quart d'onde où seul le phénomène interférentiel intervient pour apporter les propriétés AR.

Les structures AR sont déposés grâce au PGRP avec un contrôle des paramètres de pulse. Le procédé n'est pas difficile à mettre en place, cependant pour une efficacité en termes de choix des bons paramètres, une étude fondamentale et préalable à la réalisation des SAR nous a été nécessaire. Ce qui a porté l'objet de précédents chapitres. Cette technique nous a permis d'atteindre de bonnes vitesses de dépôt, dépassant les 20 nm/min, et ainsi réaliser assez rapidement les SAR qui sont minces et avec un minimum de couches et d'interfaces. Et de point de vue coût de fabrication, ce procédé est très attractif, du fait que nous utilisons une seule cible comparée aux multicouches composées de différents matériaux et obtenus en pulvérisant plusieurs cibles.

Pour la réalisation des SAR, nous avons essayé de se rapprocher le plus possible des conditions optimisées (indices et épaisseurs), sauf que parfois nous avons été limité par le réacteur utilisé, surtout en absence de système de rotation pour le dépôt de films d'oxydes plus poreux et ainsi atteindre les indices les plus bas possibles. Sachant qu'il y a eu plusieurs études qui ont montré la possibilité d'ajuster la porosité des films avec des dépôts en angle oblique et ainsi contrôler davantage la variation des indices de réfraction [14,18,19].

Le quadricouche AR est optimisé pour augmenter l'absorption des cellules solaires de a-Si en couches minces jusqu'à 4 %. Dans la littérature où un système un peu moins performant que le nôtre est intégré dans un dispositif PV [14], en incidence normale, le SAR à gradient d'indices a baissé la réflectivité moyenne du dispositif PV de 54 %. Cela serait intéressant, dans une prochaine étape, d'intégrer notre SAR à gradient d'indices dans un dispositif PV et estimer son apport réel en termes de rendement photovoltaïque.

Références du chapitre V

1. Smaali, R., Centeno, E. & Moreau, A. Hot spot engineering for light absorption enhancement of solar cells with a super-structured transparent conducting electrode. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 113905 (2013).
2. Granet, G. & Guizal, B. Efficient implementation of the coupled-wave method for metallic lamellar gratings in TM polarization. *JOSA A* **13**, 1019–1023 (1996).
3. Chattopadhyay, S. *et al.* Anti-reflecting and photonic nanostructures. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **69**, 1–35 (2010).
4. A. Moreau. Mémoire d'ADR.
5. Ruby, D. ZnO Nanostructures as Efficient Antireflection Layers in Solar Cells - supporting information. *Nano Lett.* (2008).
6. Rayleigh, Lord. On Reflection of Vibrations at the Confines of two Media between which the the transition is gradual. 51–56 (1879).
7. Yi-Fan Huang *et al.* Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures. *Nat. Nanotechnol.* **2**, 770–774 (2007).
8. Young Min Song, Jae Su Yu & Yong Tak Lee. Antireflective submicrometer gratings on thin-film silicon solar cells for light-absorption enhancement. *Opt. Lett.* **35**, 276–278 (2010).
9. Chyan, J. y., Hsu, W. c. & Yeh, J. a. Broadband antireflective poly-Si nanosponge for thin film solar cells. *Opt. Express* **17**, 4646–4651 (2009).
10. Zhao, Y., Chen, F., Shen, Q. & Zhang, L. Optimal Design of Graded Refractive Index Profile for Broadband Omnidirectional Antireflection Coatings Using Genetic Programming. *Prog. Electromagn. Res.* **145**, 39–48 (2014).
11. Chhajed, S., Schubert, M. f., Kim, J. k. & Schubert, E. f. Nanostructured multilayer graded-index antireflection coating for Si solar cells with broadband and omnidirectional characteristics. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 251108 (2008).
12. Weibin Qiu, Young Mo Kang & Goddard, L. I. Quasicontinuous refractive index tailoring of SiNx and SiOxNy for broadband antireflective coatings. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 141116 (2010).

13. Xiao Li, Junpeng Gao, Longjian Xue & Yanchun Han. Porous Polymer Films with Gradient-Refractive-Index Structure for Broadband and Omnidirectional Antireflection Coatings. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 259–265 (2010).
14. Jang, S. J. *et al.* Antireflective property of thin film a-Si solar cell structures with graded refractive index structure. *Opt. Express* **19**, A108–A117 (2011).
15. Hallam, B., Tjahjono, B. & Wenham, S. Effect of PECVD silicon oxynitride film composition on the surface passivation of silicon wafers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **96**, 173–179 (2012).
16. Chopra, K. L. [b1] (analytic), Paulson, P. D. [b2] (analytic) & Dutta, V. [b1] (analytic). Thin-film solar cells: An overview (English). *Prog Photovolt* **12**, 69–92 (2004).
17. Schubert, M. F. *et al.* Design of multilayer antireflection coatings made from co-sputtered and low-refractive-index materials by genetic algorithm. *Opt. Express* **16**, 5290–5298 (2008).
18. Brett, M. J. & Hawkeye, M. M. Materials science. New materials at a glance. *Science* **319**, 1192–1193 (2008).
19. Xi, J.-Q. *et al.* Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection. *Nat. Photonics* **1**, 176–179 (2007).

Conclusion générale et perspectives

Nous avons vu que différentes approches existent pour former des dispositifs antireflets. Pour une application sur des modules photovoltaïques de a-Si, nous avons vu que ces dispositifs ont besoin d'abaisser la réflectivité sur une large gamme de longueurs d'onde et de rester efficace même avec une illumination oblique. De plus, les moyens de produire ces dispositifs doivent rester peu chers et facilement industrialisable. Pour tenir compte de l'ensemble de ces contraintes, nous avons proposé de déposer des structures AR à gradient d'indice de réfraction avec une épaisseur qui doit rester limitée. De plus, pour aller vers un meilleur SAR, adapté aux cellules PV de a-Si, nous avons voulu que le matériau contienne du silicium afin de réduire les défauts à l'interface entre l'AR et l'absorbeur. Nous avons ainsi choisi d'étudier les SiO_xN_y .

Pour déposer ces matériaux, nous avons utilisé la pulvérisation cathodique réactive radiofréquence à effet magnétron. Nous n'utilisons qu'une seule cible de Si, avec un mélange gazeux d'Ar et deux gaz réactifs : O_2 et N_2 . La réactivité de ces gaz doit nous permettre de varier la composition des films et ainsi leurs indices de réfraction. Cependant, nous avons été amenés à tenir compte de l'empoisonnement de la cible pour trouver les bonnes conditions de dépôts. Pour y arriver, nous avons étudié le procédé par la spectroscopie d'émission optique avec un suivi de la tension d'autopolarisation, V_{ap} , pour déterminer les régimes de pulvérisation dans lesquels se trouve la cible en fonction des débits Φ_{O_2} et Φ_{N_2} , injectés. Nous avons ainsi obtenu la cartographie de notre procédé conventionnel, montrant l'interaction complexe entre les deux gaz réactifs. Pour confirmer et comprendre ces phénomènes, nous avons également utilisé le modèle de Berg qui nous a permis, entre autres, de calculer le taux de couverture de la surface de la cible par un oxyde et par un nitrure pour ainsi connaître son état pour chaque condition de mélange gazeux.

Avec cette connaissance, nous avons pu déposer, en procédé conventionnel, des films de composition variable ($\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ varie de 0,43 à 0,99) en contrôlant le rapport de flux de gaz réactif, R_f , pour un débit total de gaz réactif de 1,4 sccm avec des vitesses de dépôt variant entre 24 à 36 nm min^{-1} . Ce contrôle de la composition des films a ensuite permis d'obtenir des indices de réfraction variant de 1,4 à 1,84 entre celui d'un SiO_2 et d'un Si_3N_4 ; tandis que les coefficients d'extinction restaient faibles dans les domaines du visible et IR.

Cependant, en procédé conventionnel, la variation fine de R_f reste limitée par la précision des débitmètres. C'est pourquoi nous avons exploré une seconde technique, le PGRP. Cette méthode faisant intervenir un débit de gaz pulsé, nous avons dans un premier

temps cherché à étudier la cinétique de réaction des gaz réactifs dans notre procédé grâce à des mesures de SEO résolues en temps.

Deux séries de dépôt ont ensuite été étudiées : la série A où ΦN_2 est fixé à 1,4 sccm et la série B où ΦN_2 est fixé à 0,4 sccm, chacune pour des $\Phi O_{2,max}$ différents.

i) Pour la série A : la teneur en Si, est quasi constante autour de 30-35 % at. ; alors que celles en O et N varient largement. Une variation globale de $O/(O+N)$ de 0,33 à 0,94 est obtenue.

ii) Pour la série B : c'est la teneur en N, qui est cette fois quasi constante à 20 % at. en moyenne ; alors que celles en O et Si varient largement. Les films ne sont alors plus de simples oxynitrides de type SiO_xN_y , mais peuvent être riches en silicium et de type $Si_xO_yN_z$.

Avec les deux procédés, conventionnel et de gaz réactif pulsé, nous avons donc réussi à varier la composition des films en fonction des paramètres du procédé.

Ensuite, nous avons étudié l'effet des paramètres de pulse de la technique RGPP à la fois sur la structure, mais aussi sur les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxynitrides de silicium. Pour les deux séries A et B, nous avons observé une évolution des bandes d'absorption des vibrations moléculaires des liaisons se trouvant dans un matériau $Si(O,N)$ avec les paramètres de pulse ($\Phi O_{2,max}$, T et α) confirmant le dépôt de films de type $Si_xO_yN_z$. De plus, nous avons pu relier l'évolution de la position du maximum de la bande d'absorption des films, ν_0 , à leur composition élémentaire, via les rapports $O/(O+N)$ pour la série A et $O/(O+Si)$ pour la série B. Ainsi, ν_0 est un marqueur de la nature majoritaire du film : pour la série A, les films sont des nitrures, des oxynitrides ou des oxydes ; alors que pour la série B des films riches en silicium peuvent être obtenus. Ces derniers présentent en outre un pic d'absorption semblant correspondre aux vibrations moléculaires des liaisons Si-Si.

Grâce à l'analyse XPS, nous avons confirmé l'existence de ces différents environnements atomiques pour le silicium par le déplacement de l'énergie de liaison selon la composition du film. Celle-ci varie bien entre celle d'un oxyde et celle d'un nitrure pour la série A, tandis que, pour les films riches en silicium de la série B, nous avons clairement confirmé l'existence d'environnements atomiques associés à des liaisons Si-Si. Nous avons été plus loin dans l'étude de ces liaisons grâce à la spectroscopie Raman. Nous avons ainsi montré

l'existence de phases de Si amorphes et/ou plus ordonnées par la position du pic caractéristique des liaisons Si-Si autour de 500 cm^{-1} . Nous avons également observé une éventuelle existence de nano-objets de silicium pour certaines conditions de pulse. De plus, la plupart des pics de phases non amorphes apparaissent pour les films riches en Si avec $\Phi_{\text{O}_2, \text{max}} = 0,5 \text{ sccm}$, sans recuit thermique contrairement à beaucoup de travaux cités dans la littérature; alors que les positions correspondant aux phases amorphes apparaissent plutôt pour les films riches en oxygène et déposés avec $\Phi_{\text{O}_2, \text{max}} = 0,8 \text{ sccm}$, indiquant un rôle important de l'oxygène dans la cristallisation ou non du silicium.

Ces conclusions s'appuyant surtout sur de la bibliographie mériteraient d'être confirmés par d'autres techniques tel que le TEM à haute résolution. La quantification à partir de la décomposition des spectres Raman serait aussi possible. En effet, par la détermination du déplacement RAMAN et la largeur à mi-hauteur, il devrait être possible de déduire la taille des cristaux et le volume de la fraction cristalline, avec le modèle de confinement de Zi, pour une taille de cristallite estimée inférieure à 4 nm, et le modèle de la longueur de corrélation pour des tailles de cristallites entre 4 et 20 nm. Enfin, les tailles des domaines présents dans les films pourraient être estimées par PDF, une technique qui exploite le bruit de fond des mesures de Diffraction des Rayons X (DRX). Ces techniques sont des aspects à envisager pour aller plus loin dans cette étude de la cristallisation, partielle, du silicium dans nos films.

Du côté des propriétés, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques des films. i) Pour les films de la série A, le gap optique augmente de 4,55 à 4,83 eV avec l'augmentation de $O/(O+N)$. Parallèlement, l'indice de réfraction diminue de 1,83 à 1,65. Les films sont des diélectriques transparents. Les E_u augmentent de 0,33 et 0,69 eV pour des rapports de composition diminuant de 0,66 à 0,34. Ils augmentent donc avec la concentration du film en azote. ii) Quant aux films de la série B, nous avons aussi réussi à varier finement, et sur une plus large gamme, les indices de réfraction grâce aux paramètres de pulse. En effet, les indices de réfraction de cette série varient entre 1,55 et 3,74 avec le rapport de composition, $O/(O+Si)$. En parallèle, la transparence diminue avec l'augmentation de la concentration en silicium; E_g varie entre 1,02 et 2,24 eV. Nos films sont des semi-conducteurs. Pour ces films, nous avons également remarqué que les énergies d'Urbach diminuent globalement quand le rapport $O/(O+Si)$ augmente, passant de 0,92 à 0,57 eV. Le désordre dans les films augmente alors avec la teneur des films en silicium.

Par ailleurs, la cristallisation partielle des films (favorisée pour de faible $\Phi_{O_2, \max}$) s'accompagne d'une réduction de E_u et donc du désordre.

La conductivité, σ , des films de la série B, est estimée grâce aux mesures à quatre pointes en courant-tension. Elle se situe entre $2,8 \cdot 10^{-4}$ et $1,06 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour un rapport de composition, entre 0,055 et 0,6 et augmente avec la teneur des films en silicium. En effet, une augmentation de la concentration du film en Si résulte en une réduction de la bande interdite, E_g , ce qui se traduit en une probabilité de transport électronique plus large dans la structure. Dans la littérature, les nitrures riches en silicium ont des propriétés de photoluminescence importantes, il serait donc intéressant d'aller plus loin dans la caractérisation de nos films, notamment par la spectroscopie de photoluminescence, pour avoir une meilleure idée sur les défauts superficiels radiatifs ainsi que les impuretés qui présentent des transitions internes.

Dans le cadre d'une application AR pour les cellules PV à base de silicium en couches minces, une gestion efficace de la lumière est essentielle. C'est la raison pour laquelle nous avons combiné les résultats de la modélisation électromagnétique avec notre savoir-faire expérimental pour réaliser un SAR à gradient d'indice de réfraction dont l'épaisseur ne dépasse pas les 200 nm. Pour optimiser le profil du SGIR échelon pour deux gammes d'indices de réfraction, nous avons utilisé un algorithme génétique afin d'optimiser les différents paramètres pouvant affecter la réflexion des structures, une attention particulière a été portée pour les épaisseurs et les indices de réfraction. Nous avons optimisé et réalisé deux structures AR :

i) Avec la première structure AR optimisée, pour une gamme d'indices entre 1,45 et 1,83, les valeurs de réflectivité atteintes sont de 15,5 % moyennée sur 300-750 nm, avec une valeur encore plus basse de 8,1 % moyennée sur 400-750 nm. Cette structure nous a permis de valider notre approche mais aussi d'illustrer l'intérêt du PGRP en termes de rapidité et de facilité de fabrication de ce type de dispositifs.

ii) Ensuite, pour atteindre un SAR plus performant dont la réflectivité est plus basse, il nous a fallu élargir la gamme d'indices de réfraction, d'un côté en augmentant les indices et se rapprochant de celui du Silicium à 3,88 et de l'autre côté en baissant l'indice pour se rapprocher de l'indice de l'air à 1. La structure optimisée pour des indices de réfraction entre 1,2 et 3,74 est un quadricouche avec une réflectivité moyenne de 5,1 %. Les mesures expérimentales de la réflectivité en incidence normale ont montré une réflectivité qui ne

dépasse pas les 5 % et est même de 4,38 % entre 400 et 900 nm où l'efficacité des cellules PV est optimale. De plus, les résultats de la modélisation ont montré que la structure optimisée a une indépendance angulaire jusqu'à 50°. Comme cette structure AR contient une couche à indice de réfraction proche de celui du silicium dont le coefficient d'extinction, k , n'est pas nul, nous pouvons considérer que le SGIR pourrait jouer en plus de son rôle de SAR un rôle d'absorbeur pour les cellules solaires de a-Si en couches minces. Du point de vue de l'efficacité du SAR, la deuxième structure est nettement plus efficace. En effet avec une gamme d'indices plus large, nous avons réussi à réaliser un vrai système à gradient d'indices de réfraction alors que dans le premier système seul le phénomène interférentiel intervenait pour apporter les propriétés AR. Il serait intéressant, dans une prochaine étape, d'intégrer notre SAR à gradient d'indices dans un dispositif PV réel afin d'estimer son apport réel en termes de rendement photovoltaïque.

De plus, pour améliorer encore nos dispositifs AR, il faudrait pouvoir atteindre, d'après les résultats de modélisation, des indices encore plus bas. La technique de dépôt avec une inclinaison du porte substrat par rapport à la cible permet d'incorporer de manière contrôlée de la porosité dans les films déposés et ainsi réduire les indices de réfraction. Cette technique pourrait permettre d'améliorer encore les propriétés AR de nos systèmes. Nous pouvons également apporter de la porosité par la structuration du film, même s'il faut cependant être vigilant quant à l'intégration de ce type de structure AR dans des dispositifs PV, l'encapsulation pouvant endommager la couche superficielle.

Enfin, la variation importante des propriétés nous offre beaucoup de perspectives pour façonner des structures selon les applications souhaitées. Nous pouvons, par exemple, optimiser le nanogradient AR pour des détecteurs infrarouges.

Résumé

Le système antireflet (SAR) est d'une grande importance pour les cellules photovoltaïques (PV), surtout pour celles de deuxième génération à base de couches minces. Au cours de ce travail de thèse, nous avons cherché à réaliser un SAR à la fois efficace et répondant aux critères de l'industrie PV en termes de coût de production et de facilité de mise en œuvre. Pour cela, nous avons particulièrement étudié le dépôt d'oxynitrides de silicium (SiO_xN_y), comme élément de base de ces dispositifs. Les films sont élaborés par pulvérisation cathodique réactive radiofréquence à effet magnétron. Notre volonté a été d'étudier à la fois le procédé de dépôt, les matériaux obtenus ainsi que la formation de dispositifs fonctionnels. Nous avons tout d'abord présenté les deux voies d'élaboration des couches minces de SiO_xN_y : par procédé conventionnel (PC) où les gaz réactifs ne sont pas pulsés, puis par le procédé de gaz réactif pulsé (PGRP). Nous avons aussi croisé une étude expérimentale par Spectroscopie d'Emission Optique (SEO) et une modélisation du procédé afin de mieux appréhender les interactions des gaz réactifs avec la cible et leur effet sur le procédé. En parallèle, des dépôts ont été réalisés afin de vérifier la capacité de chacune des deux techniques à déposer des SiO_xN_y avec une gamme variable de compositions. Nous avons ensuite étudié l'effet des paramètres de pulse de la méthode PGRP à la fois sur la structure, mais aussi sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de SiO_xN_y . Nous avons cherché ici à valider le lien entre structure et indices de réfraction pour ces films. Enfin, pour réaliser un dispositif AR fonctionnel, des systèmes AR ont été tout d'abord simulés avec un programme de calcul électromagnétique et optimisés grâce à un algorithme génétique. Les systèmes optimisés ont été ensuite déposés et caractérisés. Une réflectivité moyenne (entre 400 et 900 nm) inférieure à 5 % a ainsi été obtenue.

Mots clés : Système antireflet, pulvérisation réactive, couches minces, SiO_xN_y , Procédé de Gaz Réactif Pulsé, propriétés optiques, propriétés électriques, simulation électromagnétique.

Abstract

Antireflective systems (ARS) are of great importance for photovoltaic (PV) cells, especially those of second generation based on thin layers. In this work, we have been looking for achieving an ARS not only efficient but also meeting the criteria of the PV industry in terms of production cost and ease of implementation. For this, we particularly studied the deposition of silicon oxynitrides (SiO_xN_y), as the base materials of these devices. Films were deposited by cathodic reactive radiofrequency sputtering with a magnetron effect. We desired to study not only the deposition process, the obtained materials but also the realization of functional devices. We firstly presented two routes of SiO_xN_y thin films deposition: by the Conventional Process (CP) where the reactive gases are not pulsed, and by the Reactive Gas Pulsing Process (RGPP). We also combined an experimental study by Optical Emission Spectroscopy (SEO) and process modeling to better understand the reactive gases interactions with the target and their effect on the process. Simultaneously, films depositions were realized to check the potential of each technique to obtain a wide range of silicon oxynitrides composition. Then, we studied the effect of pulse parameters with the RGPP on the structure and also on the optical and electrical properties of SiO_xN_y thin films. We aimed here to confirm the link between structure and refractive indices for these films. Finally, to achieve a functional AR device, AR systems were firstly simulated with an electromagnetic calculation program and optimized using a genetic algorithm. The optimized systems were then deposited and characterized. An average reflectivity (between 400 and 900 nm) less than 5% was thus reached.

Keywords: Antireflective system, reactive sputtering, thin films, SiO_xN_y , Reactive Gas Pulsing Process, optical properties, electrical properties, electromagnetic simulation.