



INSA

N°d'ordre NNT : 2016LYSEI149

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
L'Institut des Nanotechnologies de Lyon

Ecole Doctorale ED 160
Electronique, Electrotechnique, Automatique

Spécialité/ discipline de doctorat :
Electronique, Micro et Nano-électronique, Optique et Laser

Soutenue publiquement le 14/12/2016, par :
Corina Barbos

Passivation de surface des cellules photovoltaïques en silicium cristallin : dépôt par ALD et caractérisation de couches minces d' Al_2O_3

Devant le jury composé de :

Nom, prénom grade/qualité établissement/entreprise, Président.e (...)

MASSINES Françoise, Directrice de Recherches CNRS, Université de Perpignan, Rapporteur
VALLEE Christophe, Professeur, Polytech Grenoble, Rapporteur
CUMINAL Yvan, Maître de Conférences, Université Montpellier, examinateur
LÊ QUANG Nam, Docteur, EDF ENR PWT, Examineur
LEMITI Mustapha, Professeur, INSA de Lyon, Examineur
BLANC-PELISSIER Danièle, Chargée de Recherches CNRS, INSA de Lyon, Directrice de thèse
BLANQUET Elisabeth, Directrice de Recherches CNRS, Grenoble INP, Co-directrice de thèse
FAVE Alain, Maître de Conférences, INSA de Lyon, Co-encadrant

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e etage secretariat@edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne cedex directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec : Sylvie ROBERJOT Bât Atrium - UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Fabrice CORDEY CNRS UMR 5276 Lab. de géologie de Lyon Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Géode 2 rue Raphaël Dubois 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 cordey@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Sylvie ROBERJOT Bât Atrium - UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e etage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Direction Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE,ENERGETIQUE,GENIE CIVIL,ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04 78 69 72 76 viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Christian.montes@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Table de matières

Introduction Générale

Chapitre A : Généralités sur les cellules solaires en Silicium

A.1. Structure et limites d'une cellule en silicium de type industriel.....	4
A.1.a. Rappels sur le fonctionnement d'une cellule solaire.....	4
A.1.b. Facteurs limitant le rendement d'une cellule solaire	7
A.2. Mécanismes fondamentaux de recombinaisons – durée de vie effective	11
A.2.a. Recombinaisons en volume.....	11
A.2.b. Recombinaisons en surface.....	19
A.2.c. Durée de vie effective	20
A.3 Technologies pour la réduction des pertes par recombinaisons aux surfaces.....	22
A.3.a. Mécanismes de passivation de surface.....	22
A.3.b. Matériaux pour la passivation de surface du silicium.....	24
A.3.c. Architectures de cellules photovoltaïques à haut rendement incluant une passivation par Al_2O_3	27
A.4. Conclusion	32
A.5. Sources bibliographiques	33

Chapitre B : Dépôts par ALD et élaboration des couches d' Al_2O_3 à l'INL

B.1. Généralités sur la technique de dépôt.....	36
B.1.a. Principes de l'ALD.....	36
B.1.b. Choix des précurseurs	38
B.1.c. Chimie de surface	41
B.1.d. Paramètres ajustables d'un dépôt ALD.....	45

B.1.e. L'ALD assisté plasma	48
B.1.g. Réacteurs ALD	49
B.2. Elaboration d'Al₂O₃ par ALD à l'INL	51
B.2.a. Echantillons utilisés.....	51
B.2.b. Nettoyage pré-dépôt	52
B.2.c. Présentation du réacteur Ultratech Fiji F200.....	54
B.2.d. Recettes de dépôt.....	57
B.2.e. Porte-échantillon	62
B.2.f. Four de recuit	63
B.3. Conclusion.....	65
B.4. Sources bibliographiques	66
Chapitre C : Résultats de caractérisation physico-chimique des couches d'Al₂O₃	
C.1. Mesures de la vitesse de dépôt et de la rugosité de surface	69
C.2. Etude du matériau et des interfaces.....	72
C.2.a. Mesures ellipsométriques : extraction de l'indice de réfraction, de l'épaisseur et caractérisation des interfaces.....	72
C.2.b. Réflexion des rayons X : extraction de l'épaisseur, de la densité et caractérisation des interfaces	79
C.2.c. Observation nanoscopique de l'interface Si / Al ₂ O ₃ par TEM.....	82
C.3. Structure et composition chimique des couches	85
C.3.a. Structure et organisation atomique.....	85
C.3.b. Analyse chimique des couches d'Al ₂ O ₃ en volume	87
C.3.c. Analyse chimique de surface (XPS).....	91
C.4. Influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés des couches	96

C.4.a. Influence du substrat	96
C.4.b. Influence de la température de dépôt	97
C.4.c. Influence du recuit post dépôt	98
C.5. Conclusion.....	101
C.6. Sources bibliographiques	103

Chapitre D: ALD - Al_2O_3 pour la passivation de surface du Silicium

D.1. Mesure de la durée de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff}	108
D.2. Mécanismes de passivation.....	112
D.2.a. Défauts d'interface D_{it}	112
D.2.b. Charges fixes négatives Q_f	114
D.3. Optimisation de la passivation	115
D.3.a. Optimisation des paramètres de dépôt	115
D.3.b. Optimisation du recuit d'activation des charges	118
D.3.c. Influence de l'épaisseur de la couche.....	122
D.3.d. Influence de l'orientation du substrat	123
D.3.e. Influence du traitement de surface pré-dépôt.....	125
D.3.f. Reproductibilité et uniformité de la passivation.....	128
D.4. Evaluation de la passivation chimique et par effet de champ.....	131
D.4.a. Caractérisation des interfaces par génération de second harmonique : étude qualitative des charges et des défauts d'interface	132
D.4.b. Mesure des densités de défauts d'interface (D_{it}) et de charges fixes (Q_f) assistée par décharge Corona : étude préliminaire	141
D.4.c. Mesure des défauts d'interface (D_{it}) et de charges fixes (Q_f) par C-V	144
D.5. Conclusion	151

D.6. Sources bibliographiques	152
Chapitre E: Intégration de la couche d'Al₂O₃ dans la cellule photovoltaïque	
E.1. Passivation d'émetteurs p ⁺ sur cellules en silicium de type n	159
E.1.a. Recombinaisons et durée de vie dans l'émetteur.....	160
E.1.b. Résultats	161
E.2. Structure diélectrique pour la passivation et la fonction antireflet.....	163
E.2.a. Al ₂ O ₃ pour la double fonction passivation – antireflet.....	164
E.2.b. Doubles couches passivation – antireflet	168
E.3. Ablation laser sélective du diélectrique.....	170
E.3.a. Préparation des échantillons et observations préliminaires.....	171
E.3.b. Mécanismes d'ablation.....	173
E.3.c. Evaluation de l'endommagement laser par mesures de durée de vie.....	175
E.4. Applications avancées : passivation de surfaces nanostructurées	182
E.5. Conclusion.....	187
E.6. Sources bibliographiques	188
Conclusion générale et perspectives	
Annexes	
Annexe 1: Recettes	195
Annexe 2 : Techniques de caractérisation	198
An.2.a. Durée de vie par décroissance de photoconductivité (PCD).....	198
An.2.b. Durée de vie par réflexion de micro-ondes (μW-PCD).....	202
An.2.c. Microscopie électronique à transmission	202
An.2.d. Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	204

An.2.e. Spectroscopie photoélectrique X (XPS).....	205
An.2.f. Sources bibliographiques.....	211

Introduction générale

Pour réduire le coût de l'électricité photovoltaïque, deux stratégies peuvent être imaginées pour la technologie silicium : produire le module à un moindre coût et/ou améliorer le rendement de conversion de la cellule et du module sans augmentation du coût des procédés de fabrication. La réduction des coûts peut être réalisée par la réduction de l'épaisseur des cellules. Afin de conserver de hauts rendements avec des cellules plus minces, il est nécessaire d'apporter un soin particulier aux surfaces et notamment à la réduction des recombinaisons des porteurs de charges aux interfaces. Enjeu fondamental pour l'industrie photovoltaïque, la passivation des défauts électriques en surface peut être obtenue par la formation de liaisons chimiques ou par l'apport de charges fixes capables de repousser un type de porteurs. Ces effets peuvent être obtenus grâce à des couches minces fonctionnalisées déposées sur les surfaces des cellules.

Le procédé ALD (Atomic layer déposition) présente un fort potentiel pour produire des couches ultra-minces (d'épaisseur nanométrique) de très bonne qualité, potentiellement à basse température (25 – 500 °C) et avec une très bonne conformité. C'est une technique de dépôt chimique en phase vapeur à flux alternés inventée au milieu des années 1970 qui donne lieu à des réactions chimiques complètes et rapides à la surface d'un substrat. Si pendant 20 ans ce procédé est resté relativement confidentiel, il a fortement émergé au début des années 2000 car il répond en particulier aux besoins des industries de la microélectronique et du photovoltaïque. De nos jours, on retrouve également le procédé ALD dans d'autres domaines : les batteries, les piles à combustible, la santé, les fibres ou textiles, l'environnement, l'optique, la photonique, les MEMS, la bijouterie, la décoration et d'autres.

Le procédé ALD fonctionne par exposition successive d'un substrat à deux précurseurs gazeux, dans le cas le plus simple. Cette technique est basée sur l'adsorption chimique de molécules à la surface du substrat jusqu'à saturation des sites réactifs surfaciques (liaisons pendantes). Les principaux avantages de cette technique sont le contrôle de l'épaisseur de la couche déposée à l'échelle atomique et la conformité des couches déposées, même sur des surfaces à fort rapport d'aspect (hauteur/largeur jusqu'à 2000/1) présentant des structurations de surface complexes. De plus, le vaste choix des précurseurs permet de réaliser une véritable ingénierie de matériaux.

Dans le cadre de cette thèse nous avons étudié la passivation de surface du silicium par des couches minces d' Al_2O_3 . Le dépôt ALD par voie thermique (précurseur métallique et H_2O) a été utilisé presque exclusivement car il n'est pas susceptible d'endommager le substrat, contrairement à la voie plasma. Il offre également un niveau de passivation chimique correct, tout de suite après dépôt. Enfin, il est particulièrement adapté à la passivation de surface de cellules solaires de 3^{ème} génération, grâce à son excellente conformité sur des substrats présentant une structure 3D complexe à fort rapport d'aspect (nanofils, « black silicon »...). L'objectif de cette thèse était premièrement la mise en place d'une technologie robuste de dépôt de couches minces d' Al_2O_3 par ALD au laboratoire et la compréhension des

mécanismes de croissance sur différents substrats de silicium (différentes orientations cristallines, structuration de surface) utilisés pour la conversion photovoltaïque. La caractérisation physique, optique, structurale et chimique des couches déposées a nécessité d'identifier et de mettre en œuvre des méthodes de caractérisation pertinentes notamment pour les couches ultra-minces. Une optimisation du procédé d'élaboration (nettoyage des substrats, paramètres de dépôt et de recuit) de couches d'alumine a été nécessaire pour obtenir des résultats de passivation optimisés. Enfin, différentes briques technologiques nécessaires à l'intégration de ces couches dans l'architecture d'une cellule solaire silicium ont été étudiées et développées.

Le Chapitre A de ce manuscrit présente les différentes notions fondamentales inhérentes à l'étude de la passivation de surface des cellules solaires. Il décrit également les technologies envisageables pour réduire les pertes dues aux recombinaisons ainsi que des nouvelles architectures à haut rendement incluant une couche passivante d' Al_2O_3 déposée par ALD.

Le principe du procédé ALD, l'influence des principaux paramètres de dépôt (température, temps de pulse et de purge), les mécanismes de croissance des couches atomiques à la surface du silicium, la chimie moléculaire des précurseurs utilisés ainsi que les différentes configurations de réacteurs disponibles dans les laboratoires et dans l'industrie sont discutés dans le Chapitre B. Enfin, le protocole expérimental mis en place pour le dépôt des couches de passivation et les caractéristiques du réacteur Ultratech FijiF200 pour les travaux de cette thèse sont exposés.

Le Chapitre C est consacré à l'étude des propriétés physiques, chimiques, optiques et structurales des couches d' Al_2O_3 élaborées à l'INL. Compte tenu de la sensibilité de la passivation à la qualité de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, une importance particulière a été donnée à son étude. L'élaboration d'une couche d'oxyde passivante performante comporte trois étapes primordiales : traitement de nettoyage pré dépôt, dépôt ALD, recuit d'activation de charges fixes. Ces trois procédés et leur influence sur les propriétés des couches déposées et sur la qualité de l'interface oxyde/substrat sont également présentés.

Le Chapitre D est dédié à l'optimisation de la passivation de surface et à l'étude des différents paramètres qui peuvent influencer les recombinaisons. Un bref état de l'art décrit les techniques de mesure et les valeurs optimales de la durée de vie des porteurs de charge rapportées dans la littérature. Les mécanismes de passivation de la surface du silicium (réduction des défauts d'interface Dit et optimisation de la densité de charges fixes négatives Q_f) sont décrits. La préparation du substrat avant le dépôt a beaucoup d'influence sur la qualité de la passivation obtenue. Les paramètres de dépôt et du recuit d'activation des charges nécessite également d'être optimisés afin de minimiser la vitesse des recombinaisons de surface. La fin du chapitre est dédiée à l'évaluation des deux paramètres qui sont à l'origine de la passivation de surface : la densité des défauts d'interface $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Si}$ et la densité de charges fixes activées dans l'alumine par un recuit autour de 400 °C. Les résultats

préliminaires ont été obtenus par trois techniques : mesure de la génération de second harmonique, mesure de la durée vie sous décharge Corona et mesures de $C(V)$.

Dans le Chapitre E nous détaillons les différentes briques technologiques étudiées pour intégrer la couche passivante d'alumine dans une architecture de cellule photovoltaïque à haut rendement. Ainsi, la passivation d'émetteurs p^+ , l'ablation sélective de l'oxyde par laser pour prendre les contacts électriques en face arrière, la réalisation de structures doubles couches (Al_2O_3/SiN_x , Al_2O_3/TiO_2 , Al_2O_3/ZnO) pour conjuguer la passivation et les propriétés anti-reflet en face avant ou encore le dépôt de couches d'oxyde sur des surfaces présentant différents rapports d'aspect (Nanofils et structures photoniques) sont évoqués.

Chapitre A: Généralités sur les cellules solaires en Silicium

Ce chapitre présente les notions indispensables à la compréhension des travaux de cette thèse. Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire, ses principaux paramètres caractéristiques, ainsi que les limites imposées par le matériau et la technologie de fabrication seront brièvement exposés. Nous décrirons ensuite les mécanismes limitant le rendement. Cette description fournira des éléments de compréhension des mécanismes responsables de l'activité recombinante des porteurs de charge dans le volume et aux surfaces du substrat de silicium. Nous étudierons en détail les technologies envisageables pour réduire les pertes dues aux recombinaisons ainsi que des nouvelles architectures à haut rendement incluant une couche passivante d' Al_2O_3 déposée par ALD.

A.1. Structure et limites d'une cellule en silicium de type industriel

A.1.a. Rappels sur le fonctionnement d'une cellule solaire

La cellule solaire est un dispositif permettant de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique (effet photovoltaïque). Le principe de la conversion de la lumière en électricité peut être résumé de la façon suivante : les photons incidents d'énergie suffisante (c'est-à-dire supérieure au gap du matériau semiconducteur) sont absorbés et créent des charges électriques mobiles dans le matériau, qui sont séparées et transportées vers les contacts métalliques pour être utilisées dans un circuit électrique extérieur. Pour plus d'informations sur la physique des semi-conducteurs, et plus notamment des cellules photovoltaïques, de nombreux ouvrages existent [Green82, Ricaud96, Luque03, Markvart05].

La structure de base d'une cellule solaire en silicium est représentée Figure A.1. Elle consiste en un substrat silicium de type p (dopage bore $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), l'absorbeur ou base (dont les porteurs de charge majoritaires sont les électrons) et une zone en face avant fortement dopée n (dopage phosphore $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), appelée émetteur (collecteur d'électrons). A la jonction de ces deux régions, s'établit un champ électrique. Cette zone de charge d'espace (ZCE), représentée sur le diagramme de bandes (Figure A.2) permet de séparer les porteurs de charge : les électrons sont entraînés vers la région n, les trous vers la région p où ils sont transférés vers les contacts métalliques respectifs. Un collecteur de trous en face arrière (dopage aluminium $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) est réalisé grâce à un champ répulsif pour les électrons (zone p+), obtenu par diffusion d'aluminium qui forme l'alliage Al-Si lors de la réalisation des contacts électriques. Outre l'effet des champs électriques, le gradient de concentration de porteurs est la cause principale du transport de charges. La couche anti-reflet permet de minimiser la réflexion des photons en surface, et donne à la face avant sa couleur typique, généralement bleue. Cette couche (généralement en nitrure de silicium SiN_x :H qui contient environ 10 à 15 % d'hydrogène) sert également de couche de passivation pour la face avant et

le volume de l'absorbeur. Les échelles utilisées sur la Figure A.1 ne sont pas respectées : l'épaisseur de l'émetteur est de quelques centaines de nanomètres alors que le substrat mesure environ 180 μm pour une cellule standard industrielle.

La mesure $I(V)$ du courant (ou de la densité de courant J) en fonction de la polarisation sous obscurité et sous éclairage, est l'outil principal d'évaluation des cellules photovoltaïques. Dans un modèle simplifié, la caractéristique $I(V)$ idéale de la cellule solaire est décrite par l'équation A.1 qui contient deux termes. Le premier décrit le comportement de la jonction p-n sous obscurité. Le deuxième terme décrit le fonctionnement sous éclairage avec un courant de porteurs minoritaires photo-générés ($-I_{ph}$) :

$$I(V) = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad \text{A. 1}$$

I_0 est le courant de saturation en A, q la charge de l'électron en C, k la constante de Boltzmann en J.K^{-1} et T la température en K.

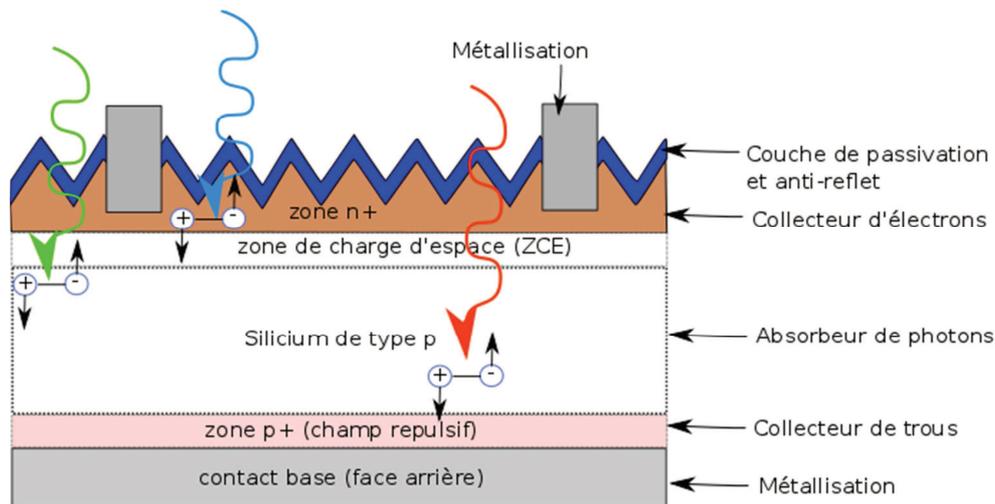


Figure A.1 Schéma d'une cellule photovoltaïque en silicium de type p (dopé au bore). Cellule de type industriel.

L'équation A. 1 ne tient pas compte des générations/recombinaisons ayant lieu dans la zone de charge d'espace. Une deuxième diode est ajoutée pour prendre en compte ce phénomène. L'équation A. 2 traduit un peu mieux la caractéristique $I(V)$ réelle d'une cellule solaire, elle est souvent appelée modèle à deux diodes :

$$I(V) = I_{01} \left[\exp\left(\frac{qV}{n_1 kT}\right) - 1 \right] + I_{02} \left[\exp\left(\frac{qV}{n_2 kT}\right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{ph} \quad \text{A. 2}$$

Le schéma électrique équivalent d'une cellule solaire est ainsi composé d'une source de courant et de deux diodes en parallèle. La première diode (facteur d'idéalité $n_1 \approx 1$) correspond

au courant de diffusion dans les zones quasi neutres (émetteur et base) de la diode p-n. I_{01} est donc le courant de saturation dû à la diffusion des porteurs dans ces zones.

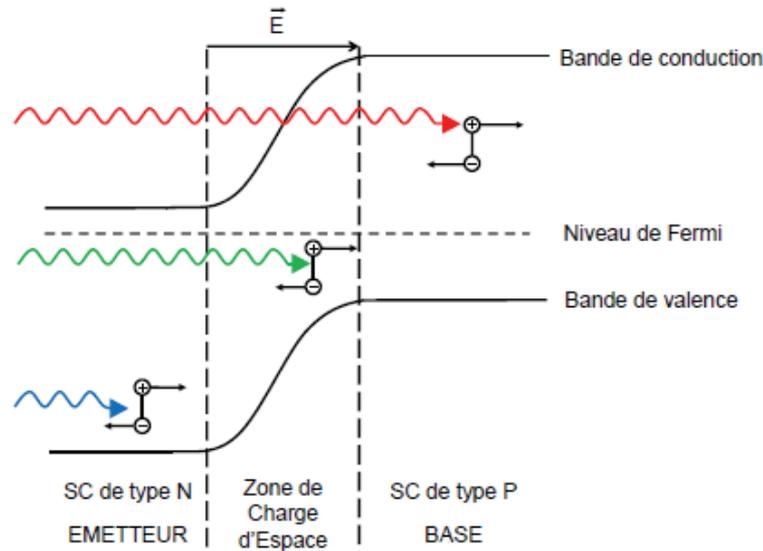


Figure A.2 Schéma de bandes d'énergie d'une jonction p-n illustrant la génération de paires électrons-trous pour différentes longueurs d'ondes incidentes [Bazer-Bachi 10].

La deuxième diode correspond au courant de génération/recombinaison dans la ZCE. I_{02} est le courant de saturation dans cette zone. Quant à n_2 , facteur d'idéalité traduisant les générations/recombinaison, il est généralement égal à 2. Pour s'approcher du fonctionnement réel d'une cellule solaire deux résistances parasites : R_p (résistance parallèle) et R_s (résistance série) doivent être ajoutées dans le modèle.

L'équation A. 2 est tracée sur la Figure A. 3. De cette caractéristique $I(V)$ on peut extraire trois paramètres électriques permettant de caractériser les performances de la cellule solaire :

- le courant de court-circuit I_{cc} qui caractérise le courant circulant lorsque la cellule est en court-circuit ($V=0$). Généralement, le courant de court-circuit est égal au courant photogénéré I_{ph} , sauf dans le cas où la résistance série est très élevée ($R_s > 10 \Omega$) ;
- la tension de circuit ouvert V_{co} mesure la différence de potentiel entre les deux bornes de la cellule sous éclaircissement, lorsque le circuit extérieur est ouvert, soit :

$$V_{CO} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad A. 3$$

- le facteur de forme FF mesure le rapport entre le produit $V_{co}I_{cc}$ et la puissance maximale utilisable $V_m I_m$, soit le rapport des aires des deux rectangles représentés Figure A. 3 :

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{CO} I_{CC}} \quad A. 4$$

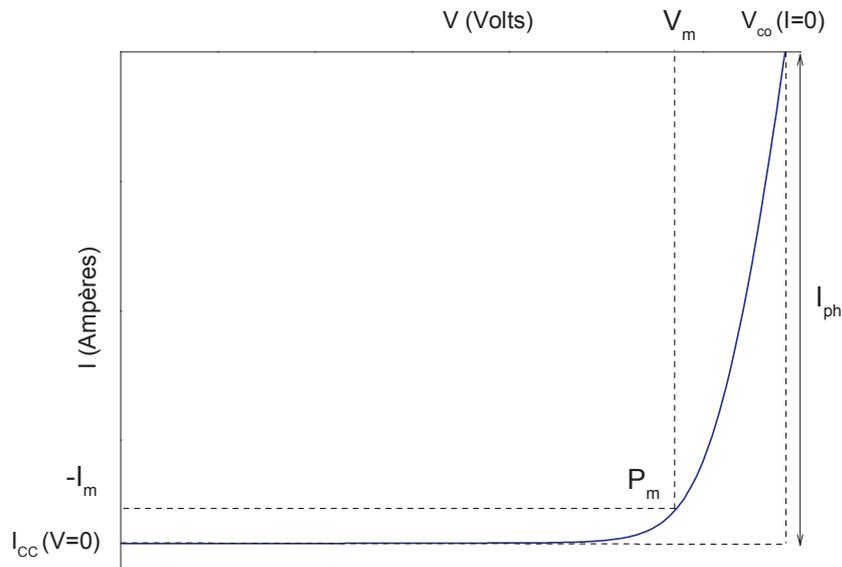


Figure A. 3 Caractéristique I(V) d'une cellule solaire.

Ces éléments permettent de déterminer le rendement de conversion de la cellule η (en %), rapport de la puissance électrique maximale fournie sur la densité de puissance lumineuse incidente P_i :

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} = \frac{FF \cdot V_{co} \cdot J_{cc}}{P_i} \cdot 100 \quad \text{A. 5}$$

Le rendement de la cellule solaire η correspond donc au rapport entre la puissance électrique maximale et la puissance lumineuse incidente. Ces paramètres électriques variant avec l'intensité lumineuse, par convention, on utilise pour les tests sous éclairement les conditions suivantes: un éclairement d'AM1.5G (le spectre AM1.5G correspond à une position à 45° du soleil par rapport au zénith) et une température de 25°C. On exprimera alors la puissance maximale en Watt-crête (Wc). La puissance incidente sous AM1.5G correspond à 100 mW.cm⁻².

A.1.b. Facteurs limitant le rendement d'une cellule solaire

Les premières études permettant d'évaluer les limites théoriques d'une cellule solaire ont été initiées par Shockley et Queissler en 1961 [Shockley61] avec une approche thermodynamique de la cellule. Cette approche permet de calculer le rendement maximum d'une cellule solaire basée sur une unique jonction p-n en fonction de l'énergie de gap E_g du matériau utilisé. L'efficacité maximale théorique pour un matériau avec $E_g \sim 1,12$ eV (silicium) illuminée par un spectre AM1.5 est donc de 33,2% [Tiedje84]. Une approche plus rigoureuse tenant compte de tous les phénomènes limitants permet de calculer un rendement

maximal théorique entre 29 et 30% pour une structure standard industrielle (Figure A.1) [Kerr02a].

Les facteurs limitant le rendement peuvent être classés en deux catégories : les limites fondamentales liées aux propriétés intrinsèques du silicium et les limites technologiques liés aux technologies de fabrication de la cellule.

A.1.b.i. Limites fondamentales

Il existe tout d'abord des pertes fondamentales qui sont inévitables.

- Absorption incomplète des photons

Les photons dont l'énergie est inférieure à celle du gap du silicium ($E_g=1.12\text{eV}$), c'est-à-dire de longueur d'onde supérieure à 1110 nm, ne peuvent pas être absorbés par le silicium et n'induisent donc pas de génération de paires électron-trou. Ceci contribue à une perte de 23% du rendement sous un éclairement AM1.5G (Figure A.4).

- Excès d'énergie des photons

Au contraire, l'excédent d'énergie apporté par des photons de faible longueur d'onde est dissipé sous forme de chaleur par un mécanisme de thermalisation. Ces pertes sont évaluées à 33% pour un éclairement AM1.5G (Figure A.4).

- Facteur de tension

Le facteur de tension est le rapport entre la tension de circuit ouvert accessible et la tension de gap théorique donnée par $E_g/q \sim 1,12\text{ V}$ qui constitue en effet une limite maximale pour le V_{CO} d'une cellule solaire en silicium cristallin. La tension aux bornes d'une cellule n'est qu'une fraction de la tension de gap à cause notamment de la chute de potentiel au niveau des contacts et de la jonction [Papet07]. A cela s'ajoute les recombinaisons Auger (qui sont définies dans le paragraphe A.2.), qui limitent également le V_{CO} .

- Facteur de forme

La caractéristique $I(V)$ ne présente pas une forme rectangulaire car les mécanismes de transport du courant dans une cellule solaire sont régis par les lois de la thermodynamique statistique elles-mêmes traduites par les équations de Boltzmann. La forme exponentielle ($I \propto \exp(\frac{qV}{kT})$) de la caractéristique $I(V)$ fixe donc une limite maximale théorique de FF à 89%. Ce terme dépend également fortement des paramètres technologiques modélisés par les résistances série et parallèle.

Le rendement est donc limité par ces différents facteurs fondamentaux à une valeur théorique maximale de 29,8% [Tiedje84, Szlufcik97]. De nouveaux concepts, dits de 3^{ème} génération [Green02], permettraient cependant de contourner cette limite théorique en exploitant notamment les photons de hautes et basses énergies.

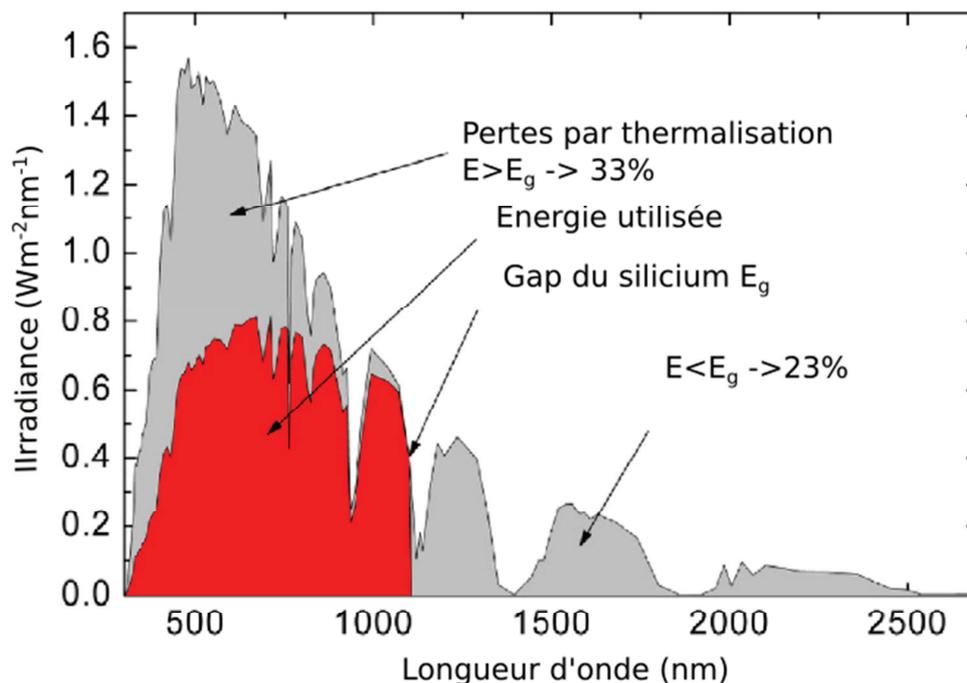


Figure A.4 Principales pertes intrinsèques pour une cellule photovoltaïque en silicium : pertes des photons de grandes longueurs d'onde ($E < E_g$), pertes dues à l'énergie excédentaire des photons de grande énergie ($E > E_g$).

A.1.b.ii. Limites technologiques

D'autres mécanismes limitent encore le rendement de conversion des cellules. Ces limitations sont majoritairement technologiques et peuvent éventuellement être diminuées en améliorant les procédés de fabrication. Elles sont de trois formes : optiques, résistives et recombinaison des porteurs de charge.

- Pertes optiques

L'absorption incomplète des photons incidents est à l'origine des pertes optiques se traduisant par une réduction de la génération de paires électron-trou et donc du courant de court-circuit I_{cc} de la cellule solaire. Selon leur origine il existe trois types de pertes optiques :

○ par réflexion

Une partie du flux lumineux incident est perdue par réflexion à la surface du substrat qui a un indice de réfraction élevé. La texturation et le dépôt d'une couche antireflet permettent d'abaisser la réflectivité effective (intégrée sur le spectre solaire) de 40% à 5%.

○ par faible rendement d'absorption

A cause de l'épaisseur limitée de la cellule, une part non négligeable de photons dans le proche infrarouge, ayant néanmoins l'énergie requise, traverse l'épaisseur de la structure sans

être absorbés. Des techniques de piégeage par réflexion sur la face arrière peuvent augmenter de manière significative l'absorption, particulièrement dans le cas des cellules minces.

- par ombrage

Les contacts métalliques réfléchissants à la surface de l'émetteur entraînent une zone d'ombrage pour le rayonnement incident. La grille métallique empêchant les photons de pénétrer dans le matériau recouvre environ 7% de la surface du substrat et contribue à la réduction du courant I_{cc} .

- Pertes résistives

Les pertes résistives résultent de l'effet des résistances série R_s et parallèle R_p sur le rendement de la cellule solaire. La résistance parallèle provient généralement de défauts de fabrication (ouverture de jonction incomplète, diffusion de métal à travers d'émetteur favorisée par des fissures...) qui introduisent des chemins de fuite pour le courant photogénéré, et affectent à la fois le courant de court-circuit et la tension de circuit-ouvert. Le transport du courant dans la cellule solaire est également affecté par des effets résistifs des différents éléments constituant la cellule : les résistances série des lignes de sérigraphie et des « busbars » en face avant, la résistance série de la métallisation face arrière, les résistances de contact métal/semi-conducteur avant et arrière, les résistances propres de la base et de l'émetteur.

- Pertes par recombinaison de paires électron-trou

Une fois la paire électron-trou créée, les charges doivent diffuser jusqu'aux contacts de part et d'autre de la cellule. Cependant, si elles se recombinent avant d'atteindre les contacts, elles ne participeront plus à la génération de courant. Différents mécanismes peuvent entraîner la recombinaison de la paire électron-trou, en volume ou en surface [Shockley52, Hall52]. Les pertes par recombinaisons Auger et radiative sont intrinsèques au matériau tandis que les recombinaisons dites Shockley-Read-Hall (SRH) sont liées aux défauts présents en volume et aux surfaces du substrat. Les recombinaisons affectent la tension de circuit ouvert V_{CO} via le courant de saturation I_{01} , ainsi que le courant I_{CC} lorsque les porteurs de charges se recombinent avant d'avoir atteint la ZCE. Les recombinaisons, lorsqu'elles ont lieu dans la ZCE, auront un effet sur le courant de saturation I_{02} . Ces deux paramètres (I_{CC} et V_{CO}) ont un effet direct sur le rendement.

Cette thèse concerne la réduction des recombinaisons de paires électron-trou en surface. Avant de chercher les solutions pour réduire les recombinaisons, une bonne compréhension de leurs origines et de leurs mécanismes est nécessaire pour séparer les phénomènes de surface et de volume.

A.2. Mécanismes fondamentaux de recombinaisons – durée de vie effective

A l'équilibre thermique, la densité de trous p_0 et d'électrons n_0 est constante. Dans cet état, les phénomènes de génération et de recombinaison se compensent. Par contre, une excitation extérieure (lumière, tension), modifie l'équilibre thermodynamique. Une certaine concentration d'électrons et de trous en excès (respectivement Δn et Δp) est alors créée, qui définit le niveau d'injection. On a alors :

$$\Delta n = n - n_0 \quad \text{et} \quad \Delta p = p - p_0 \quad \text{A. 6}$$

où n et p sont les concentrations respectives totales d'électrons et de trous. Pour la suite, nous considérerons que $\Delta n = \Delta p$, ce qui est vrai tant que les porteurs ne sont pas piégés. La durée de vie τ des porteurs de charges, est définie comme le temps moyen entre le moment où la paire est créée et celui où elle se recombine. Le taux de recombinaison U est défini comme:

$$U = \frac{\Delta n}{\tau_{\text{eff}}} \quad \text{A. 7}$$

La durée de vie τ dépend des différents mécanismes ayant lieu au sein du matériau mais aussi à sa surface et dépend du niveau d'injection Δn . Le paramètre mesuré est une durée de vie effective, τ_{eff} , qui prend en compte la totalité des recombinaisons. Après avoir expliqué rapidement les principaux mécanismes de recombinaisons en volume, nous détaillerons les recombinaisons en surface qui intéressent notre étude. Les mécanismes de passivation mis en place pour réduire les recombinaisons de surface seront ensuite décrits.

A.2.a. Recombinaisons en volume

Il existe trois mécanismes fondamentaux de recombinaison en volume dans un semi-conducteur : radiatives, Auger et SRH.

- Recombinaisons radiatives

Ce type de recombinaison implique la transition d'un électron libre de la bande de conduction à la bande de valence pour s'y recombinaison avec un trou en émettant un photon d'énergie proche de celle du gap du matériau (processus inverse de la photogénération) (Figure A.5).

Le taux de recombinaison radiative U_{rad} dépend de la concentration totale d'électrons (n) et de trous libres (p) [Rein04] :

$$U_{\text{rad}} = B(np - n_i^2) \quad \text{A. 8}$$

B est le coefficient qui reflète la probabilité d'une transition radiative. Ce paramètre dépend fortement de la structure de bandes du semi-conducteur [Ziaur12]. Pour le silicium, $B=9, 5.10^{-15} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ [Kerr02].

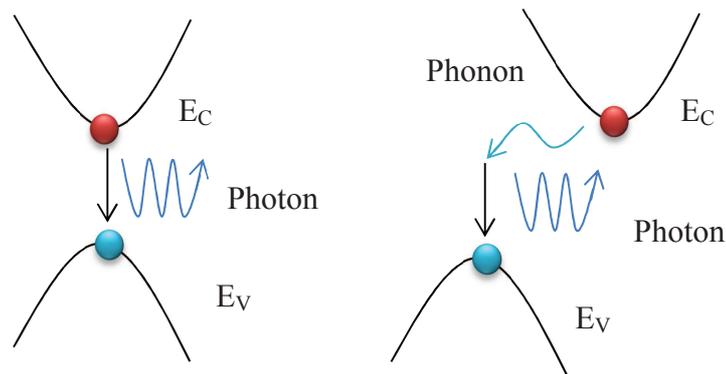


Figure A.5 Mécanisme de recombinaisons radiatives : pour un matériau à gap direct (à gauche) et pour un matériau indirect (à droite).

Si on insère dans l'équation A. 8 la concentration totale de porteurs ($p=p_0+\Delta p$ et $n=n_0+\Delta n$) en supposant que $\Delta n = \Delta p$ et comme $n_0p_0=n_i^2$, on obtient l'expression suivante pour la durée de vie radiative :

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{B(n_0 + p_0) + B\Delta n} \quad \text{A. 9}$$

A partir de cette équation les expressions de τ_{rad} pour les faibles ($\tau_{\text{rad,fi}}$) et fortes injections ($\tau_{\text{rad,Fi}}$) peuvent être écrites :

-faible injection :

$$\tau_{\text{rad,fi}} = \frac{1}{BN_{\text{dop}}} \quad \text{A. 10}$$

-forte injection :

$$\tau_{\text{rad,Fi}} = \frac{1}{B\Delta n} \quad \text{A. 11}$$

N_{dop} est la concentration de dopants dans le substrat (qui est égale à la concentration de porteurs libres n_0 ou p_0 , pour le silicium dopé B ou P respectivement). La durée de vie radiative va donc dépendre du dopage du substrat et du taux d'injection comme illustré sur la Figure A.6.

On voit que pour des dopages standard pour le photovoltaïque ($1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) la durée de vie radiative est constante à faible injection et de l'ordre de 7 ms. Dans le cas du silicium, les recombinaisons radiatives sont négligeables comparées aux autres mécanismes de recombinaison. En effet, le silicium ayant une bande interdite indirecte (Figure A.5), la recombinaison radiative se traduit par l'émission couplée d'un photon et d'un phonon. La probabilité que ce mécanisme à quatre particules (électron/trou/photon/phonon) se produise est donc faible.

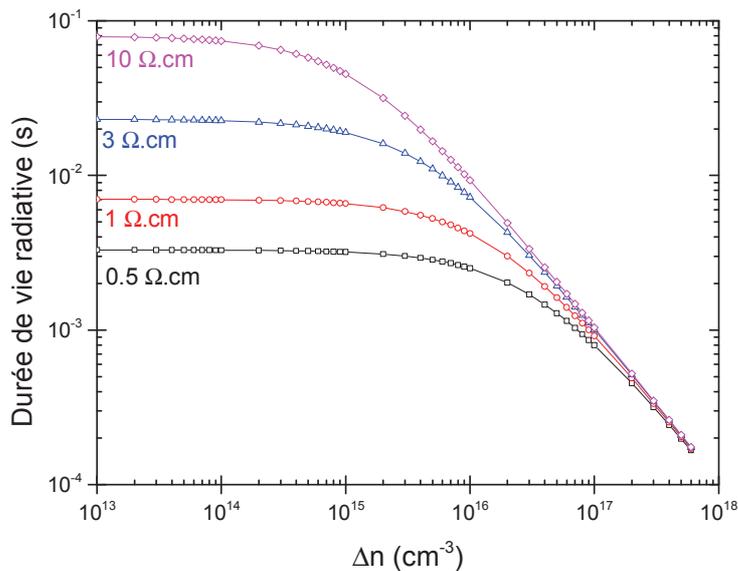


Figure A.6 Durée de vie radiative pour le silicium type p avec différentes résistivités ou différents dopages ($0,5\Omega.cm \sim 3,2.10^{16}cm^{-3}$; $1\Omega.cm \sim 1,5.10^{16}cm^{-3}$; $3\Omega.cm \sim 4,5.10^{15}cm^{-3}$; $10\Omega.cm \sim 1,3.10^{15}cm^{-3}$) en fonction du taux d'injection.

- Recombinaisons Auger

Le mécanisme de recombinaison Auger met en jeu trois particules : un électron de la bande de conduction, se recombine avec un trou de la bande de valence et transfère l'énergie excédentaire à une troisième particule libre, dans la bande de conduction (procédé eeh) ou dans la bande de valence (procédé ehh) (Figure A.7).

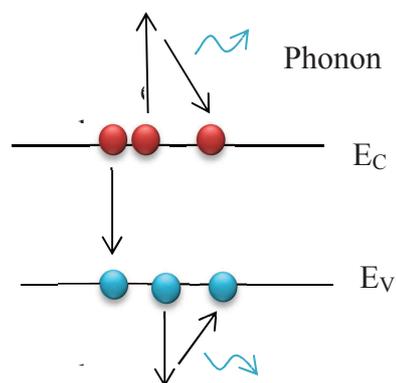


Figure A.7 Mécanisme de recombinaison Auger. L'excès d'énergie issu de la recombinaison peut être transféré à un électron (eeh) ou à un trou (hhe).

En considérant que ces charges n'ont aucune interaction les unes avec les autres, on peut définir le taux de recombinaison Auger comme :

$$U_{Auger} = C_n n^2 p + C_p n p^2 \tag{A. 12}$$

C_n et C_p sont appelés les coefficients Auger, dont les valeurs généralement utilisées sont $C_n = 2,8 \cdot 10^{-31} \text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ et $C_p = 0,99 \cdot 10^{-31} \text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ pour le silicium [Kerr02]. Les durées de vie, à faible et forte injection, déterminées à partir de l'équation précédente sont données par les relations ci-dessous:

-pour un matériau de type n :

$$\tau_{\text{Auger,fi}} = \frac{1}{C_n N_D^2} \quad \text{et} \quad \tau_{\text{Auger,Fi}} = \frac{1}{(C_n + C_p) \Delta n^2} \quad \text{A. 13}$$

-pour un matériau type p :

$$\tau_{\text{Auger,fi}} = \frac{1}{C_p N_A^2} \quad \text{et} \quad \tau_{\text{Auger,Fi}} = \frac{1}{(C_n + C_p) \Delta n^2} \quad \text{A. 14}$$

Ces équations montrent que la durée de vie Auger dépend du dopage et du taux d'injection (Figure A.8) et elle est constante à faible injection.

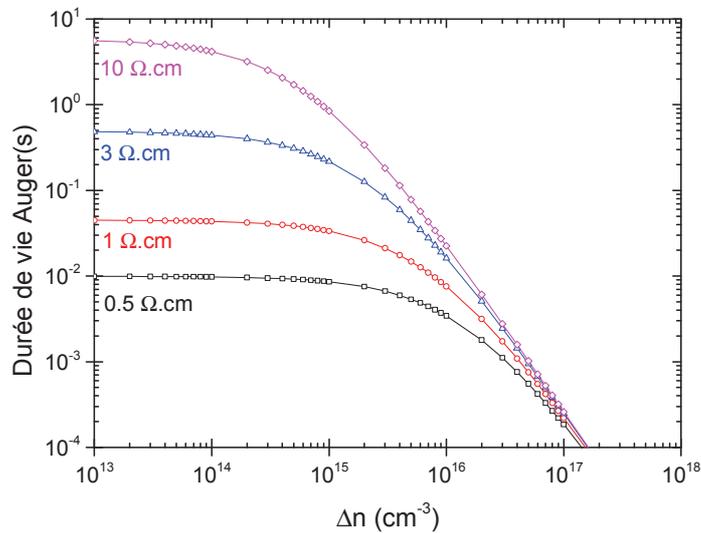


Figure A.8 Durée de vie Auger pour silicium type p, différents dopages ($0,5 \Omega \cdot \text{cm} \sim 3,2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$; $1 \Omega \cdot \text{cm} \sim 1,5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$; $3 \Omega \cdot \text{cm} \sim 4,5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$; $10 \Omega \cdot \text{cm} \sim 1,3 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$), en fonction du taux d'injection

Comparé à la recombinaison radiative, elle est plus fortement dépendante du dopage (à faible injection) et de la concentration en porteurs (à forte injection), au vu des termes au carré (équations A. 13 et A. 14). Ce mode de recombinaison va donc prédominer pour les forts niveaux d'injection (en particulier dans le cas des cellules solaires à concentration) ou pour les dopages importants (cas des émetteurs fortement dopés).

- Recombinaisons SRH (Schokley, Read, Hall)

Les recombinaisons dues à des défauts dans le volume du matériau sont couramment appelées recombinaisons Shockley Read Hall (SRH), du nom des trois chercheurs les ayant pour la première fois modélisées [Shockley52, Hall52]. Elles sont dues à des défauts cristallins (dislocations, lacunes) ou à des impuretés (atomes, précipités). La présence de ces

défauts entraîne la création de niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite. Un électron présent dans la bande de conduction se relaxe d'abord dans le niveau d'énergie E_t associé au défaut, puis, se recombine avec un trou présent dans la bande de valence. Alternativement, l'électron relaxé et le trou photo-généré se recombinent sur le niveau piège (Figure A.9).

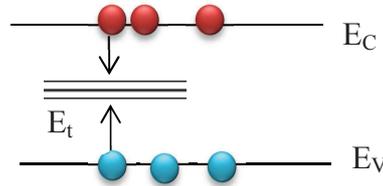


Figure A.9 Mécanisme de recombinaison SRH.

Shockley, Read et Hall ont défini le taux de recombinaison pour un type de défauts, caractérisé par son niveau d'énergie et sa section de capture des électrons et des trous :

$$U_{\text{SRH}} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{p0}(n + n_1) + \tau_{n0}(p + p_1)} \quad \text{A. 15}$$

τ_{p0} et τ_{n0} sont les durées de vie fondamentales des trous et des électrons. τ_{p0} correspond à la durée de vie des trous lorsque tous les niveaux d'énergie des défauts sont inoccupés par les trous et τ_{n0} à la durée de vie des électrons lorsque tous les niveaux d'énergies des défauts sont inoccupés par les électrons [Kerr02, Lelièvre07]. Ces deux termes dépendent pour les électrons (respectivement pour les trous) de la section de capture du défaut σ_n (respectivement σ_p), de la vitesse thermique des porteurs v_{th} et de la densité de défauts N_t selon les relations :

$$\tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n N_t v_{\text{th}}} \quad \text{et} \quad \tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p N_t v_{\text{th}}} \quad \text{A. 16}$$

n_1 et p_1 sont des facteurs statistiques qui sont fonction du niveau d'énergie du défaut :

$$n_1 = N_C \exp\left(\frac{E_t - E_C}{kT}\right) \quad \text{et} \quad p_1 = N_V \exp\left(\frac{E_C - E_G - E_t}{kT}\right) \quad \text{A. 17}$$

N_C et N_V sont les densités effectives d'états dans les bandes de conduction et de valence, E_C est l'énergie minimale de la bande de conduction, E_G l'énergie de la bande interdite, et E_t l'énergie du défaut. La durée de vie SRH, s'écrit donc, d'après l'équation A. 15 :

$$\tau_{\text{SRH}} = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n)}{n_0 + p_0 + \Delta n} \quad \text{A. 18}$$

La durée de vie SRH dépend donc, du niveau d'injection, de la concentration en dopant, et des spécificités du défaut (section de capture, niveau d'énergie du défaut) [Schroder97]. Les équations A. 17 et A. 18 montrent que les défauts dont le niveau d'énergie est proche du centre de la bande interdite seront les plus recombinants ($|E_t - E_V|$ et $|E_t - E_C| > 0,2$ eV

[Schroder97]). Pour ce type de défauts, que nous appellerons défauts profonds, il est possible de simplifier l'équation A. 18 en fonction du niveau d'injection (forte injection $\tau_{SRH,Fi}$ et faible injection $\tau_{SRH,fi}$) et du type :

-Pour un matériau de type n :

$$\tau_{SRH,fi} = \tau_{p0} \text{ et } \tau_{SRH,Fi} = \tau_{n0} + \tau_{p0} \quad \text{A. 19}$$

-Pour un matériau de type p :

$$\tau_{SRH,fi} = \tau_{n0} \text{ et } \tau_{SRH,Fi} = \tau_{n0} + \tau_{p0} \quad \text{A. 20}$$

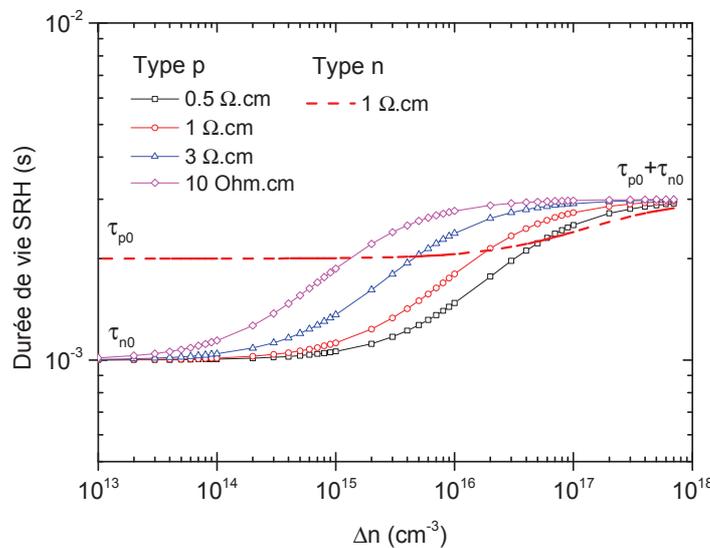


Figure A.10 Durée de vie SRH dans le volume pour un substrat de silicium de type p pour différents dopages ($0,5\Omega.cm \sim 3,2.10^{16}cm^{-3}$; $1\Omega.cm \sim 1,5.10^{16}cm^{-3}$; $3\Omega.cm \sim 4,5.10^{15}cm^{-3}$; $10\Omega.cm \sim 1,3.10^{15}cm^{-3}$) et pour un substrat de type n ($1\Omega.cm \sim 1,5.10^{16}cm^{-3}$) contaminés par un défaut profond ($\tau_{n0}=1$ ms et $\tau_{p0}=2$ ms, soit $\sigma_n/\sigma_p = \tau_{p0}/\tau_{n0} = 2$).

On vérifie que plus le dopage est important plus les recombinaisons SRH sont importantes, sur des plages de taux d'injection plus étendues. Pour les faibles ($<10^{13}cm^{-3}$) et les fortes injections ($>10^{17}cm^{-3}$), le dopage n'as pas beaucoup d'influence sur ces recombinaisons. Il faut noter que l'allure de ces courbes dépend beaucoup du piège considéré et du type n ou p du silicium. Le comportement SRH pour le même défaut est modélisé également dans la Figure A.10 pour le type n. On remarque que ce type de défauts ($\tau_{n0}=1$ ms et $\tau_{p0}=2$ ms, soit $\sigma_n/\sigma_p = \tau_{p0}/\tau_{n0} = 2$) est moins limitant à faible taux d'injection quand les porteurs minoritaires sont des trous (type n).

En réalité, les trois mécanismes de recombinaisons exposés précédemment prennent place en parallèle dans le silicium, de telle sorte que le taux de recombinaison en volume U_v peut être obtenue par l'addition des trois taux de recombinaisons :

$$U_v = U_{\text{rad}} + U_{\text{Auger}} + U_{\text{SRH}} \quad \text{A. 21}$$

La durée de vie en volume associée est définie par :

$$\frac{1}{\tau_v} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} \quad \text{A. 22}$$

La Figure A.11 représente les courbes de durée de vie effective τ_v dans le volume simulées pour une plaquette de silicium de résistivité $1 \Omega \cdot \text{cm}$ type p (dopage de $1,5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$) et un défaut profond ($\tau_{p0} = 1 \text{ms}$ et $\tau_{n0} = 2 \text{ms}$). La durée de vie effective est ainsi dominée par les recombinaisons SRH à faible niveau d'injection et par les recombinaisons Auger à fort niveau d'injection. La Figure A.12 présente les durées de vie dues aux différents mécanismes de recombinaison dans le volume pour un substrat de type n de même dopage $1,5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ (résistivité $0,36 \Omega \cdot \text{cm}$) contenant les mêmes défauts profonds que pour le silicium de type p ($\tau_{n0} = 1 \text{ms}$ et $\tau_{p0} = 2 \text{ms}$, soit $\sigma_n / \sigma_p = \tau_{p0} / \tau_{n0} = 2$). En comparant les deux courbes de durée de vie en volume τ_b (Figure A.11 et Figure A.12), on peut remarquer qu'avec les paramètres (τ_{n0} , τ_{p0}) choisis, le silicium de type n est moins limité à bas taux d'injection par les recombinaisons SRH (pour le type de défaut considéré $\sigma_n > \sigma_p$). Ceci s'explique par les sections de capture des défauts métalliques $\sigma_n > \sigma_p$ (par exemple pour le Fe interstitiel $\sigma_n / \sigma_p = 700$, pour le Ti $\sigma_n / \sigma_p = 460$, pour le Cr $\sigma_n / \sigma_p = 2$) [Macdonald04].

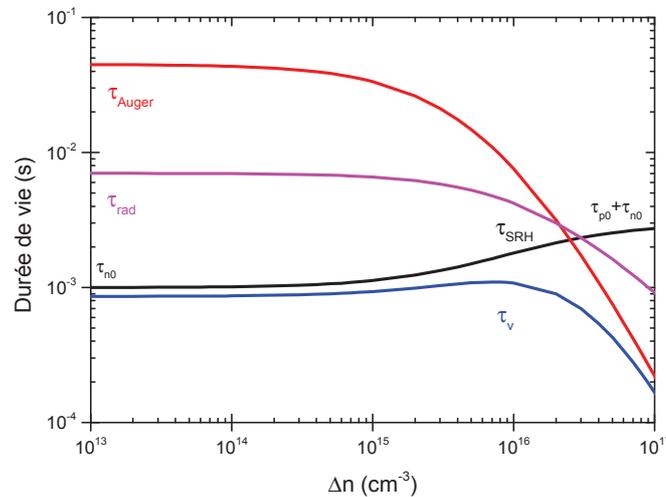


Figure A.11 Modélisation de la durée de vie du volume (τ_v) en fonction du niveau d'injection pour un échantillon de silicium de type p (dopage $1,5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$, résistivité $1 \Omega \cdot \text{cm}$) contaminé par un défaut profond ($\tau_{n0} = 1 \text{ms}$ et $\tau_{p0} = 2 \text{ms}$, soit $\sigma_n / \sigma_p = \tau_{p0} / \tau_{n0} = 2$). Courbes de durée de vie tracées à partir des modèles théoriques de durée de vie radiative, SRH et Auger.

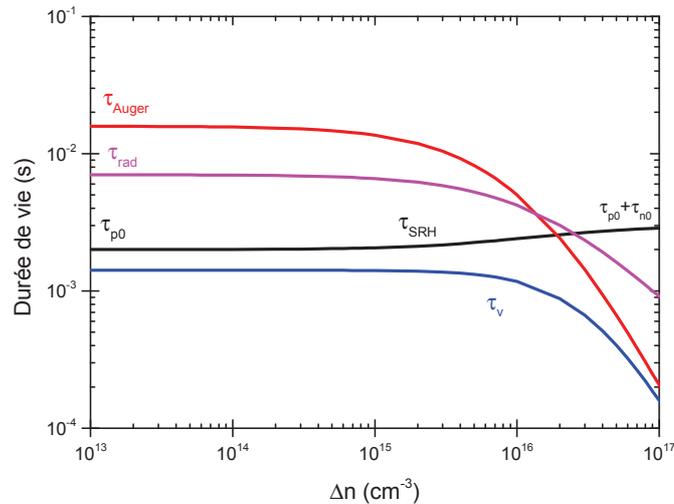


Figure A.12 Modélisation de la durée de vie effective du volume en fonction du niveau d'injection pour un échantillon de silicium de type n (dopage $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, résistivité $0,36 \Omega \cdot \text{cm}$) contaminé par un défaut profond ($\tau_{n0}=1 \text{ ms}$ et $\tau_{p0} = 2 \text{ ms}$, soit $\sigma_n / \sigma_p = \tau_{p0} / \tau_{n0} = 2$). Courbes de durée tracées à partir des modèles théoriques de durée de vie radiative, SRH et Auger.

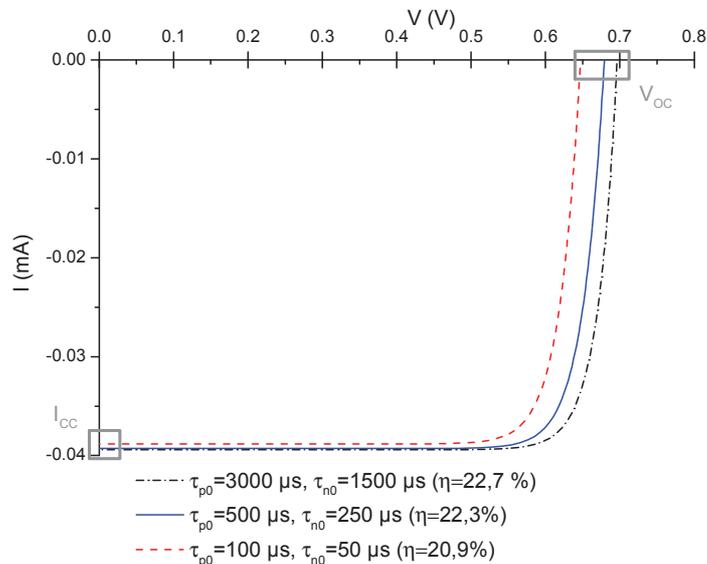


Figure A.13 Simulation PC1D de la caractéristique $I(V)$ d'une cellule standard pour trois qualités différentes de silicium contaminés par le même type de défauts ($\sigma_n / \sigma_p = \tau_{p0} / \tau_{n0} = 2$). Caractéristiques de la cellule : dopage de la base p : 10^{16} cm^{-3} ; dopage émetteur n : 10^{20} cm^{-3} (résistance carrée 60Ω) ; dopage face arrière p+ : $7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (résistance carrée 30Ω) ; épaisseur : $180 \mu\text{m}$. Pour cette simulation seules les recombinaisons en volume ont été prises en compte (pour la surface une passivation idéale est considérée).

Contrairement aux durées de vie Auger et radiative, τ_{SRH} en volume (dus en particulier aux impuretés, liaisons pendantes et dislocations) peut être améliorée grâce à une purification

du matériau (diminution des impuretés métalliques) ou grâce à une passivation des liaisons pendantes du volume par diffusion d'hydrogène. Pour illustrer l'influence de la durée de vie de volume sur le rendement de la cellule, des simulations peuvent être réalisées avec le logiciel PC1D (Figure A.13).

La Figure A.13 présente des courbes I(V) simulées pour une cellule solaire en silicium de type p (résistivité 1,5 Ω.cm). L'effet d'une variation de la qualité électronique du silicium en volume sur les principaux paramètres électriques de la cellule (V_{CO} , I_{CC} , η) est illustré. Trois qualités de silicium ont été simulées : un substrat avec très peu de recombinaisons ($\tau_{n0}=1,5$ ms $\tau_{p0}= 3$ ms), un substrat avec une durée de vie en volume d'une qualité moyenne pour une cellule solaire ($\tau_{n0}= 250$ μs, $\tau_{p0}=500$ μs) et un substrat de mauvaise qualité ($\tau_{n0}= 50$ μs, $\tau_{p0}= 100$ μs). Ces paramètres correspondent à trois concentrations différentes (N_t , $6 N_t$, $30 N_t$) d'un même type de défauts. On remarque que le rendement de la cellule passe de 22,7 % à 20,9 %. Cette chute est essentiellement due à la diminution du V_{co} .

A.2.b. Recombinaisons en surface

Comme on l'a vu précédemment, il est nécessaire de distinguer les recombinaisons en surface de celles en volume. La surface est une zone présentant de fortes discontinuités. En effet, le réseau cristallin en surface se voit modifié, car certaines liaisons sont inoccupées (liaisons pendantes) ou occupées par des atomes d'oxygène (oxyde natif qui présente des défauts d'interface). Ces modifications entraînent l'apparition d'un grand nombre de niveaux d'énergie dans la bande interdite. Le même formalisme que pour les recombinaisons SRH de volume peut être appliqué pour décrire les défauts de surface, en considérant le taux de recombinaisons par unité de surface plutôt que par unité de volume. En supposant un seul niveau d'énergie piège, associé aux défauts de surface, on définit le taux de recombinaison à la surface en $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ comme [Kerr02]:

$$U_S = \frac{n_s p_s - n_i^2}{\frac{n_s + n_1}{S_{p0}} + \frac{p_s + p_1}{S_{n0}}} \approx \frac{n_s p_s}{\frac{n_s}{S_{p0}} + \frac{p_s}{S_{n0}}} \quad \text{A. 23}$$

n_s et p_s sont les concentrations en électrons et en trous à la surface, et S_{p0} et S_{n0} sont définis comme :

$$S_{n0} = \sigma_n N_t v_{th} \text{ et } S_{p0} = \sigma_p N_t v_{th} \quad \text{A. 24}$$

σ_n , σ_p et v_{th} ont les mêmes définitions que pour les recombinaisons SRH, N_t est la densité d'états de surface par unité de surface. Dans l'équation A. 23 on a supposé que n_1 , n_2 et $n_i \ll n_s$.

Il n'existe en réalité pas un niveau de piège unique mais un ensemble de niveaux distribués dans la bande interdite et dont les densités et sections de capture efficace dépendent de leur positionnement dans le gap. Il paraît alors naturel de parler d'une densité d'états

d'interface fonction de l'énergie $D_{it}(E)$ dont l'intégration sur la plage d'énergie du gap donne l'expression du taux de recombinaison de surface suivante [Schroder97]:

$$U_S = \int_{E_V}^{E_C} \frac{v_{th}(n_s p_s - n_i^2)}{\frac{n_s + n_1}{\sigma_p(E)} + \frac{p_s + p_1}{\sigma_n(E)}} D_{it}(E) dE \quad A. 25$$

On peut évaluer l'activité recombinante de défauts de surface en introduisant le concept de vitesse de recombinaison de surface S (ou SRV pour Surface Recombination Velocity), de la même manière qu'une durée de vie est attachée à un taux de recombinaison volumique. On définit alors la relation suivante pour S ($cm.s^{-1}$) :

$$U_S = S \Delta n_s \quad A. 26$$

A.2.c. Durée de vie effective

Nous l'avons vu, la durée de vie des porteurs de charge est affectée par un ensemble de mécanismes de recombinaison, qui peuvent avoir lieu simultanément. Afin de prendre en compte tous ces mécanismes, on fait appel au concept de taux de recombinaison effectif et de durée de vie effective. Le taux de recombinaison effectif U_{eff} correspond donc à la somme des différents taux de recombinaison ayant lieu dans le matériau :

$$U_{eff} = U_{rad} + U_{Auger} + U_{SRH} + U_{surface} \quad A. 27$$

La durée de vie effective peut alors être déduite :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \left(\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \right)_{volume} + \frac{1}{\tau_{surface}} \quad A. 28$$

Les trois premiers termes de ces équations correspondent aux recombinaisons en volume, que nous écrirons τ_{volume} . La Figure A.14 présente la contribution des recombinaisons en volume et en surface à la durée de vie effective simulée pour un échantillon de silicium de type p (résistivité 1 $\Omega.cm$, épaisseur 300 μm) avec $\tau_{volume} = 933 \mu s$ pour un taux d'injection $\Delta n = 10^{15} cm^{-3}$. Trois vitesses de recombinaisons de surface ont été utilisées pour simuler trois niveaux différents de passivation : $S_{n0}=S_{p0}=100 cm/s$ ($\tau_{surface1}$) ; $S_{n0}=S_{p0}=50 cm/s$ ($\tau_{surface2}$) et $S_{n0}=S_{p0}=10 cm/s$ ($\tau_{surface3}$). Le poids croissant des recombinaisons de surface, à faible niveau d'injection apparaît : τ_{eff} passe de 588 μs à 227 μs puis à 136 μs (pour $\Delta n = 10^{15} cm^{-3}$), quand $\tau_{surface}$ augmente.

Pour un substrat d'épaisseur W passivé de façon symétrique sur les deux faces et pour une densité de défauts de surface pas trop importante ($S.W < quelques cm^2/s$), la vitesse de recombinaison de surface des porteurs de charge S ($cm.s^{-1}$) s'exprime de la façon suivante:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{volume}}} + \frac{1}{\tau_{\text{surface}}} = \frac{1}{\tau_{\text{volume}}} + \frac{2S}{W} \quad \text{A. 29}$$

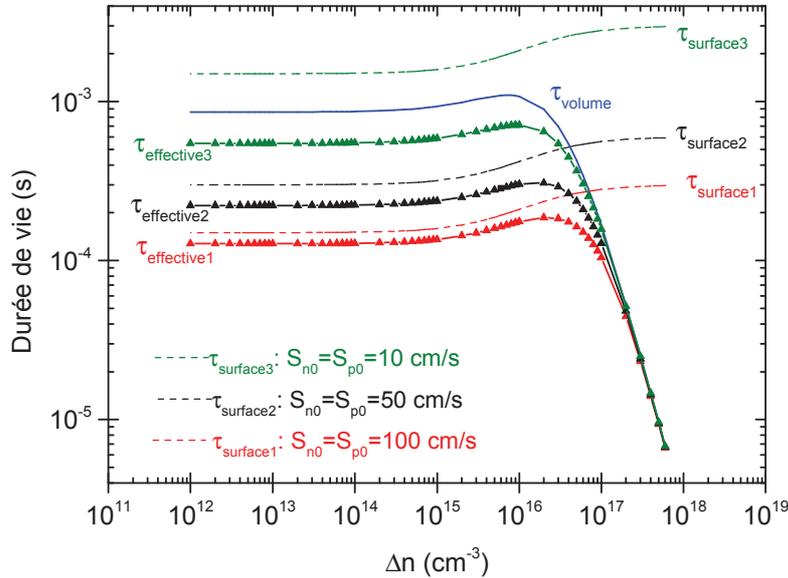


Figure A.14 Modélisation de la durée de vie effective en fonction du niveau d'injection pour un échantillon de silicium de type p (dopage $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, résistivité $1 \Omega \cdot \text{cm}$, épaisseur $300 \mu\text{m}$) à partir des courbes théoriques de durée de vie en surface et en volume. La durée de vie en volume est modélisée pour un défaut profond ($\tau_{n0}=1 \text{ ms}$ et $\tau_{p0} = 2 \text{ ms}$). Trois niveaux de passivation en surface sont modélisés : τ_{surface1} ($S_{n0}=S_{p0}=10 \text{ cm/s}$), τ_{surface2} ($S_{n0}=S_{p0}=50 \text{ cm/s}$), τ_{surface3} ($S_{n0}=S_{p0}=100 \text{ cm/s}$).

Si $\tau_{\text{volume}} \gg \tau_{\text{surface}}$, l'équation précédente sera dominée par le terme prenant en compte les recombinaisons à la surface. La mesure de la durée de vie effective permettra donc d'accéder à la durée de vie en surface.

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} \approx \frac{2S}{W} \quad \text{A. 30}$$

Pour notre étude, on cherchera à se placer dans une configuration $\tau_{\text{volume}} \gg \tau_{\text{surface}}$, où la mesure de τ_{eff} permettra de qualifier la passivation de surface. Du silicium de haute qualité (à l'échelle des applications photovoltaïques) avec un très faible taux d'impuretés sera utilisé (silicium Float-zone).

La durée de vie effective sera évaluée à partir d'une mesure de décroissance de photoconductivité (σ) en fonction du temps, sous l'effet d'une source extérieure (flash lumineux par exemple). Les techniques de mesure de la durée de vie effective sont décrites dans l'annexe 2.

A.3 Technologies pour la réduction des pertes par recombinaisons aux surfaces

La réduction des recombinaisons de surface, communément appelée passivation de surface, peut se faire soit en réduisant la densité d'états pièges d'interface grâce à un matériau approprié déposé à l'interface, soit en repoussant un type de porteurs de charge (>0 ou <0) grâce à un champ électrique proche de l'interface. Par la suite, le principe de fonctionnement d'une couche passivante capable de combiner les deux stratégies sera détaillé. Les matériaux candidats mais aussi des nouvelles architectures de cellules à haut rendement exploitant la réduction des recombinaisons en surface seront présentés.

A.3.a. Mécanismes de passivation de surface

La réduction du taux de recombinaisons en surface U_s , d'après l'équation A. 25, peut être obtenue :

- d'une part, par la réduction de la densité d'états d'interface D_{it} par passivation chimique de la surface : l'occupation des défauts de surface peut être faite par un matériau diélectrique déposé à la surface du silicium,
- d'autre part, par la diminution des concentrations de trous ou d'électrons en surface par effet de champ : La création du déséquilibre de concentration de charges peut être obtenu par un champ électrique apporté par une zone fortement dopée (émetteur ou BSF), ou par des charges fixes présentes dans un diélectrique.

A.3.a.i. Passivation chimique

Les principaux défauts de surface du silicium sont les liaisons pendantes résultant de l'interruption du réseau cristallin.

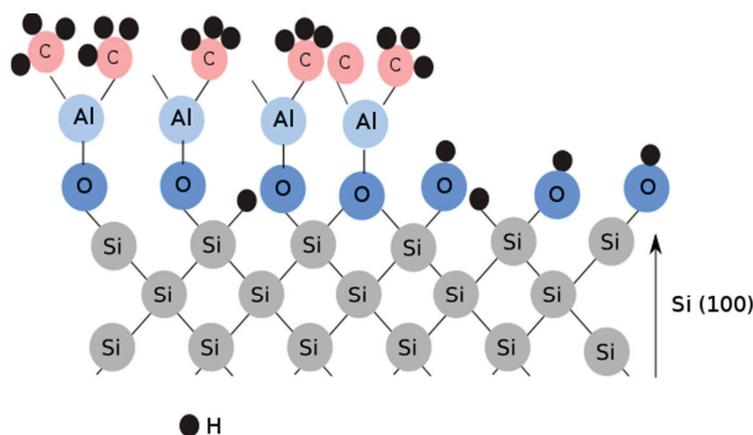


Figure A.15 Passivation chimique obtenue en comblant les liaisons pendantes du silicium (100) avec des éléments extérieurs : O (oxygène) et H (hydrogène). Première phase d'un dépôt d' Al_2O_3 .

La passivation chimique consiste à venir combler les liaisons pendantes avec un élément extérieur (Figure A.15). Une passivation chimique naturelle du silicium est réalisée

par le SiO₂ natif qui se forme dans l'air ambiant mais dont les propriétés peuvent être plus finement contrôlées par un processus d'oxydation dédié. En effet, cette passivation naturelle conserve une très grande densité de défauts d'interface. L'hydrogène peut aussi jouer le rôle d'élément de passivation et s'avère alors beaucoup plus efficace que l'oxygène en venant combler la plupart des liaisons après un recuit. A titre indicatif, la densité de liaisons pendantes sur une surface de silicium non passivé est de l'ordre de 10¹⁴ cm⁻² eV⁻¹ ; elle est réduite à environ 10¹² cm⁻² eV⁻¹ après oxydation thermique et à environ 10¹⁰ cm⁻² eV⁻¹ après recuit sous « forming gas » (N₂ avec 5% de H₂).

A.3.a.ii. Passivation par effet de champ

Une approche complémentaire pour la passivation de surface est la réduction de la concentration d'un type de porteurs de charge en surface par la création d'un champ répulsif. Des charges présentes dans un diélectrique peuvent ainsi repousser les porteurs minoritaires de la surface du silicium. La Figure A.16 représente les densités d'électrons et de trous proche de la surface de silicium de type p et n (dopage 1,5.10¹⁶cm⁻³, sous l'influence d'une charge fixe négative Q_f=-2.10¹²cm⁻² située à la surface du silicium (simulation PC1D).

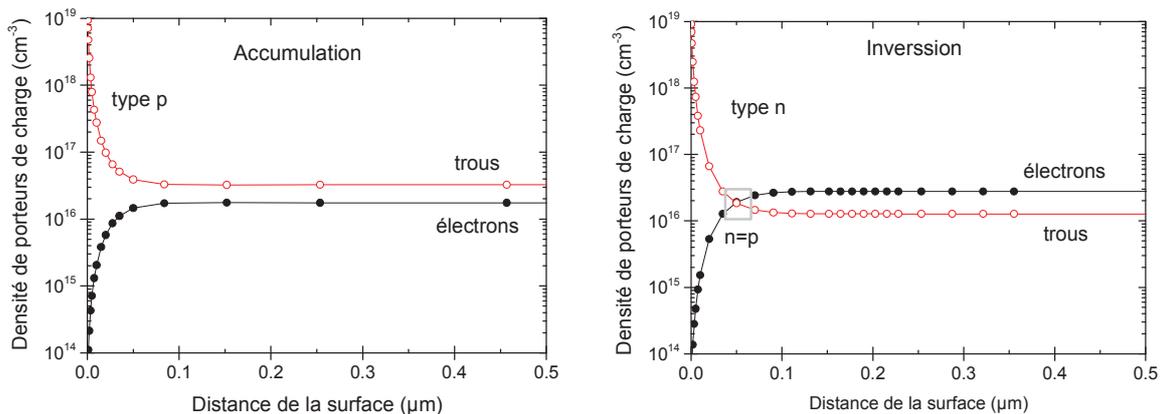


Figure A.16 Densité d'électrons et de trous dans le silicium de type p et n (dopage 1,5.10¹⁶cm⁻³, sous l'influence d'une charge négative Q_f=-2.10¹²cm⁻² située à la surface du silicium (simulations PC1D).

Le substrat est soumis à un éclairage de 1 Soleil (100mW.cm⁻²). Dans le silicium de type p (figure de gauche), les charges négatives de surface repoussent les électrons minoritaires et créent une accumulation de trous à l'interface. La densité très faible d'électrons à la surface diminue fortement la probabilité de recombinaison de paires électrons-trous. Inversement dans le silicium de type n (Figure A.16 à droite), les charges négatives de surface créent une zone d'inversion. On note qu'à une distance d'environ 50 nm de la surface, les concentrations d'électrons et de trous sont égales, ce qui peut favoriser la recombinaison des porteurs dans cette zone proche de la surface. La courbure de bandes

induite par ces charges permet donc de minimiser la vitesse de recombinaison en surface, que ce soit dans le cas de l'accumulation ou de l'inversion (Figure A.17).

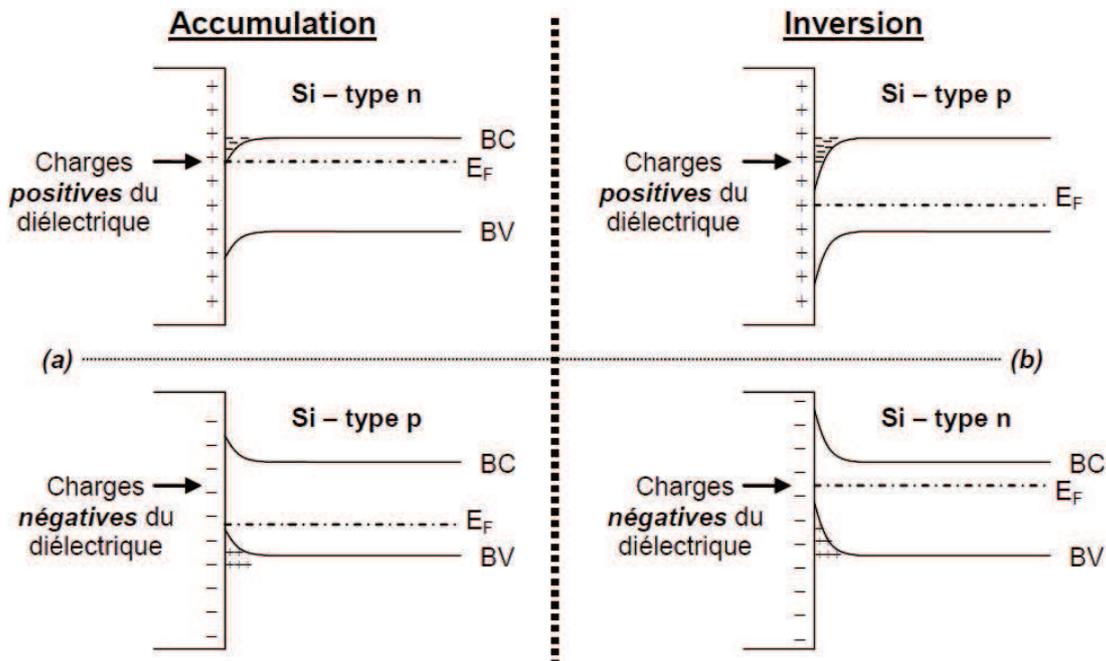


Figure A.17 Diagrammes de bandes simplifiés à l'interface entre un diélectrique et un substrat de silicium. La passivation par effet de champ est effective lorsqu'il y a, à la surface du silicium, (a) accumulation de porteurs majoritaires ou (b) création d'une zone d'inversion [Lelièvre07].

La passivation par effet de champ et la passivation chimique sont complémentaires et contribuent à minimiser les recombinaisons de surface. Bien qu'un certain nombre de matériaux diélectriques soient disponibles pour la passivation de surface du silicium, le choix d'une bonne couche passivante impose d'avoir des faibles valeurs de densité d'états d'interface D_{it} et/ou de grandes valeurs densité de charges fixes Q_f .

A.3.b. Matériaux pour la passivation de surface du silicium

Les matériaux le plus souvent utilisés pour la passivation de surface dans la filière photovoltaïque silicium sont l'oxyde de silicium (SiO_2), le nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x:\text{H}$), le silicium amorphe hydrogéné ($\text{a-Si}:\text{H}$) et plus récemment l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3).

- l'oxyde de silicium : SiO_2

Les faibles valeurs de densité d'états d'interface entre l'oxyde de silicium thermique et le silicium expliquent l'utilisation de ce matériau en tant que couche passivante dans différentes architectures de cellule solaire à haut rendement. Le SiO_2 thermique conduit à des très faibles vitesses de recombinaison de surface ($S < 10 \text{ cm/s}$) après un recuit sous une atmosphère $\text{N}_2\text{-H}_2$ (5% de H_2). L'hydrogène qui est introduit pendant le recuit (10-15 % de la couche) passive

les défauts électriquement actifs tel que les liaisons pendantes ($\equiv\text{Si}^\circ$). L'application de cette couche conduit à des densités d'états d'interface de l'ordre de $10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ [Dingemans11]. La passivation par effet de champ n'est pas très importante, avec des valeurs faibles de Q_f dans la gamme 10^{10} - 10^{11} cm^{-2} (charges positives). Il en résulte que le haut niveau de passivation peut être obtenu à la fois sur le silicium de type n et p. L'oxydation thermique peut être réalisée sous une atmosphère « humide » (vapeurs d' H_2O) ou sous une atmosphère « sèche » (O_2) à haute température ($T \sim 900$ - $1000 \text{ }^\circ\text{C}$). La voie « humide » est préférable pour la synthèse de couches épaisses car la vitesse de croissance est plus élevée que pour la voie « sèche ». D'autres méthodes de croissance à plus basse température ont été étudiées. En plus du plus faible budget thermique, la croissance à basse température est intéressante car elle est compatible avec des matériaux qui ont une moindre stabilité thermique. La méthode de dépôt à basse température ($T \sim 350$ - 400°C) la plus utilisée est le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) qui permet des vitesses de croissance élevées ($\sim 20 \text{ nm/min}$). Généralement, les couches de passivation de SiO_2 obtenues à basse température présentent des niveaux de passivation beaucoup plus faibles que celles obtenues par oxydation à haute température.

- le nitrure de silicium a- $\text{SiN}_x\text{:H}$

Le matériau le plus souvent utilisé dans le domaine du photovoltaïque est le nitrure de silicium déposé par PECVD. Ceci est dû au fait que son indice de réfraction peut être varié dans une gamme très large (en jouant sur les débits des gaz SiH_4 et NH_3), ce qui fait du SiN_x le matériau standard pour les couches antireflet. La couche contient une importante concentration d'hydrogène (environ 10-15% atomique) qui, après un recuit, passive la surface et diffuse dans le silicium pour passiver les défauts en volume du silicium multi-cristallin. En fonction de leur composition (valeur de x), les couches vont fournir un niveau de passivation plus ou moins important. Le niveau de passivation optimal est atteint pour des couches riches en Si. Cependant les couches riches en N présentent une meilleure stabilité thermique et chimique. Les mécanismes de passivation du $\text{SiN}_x\text{:H}$ dépendent fortement du taux d'azote. Les couches pauvres en azote présentent de propriétés proches de celles du silicium amorphe : dans ce cas, la passivation est principalement chimique. Si en revanche les couches sont riches en azote, la couche présente un niveau significatif de charges fixes positives avec des densités autour de 10^{12} cm^{-2} . Ces charges positives viennent des atomes de Si liés à 3 atomes de N (centres K) [Dingemans12]. Un niveau important de charges positives conduit à une couche d'inversion à la surface du silicium de type p. Cette couche d'inversion induit un transport électrique parallèle à l'interface qui peut altérer les performances d'une cellule solaire (par un effet de shunt). Pour la passivation du silicium de type p un matériau qui contient des charges négatives est nécessaire.

- le silicium amorphe hydrogéné a-Si:H

Ce matériau conduit à des niveaux de passivation excellents (passivation chimique) avec des vitesses de recombinaison S de l'ordre de 2 cm/s . Les propriétés de cette couche déposée par

PECVD ont été largement étudiées pour les cellules solaires en couche mince et les cellules en silicium à hétérojonction (HIT). Les inconvénients de ce matériau sont l'absorption parasite de photons aux faibles longueurs d'onde et le manque de stabilité thermique à haute température ($>400^{\circ}\text{C}$).

Ainsi, différents mécanisme de passivation sont mis en œuvre suivant le matériau utilisé. Par exemple pour le couche de SiO_2 et de Si:H amorphe la passivation se fera plutôt chimiquement. Un dépôt de SiO_2 ou de SiN_x fait apparaître des charges positives à l'interface avec le silicium [Wolf11]. Ces charges positives sont à l'origine d'un courant de court-circuit parasite lorsque la passivation est réalisée sur une surface de type p [Dauwe02]. En effet, des charges positives sur du silicium type p peuvent induire une couche d'inversion en surface (Figure A.17). La problématique des charges a justifié l'étude d'autres matériaux, tels qu' Al_2O_3 , en tant que couche de passivation du silicium type p.

- l'oxyde d'alumine Al_2O_3

La problématique de la couche d'inversion due aux charges positives a donc orienté la recherche vers un matériau amenant des charges négatives en surface du silicium. L'oxyde d'aluminium, aussi appelé alumine, de formule chimique Al_2O_3 , répond à ce critère. En 2006, il a été montré que des couches très minces d' Al_2O_3 déposées par ALD à basse température (environ 200°C) permettaient d'atteindre des qualités de passivation équivalente à celle de SiO_2 , sur silicium type p comme sur type n [Hoex06, Agostinelli06]. Depuis, de nombreux résultats ont été publiés dont la plupart sont rapportés dans un état de l'art dédié à la passivation de surface des cellules solaires en silicium avec Al_2O_3 déposé par ALD [Dingemans12].

Caractéristiques	SiO_2	SiN_x	a-Si:H	Al_2O_3
Méthode de dépôt	Thermique	PECVD	PECVD	ALD
T ($^{\circ}\text{C}$) de dépôt	800-1200	350-450	200-250	100-300
Stabilité thermique ($^{\circ}\text{C}$)	<1200	>800	<400	>830
D_{it} ($\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$)	$10^{10(c)}$	10^{11}	$10^{10(a)}$	$10^{11(b)}$
Q_f (cm^{-2})	$+10^{11}$	$+10^{12}$	$\pm 10^{11}$	$-10^{12}-10^{13}$
S_{eff} (cm/s) c-Si (p ; $2 \Omega\cdot\text{cm}$)	6	5	3	3
S_{eff} (cm/s) c-Si (n ; $3,5 \Omega\cdot\text{cm}$)	2,4	2	7	0,8

Tableau A.1 Caractéristiques des principaux matériaux utilisés dans la passivation du silicium (pour le silicium non passivé, $D_{it} \sim 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$). [Li10, Gatz08, Dingemans12].

(a) inclut l'utilisation de Si dopé

(b) après un recuit de 10 min à 425°C sous azote

(c) après recuit sous forming gaz [Dingemans12]

La possibilité d'être déposée à faible température, son indice optique relativement élevé (environ 1,65 à 633nm) et sa forte densité de charges fixes négatives justifient son intérêt pour

la passivation du silicium cristallin de type p. Une comparaison rapide de l'oxyde d'aluminium avec les matériaux (présentés plus haut) qui ont déjà fait leurs preuves dans le domaine du photovoltaïque est présentée dans le Tableau A.1.

A.3.c. Architectures de cellules photovoltaïques à haut rendement incluant une passivation par Al_2O_3

La densité importante de charges négatives présentes dans les couches d' Al_2O_3 déposées par ALD en fait des candidats particulièrement intéressants pour passiver des surfaces qui doivent "repousser" les électrons dans les cellules solaires en silicium. Ainsi, elle va permettre une passivation des zones dopées p+, soit sur la face arrière des cellules en silicium de type p (sur le « back surface field » ou BSF), soit sur les émetteurs des cellules en silicium de type n. En effet, Al_2O_3 déposé par ALD a été utilisé avec succès dans de nombreuses structures de cellules en c-Si.

La Figure A.18 et le Tableau A.2 montrent une sélection d'architectures de cellules de type n et p, ainsi que les rendements associés. Il est évident que le nombre d'étapes de fabrication des différents types de cellule varie considérablement et que la structure standard industrielle Al-BSF de type p (Figure A.18.a) reste la structure la plus simple à fabriquer pour le moment. Le rendement de celle-ci peut être augmenté en améliorant la structure de la face avant (par exemple avec un émetteur sélectif ou un émetteur faiblement dopé et très bien passivé). Cependant, pour réaliser une amélioration significative du rendement, il est nécessaire d'optimiser également la face arrière en implémentant une couche de passivation et un collecteur de trous localisé (BSF p+) comme sur les cellules de type PERC (Passivated Emitter and Rear Contact, Figure A.18.b).

La première cellule PERC utilisant Al_2O_3 déposée par PEALD comme couche de passivation en face arrière d'une cellule en Si de type p a été réalisée en 2008 [Schmidt08]. Dans cette étude, des mesures de réponse spectrale (Internal quantum efficiency ou IQE) ont permis de conclure que la vitesse de recombinaisons en face arrière était équivalente ($S=90$ cm/s) avec 130 nm d Al_2O_3 et 220 nm de SiO_2 formé par oxydation thermique à haute température. Néanmoins, la passivation de surface est encore améliorée ($S=70$ cm/s) avec un empilement Al_2O_3 (30nm)/ SiO_x (200nm). L'oxyde de silicium (ou dans d'autres études le SiN_x voir Figure A.18.b) déposé sur la couche d' Al_2O_3 sert à améliorer la réflectivité de la face arrière, mais aussi la stabilité thermique et chimique des matériaux, en particulier lors des étapes de métallisation. Des rendements de 20 à 20,6 % ont été obtenus [Schmidt08], avec des optimisations par la suite et une augmentation jusqu'à 21,5 % [Saint-Cast10].

La fabrication de cellules de type PERC en silicium de type p mono- et multi-cristallin, est maintenant au stade pré-industriel [Green15]. Des résultats récents obtenus sur des lignes pilotes montrent le potentiel de l'ALD spatial (procédé thermique SoLayTec) pour déposer Al_2O_3 tout en maintenant un coût global de production acceptable pour les cellules en Si-

monocristallin mais aussi en Si multi-cristallin qui constituent l'essentiel de la production [Pysch14].

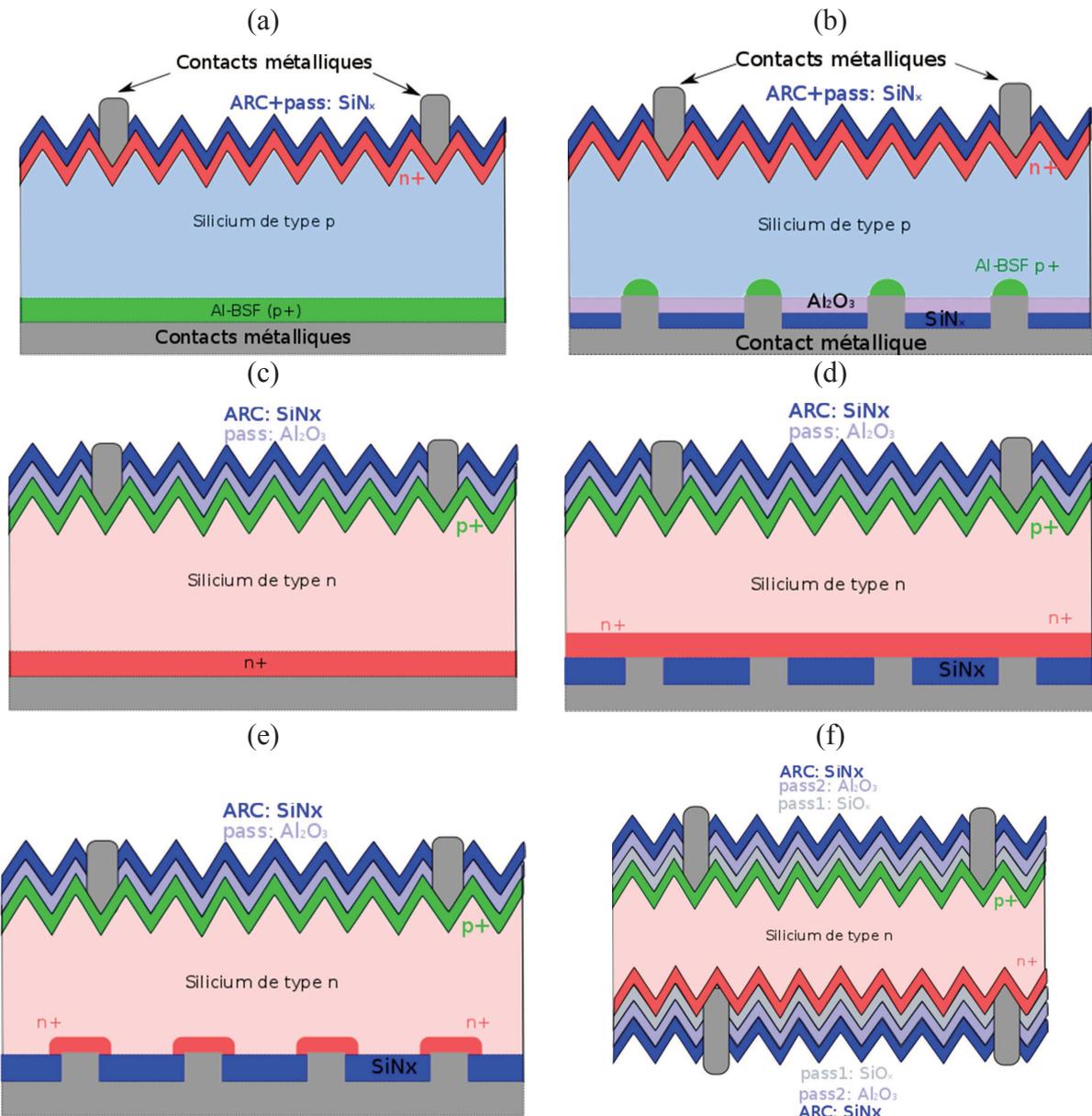


Figure A.18 Différentes architectures de cellules solaires type p et type n: a. Cellule standard Al-BSF pleine plaque; b. PERC : émetteur et contact face arrière passivé (Passivated Emitter and Rear Contact); c. PERT : émetteur passivé et diffusion face arrière pleine plaque (Passivated Emitter and Rear Totally diffused); d : PERT : émetteur passivé et diffusion face arrière pleine plaque (Passivated Emitter and Rear Totally diffused) et passivation du BSF avec SiN_x; e. PERL : émetteur passivé et diffusion face arrière localisée (Passivated Emitter and Rear Locally diffused) et passivation du BSF avec SiN_x; f : cellule bifaciale : passivation SiO_x/Al₂O₃/SiN_x.

Type cellule	Couche de passivation ar : face arrière av : face avant	Rendement	Remarques
p-PERC Figure A.18 b	ar : ALD $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_x$	21,4 %	Contacts Al par évaporation, $0,5 \Omega.\text{cm FZ}, 4 \text{ cm}^2$
	ar : pulv ^(a) $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_x$	20,1 %	
p-PERC Figure A.18 b	ar : ALD $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_x$	21,5 %	Contacts sérigraphie Al, $0,5 \Omega.\text{cm FZ}, 4 \text{ cm}^2$
	ar : PECVD $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_x$	21,3 %	
p-PERC Figure A.18 b	ar : ALD $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiN}_x$	18,6 %	Al- sérigraphie, CZ $3 \Omega.\text{cm}$ $125 \times 125 \text{ mm}$
p-PERC Figure A.18 b	ar : ALD $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiN}_x$	19 %	Al- sérigraphie, CZ $2- 3 \Omega.\text{cm}$ $125 \times 125 \text{ mm}$
n-PERT Figure A.18 c	av : ALD $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiN}_x$	20,8 % (FZ) 19,4 (CZ)	p+ : $90 \Omega/\square, 1 \Omega.\text{cm FZ}, 4 \text{ cm}^2$
n-PERL Figure A.18 e	av : ALD $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiN}_x$ ar : SiO_2 thermique	23,9 %	p+ : $140 \Omega/\square, 1 \Omega.\text{cm FZ}, 4 \text{ cm}^2$
n-PERL Figure A.18 e	av : ALD $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiN}_x$ ar : a-Si:C	22,4 %	ar : n+ diffuse localement (dopage par laser), $1 \Omega.\text{cm FZ}, 4 \text{ cm}^2$

Tableau A.2 Rendements obtenus pour des cellules solaires utilisant une couche de passivation d' Al_2O_3 . Les schémas des différents types de cellules solaires peuvent être trouvés dans la Figure A.18 [Dingemans11]. Lorsque la face avant n'est pas explicitée, il s'agit de SiN_x . ^(a)dépôt d' Al_2O_3 par pulvérisation cathodique.

Comme illustré sur la Figure A.19, la réalisation d'une structure PERC (structure sur la Figure A.18 b) nécessite essentiellement trois étapes technologiques supplémentaires (étapes 4, 5 et 7) : le dépôt de deux couches de passivation sur la face arrière des cellules (Al_2O_3 et a- SiN_x :H) et l'ouverture localisée par laser de ces couches diélectriques pour prendre les contacts électriques. La couche de nitrure sert à améliorer la stabilité thermique et chimique de l' Al_2O_3 mais également la réflectivité des photons en face arrière. Les effets combinés de la passivation de surface et de la réflectivité de l'empilement conduisent à une augmentation de V_{CO} et de J_{CC} . Des rendements stables de 18% et 20% ont été obtenus pour des cellules de taille industrielle respectivement en silicium multi-cristallin et monocristallin CZ de résistivité 1-3 $\Omega.\text{cm}$. Ce résultat représente environ 1% de gain par rapport à la technologie standard (illustrée sur la Figure A.18 a).

Le silicium de type n, moins sensible à la pollution métallique (plus grande durée de vie des porteurs minoritaires en volume) et insensible à la dégradation photo-induite par la formation des paires B-O, présente un fort potentiel pour l'amélioration du rendement des

cellules solaires. C'est une des raisons pour lesquelles les cellules fabriquées à partir de Si CZ type n ont des rendements supérieurs à celles fabriquées avec du CZ type p.

Principales étapes technologiques de fabrication d'une cellule PERC avec dépôt ALD	
1	Texturation de surface (voie humique acide)
2	Formation de l'émetteur n ⁺ (diffusion de POCl ₃)
3	Isolation de la jonction et polissage de la face arrière (voie humide)
4	Dépôt Al₂O₃ par ALD
5	Dépôt PECVD de SiN _x en face arrière (et recuit d'Al ₂ O ₃ pour activation des charges et stabilisation)
6	Dépôt PECVD de SiN _x en face avant
7	Ouverture laser des diélectriques en face arrière pour prise de contacts
8	Métallisation par sérigraphie et recuit rapide des contacts

Figure A.19 Principales étapes de fabrication de cellules PERC en Si multi-cristallin sur ligne pilote incluant un dépôt d'Al₂O₃ par ALD en face arrière des cellules, d'après [Pysch14].

Cependant une des difficultés technologiques rencontrées avec ce matériau, est la passivation de l'émetteur en bore p⁺ qui ne peut pas être faite efficacement par SiN_x, porteur de charges positives. D'excellents résultats électriques ($V_{CO} \sim 0,7$ V) et de passivation ont été obtenus avec des empilements ALD-Al₂O₃/PECVD-SiN_x sur la face avant des cellules en silicium de type n [Saynova13]. Cependant, pour ce type de cellule, un BSF n⁺ face arrière ne peut pas être formé simplement pendant l'étape de métallisation comme c'est le cas pour la formation Al-BSF des cellules standard type p. Des étapes supplémentaires sont nécessaires comme par exemple une diffusion de phosphore pleine plaque pour les structures PERT (Passivated Emitter and Rear Totally Diffused), ou une diffusion localisée aux endroits des contacts métalliques pour les structures PERL (Passivated Emitter and Rear Locally Diffused). Il a aussi été montré qu'un empilement de type SiO_x/AlO_x/SiN_x pouvait être utilisé pour passiver à la fois des couches dopées p⁺ et n⁺ (à noter que SiO_x a été également déposé par ALD). Ces empilements ont permis d'obtenir des cellules bifaciales avec des rendements supérieurs à 20% [Saynova13]. Des couches d'Al₂O₃ ont également été utilisées pour ses qualités passivantes sur les deux types n⁺ et p⁺, dans une architecture IBC (Cellule interdigitée à contact arrière) et des rendements jusqu'à 23 % ont été obtenus [Reichel10].

En résumé, les couches minces d'Al₂O₃ déposées par ALD permettent d'obtenir des qualités de passivation équivalentes à SiO₂, avec un budget thermique nettement inférieur. Al₂O₃ peut être déposé par d'autres techniques, en particulier par PECVD et, plus récemment par CVD à pression atmosphérique (APCVD) ainsi que par pulvérisation radiofréquence. Cependant les résultats de passivation obtenus par ALD semblent supérieurs à ceux obtenus par PECVD (amélioration de +0,2% du rendement par rapport à Al₂O₃ par PECVD et vitesse de recombinaison de surface $S = 1 - 5 \text{ cm.s}^{-1}$ au lieu de $S \geq 30 \text{ cm.s}^{-1}$ par PECVD). Ceci peut

être dû à une interface Si/Al₂O₃ de meilleure qualité et par conséquent une densité de défauts d'interface D_{it} plus faible pour les dépôts par ALD.

A.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit la structure d'une cellule solaire en silicium ainsi que les facteurs fondamentaux et technologiques qui limitent leur rendement de conversion. Ensuite, les mécanismes de recombinaisons des porteurs de charge en volume et plus particulièrement en surface ont été décrits. Les origines des recombinaisons de surface et les facteurs qui les influencent (dopage, taux d'injection) ont été discutés. Le formalisme de Schokley-Read-Hall a été utilisé pour donner quelques exemples de la variation de la durée de vie des porteurs de charge en fonction du taux d'injection. La durée de vie effective τ_{eff} , grandeur mesurable caractérisant l'activité recombinante globale, en volume et en surface a également été définie. Dans certaines conditions (substrat de grande résistivité et haute qualité de type FZ), τ_{eff} est dominé par les recombinaisons à la surface et sa mesure permet d'évaluer directement les propriétés passivantes des matériaux déposés.

La réduction des recombinaisons de surface, peut se faire en réduisant la densité d'états d'interface (passivation chimique), soit en créant un champ électrique proche de l'interface capable de repousser un type de porteurs de charge (passivation par effet de champ). Parmi les matériaux utilisables dans le domaine du photovoltaïque pour passiver la surface du silicium, Al_2O_3 déposé par ALD se distingue par son faible budget thermique, sa faible densité de défauts d'interface et la grande densité de charges négatives en surface. Ainsi, ce matériau a été intégré dans de nombreuses architectures de cellules photovoltaïques à haut rendement exposées en fin de chapitre.

A.5. Sources bibliographiques

- [Agostinelli06] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H. F. W. Dekkers, S. De Wolf, G. Beaucarne, Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, 90, 3438–3443
- [Bazer-Bachi10] B. Bazer-Bachi, Développement et mise au point d'un procédé innovant de diffusion des dopants N et P pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium, thèse Insa de Lyon, 2010
- [Dauwe02] Dauwe, Stefan; Mittelstädt, Lutz; Metz, Axel; Hezel, Rudolf: Experimental evidence of parasitic shunting in silicon nitride rear surface passivated solar cells. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications Bd. 10 (2002)*, Nr. 4, S. 271–278
- [Dingemans11] G. Dingemans, Nanolayer surface passivation schemes for silicon solar cells, PhD thesis, 2011.
- [Dingemans12] G. Dingemans, W.M. M. Kessels, Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells, *J. Vac. Sci. Technol. A30 (2012)* 040802-1
- [Gatz08] S. Gatz, H. Plagwitz, P. P. Altermatt, B. Terheiden, and R. Brendel, Thermally stable surface passivation by A-Si:H / SiN double layers for crystalline silicon solar cells, Conference: European Photovoltaic Solar Energy Conference, At Valencia, Spain, Volume: 23, 2008
- [Green15] M.A. Green, The Passivated Emitter and Rear Cell (PERC): From conception to mass production, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 143(2015)190–197.
- [Green82] M. A. Green. *Solar cells: Operating principles, technology, and system applications*. Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall, Inc., 1982.
- [Hal52] R.N. Hall. Electron-hole recombination in germanium. *Physical Review*, 87: 387, 1952.
- [Hoex06] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, Ultralow surface recombination of c-Si-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al₂O₃, *Applied Physics Letters*, 89, 042112, 2006
- [Kerr02] M.J. Kerr. *Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells*. PhD thesis, Australian National University, 2002.
- [Kerr02a] Kerr M.J., Campbell P., Cuevas A., "Lifetime and efficiency limits of crystalline silicon solar cells," *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. 29th IEEE , pp.438-441, 2002.
- [Lelièvre07] Lelièvre J.F., *Elaboration de SiN_x:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*, Thèse de doctorat, Institut des Nanotechnologies de Lyon , 2007.
- [Li10] T.T.A. Li, *Surface passivation of crystalline silicon by sputtered aluminium oxide*, PhD thesis, Australian National University, 2010
- [Luque03] A. Luque and S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley, 2003.

- [Macdonald04] D. Macdonald, L. J. Geerligs, Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p- and n-type crystalline silicon, *Appl. Phys. Lett.* 85, 4061 (2004).
- [Markvart05] T. Markvart and L. Castañer. *Solar Cells: Materials Manufacture and Operation*. Elsevier, 2005.
- [Papet07] P. Pierre. Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts interdigités sur substrats minces en silicium cristallin, Thèse, INSA de Lyon, 2007
- [Pysch14] D. Pysch, C. Schmitt, B. Latzel, J. Horzel, R. Sastrawan, O. Voigt, B.-U. Sander, S. Patzig-Klein, A. Padiaditakis, S. Queisser, A. Heeren, H. Nussbaumer, H. Kuehnlein, X. Mao, X. Qu, S. Yang, I. Melnyk, X. Gay, F. Souren, R. Görtzen, H. Heezen, Implementation of an ALD- Al_2O_3 PERC-technology into a multi- and monocrystalline industrial pilot production, *Proceedings EU PVSEC*, 2014, p 612-616
- [Reichel10] C.Reichel, M. Reusch, F. Granek, M. Hermle, S.W. Glunz, *Proceedings of the 35th IEEE PVSC*, Honolulu, Hawai (2010).
- [Rein04] S. Rein, *Lifetime spectroscopy: A method of defect characterization in silicon for photovoltaic applications*, Springer 2004, Berlin, Germany.
- [Ricaud96] A. Ricaud. *Photopiles solaires*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1996.
- [Saint-Cast10] P. Saint-Cast, J. Benick, D. Kania, L. Weiss, M. Hofmann, J. Rentsch, R. Preu, and S. W. Glunz, High-efficiency c-Si solar cells passivated with ALD and PECVD aluminum oxide, *IEEE Electron Device Lett.* 31, 695 (2010).
- [Saynova13] D.S. Saynova, I.G. Romijn, I. Cesar, M.W.P.E. Lamers, A. Gutjahr, G. Dingemans, H.C.M. Knoop, B. van de Loo, W.M.M. Kessels, O. Siareyeva, E.H.A. Granneman, L. Gautero, D.M. Borsa, P.R. Venema, A.H.G. Vlooswijk Dielectric passivation schemes for high efficiency n-type c-Si solar cells, *Proceedings 28th EU PVSEC*, 2013, p 1188 – 1193
- [Schmidt08] J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, Surface passivation of high-efficiency silicon solar cells by atomic-layer-deposited Al_2O_3 , *Prog. Photovoltaics* 16, 461 (2008).
- [Schroder 97] D.K. Schroder. Carrier lifetimes in silicon. *Electron Devices*, *IEEE Transactions on*, 44 :160 – 170, 1997.
- [Shockley52] W. Shockley and W.T.Jr. Read. Statistics of the recombinations of holes and electron. *Physical Review*, 87 :835–842, 1952.
- [Shockley61] Shockley W. et Queisser H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, Volume 32, numéro 3, pages 510-519, 1961
- [Szlufcik97] J. Szlufcik, S. Sivoththaman, J.F. N'G, R.P. Mertens, and R. Van Overstraeten. Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells. In *Conference Record of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, volume 85, pages 711 – 730, 1997.
- [Tiedje84] Tiedje T., Yablonovitch E., “Limiting efficiency of silicon solar cells,” *Electron Devices*, *IEEE Transactions on*, vol.31, pp. 711-716, 1984.

[Wolf11] Wolf, A.; Mack, S.; Brosinsky, C.; Hofmann, M.; Saint-Cast, P.; Biro, D.: Impact of thin intermediate thermal oxide films on the properties of PECVD passivation layer systems. In: Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE, 2011, S. 003568 –003572

[Ziaur12] Mohammad Ziaur Rahman, Modeling Minority Carrier's Recombination Lifetime of p-Si Solar Cell, 2012

Chapitre B: Dépôts par ALD et élaboration des couches d' Al_2O_3 à l'INL

La technique de dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés plus communément appelée atomic layer deposition (ALD ou ALCVD) est une technique récente dérivée de la technique classique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le procédé ALD présente un fort potentiel pour produire des couches ultra minces (quelques nm) et de très bonne qualité, potentiellement à très basse température et avec une très bonne conformité. Pour ces raisons il a commencé à intéresser les acteurs du photovoltaïque dans les années 2000. Les nombreuses publications et des récents développements industriels montrent clairement que l'ALD est une technologie bien implantée dans la communauté du photovoltaïque. La livraison à l'INL d'un bâti Ultratech Fiji 200 à l'automne 2013 a coïncidé avec le début de cette thèse. L'ALD est utilisé dans le cadre des travaux de cette thèse pour élaborer et optimiser des couches d' Al_2O_3 pour des applications dans le domaine du photovoltaïque silicium.

Dans la première partie de ce chapitre, nous expliquerons en détail le principe de base de l'ALD. Nous aborderons également les classes de réactants adaptés à cette méthode ainsi que les performances moléculaires qui permettent à un réactif d'accéder au rôle de précurseur. Les mécanismes de croissance de l' Al_2O_3 sur du silicium seront décrits. Une attention particulière sera portée sur l'importance des différents paramètres de dépôt (température, temps de pulse, temps de purge, ...) et leur influence sur les propriétés du matériau déposé ainsi que sur l'interface substrat / couche ALD. De même, nous décrirons les différentes configurations de réacteurs de dépôts disponibles sur le marché.

Dans un deuxième temps, l'élaboration par ALD des couches d'alumine mise au point à travers les travaux de cette thèse sera décrite. Pour cela, nous détaillerons le protocole expérimental mis en place et les caractéristiques du réacteur Ultratech FijiF200 utilisé.

B.1. Généralités sur la technique de dépôt

B.1.a. Principes de l'ALD

Le dépôt de couches atomiques (ALD, « Atomic Layer Deposition ») est une méthode d'élaboration de couches minces inventée au milieu des années 1970 par le Pr. Tuomo Suntola [Suntola77] initialement appelée atomic layer epitaxy (ALE). Cette méthode a été créée pour répondre au besoin de l'industrie des panneaux électroluminescents de déposer un matériau ordonné avec des propriétés électroniques contrôlées. L'ALD prend toute son importance dans les années 90 avec l'avènement des nanotechnologies puisqu'elle permet de maîtriser très précisément les paramètres des couches déposées (en particulier l'épaisseur). L'ALD émerge comme un procédé de dépôt avec un fort potentiel technologique permettant la croissance de couches ultra-minces (quelques nm), de très bonne qualité (densité, propriétés électrique, interface substrat/couche déposée), potentiellement à basse température (25 -

500°C) avec des vitesses de dépôt très bien contrôlées et avec une très bonne uniformité et conformité sur des grandes surfaces [Suntola92, Leskalä03].

Le principe de cette technique de dépôt chimique en phase vapeur est basé sur l'introduction séquentielle (à la différence de la CVD classique où les réactifs sont introduits en même temps) des précurseurs qui réagissent directement avec les terminaisons disponibles sur la surface du substrat. Le dépôt à deux précurseurs est le plus classique, cependant pour d'autres applications comme des dépôts de multicouches ou encore le dopage par ALD, plusieurs précurseurs peuvent être nécessaires.

De façon simplifiée, un dépôt ALD peut être vu comme une croissance cyclique. Chaque cycle permet l'adsorption d'une monocouche de matériau. Le cycle ALD se déroule en plusieurs étapes (Figure B. 1) :

1. injection du précurseur A (t_{pulseA}) dans la chambre de dépôt. Le réactif moléculaire gazeux est transporté par un gaz porteur inerte vers le substrat chauffé. Une fois en contact avec la surface de l'échantillon il réagit avec les terminaisons et forme une monocouche de réactif A. Les produits secondaires de cette réaction sont idéalement volatils ce qui empêche leur incorporation dans la couche.
2. purge de la chambre de réaction par un gaz neutre (t_{purgeA}), dans notre cas l'argon. Pendant cette étape, l'excès de précurseur A et les produits secondaires de la première réaction sont évacués de la chambre.
3. injection du précurseur B (t_{pulseB}), il réagit avec la monocouche du premier précurseur absorbé et forme le matériau désiré et des produits secondaires de réaction volatils dans la chambre de dépôt.
4. deuxième purge (t_{purgeB}) afin d'éliminer les produits de réaction ainsi que les molécules en excès du deuxième précurseur présentes en phase gazeuse.

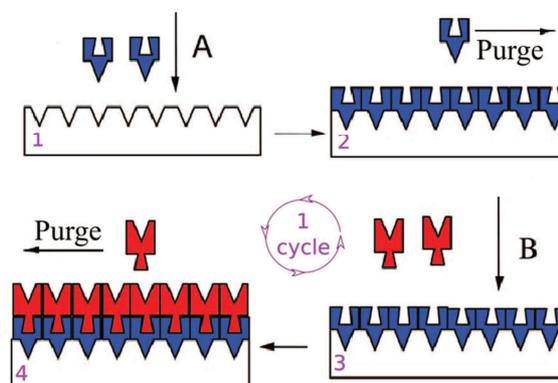


Figure B. 1 Schéma du principe de l'ALD [George10].

Pour chaque précurseur, les réactions chimiques se poursuivent jusqu'à saturation de la surface ce qui assure une croissance auto-limitante : dès lors qu'une couche complète est formée, la probabilité que d'autres réactifs viennent interagir avec elle est très faible. La répétition de ce cycle permet la croissance du matériau souhaité monocouche par monocouche. Le nombre de cycles étant choisi par l'opérateur, l'épaisseur de la couche est donc contrôlée à l'échelle de la couche atomique.

Au lieu de la vitesse de croissance en nm/s, on mesure plutôt l'épaisseur déposée lors de chaque cycle ALD (growth per cycle ou GPC), exprimée en Å/cycle. Le GPC est de l'ordre de grandeur d'une monocouche atomique adsorbée et varie selon les matériaux et les procédés. La vitesse de dépôt en général lente ($< 1 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) est le principal inconvénient de l'ALD. Elle limite son application à des couches d'épaisseur réduite ($< 100 \text{ nm}$) et influe sur la viabilité économique du procédé. Toutefois, comme exposé par la suite, des réacteurs adaptés à l'industrie sont développés pour l'intégration dans des chaînes de fabrication industrielles. Comparée aux autres techniques de dépôt à partir d'une phase gazeuse, PVD (Physical Vapor Deposition) et CVD (Chemical Vapor Deposition), la technique ALD est celle qui présente le meilleur recouvrement de surface y compris sur des structures 3D complexes (facteur de forme élevé).

B.1.b Choix des précurseurs

L'ALD utilise des réactifs (généralement appelés précurseurs) contenant chacun l'un des éléments constituant le film désiré. La réaction globale de croissance d'un composé binaire MC est : $ML_n + CL'_n \rightarrow M-C + n L-L'$ où typiquement, ML_n est un complexe de coordination et CL'_n un réactif non métallique. Pour pouvoir être utilisé comme précurseur ALD, une molécule doit avoir des caractéristiques bien précises :

- volatilité

Les précurseurs doivent être gazeux ou vaporisables (à des températures inférieures à la température de dépôt) pour assurer le transport dans un temps très court et avec un flux stable vers la surface de l'échantillon. La volatilité est liée à : la masse moléculaire, la polarité de la molécule, les interactions intermoléculaires (liaisons hydrogènes ou de type Van der Waals).

- stabilité thermique

Les précurseurs ne doivent pas se décomposer en conditions de stockage, lors de la vaporisation ou à la température de dépôt. Une éventuelle décomposition des précurseurs pourrait inhiber les mécanismes de saturation auto-limitants et altérer la qualité des couches.

- réactivité chimique

Des réactions complètes et rapides avec les terminaisons en surface sont nécessaires afin d'avoir des temps de cycle courts et une couche bien ordonnée et stœchiométrique. Il faut trouver un bon compromis entre la stabilité thermique et la réactivité chimique, qui peuvent être deux critères contradictoires. Une faible réactivité chimique peut augmenter le nombre de

cycles d'amorçage du dépôt (pendant lequel la croissance de la couche se fait par îlots), ce qui altère les propriétés de l'interface substrat / couche ALD. Les produits secondaires de la réaction ne doivent pas s'incorporer dans la couche et doivent présenter une bonne volatilité pour être purgés par le flux de gaz inerte.

- formulation chimique propice

Pour éviter la contamination, une formulation chimique dépourvue d'éléments incompatibles avec le substrat (silicium dans notre cas) est nécessaire.

- faible encombrement stérique

Pour permettre à toutes les terminaisons de la surface du silicium de réagir, les ligands du précurseur métallique doivent avoir un encombrement stérique propice.

En résumé, les précurseurs moléculaires utilisables en ALD nécessitent une ingénierie moléculaire (chimie de coordination et chimie organométallique) très délicate permettant à la fois une bonne volatilité et leur transport en phase gaz sans décomposition tout en gardant également une réactivité rapide et sélective à la surface du substrat pour conduire au matériau voulu [Devi13, Koponen15, Haussmann02]. L'association de ces propriétés au sein d'une même molécule est souvent liée à la structure tridimensionnelle de celle-ci et à la force des interactions intra- (liaisons chimiques) et intermoléculaires. La compréhension de cette filiation structure/propriétés des précurseurs ALD est importante et peut permettre d'appréhender les performances de molécules en tant que précurseurs ALD voire de sélectionner la famille de précurseurs appropriés à un procédé.

Comme évoqué plus haut, les ligands présents dans les précurseurs apportent au composé chimique ses caractéristiques thermogravimétriques et jouent un rôle primordial. Selon le type de ligand présent dans la molécule, on distingue deux classes de composés ML_n : inorganiques (composés élémentaires, halogénures) ou organométalliques (alkyles, cyclopentadienyles, alkoxydes, β-diketonates, amides, amidinates, ...), chacun ayant ses avantages et contraintes en termes de réactivité, stabilité, impuretés apportées au film et sous-produits générés (Figure B. 2).

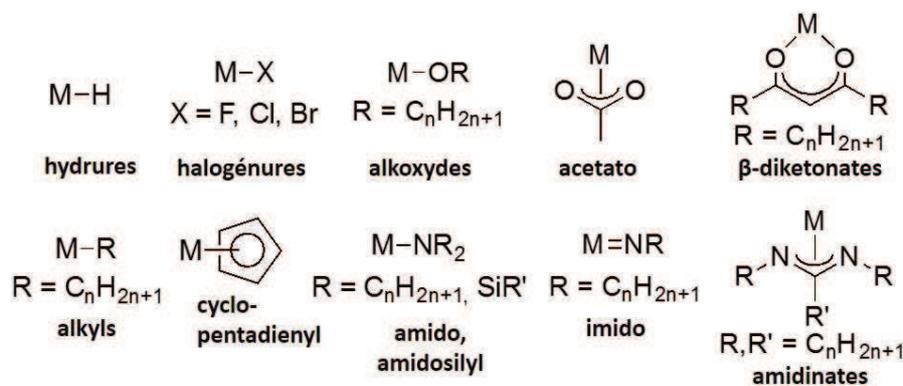


Figure B. 2 Principales classes de ligands pour précurseurs ALD.

Le réactif non-métallique CL_n quant à lui est généralement un composé hydrogéné (H₂O, NH₃, H₂S, SiH₄, B₂H₆) ou moléculaire (O₂, O₃, N₂, H₂), mais d'autres molécules peuvent être utilisées (alcools, thiols...).

Dans le cas qui nous intéresse, pour réaliser un dépôt d'alumine, deux précurseurs sont nécessaires : un composé contenant l'atome métallique comme source d'aluminium et un oxydant comme source d'oxygène. Plusieurs précurseurs d'aluminium sont disponibles, les plus connus sont les suivants:

- le triméthylaluminium Al(CH₃)₃ ;
- le chlorure d'aluminium Al(Cl)₃ ;
- le bromure d'aluminium Al(Br)₃.

Les molécules contenant trois ligands halogènes (Cl, Br) font partie des composés inorganiques. Ce sont des molécules réactives et stables dans une large gamme de température. Cependant les couches déposées à partir du chlorure d'aluminium par exemple sont susceptibles de contenir de résidus de chlore et des gradients d'épaisseur suivant la direction du flux de précurseur [Miikkulainen13]. De plus le chlore est corrosif pour les métaux (chambre de dépôt et tuyaux).

Le précurseur d'aluminium le plus fréquemment utilisé pour les dépôts ALD est le triméthylaluminium Al(CH₃)₃ (TMA) ou encore Al(Me)₃ (Me pour le ligand méthyl -CH₃). Ce réactant est un composé chimique organométallique (atome métallique lié à des ligands organiques) liquide presque incolore qui s'enflamme au contact de l'air. Son utilisation comme précurseur d'aluminium est justifiée par les caractéristiques suivantes :

- structure moléculaire simple (faible encombrement stérique) ;
- masse molaire relativement faible (donc favorable à une bonne volatilité) ;
- formulation sans halogénures (F, Cl, qui sont susceptibles de rester incorporées dans la couche déposée) ;
- réactivité importante avec l'oxygène ;
- bonne volatilité (pression de vapeur saturante de 9 Torr @ 20°C voir Tableau B. 1) ;
- bonne stabilité thermique en absence d'oxygène ;
- produits secondaires de la réaction de dépôt (CH₄) très volatils et chimiquement inertes ;

Le TMA est très réactif mais se décompose pour des températures supérieures à 300 °C [Puurunen05], la température de dépôt ne devra donc pas excéder cette valeur.

Les propriétés des couches obtenues par ALD ne dépendent pas seulement des propriétés de chaque précurseur, mais également de leur combinaison [Leskalä02]. Il est donc important une fois l'élément organométallique choisi de sélectionner l'oxydant compatible. Les sources d'oxygène le plus souvent utilisées pour le dépôt d'oxydes par ALD sont l'eau

(pression de vapeur saturante à 20 °C de 17,5 Torr), l'oxygène diatomique O₂, l'ozone O₃ ou encore l'oxygène atomique créé par un plasma [Puurunen05].

Formule brute : Al(CH ₃) ₃	
Masse molaire	77,09 g.mol ⁻¹
Etat physique	liquide
T° fusion	15 °C
T° d'ébullition	125 °C
Pression de vapeur	9 Torr @ 20°C
Densité	0,74 g.cm ⁻³ @ 20°C

Tableau B. 1 Propriétés physiques et chimiques du TriMéthylAluminium [Airliquide].

Pour le dépôt d'alumine, la combinaison TMA/H₂O est très souvent privilégiée pour plusieurs raisons. Premièrement, ce couple de précurseurs permet le dépôt d'une couche avec une composition résiduelle en hydrogène et carbone très faible. Par exemple, dans une couche d'Al₂O₃ déposée à 300 °C, des compositions de l'ordre de 0,2 % de carbone et de 0,7 % d'hydrogène ont été mesurées [Matero04]. Deuxièmement, les dépôts utilisant ces deux précurseurs permettent de réaliser un excellent recouvrement de la surface avec une très bonne conformité même sur des structures 3D très profondes. Quand le dépôt se fait à des températures inférieures à 100 °C, des oxydants plus réactifs à basse température comme O₃ ou O₂ associé à un plasma sont nécessaires. Comme on le verra par la suite, le choix de l'oxydant peut avoir une grande importance sur les propriétés du matériau déposé ou de l'interface substrat/couche [Dingemans11]. Par exemple, si l'ozone est utilisé comme oxydant la couche de SiO₂ à l'interface Si/Al₂O₃ est plus épaisse que si O₂ ou H₂O sont utilisés. Pour avoir des précurseurs moins oxydants on peut utiliser les alkoxydes métalliques (Me(OR)) qui sont la source du métal et d'oxygène en même temps. Ceci est très important quand des couches très fines d'oxydes doivent être obtenues sans créer un oxyde interfacial [Leskalä02].

B.1.c. Chimie de surface

La croissance ALD se fait par l'adsorption successive de deux précurseurs à la surface d'un substrat. La qualité des couches produites est étroitement liée au bon contrôle de la chimie des interactions molécules/surfaces. La compréhension des phénomènes mis en jeu est nécessaire pour maîtriser de la croissance.

B.1.c.i. Mécanismes d'adsorption

Suivant l'énergie mise en jeu, deux mécanismes d'interaction sont possibles entre une espèce gazeuse ou liquide et une surface : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

La physisorption est un phénomène d'adsorption rapide et réversible qui met en jeu des liaisons faibles ($< 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$) de type Van der Waals ou dipôle - dipôle entre les espèces chimiques (l'adsorbat) et le substrat (l'adsorbant). Ce phénomène dépend de la nature de la surface et de l'adsorbat (gaz ou liquide), de la pression et de la température du système. En fonction de ces paramètres une ou plusieurs monocouches de molécules vont se lier à la surface. Sur une surface plane, une seule monocouche sera adsorbée si la pression est inférieure à la pression de vapeur saturante. Ce phénomène est décrit par l'équation de Langmuir [Langmuir16], qui met en relation la vitesse d'adsorption, le taux de couverture de la surface, la pression et la concentration du système. La physisorption étant une interaction faiblement énergétique, la température typique d'un dépôt ALD est généralement suffisante pour désorber les espèces physisorbées, mais ce phénomène devient important lors de procédés à température ambiante. Pour une bonne qualité des couches il est nécessaire de limiter la physisorption.

L'adsorption chimique ou chimisorption met en jeu des énergies élevées ($60\text{-}120 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et implique la formation d'une liaison chimique entre les espèces adsorbées et l'adsorbant. Elle implique la plupart du temps la dissociation de la molécule gazeuse et nécessite une énergie d'activation. Elle peut être réversible ou irréversible selon la température du procédé et engendre une couche monomoléculaire. Alors qu'à la température typique d'un procédé ALD des molécules physisorbées se désorbent, les réactifs chimisorbés restent liés à la surface et participent à la croissance du film.

Le régime de croissance ALD implique une adsorption chimique irréversible et saturée à chaque injection de précurseur. Comme schématisé sur la Figure B. 3, deux facteurs sont susceptibles de contrôler la saturation de la surface en adsorbat : l'encombrement stérique des ligands ou le nombre de sites actifs à la surface. En effet, lorsqu'un précurseur s'adsorbe à la surface, il occupe un site d'adsorption et son volume s'il est conséquent peut bloquer l'accès à d'autres sites réactifs de surface. Lorsque ces ligands occupent un volume très petit, ce n'est plus un facteur limitant et tous les sites actifs de la surface peuvent réagir (Figure B. 3 b).

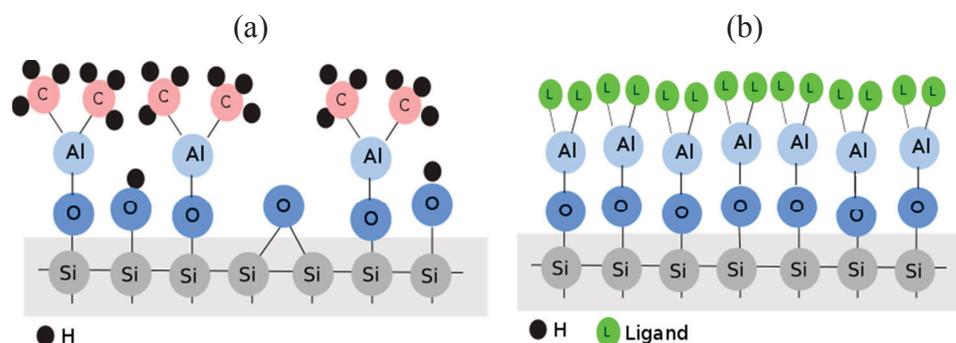


Figure B. 3 Saturation de la surface en adsorbats, contrôlée par l'encombrement stérique des ligands (a) ou par le nombre de sites réactifs (b).

Dans le cas du dépôt d'Al₂O₃ par ALD sur silicium, à partir du TMA et de H₂O, c'est l'encombrement stérique des ligands qui semble limiter la saturation des réactions. Le nombre

de sites actifs –OH en surface du silicium est au maximum de 9 nm⁻¹ et seulement 7 nm⁻¹ peuvent réagir au maximum avec une molécule de TMA selon les modèles théoriques qui prennent en compte le rayon de Van der Waals des groupes méthyl [Puurunen05]. Ce qui donne un taux de couverture par chimisorption dans le meilleur des cas entre 70 et 80 %. Ces calculs sont en adéquation avec la différence d'environ 25 %, entre la masse volumique du matériau massif (3,95 g/cm³) et celle de l'alumine déposée à 200 °C (3 g/cm³ [Dingemans11]).

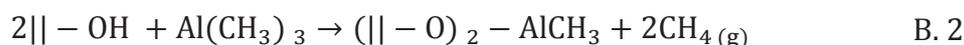
Ainsi, dans les procédés ALD la croissance se fait par monocouche d'adsorbat/cycle et non pas par monocouche atomique de matériau/cycle. Le GPC est donc inférieur à une monocouche atomique du matériau/cycle à cause de l'encombrement stérique des précurseurs. Dans le cas d'Al₂O₃ une monocouche de matériau correspond à 3 Å alors qu'une monocouche d'adsorbat lors d'un dépôt ALD à partir d'Al(CH₃)₃ et H₂O est typiquement de 1 Å/cycle [Dingemans11].

B.1.c.ii. Croissance d'Al₂O₃ sur silicium par ALD

Le mécanisme de croissance d'Al₂O₃ a été largement étudié et il est souvent utilisé comme cas d'étude pour expliquer les principes de l'ALD [Elliot04, Golstein08, George10, Puurunen05]. L'oxyde d'aluminium est généralement produit à partir de triméthylaluminium (Al(CH₃)₃ ou TMA) comme précurseur d'aluminium, alors que l'oxydant est soit l'eau pour la voie thermique, soit l'oxygène pour la voie assistée par plasma. Une représentation schématique d'un cycle ALD thermique (oxydant : H₂O) et plasma (oxydant : plasma O₂) est donné dans la Figure B. 5. Comme évoqué plus haut, Al₂O₃ se dépose par chimisorption à la surface du silicium. Trois grandes catégories de mécanismes de chimisorption ont été identifiées [Zaera12, Zaera13] pour les réactions auto-limitantes des composés pendant le dépôt ALD de l'alumine : l'échange de ligand, l'association et la dissociation. Dans la première partie du cycle, le précurseur Al(CH₃)₃ réagit par échange d'un ligand (-CH₃) avec le groupe hydroxyle (-OH) présent en surface du silicium pour former du méthane (CH₄) et des liaisons Al-O (|| représente la surface) [George10].

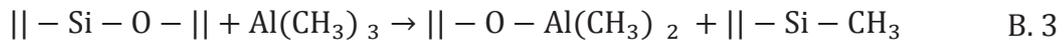


La réaction entre le TMA et la surface peut être monofonctionnelle mais également bifonctionnelle, dans quel cas deux groupes méthyl (-CH₃) réagissent avec deux groupes –OH voisins. Ce phénomène devient plus fréquent à basse température [Dingemans12].



Les sites réactifs peuvent se trouver sous forme de terminaisons –OH mais également sous forme de ponts d'oxygène à haute température (Si-O-Si) [Dingemans12]. Dans ce cas la chimisorption entre le TMA et le site réactif sera une réaction de dissociation (équation B. 3).

Seulement une partie des sites réactifs sous forme de ponts d'oxygène vont réagir avec le TMA car ce sont des sites plus stables que les terminaisons -OH, qui sont susceptibles de rester sous cette forme.



Comme on le verra par la suite, le traitement de surface avant dépôt peut être important pour uniformiser les terminaisons en surface du silicium. La chimie de surface de la première partie du cycle ALD est commune pour les procédés plasma et thermique (équations B. 1, B. 2, B. 3).

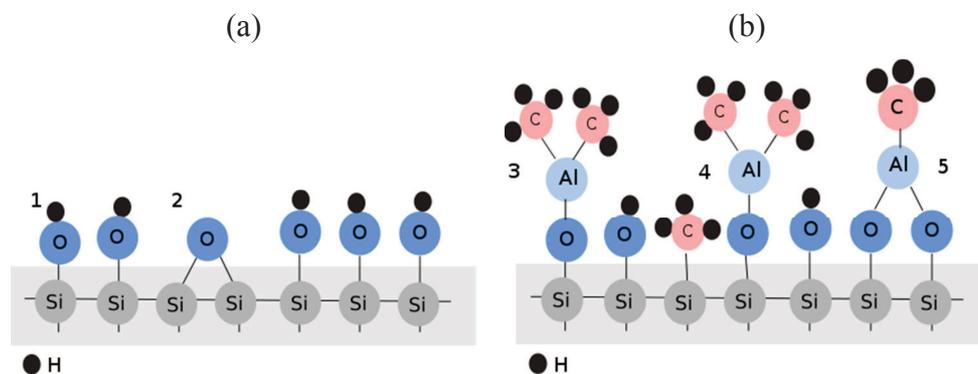
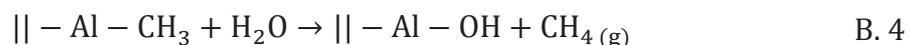


Figure B. 4 (a) Surface initiale du silicium avec deux types de sites réactifs : groupes hydroxyles -OH (1) et ponts d'oxygène Si-O-Si (2) ; (b) trois types de réactions possibles entre le TMA et la surface du silicium : réaction d'échange de ligand (3), réaction de dissociation (4) et réaction d'association (5).

Pendant la deuxième partie du cycle ALD, les terminaisons méthyl (-CH₃) en surface sont remplacées par des groupements hydroxyle (-OH). Pour l'ALD thermique, du méthane est produit pendant cette réaction (équations B. 4 et B. 5).



Pour le procédé plasma, la réaction entre les terminaisons en surface et les radicaux d'oxygène peut être écrite comme [Heil08, Langereis08]:



La formation d'eau pendant la réaction avec les radicaux plasmas (B. 6) peut donner lieu à une voie de réaction secondaire thermique.

Avec l'augmentation de la température, la réaction inverse de la dissociation, la déshydroxylation (équation B. 7), peut également se produire. A travers cette réaction la concentration en -OH de la surface diminue, ce qui entraîne une diminution du GPC pour des hautes températures de dépôt.

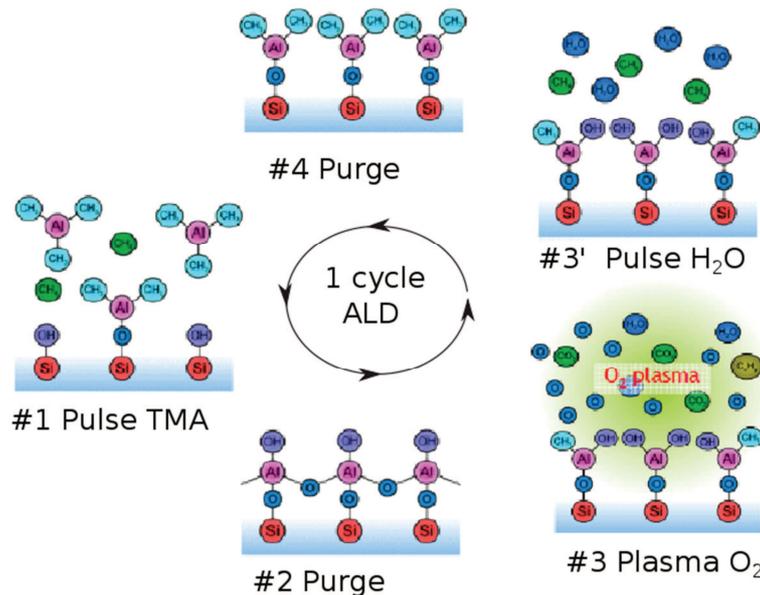
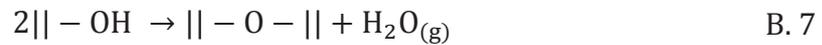


Figure B. 5 Etapes de dépôt ALD plasma (1-2-3-4) et thermique (1-2-3'-4).

B.1.d. Paramètres ajustables d'un dépôt ALD

Un procédé ALD optimisé provient de la juxtaposition du transport des précurseurs gazeux vers la zone de réaction, d'une chimie adaptée à la surface du substrat, d'une gamme de température et de temps de réaction assez longs pour permettre la saturation de la surface en précurseur. Ces paramètres ajustables sont analysés dans ce paragraphe.

B.1.d.i. Influence de la température de dépôt

La température de dépôt (T_{dep}) est le paramètre le plus susceptible d'influencer le GPC (growth per cycle) et les propriétés du matériau déposé. En fonction de la température utilisée lors du dépôt, cinq régimes de croissances avec des GPC différents sont possibles :

- à basse températures de dépôt ($T_{\text{dep}} < T_1$), un GPC décroissant (A_1) avec l'augmentation de la température indique que plus d'une monocouche est déposée par cycle, ceci est probablement dû à des phénomènes de condensation du réactif gazeux sur la surface de l'échantillon ;

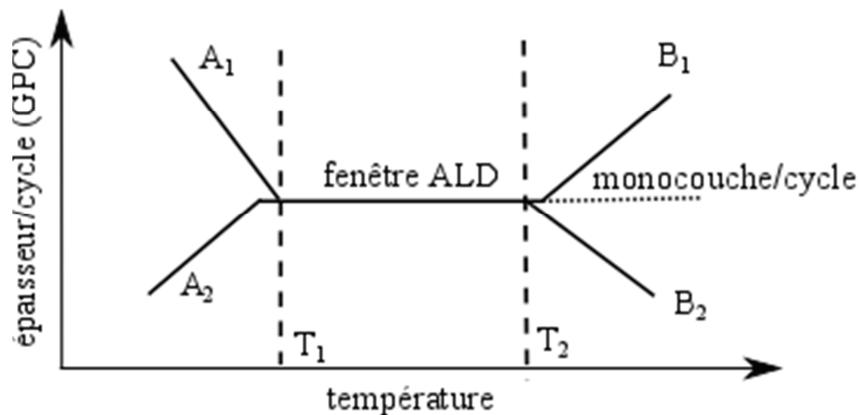


Figure B. 6 Influence de la température de dépôt sur le GPC (épaisseur/cycle).

- à basse températures de dépôt ($T_{\text{dep}} < T_1$), un GPC croissant (A_2) avec la température, implique le dépôt de moins d'une monocouche par cycle, la saturation n'est donc pas atteinte. Ce phénomène est dû à une cinétique de réaction trop lente limitée par l'énergie d'activation, ce qui signifie que l'énergie thermique apportée n'est pas suffisante pour activer la réaction chimique rapidement. Le temps de réaction est alors trop long par rapport au temps de cycle ;
- à haute températures de dépôt ($T_{\text{dep}} > T_2$), un GPC croissant (B_1) vient d'une dégradation des précurseurs résultant en produits non volatils qui se déposent à la surface du substrat ;
- à haute températures de dépôt ($T_{\text{dep}} > T_2$), un GPC décroissant avec la température (B_2) peut être dû au passage de la réaction de chimisorption d'un régime irréversible à un régime réversible et donc la désorption du précurseur. Ceci peut également être causé par la réduction du nombre d'espèces de surface ou même la sublimation du matériau ;
- à une température intermédiaire ($T_1 < T_{\text{dep}} < T_2$), le GPC est constant avec la variation de la température. Dans cette gamme de température, appelée « fenêtre ALD », la croissance ne dépend que du substrat (densité de sites réactifs disponibles à la surface) et de la saturation de la surface en précurseur adsorbé. La fenêtre ALD est un paramètre clé à déterminer.

Une vitesse de dépôt constante dans la fenêtre ALD est un cas idéal, en réalité une réduction du GPC avec l'augmentation de la température peut être observée. Dans le cas du dépôt d'Al₂O₃ à partir du TMA et d'H₂O une réduction du GPC de 20% est constatée lorsque la température varie de 180 à 300°C. Ceci est dû à une diminution du nombre de groupements surfaciques -OH avec la température [Dingemans12]. La densité de sites actifs hydroxyle -OH diminue de 9 nm⁻² à 200 °C à 7 nm⁻² à 300°C [Puurunen05].

B.1.d.ii. Influence des temps de pulse et de purge

Suivant la durée de chaque étape (t_{pulse} et t_{purge}) dans le cycle ALD (équation B. 8), une croissance non-saturée, une croissance ALD ou un mélange de croissance ALD et CVD peuvent avoir lieu. L'ALD reposant sur des réactions irréversibles et saturées, les temps de pulse (t_{pulseA} , t_{pulseB}) doivent être assez longs pour assurer la saturation des demi-réactions. Les

temps de purge doivent également être longs pour éviter le mélange des réactifs dans la phase gazeuse. Toutefois, des temps de pulse et de purge trop longs vont induire le gaspillage des précurseurs et des vitesses de déposition trop lentes (Å/s).

Ainsi, une étape importante de la mise au point d'un procédé ALD est la détermination des paramètres d'injection et de purge optimaux. Pour cela, l'influence de chaque temps sur le GPC est étudiée, en gardant les autres temps constants. Une croissance ALD est obtenue quand en augmentant les temps de pulse ou de purge, la vitesse de croissance reste constante (Figure B. 7) car les réactions sont saturées.

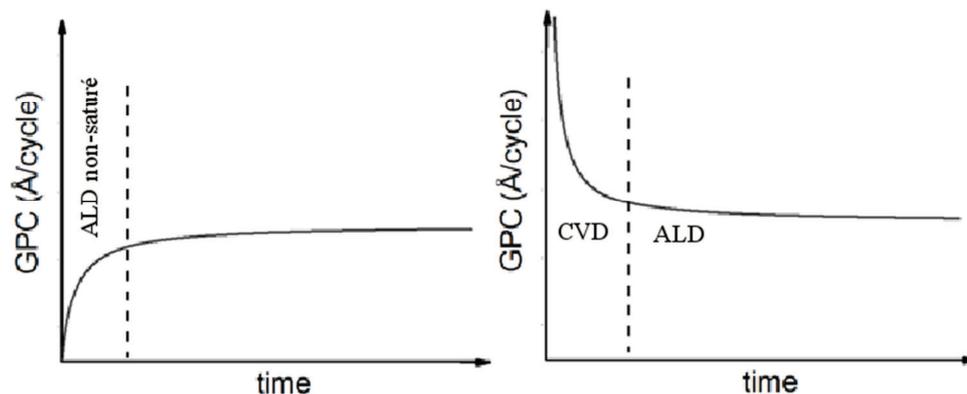


Figure B. 7 Influence du temps de pulse (gauche) et de purge (droite) sur le GPC [Puurunen04].

$$t_{\text{cycle}} = t_{\text{pulseA}} + t_{\text{purgeA}} + t_{\text{pulseB}} + t_{\text{purgeB}} \quad \text{B. 8}$$

Si la durée de pulse est trop faible (Figure B. 7 gauche), la réaction n'est pas saturée et donc le GPC faible. Dès que la durée du pulse est suffisante pour que la surface soit saturée en précurseur, le GPC devient indépendant du temps de pulse et la croissance est de type ALD. Pour des temps de purge faibles, le GPC est plus important que l'épaisseur d'une monocouche car les réactifs sont mélangés dans le réacteur et un dépôt de type CVD est susceptible de se produire. Pour le dépôt d'Al₂O₃, les temps de pulse minimaux pour atteindre la croissance ALD sont respectivement de l'ordre de 10 et 20ms pour TMA et H₂O [Dingemans 12]. Les temps de purge minimum pour éviter le mélange des précurseurs dans le bâti et la croissance CVD sont respectivement de l'ordre de 2 et 1s pour TMA et H₂O [Dingemans12]. Il est important de préciser que ces mesures ont été faites pour des dépôts à 250 °C dans un réacteur Oxford Instruments OpAL [Potts11]. Les temps de pulse et de purge sont à ajuster pour chaque configuration de dépôt car ces paramètres sont très sensibles au type de réacteur (géométrie, type d'injection) et à la température.

B.1.d.iii. Influence du substrat

Dans la fenêtre ALD, la vitesse de croissance par cycle (GPC) est théoriquement fixée pour des réactions chimiques irréversibles et saturées. L'épaisseur du film déposé est alors directement proportionnelle au nombre de cycles ALD. En réalité, les mécanismes de

formation des premières monocouches sont fortement conditionnés par l'ensemble substrat / précurseur [Puurunen04]. La nature du substrat a une forte influence sur l'amorçage du dépôt car la présence de sites actifs, tels que des groupements -OH, est nécessaire à la surface du substrat afin que le précurseur s'y adsorbe. Ainsi suivant le type de substrat ou les traitements pré-dépôt effectués, des temps de nucléation sont plus ou moins longs (Figure B. 8).

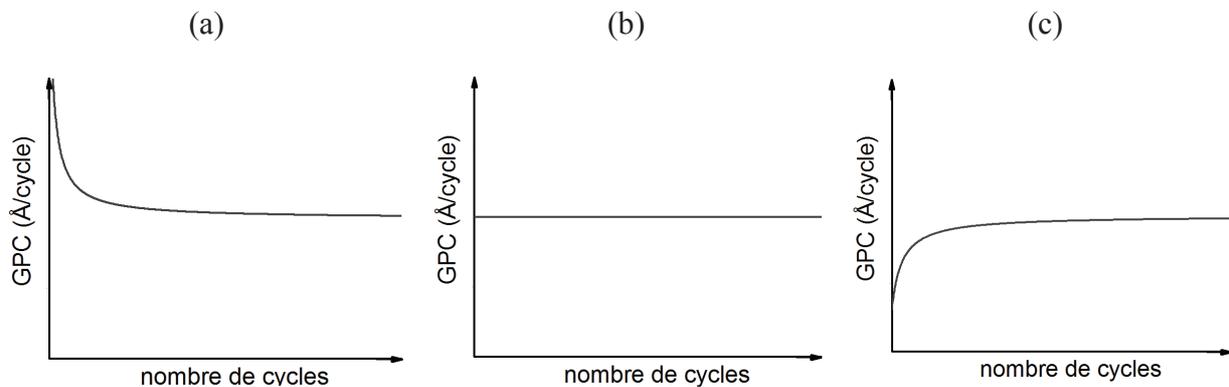


Figure B. 8 Exemples de vitesses de croissance par cycle : (a) vitesse augmentée par le substrat, (b) croissance linéaire, (c) vitesse limitée par le substrat [Puurunen04].

Lorsque la vitesse de dépôt est plus importante durant les premiers cycles ALD (Figure B. 8 a.), la croissance est assistée par le substrat et le nombre de sites d'adsorption à la surface du substrat est plus élevé que sur le matériau déposé. Le GPC est plus important durant la nucléation. Un temps de nucléation nul correspond à une croissance linéaire (Figure B. 8 b.) et donc à une vitesse de dépôt identique sur le substrat et sur le matériau déposé. Si le GPC est moins élevé lors des premiers cycles, on assiste à une croissance inhibée par le substrat. Ceci est dû à un nombre de sites d'adsorption plus faible sur le substrat que sur le matériau déposé et correspond à une croissance par îlots. Ce régime est celui le plus communément observé en ALD [Puurunen04]. La nucléation est une étape du procédé ALD qui peut être critique notamment lorsque le substrat et le film déposé sont de nature différente (oxyde sur silicium par exemple). Il semble que dans le cas du dépôt d'Al₂O₃ sur silicium, la croissance soit limitée par le substrat (Figure B. 8 c). Naumann et al. [Naumann12] mettent en évidence une croissance par îlots jusqu'à 10 cycles puis une croissance couche par couche au delà de 10 cycles.

B.1.e. L'ALD assisté plasma

Pour certaines applications utilisant des substrats sensibles, les dépôts ALD doivent se faire à basse température. Dans ces conditions les réactifs traditionnels (comme par exemple l'H₂O) ne sont plus assez efficaces pour permettre un dépôt rapide. Pour accélérer la réaction, il faut donc apporter de l'énergie au système sous une autre forme que thermique. L'utilisation d'un plasma (PE-ALD) peut fournir des espèces très réactives et peut grandement améliorer les vitesses de dépôt et les propriétés des films. Les plasmas utilisés sont généralement des plasmas d'oxygène pour la formation d'oxydes (réactions chimiques

dans le paragraphe B.1.c). Les réacteurs PE-ALD peuvent être de différents types (Figure B. 9) [Heil07] :

- les réacteurs ALD à plasma direct sont les réacteurs les plus répandus et les plus simples à mettre en œuvre. Dans ce type de réacteur, le plasma est généré entre deux électrodes, le substrat étant situé sur l'une de ces électrodes ;
- les réacteurs ALD à plasma déporté (remote plasma), où le plasma est généré dans une zone éloignée du substrat permettent de diminuer la densité d'ions et d'électrons au niveau du substrat. Ainsi, le risque d'endommager la surface du substrat avec le plasma (gravure plasma) est faible, puisque les espèces diffusant jusqu'au substrat sont des radicaux à temps de vie longs. De plus, la géométrie de ces réacteurs permet une homogénéisation des flux plus aisée ;

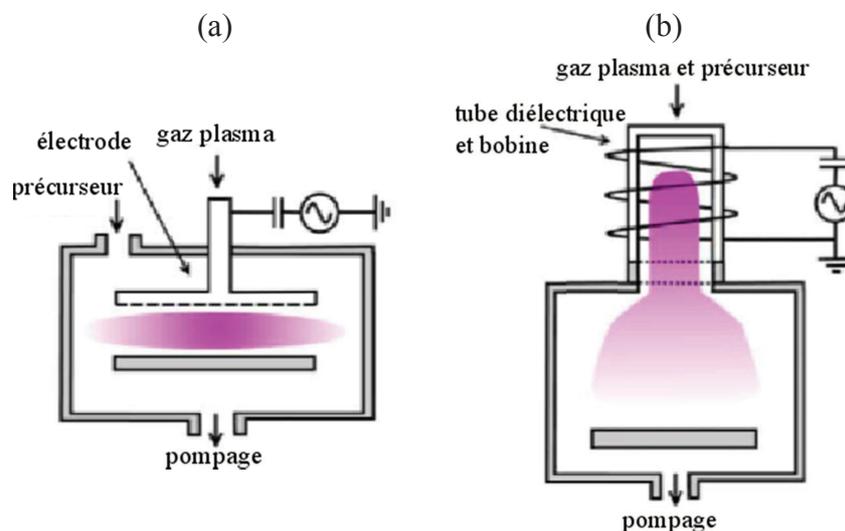


Figure B. 9 Deux types de réacteurs PE-ALD : (a) plasma direct ; (b) plasma déporté [Heil07].

Utilisée depuis le début des années 90, la PE-ALD ne connaît un grand intérêt que depuis le milieu des années 2000 [Profijt11]. C'est malgré tout cette technique qui est privilégiée au niveau industriel aujourd'hui, permettant des rendements de dépôt plus importants [Profijt11]. Le plasma permet d'atteindre des vitesses de dépôt plus élevées, à des températures moindres, grâce à l'augmentation de la réactivité des espèces et à la formation de radicaux. Malgré ces avantages, elle est caractérisée par un inconvénient : une conformité moindre à cause de la recombinaison des radicaux [Knoops10, Musschoot12]. Son utilisation sera alors limitée dans le cas où un recouvrement parfait sur une structure 3D est souhaitée.

B.1.g. Réacteurs ALD

Le procédé ALD est caractérisé par des vitesses de dépôt faibles qui constituent le principal frein à son expansion dans l'industrie. Pour des réacteurs à plaque unique (single wafer), la vitesse de dépôt est de ~1-2 nm/min pour des temps de cycles de quelques

secondes. Alors que le GPC est un paramètre indépendant de l'équipement (pour l'Al₂O₃ GPC ~ 1 Å/cycle), le temps de cycle et le nombre d'échantillons peuvent être modulés considérablement. Les équipementiers tels que Beneq et ASM ont conçu et adapté leurs outils ALD pour travailler par lots de substrats (batch ALD, Figure B. 10) afin de répondre aux exigences de débits de l'industrie photovoltaïque de typiquement > 3000 cellules solaires par heure. De plus, l'ALD spatiale a récemment été développée spécifiquement pour les dépôts d'Al₂O₃ pour les applications PV [Dingemans12].

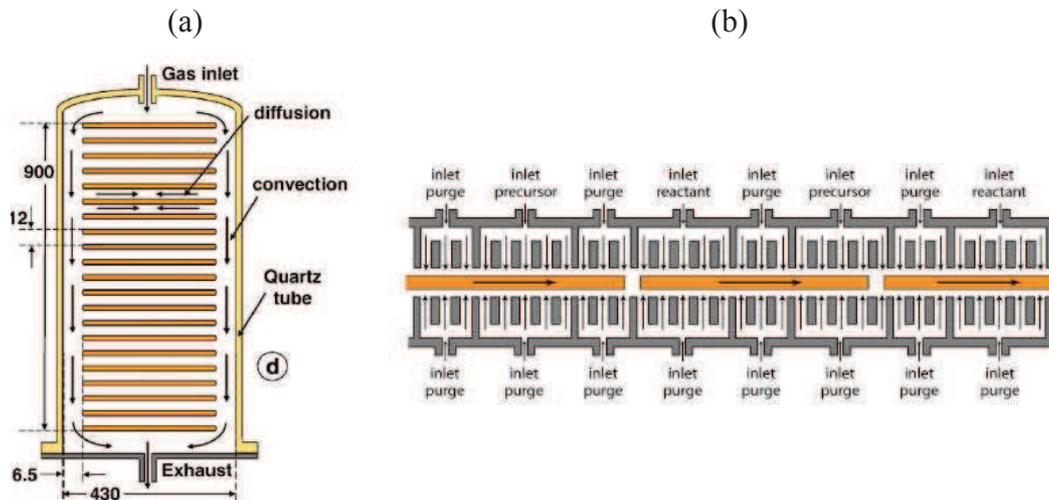


Figure B. 10 (a) représentation schématique d'un réacteur de dépôt ALD par lot (batch ALD) ; (b) réacteur ALD spatiale en ligne Levitech [Dingemans12]

L'ALD spatiale (SALD), gagne en rapidité en séparant les réactions chimiques dans l'espace plutôt que dans le temps. Dans l'ALD classique, les gaz précurseurs sont en effet injectés séquentiellement dans le temps, le substrat restant fixe et le système devant être purgé à chaque injection d'un nouveau gaz (souvent en faisant le vide). Dans l'ALD spatiale, les précurseurs sont injectés de manière continue sur des zones physiquement différentes du substrat qui cette fois se déplace (linéairement ou en rotation). Des équipements pour l'ALD spatiale ont été commercialisés par SoLayTec et par Levitech. La différence principale entre les deux concepts concerne le transport des échantillons. L'approche de Levitech est basée sur un réacteur en ligne (le Levitrack) où le transport est contrôlé par un palier à gaz atmosphérique. Alors que l'échantillon se déplace le long du réacteur, il est successivement exposé au TMA, N₂, H₂O et encore N₂. Les zones de précurseur sont répétées sur la longueur de la ligne, qui a également une zone de chauffage et de refroidissement à l'entrée et la sortie du réacteur. Le rendement du système est 1 nm d'Al₂O₃ par mètre parcouru sur la ligne. Dans le réacteur SoLayTec, le substrat se déplace d'avant en arrière au-dessous des zones d'injection de TMA et d'H₂O. Dans cette machine, la vitesse de dépôt dépend du nombre de fentes d'injection et du nombre de passages par seconde.

Dans l'ALD spatiale, le temps de cycle est déterminé en définitive par la vitesse des réactions des précurseurs à la surface de dépôt et non par les étapes de purge qui évitent des

réactions parasites CVD entre les précurseurs. Les deux systèmes de SALD présentés plus haut conduisent à des vitesses de dépôt significativement plus élevées (30-70 nm/min) que celles obtenues généralement avec l'ALD temporelle (quelques nm/min au maximum). De plus, ces réacteurs n'ont pas besoin de pompes à vide car les systèmes fonctionnent à pression atmosphérique. Par ailleurs, le dépôt se fait uniquement sur les substrats et non pas sur les murs du réacteur comme pour un système ALD temporel.

Une question importante à aborder est de savoir si le passage à l'échelle industrielle des procédés ALD compromet les propriétés des couches d'Al₂O₃. Les propriétés de passivation des couches d'Al₂O₃ déposées dans un réacteur ALD « batch » de marque ASM et un réacteur d'ALD spatiale en ligne de Levetech ont été comparées avec celles des couches déposées dans un réacteur à plaque unique : la même qualité de passivation a été observée lors du passage du procédé ALD à l'échelle industrielle [Dingemans12]. De nos jours, des systèmes d'ALD spatiale et à lot ont déjà été installés sur des lignes de production pilote chez un certain nombre de fabricants de cellules solaires et dans des instituts de recherche.

B.2. Elaboration d'Al₂O₃ par ALD à l'INL

B.2.a. Echantillons utilisés

La croissance de type Float zone (Fz) permet d'obtenir du silicium de haute qualité avec un taux d'oxygène et de carbone faible, inférieur à 5.10^{15}cm^{-3} . Le dopage est réalisé lors de la purification sous une atmosphère mêlant un gaz inerte (N₂ ou Ar) à un gaz dopant (PH₃ pour type n et B₂H₆ pour type p). Pour étudier la passivation de surface, on privilégiera l'utilisation de wafers Fz qui ont une pureté élevée. Dans ces conditions la durée de vie des porteurs minoritaires sera limitée par les recombinaisons de surface. Les cellules solaires peuvent être réalisées à partir de silicium de type p ou n. Aujourd'hui la majeure partie des cellules solaires est fabriquée à partir de silicium de type p pour lequel tous les procédés de fabrication ont été développés depuis de nombreuses années. Cependant le silicium de type p est plus sensible aux contaminations métalliques présentes dans la charge que le silicium de type n. De plus, le silicium de type n n'est pas sensible à la dégradation photo-induite due à la formation de complexes B-O observés dans le silicium de type p sous éclairage. Ainsi le besoin d'un rendement de conversion élevé affichant une stabilité dans le temps, fait du silicium de type n un excellent candidat pour la fabrication de cellules. Dans le cadre de notre étude des wafers de silicium de type n et p ont été utilisés afin d'étudier et de quantifier les qualités passivantes d'Al₂O₃ pour ces deux types.

L'étude de la passivation des substrats en fonction des différents paramètres d'élaboration d'Al₂O₃ (nettoyage pré-dépôt, température de dépôt, temps de purge, épaisseur de la couche) ainsi que l'optimisation des traitements thermiques post dépôt (recuit d'activation) ont été réalisées sur des plaquettes de silicium 2 pouces d'orientation (100), et occasionnellement (111), polies sur les deux faces. La gamme de résistivités des substrats

varie entre 0,8 et 20 Ω.cm. Ces valeurs ont été choisies soit pour s'approcher de la résistivité des substrats utilisés pour les cellules industrielles (~ 1 Ω.cm), soit pour comparer nos meilleurs résultats de passivation avec l'état de l'art (> 10 Ω.cm). Pour vérifier l'uniformité des couches (épaisseur et propriétés optiques), des plaquettes de silicium de 200 mm de diamètre ont été utilisées. Des émetteurs industriels dopés au bore (p+ avec une résistance carrée ~80 Ω/□) sur les deux faces sur une base en silicium (~ 1 Ω.cm) de type n ont également été utilisés. La passivation de ces émetteurs polis et texturisés par Al₂O₃ a été évaluée. Enfin, la conformité des dépôts a été vérifiée sur des surfaces de silicium présentant des texturations de surface avec des rapports d'aspect compris entre 1 et 24.

B.2.b. Nettoyage pré-dépôt

La surface du silicium est fortement réactive et présente une grande affinité chimique notamment avec l'oxygène dans l'air. Il est donc souvent difficile d'obtenir un état de surface totalement dépourvu d'impuretés et de le maintenir ainsi. L'opération de nettoyage pré-dépôt est déterminante pour l'obtention d'une passivation de surface performante, stable et reproductible. Elle conditionne notamment la passivation chimique (densité de défauts d'interface) qui est fortement liée aux propriétés de l'interface entre le substrat et la couche passivante. De plus, les mécanismes de croissances ainsi que les propriétés de l'interface et du matériau (notamment la densité) peuvent être fortement influencés par les terminaisons de surface et leur densité. Ces dernières sont conditionnées par le traitement de surface du substrat avant dépôt [Puurunen05]. Plusieurs types de nettoyages sont décrits dans la littérature [Werner90, Kern70, Kern90]. Une méthode fréquemment utilisée dans le domaine du photovoltaïque et de la microélectronique pour nettoyer le silicium utilise un mélange « Piranha ». Cette méthode sera utilisée dans notre étude comme nettoyage « standard ». Cette préparation de surface s'effectue en trois étapes :

❖ HF-1 : désoxydation de la surface du silicium avec de l'acide fluorhydrique (HF):



Cette étape a pour but d'éliminer, par dissolution, l'oxyde natif superficiel (épaisseur de l'ordre du nanomètre) présent sur les wafers de silicium. Cette couche peut contenir des contaminants provenant de l'air, des contenants de stockage ou des étapes technologiques subies précédemment par les plaquettes de silicium. Pour cette étape, on utilisera du HF dilué à 5% dans lequel on va tremper la plaquette de silicium pendant environ 10 secondes. Un rinçage à l'eau désionisée est réalisé après cette désoxydation. La surface du silicium devient hydrophobe suite à ce traitement.

❖ Mélange « Piranha »

La deuxième étape de ce nettoyage consiste à immerger les échantillons pendant 10 minutes dans une solution Piranha. Cette solution est un mélange à concentration variable d'acide

sulfurique H₂SO₄ et de peroxyde d'oxygène H₂O₂ donnant lieu à une réaction fortement exothermique (environ 160°C). Dans le cadre de cette étude, un dosage d'un volume d'acide sulfurique à 70% à un volume de peroxyde d'oxygène à 30% a été utilisé. Le caractère oxydant très fort de la solution, permet la dissolution des résidus organiques (éléments carbonés) et l'oxydation de la surface du silicium.

❖ HF-2 (ou HF-last)

L'étape finale du nettoyage est une immersion de 10 secondes dans une solution de HF dilué à 5% pour dissoudre la couche superficielle d'oxyde formée pendant l'étape précédente. La gravure de cette couche sacrificielle de SiO₂ (~ 2 - 4 nm [Bordihn11]) permet d'écarter les impuretés qui ont potentiellement diffusé dans les premières couches atomiques du substrat. On peut constater l'hydrophobie de la surface après cette étape, ce qui signifie que les liaisons pendantes à la surface du Si sont saturées par des atomes d'hydrogène.

Certains auteurs notent qu'après l'action de l'acide, une fine couche de HF (formée par adsorption) recouvre temporairement la surface de Si, la protégeant ainsi de l'atmosphère oxydante [Nicollian82]. Dans ce cas, il serait inutile de rincer à l'eau et sécher la plaquette de Si après sa sortie du bain HF (risque de re-contamination). Néanmoins le rinçage est fortement conseillé pour éviter tout contact de l'opérateur avec le HF restant sur les wafers et les pinces. Entre chaque étape d'immersion ainsi qu'en fin de nettoyage les échantillons sont donc rincés à l'eau déionisée. La passivation étant très sensible à la pureté de l'eau, il est nécessaire de s'assurer que la résistivité de l'eau déionisée est suffisamment élevée (~ 10 - 14 MΩ.cm à 25 °C). Il est préférable de réaliser ce nettoyage en intégralité peu de temps avant le dépôt de la couche.

Pour réaliser le nettoyage, une nacelle en quartz est utilisée. Cela permet d'optimiser le nombre d'échantillons traités simultanément (6 maximum positionnés verticalement) afin d'assurer une désoxydation/oxydation homogène sur les deux faces. Pour le transport des échantillons entre le nettoyage et l'introduction dans le réacteur de dépôt, une boîte à positionnement vertical est préférable pour éviter les risques de contamination des surfaces. Le temps entre le nettoyage et l'introduction des échantillons dans la chambre de dépôt est minimisé (de l'ordre de 10 minutes) pour limiter la croissance inévitable d'une couche superficielle d'oxyde natif SiO_x. Pour favoriser la reproductibilité du processus ce temps est fixé à 15 minutes pour chaque dépôt. La vitesse de croissance de SiO₂ sur du silicium orienté (100) augmente de façon logarithmique avec le temps ; elle est d'environ 0,2 nm par décennie (de minutes) à température ambiante [Mernde83]. Tenant compte de cette dynamique de croissance et des conditions expérimentales lors de notre étude, l'épaisseur de la couche d'oxyde (SiO₂ ou SiO_x en fonction de l'interface) devrait être comprise entre 0,2 et 0,4 nm au moment de l'introduction de l'échantillon dans le bâti de dépôt.

Afin de mettre en évidence l'influence du nettoyage sur la passivation et les propriétés du matériau déposé [Puurunen05], les différents traitements pré-dépôt résumés dans le

(Tableau B. 2) ont été utilisés. La gravure par HF de quelques couches atomiques d'oxyde à la surface du silicium est largement utilisée dans la littérature pour assurer une efficacité maximale du nettoyage [Luder11, Kern90, Kranz14]. La gravure HF après une oxydation chimique par voie humine (piranha) et une oxydation sèche (par exposition O₃) ont été comparées. Pour prouver l'intérêt et l'efficacité de cette gravure isotrope de la surface, elle a été comparée à un simple décapage de l'oxyde natif par une immersion HF. L'effet de ces nettoyages sur les résultats de passivation sont donnés dans le chapitre D.

Nettoyage pré-dépôt	Détails expérimentaux
Piranha	HF / H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂ / HF
Ozone	HF / O ₃ / HF
BOX	Aucun traitement
HF	Une seule immersion de 10 s dans une solution à 5 % de HF

Tableau B. 2 Différents traitements effectués avant le dépôt des couches d'Al₂O₃.

B.2.c. Présentation du réacteur Ultratech Fiji F200

Le réacteur Ultratech / Cambridge NanoTech Fiji F200 utilisé est un système disposant d'un vide moyen ($\sim 10^{-2}$ Torr) qui permet des dépôts en mode plasma ou thermique et de plusieurs possibilités de précurseurs liquides et de gaz plasma. Le système de base donne les caractéristiques principales du bâti et comprend:

- un système de dépôt plasma / thermique sur un diamètre maximum de 200 mm (dimensions maximales des échantillons : 200 mm de diamètre et 6,35 mm de hauteur) ;
- un porte-échantillon qui peut être chauffé jusqu'à 500°C ;
- une source plasma à couplage inductif à distance (remote);
- 4 entrées de gaz plasma;
- des vannes à membrane avec des actionneurs à très haute vitesse (qui permettent des temps d'ouverture extrêmement faibles) ;
- 4 entrées de précurseurs liquides;
- des jauges de pression dans différentes zones du bâti (suivi permanent de la pression);
- différentes zones de chauffage possibles : précurseurs, lignes de précurseurs, murs du bâti, porte échantillon, vanne d'isolation.



Figure B. 11 Système ALD Fiji F200

La géométrie hyperboloïde de la chambre de dépôt combinée avec le dispositif de chauffage parabololoïde du substrat crée un flux laminaire des précurseurs et des radicaux plasmas arrivant perpendiculairement sur le porte échantillon (Figure B. 12 a). Cette architecture optimise l'uniformité des couches et minimise le temps de cycle et la quantité de précurseur utilisé.

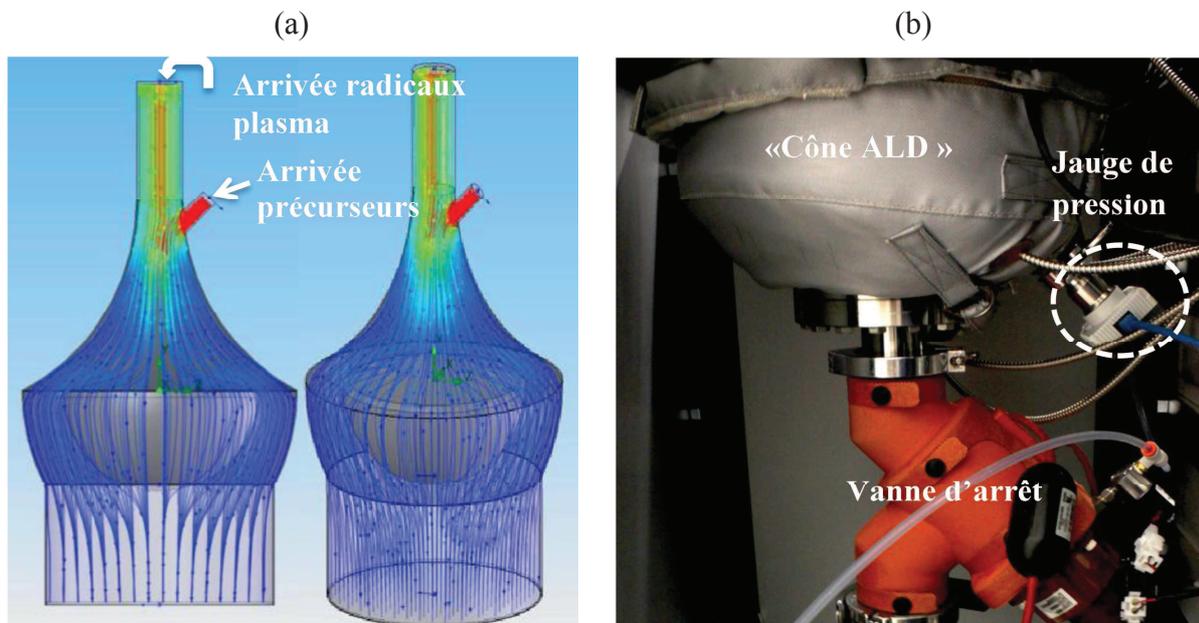


Figure B. 12 Géométrie de la chambre de dépôt ALD avec simulation du flux de gaz en considérant l'entrée gaz porteur – précurseur et l'entrée gaz – radicaux plasma ; b. Partie inférieure du réacteur, éléments entre la chambre de dépôt et le système de pompage.

Le « **Cône ALD** » placé dans la partie inférieure de la chambre de dépôt (Figure B. 12.b) permet à l'excès de vapeurs réactives restantes de former un film sur une structure poreuse avant d'atteindre le système de pompage, réduisant ainsi les dépôts sur la tuyauterie et dans la pompe. Cela permet de réduire les coûts d'entretien du système de pompage et empêche l'excès des gaz d'être évacué dans l'environnement.

Une **vanne d'arrêt** normalement ouverte isole la chambre de dépôt du système de pompage (Figure B. 12.b). Elle est fermée lorsque la chambre est « remplie » d'azote lors du chargement et déchargement des échantillons. Dans certaines conditions opératoires, la vanne peut être fermée au cours du dépôt pour permettre l'augmentation du temps de séjour des réactifs gazeux dans la chambre. De cette façon la saturation de la réaction entre le précurseur présent et les terminaisons surfaciques de l'échantillon est assurée. Ainsi la croissance de la couche est uniforme même si la topographie de l'échantillon présente un fort ratio d'aspect. La vanne d'arrêt est chauffée pour éviter la condensation des matériaux précurseurs. Les dispositifs de chauffage ont un dispositif de commande de température interne avec une consigne fixée à 150 °C.

Une **jauge Pirani** permet un suivi permanent de la pression dans l'enceinte de dépôt. Etant donné que le capteur est exposé à l'environnement de dépôt pour mesurer la pression dans la chambre, l'excès de précurseur va enrober le tube du capteur et provoquer une dérive de la pression au fil du temps. La jauge doit être étalonnée à des intervalles réguliers et remplacée périodiquement, en fonction de l'utilisation du système et de l'accumulation de précurseur sur le tube de la sonde.

Le système Fiji permet le **chauffage** indépendant des différentes zones (Figure B. 13) pour un meilleur contrôle de la température du réacteur. Du point de départ du flux des réactants jusqu'à leurs évacuation de la chambre de dépôt les zones possibles de chauffage sont :

A) réservoirs des réactants ($T \leq 220^\circ\text{C}$) ;

Les précurseurs utilisés pour le dépôt d'alumine (TMA, H₂O) n'ont pas besoin d'être chauffés. Le chauffage est utilisé quand la volatilité du précurseur est insuffisante. Dans ce cas, il faut tout de même surveiller de ne pas dépasser la température de décomposition du précurseur.

B) ligne de distribution des précurseurs (par défaut à 150 °C, $T_{\text{max}} = 150^\circ\text{C}$) ; Un flux d'argon circule dans cette ligne qui joue le rôle de gaz « porteur » pour les précurseurs et qui permet l'optimisation du flux laminaire.

C) ligne de transmission des précurseurs dans la chambre de dépôt (par défaut à 150 °C, $T_{\text{max}} = 150^\circ\text{C}$) ;

D) parois de l'enceinte de dépôt ($T_{\text{max}} = 300^\circ\text{C}$) ; port-échantillon, support métallique circulaire ($T_{\text{max}} = 500^\circ\text{C}$) ; Cône de piégeage du précurseur en excès ($T_{\text{max}} = 300^\circ\text{C}$) ;

Pour une température de dépôt donnée (T_{dep}), la température aux points D, E et F (Figure B. 13) seront réglées pour favoriser l'uniformité : $T_{\text{dep}} = T_D = T_E = T_F$.

Le système Fiji possède également une **source plasma** à couplage inductif (PCI) avec une puissance maximale de 300W. La PCI fournit une excellente uniformité des couches, avec une incorporation organiques réduite et à des températures plus basses qu'en mode thermique (jusqu'à la température ambiante). Le plasma est généré dans la source ICP déportée à l'extérieur de la chambre de réaction : de cette façon la protection des échantillons contre les dommages causés par plasma est assurée. La source ICP a un débit de gaz constant pour fournir un flux laminaire vers la chambre et éviter la condensation et la réaction du précurseur dans le plasma.

Les recettes de dépôt, l'ouverture/ fermeture du bâti pour le chargement/ déchargement des échantillons ainsi que le démarrage/ arrêt de la machine sont effectués via un programme LabVIEWTM installé sur l'ordinateur portable dédié à cette machine. L'interface de ce programme est très intuitive et donne accès à un certain nombre d'informations comme les températures dans les différentes zones de chauffage, les débits des flux de gaz, le suivi de la pression, la recette de dépôt (Figure B. 14).

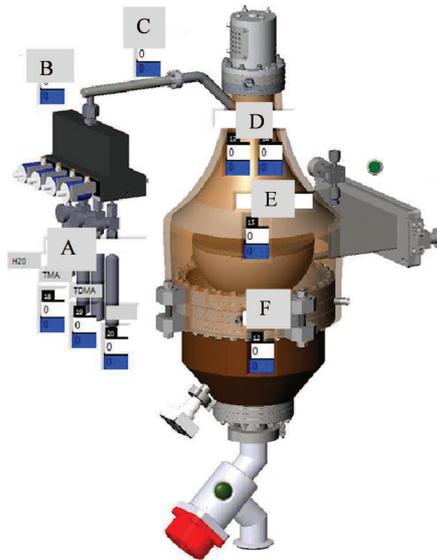


Figure B. 13 Zones de chauffage possibles: A- réservoirs de précurseurs, B- vanne de distribution, C- ligne d'arrivée des précurseurs, D - mur de la chambre de dépôt, E – port-échantillon, F - cône de piégeage

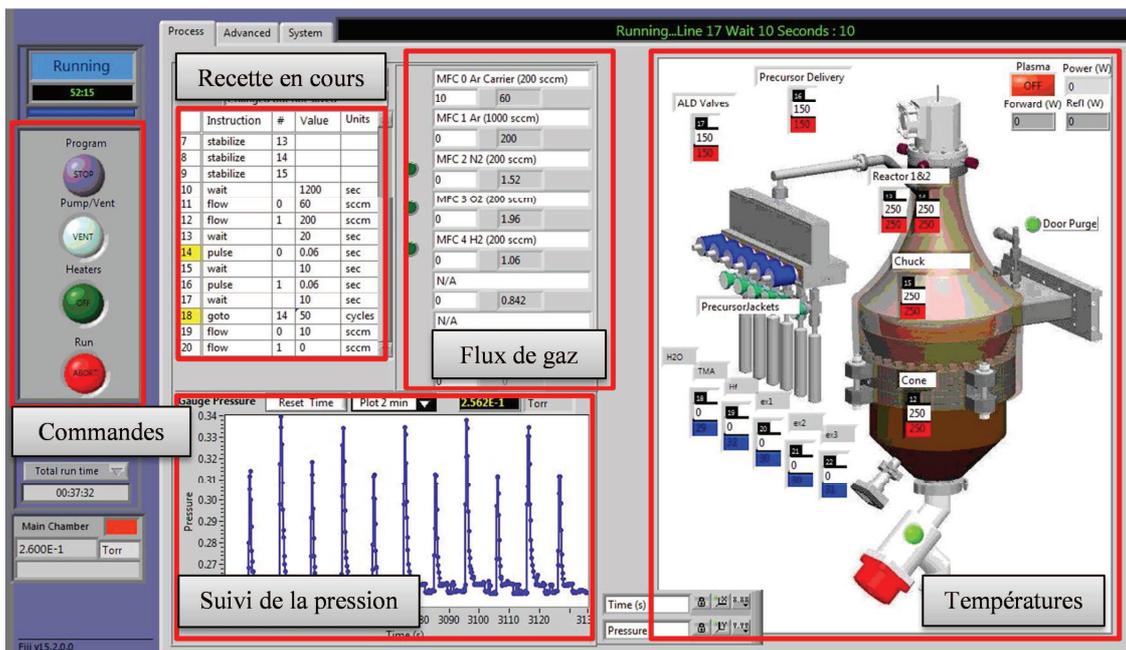


Figure B. 14 Interface du programme LabView implanté sur la machine Fiji F200.

B.2.d. Recettes de dépôt

Les dépôts ALD sont généralement réalisés avec deux réactifs gazeux qui sont alternativement introduits dans la chambre de dépôt sous vide chauffée dans laquelle un substrat est placé. L'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) est produit à partir du triméthylaluminium (Al(CH₃)₃ ou TMA) comme précurseur d'aluminium et d'un oxydant comme précurseur

d'oxygène: l'eau pour la voie thermique ou l'oxygène pour la voie assistée par plasma. Chaque cycle ALD consiste en un pulse de TMA, suivi d'une purge d'argon, puis d'un pulse d'oxydant, suivi d'une purge d'argon. Le dépôt se fait sous une pression d'argon d'environ 0,2 Torr. Il est nécessaire de s'assurer que la pression dans l'enceinte de dépôt est plus faible que la pression de vapeur saturante des réactifs gazeux (9 Torr @ 20 °C pour le TMA et 17,5 Torr @ 20 °C pour l'eau).

Le développement d'une recette de dépôt concerne principalement l'optimisation de trois paramètres clé pour le cycle ALD:

- la température de dépôt : T_{dep} (gamme possible dans le réacteur utilisé : 25 à 500 °C) ;
- le temps d'ouverture de la vanne du précurseur ou le temps de pulse: t_{pulse} (ce paramètre permet d'agir sur la quantité de précurseur introduit dans la chambre de dépôt) ;
- le temps de purge : t_{purge} (ce temps doit être suffisamment long pour évacuer du réacteur l'excès de précurseur et les sous-produits de la réaction).

Au début de notre étude, les deux derniers paramètres (t_{pulse} , t_{purge}) ont été fixés, en discussion avec le constructeur, pour assurer un procédé robuste (voir recette standard Annexe 1). Un exemple de cycle de la recette standard thermique est donné sur la Figure B. 15 où les temps d'exposition au précurseur TMA (0,06 s) et à l'oxydant H₂O (0,06 s) ainsi que les temps de purges (10 s) assurent un procédé ALD stable qui conduit à des dépôts uniformes et conformes à 200°C. Les pulses de TMA et d'eau correspondent au temps d'ouverture de la vanne des réservoirs de précurseur. Ce temps d'ouverture reste constant dans la fenêtre de températures utilisées (100-300°C). Pour le TMA un pulse correspond à 1,2 mg de précurseur qui est introduit dans le bâti. Le temps de purge représente le temps de pompage entre l'introduction de chaque précurseur. Ce temps est nécessaire afin d'évacuer le précurseur restant et les produits dérivés de la réaction. Les réactions chimiques associées sont données dans le paragraphe B.1.c.ii.

Le temps de dépôt peut cependant être optimisé en réduisant les temps de purge et en augmentant la température de dépôt comme indiqué dans le Tableau B. 3 pour le procédé thermique. A chaque changement de la température de dépôt, il est nécessaire de vérifier que le procédé reste dans la fenêtre ALD, c'est-à-dire que l'épaisseur déposée lors d'un cycle correspond à une monocouche d'adsorbant (réactifs gazeux). Lorsque la température de dépôt diminue, les temps de purge devront être augmentés (voir tableau ci-dessous) car l'énergie cinétique des molécules de précurseur est directement proportionnelle avec la température (lois thermodynamiques).

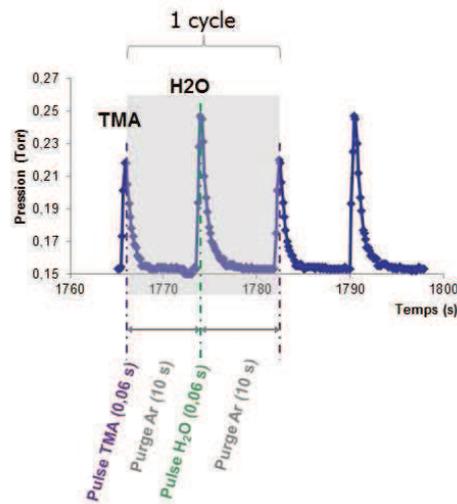


Figure B. 15 Capture d'écran illustrant les séquences alternées d'introduction des précurseurs (TMA et H₂O) et les périodes de purge (Argon) pendant 1 cycle ALD.

Température (°C)	t _{Purge} TMA	t _{Purge} H ₂ O	t _{cycle} (s)
300	5	5	10,12
250	8	8	16,12
200	10	10	20,12
150	20	20	40,12
100	30	30	60,12
75	60	60	120,12
50	120	120	240,12
25	180	180	360,12

Tableau B. 3 Temps de purge en fonction de la température de dépôt pour voie thermique (Th-ALD).

Même si théoriquement on peut diminuer la température des dépôts jusqu'à la température ambiante ceci n'est pas conseillé pour les dépôts par voie thermique. Premièrement, en diminuant la température la durée du cycle s'allonge considérablement (de 200°C à 25°C le temps de cycle passe de 20 secondes à 360 secondes). Deuxièmement, à 25 °C la volatilité de l'eau est faible et la réactivité de la vapeur d'eau introduite sera moindre voire inexistante. Pour ces deux raisons, à basse température l'utilisation des dépôts assistés plasma (PE-ALD) est préférable.

Le principe du procédé PE-ALD est similaire au Th-ALD. La différence essentielle réside dans le précurseur d'oxygène (dioxygène) qui est ici sous forme gazeuse et qui, sous l'effet du plasma aura le même effet oxydant que le pulse d'eau du procédé Th-ALD (cycle plasma et cycle thermique Figure B. 16). Un plasma d'argon est généré lors du pulse O₂ par une source plasma à distance placée dans la partie supérieure du bâti de dépôt. Sous

l'influence du plasma, les O₂ seront transformés en radicaux O⁻ très réactifs mais avec une durée de vie limitée. La réactivité et la volatilité des radicaux O⁻ ne dépend pas de la température de dépôt contrairement à celle de l'eau qui diminue fortement pour de températures inférieures à 100 °C. De ce fait le PE-ALD sera plus adapté pour les dépôts à basse température que le Th-ALD. Un exemple de recette de dépôt à 200°C plasma est donné dans l'Annexe 1. De la même manière que pour le procédé thermique, le temps de purge du TMA changera en fonction de la température de dépôt (voir Tableau B. 4). Le temps de purge O₂ reste en revanche le même pour la gamme 25 – 300 °C.

Température (°C)	t _{Purge} TMA	t _{Purge} O ₂	t _{cycle} (S)
300	5	5	30,06
250	8	5	33,06
200	10	5	35,06
150	20	5	45,06
100	30	5	55,06
75	60	5	85,06
50	120	5	145,06
25	180	5	205,06

Tableau B. 4 Temps de purge en fonction de la température de dépôt pour la voie plasma.

Dans le Tableau B. 5 on compare les temps de cycle en fonction de la température de dépôt pour les deux voies, thermique et plasma.

Température (°C)	t _{cycle} (s) thermique	t _{cycle} (s) plasma
300	10,12	30,06
250	16,12	33,06
200	20,12	35,06
150	40,12	45,06
100	60,12	55,06
75	120,12	85,06
50	240,12	145,06
25	360,12	205,06

Tableau B. 5 Comparaison des temps de cycle thermique / plasma pour différentes températures.

Si on ne regarde que la durée des dépôts (indépendamment des propriétés des couches), on constate que pour des hautes températures (>150°C) il est plus rentable d'utiliser la voie thermique tandis que pour des basses températures (<150°C) la voie plasma sera plus adaptée.

Les propriétés de l'interface et de la couche varient également avec la température de dépôt [Puurunen05, Dingemans12]. Dans le cadre de notre étude des températures de dépôt entre 100 et 300 °C ont été étudiées.

Si les dépôts plasma ont un grand intérêt pour les basses températures, les dépôts thermiques se distinguent par leur meilleure conformité. En mode plasma, la conformité est réduite par la durée de vie limitée des radicaux O⁻. Pour des forts ratios d'aspect (>10 ou >30 suivant les matériaux, les substrats et les conditions de dépôt) les radicaux O⁻ vont se recombiner avant d'atteindre le « fond » des nanostructures [Knoops10].

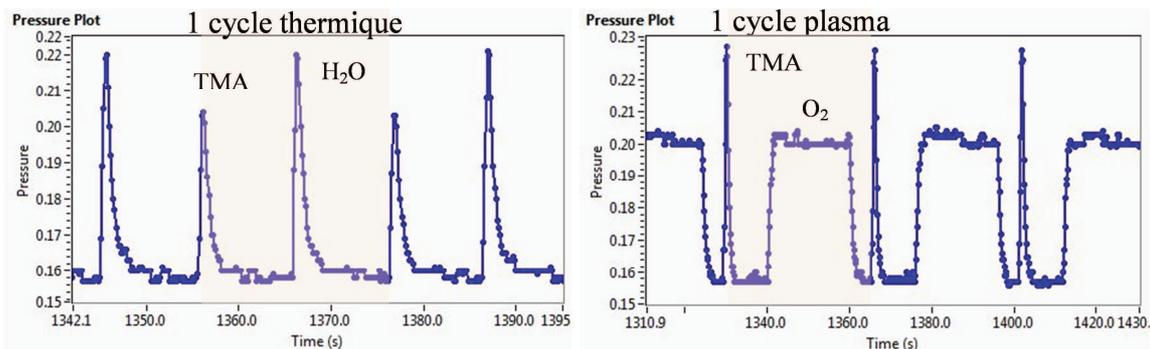


Figure B. 16 Capture d'écran illustrant un cycle thermique et un cycle plasma.

Si la surface à recouvrir est texturée avec un rapport d'aspect <30, on pourra utiliser une recette thermique standard ou mode continu (Continuous ModeTM) car la chambre de dépôt est purgée en continu (la vanne « stop » entre la chambre et la pompe n'est jamais fermée) (Annexe 1). En laissant la vanne ouverte en permanence on considère que la réaction du précurseur avec l'échantillon est quasi instantanée dès le pulse de précurseur. Si la surface est texturée avec un rapport d'aspect >30 et que le dépôt doit être conforme, une recette thermique adaptée sera utilisée appelée « Exposure ModeTM » (Expo). En mode « Expo », la vanne « stop » sera fermée avant l'introduction des précurseurs et maintenue fermée pendant un temps déterminé. Cette fermeture permet de prolonger le temps de résidence des précurseurs dans le bâti et donne donc plus de temps à ces derniers pour diffuser dans les structures profondes qui sont plus difficilement accessibles (voir Figure B. 17). Un exemple de recette en mode Expo est donné dans l'Annexe 1. Les temps de présence des précurseurs dans le bâti sont à adapter en fonction du rapport d'aspect des nanostructures.

Etant donné la meilleure conformité obtenue avec le procédé ALD thermique et considérant les innovations que peuvent apporter les surfaces nanostructurées, ce travail de thèse est basé sur une investigation plus poussée des couches d'Al₂O₃ déposées par voie thermique pour la passivation des nouvelles architectures de cellules solaires en silicium.

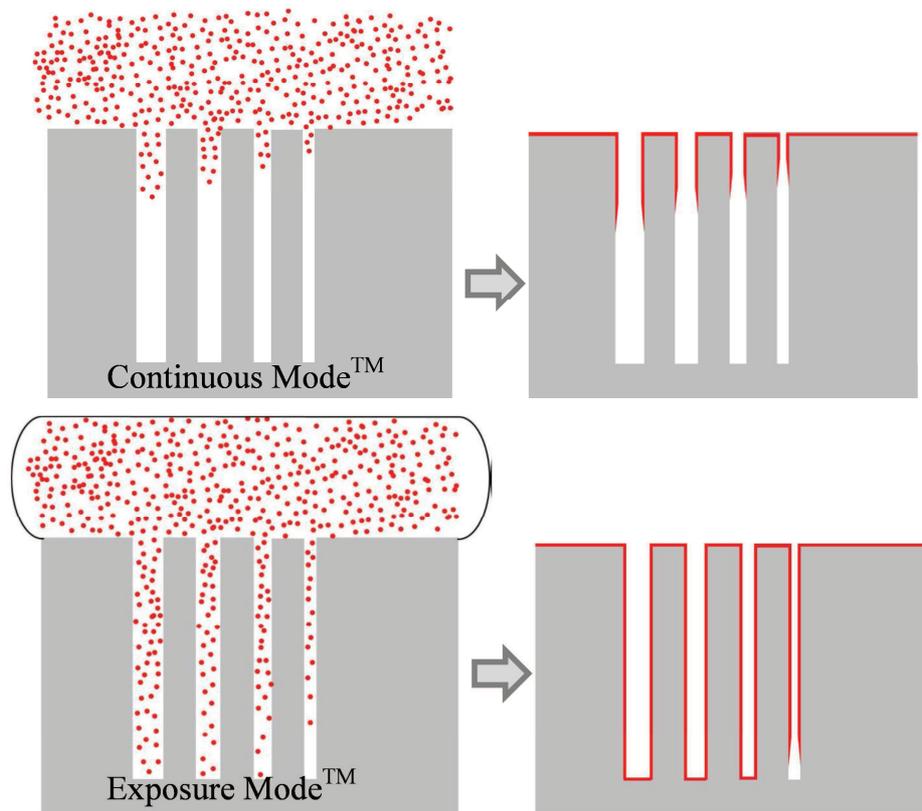


Figure B. 17 Principe d'un dépôt Th-ALD en mode « Continu » ou « Expo » sur un substrat à fort ratio d'aspect.

B.2.e. Porte-échantillon

Afin de mesurer la passivation de surface, des échantillons symétriques avec un dépôt uniforme sur les deux faces du wafer sont nécessaires. Un wafer de silicium placé sur le porte-échantillon de notre réacteur est recouvert d'un dépôt d'oxyde uniforme sur la face avant avec un dépôt parasite en bordure de la face arrière. La compare la face arrière de deux substrats, après dépôt de 100 nm d'Al₂O₃ réalisés voie plasma (PE-ALD) et thermique (Th-ALD). Une couronne d'oxyde (bleue) apparaît en face arrière des substrats, 5 fois plus large dans le cas du dépôt Th-ALD (T) que dans le cas du dépôt PE-ALD (P).



Figure B. 18 Dépôts "parasites" en face arrière des substrats lors d'un dépôt de 100 nm d'Al₂O₃.

Pour réaliser des couches d'épaisseur égale sur les deux faces du substrat tout en évitant une éventuelle oxydation (SiO_x) de la face en contact avec le porte-échantillon et pour optimiser le temps de dépôt, il est préférable de faire le dépôt sur les deux faces en même temps.



Figure B. 19 Support en quartz 2 pouces pour le dépôt double face.

Une solution est de surélever horizontalement les échantillons en les plaçant sur des supports en quartz. Des supports ont été dimensionnés et fabriqués comme dans la Figure B. 19. Des tests ont été réalisés en utilisant ces supports pour des dépôts en Th-ALD et PE-ALD. Pour le procédé Th-ALD, l'épaisseur déposée sur les deux faces est équivalente, ce qui n'est pas le cas pour le procédé PE-ALD. Ceci peut être expliqué par la durée de vie limitée des radicaux plasmas O^- qui est insuffisante et qui empêche un dépôt symétrique sur les deux faces des plaquettes de silicium. Par conséquent, l'utilisation des supports en quartz ne sera adaptée que pour le procédé thermique (Figure B. 20).

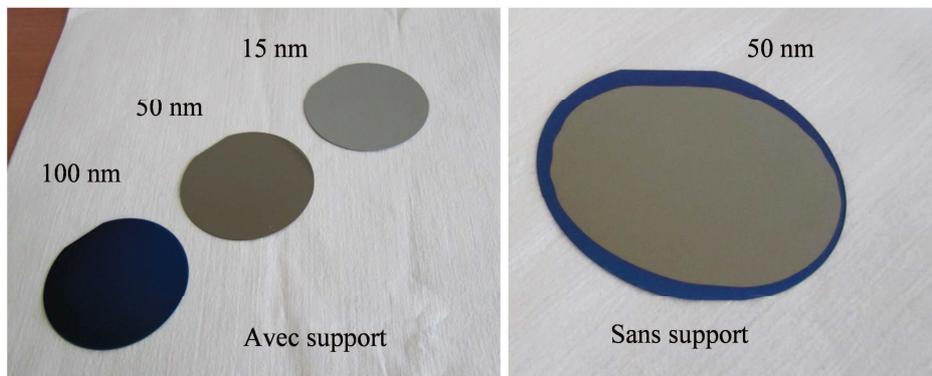


Figure B. 20 Face arrière de substrats recouverts de dépôts de différentes épaisseurs en Th-ALD avec et sans supports en quartz.

B.2.f. Four de recuit

Après le dépôt de la couche d' Al_2O_3 , un recuit est nécessaire afin d'activer les charges négatives dans la couche d'alumine et de créer une passivation par effet de champ. Ce recuit sera effectué dans un four tubulaire à chargement manuel de marque AET (Figure B. 21.b) avec une capacité de montée en température jusqu'à $800\text{ }^\circ\text{C}$. L'uniformité de la température dans le four est estimée par le constructeur à $\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$. Un balayage en azote ou en oxygène (flux de gaz de 0 à 13 L/min) du four est possible. Les paramètres étudiés seront la

température de recuit (entre 300 et 500 °C), le temps de recuit (entre 5 et 30 min), le gaz de recuit (oxygène, azote ou air) et le débit de gaz de recuit (entre 0 et 13 L/min). Un paragraphe dans le Chapitre D est réservé à la description de l'optimisation de ce recuit.

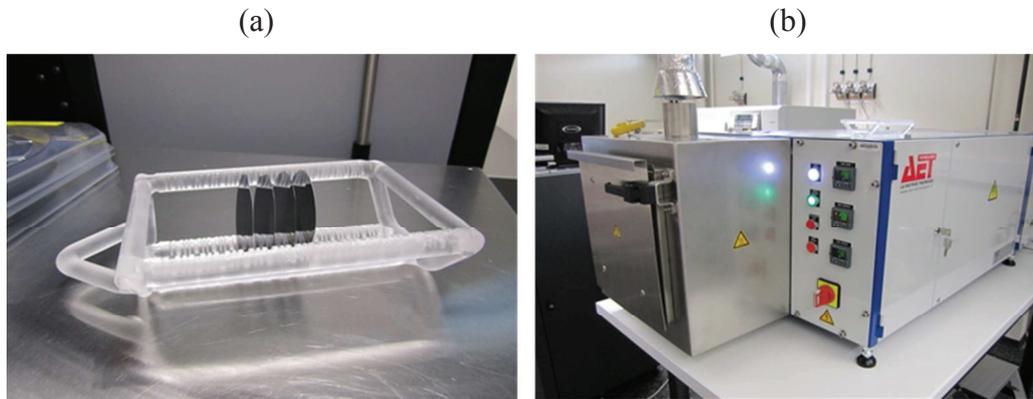


Figure B. 21 (a) Support en quartz utilisé pour le recuit ; (b) Four AET utilisé pour le recuit d'activation.

B.3. Conclusion

Les dispositifs devenant de plus en plus petits, et les structures de plus en plus complexes, la nécessité de pouvoir déposer des couches minces d'épaisseur et de composition contrôlée n'a jamais été autant d'actualité. La technique d'ALD, avec ses réactions autolimitantes et séparées, est en mesure de répondre à cette contrainte. Les avantages technologiques de l'ALD, à savoir la croissance de couches ultra-minces de très bonne qualité (densité, propriétés électrique, interface substrat/couche déposée) et le control de l'épaisseur à l'échelle de la couche atomique, font de l'ALD une méthode de dépôt adaptée aux exigences de l'élaboration de couches de passivation de surface pour le domaine du photovoltaïque en silicium. De plus, l'excellent recouvrement de surface y compris sur des structures 3D complexes (facteur de forme élevé) qui est la particularité du procédé ALD thermique utilisé lors de cette thèse, permet d'envisager le développement des nouvelles architectures innovantes de cellules solaires en silicium à haut rendement.

En détaillant le principe de dépôt, dans ce chapitre nous avons mis en évidence les paramètres (température, temps de pulse, temps de purge) à optimiser impérativement lors du développement d'un procédé avec un régime de croissance ALD présentant des réactions auto-limitantes et séparées.

L'autre élément qui joue un rôle primordial lors du procédé (vitesse de croissance) et qui peut influencer les propriétés du matériau déposé (densité, impuretés incorporées) est le type de réactants utilisés (précurseurs). Ces réactifs nécessitent une ingénierie moléculaire très délicate assurant à la fois leur volatilité et leur transport en phase gaz sans décomposition, tout en gardant une réactivité rapide et sélective à la surface du substrat. Pour les dépôts d'alumine développés dans cette thèse, nous avons utilisé un composé organométallique courant, le TMA et l'eau comme oxydant. Nous avons vérifié que ces molécules et leurs propriétés (pression de vapeur saturante, stabilité thermique) étaient adaptées à notre procédé (niveau de pression dans l'enceinte, gamme de température de dépôt).

Nous avons enfin décrit les conditions expérimentales et le protocole mis en place pour le dépôt de couches d'alumine pour la passivation de substrats de silicium, avec en particulier les spécificités du réacteur Fiji F200 (Ultratech), la préparation des substrats et les caractéristiques des « recettes utilisées ».

B.4. Sources bibliographiques

- [Airliquide] TriMethylAluminium - Solar Grade (>99%), Al(CH₃)₃, CAS n°75-24-1, EINECS n° 200-853-0
- [Bordihn11] S. Bordihn, P. Engelhart, V. Mertens, G. Kesser, D. Köhn, G. Dingemans, M.M. Mandoc, J.W. Müller, W.M.M. Kessels, High surface passivation quality and thermal stability of ALD Al₂O₃ on wet chemical grown ultra-thin SiO₂ on silicon, *Energy Procedia* 8 (2011) 654–659.
- [Devi13] A. Devi, et al., *Coordination Chemistry Reviews*, 257 (2013) 3332-3384
- [Dingemans11] G. Dingemans, Nanolayer surface passivation schemes for silicon solar cells, PhD thesis (2011).
- [Dingemans12] G. Dingemans, W.M. M. Kessels, Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells, *J. Vac. Sci. Technol. A*30, 040802-1, 2012
- [Elliot04] S. D. Elliott and J. C. Greer, *J. Mater. Chem. Models for ALD and MOCVD growth of rare earth oxides*, 14, 3246 (2004).
- [George10] S. M. George, *Atomic Layer Deposition*, *Chem. Rev.* 110, 111 (2010).
- [Golstein08] D. N. Goldstein, J. A. McCormick, S. M. George, Al₂O₃ Atomic layer deposition with trimethylaluminum and ozone studied by in situ transmission FTIR spectroscopy and quadrupole mass spectrometry, *J. Phys. Chem. C* 112, 19530 (2008).
- [Hausmann02] D. M. Hausmann, E. Kim, J. Becker, and R. G. Gordon, *Atomic Layer Deposition of Hafnium and Zirconium Oxides Using Metal Amide Precursors* *Chemistry of Materials* (2002) 14, 4350-4358
- [Heil07] S.B.S. Heil, J.L. van Hemmen, C.J. Hodson, N. Singh, J.H. Klootwijk, F. Roozeboom, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels, Deposition of TiN and HfO₂ in a commercial 200 mm remote plasma atomic layer deposition reactor, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2007. 25: p. 1357-1366.
- [Heil08] S. B. S. Heil, J. L. van Hemmen, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, Reaction mechanisms during plasma-assisted atomic layer deposition of metal oxides: A case study for Al₂O₃, *J. Appl. Phys.* 103, 103302 (2008).
- [Kern70] W. Kern, D.A. Poutinen, *Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology*, RCA review, vol. 31, pp. 187-206, 1970
- [Kern90] W. Kern, *The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology*, *J. Electrochem. Soc.* vol. 137 (6) 1887-1892, 1990
- [Knoops10] H.C.M. Knoops, E. Langereis, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels, Conformality of Plasma-Assisted ALD: Physical Processes and Modeling, *J. Electrochem. Soc.* (2010) vol. 157 no. 12 G241-G249

- [Koponen15] S. E. Koponen, P. G. Gordon, S. T. Barry, Principles of precursor design for vapour deposition methods, *Polyhedron* (2015), in press
- [Kranz14] C. Kranz, S. Wyczanowska, U. Baumanna, S. Dorn, S. Queisser, J. Schweckendiek, D. Pysch, T. Dullweber, Industrial cleaning sequences for Al₂O₃-passivated PERC solar cells, *Energy Procedia* 55 (2014) 211 – 218.
- [Langereis08] E. Langereis, J. Keijmel, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *Appl. Phys. Lett.* 92, 231904 (2008).
- [Langmuir16] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221-95 (1916)
- [Leskalä02] Atomic layer deposition : from precursors to thin film structures, *Thin Solid Films* 409 (2002) 138–146
- [Leskalä03] M. Leskelä, M. Ritala, Atomic Layer deposition chemistry: recent developments and future challenges, *Angew.Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 5548.
- [Luder11] T. Lüder, G. Hahn, B. Terheiden Passivation of Si Wafers by ALD-Al₂O₃ Films with Different Surface Conditioning, *Energy Procedia* 8 (2011) 660–665.
- [Matero04] R. Matero, Atomic Layer Deposition of Oxide Films - Growth, Characterisation and Reaction Mechanism Studies, Doctoral thesis, University of Helsinki, Finland (2004).
- [Mernde83] G. Mernde, Oxidation of etched silicon in air at room temperature; Measurements with ultrasoft X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA) and neutron activation analysis, *Surface Science*, vol. 128, pp. 169-175, 1983.
- [Miikkulainen13] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, R. L. Puurunen, Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends, *Journal of Applied Physics* 113, 021301 (2013)
- [Musschoot12] Musschoot, Dendooven, et al., Conformality of thermal and plasma enhanced atomic layer deposition on a non-woven fibrous substrate, *Surface and Coatings Technology*, 2012.
- [Naumann12] V. Naumann, M. Otto, R. Wehrspohn, W. M. et C. Hagendorf, Interface and material characterization of thin ALD Al₂O₃ layers on crystalline silicon, *Energy Procedia* , 127, pp. 312-318, 2012.
- [Nicollian82] E. Nicollian et J. Brews, *MOS Physics and Technology*, New York: John Wiley & Sons, 1982, p. 668.
- [Potts11] S. Potts, Introduction to the Oxford Instruments OpAL and FlexAL ALD Reactors, NanoLab@TU/e Colloquium, 2011
- [Profijt11] Profijt, Potts, et al., *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2011. 29: p. 050801-26.

[Puurunen04] R.L. Puurunen, W. Van Der Vorst, Island growth in the atomic layer deposition of zirconium oxide and aluminum oxide on hydrogen-terminated silicon: Growth mode modeling and transmission electron microscopy, *J. Appl. Phys.*, 2004, 96, 12.

[Puurunen05] R.L. Puurunen, Surface chemistry of atomic layer deposition: a case study for the trimethylaluminum/water process, *Journal of Applied Physics* vol. 97 (2005):12, pp. 121301-121301-52

[Suntola77] T. Suntola and J. Anston, Method for producing compound thin films, US Patent n 4058430, 1977

[Suntola92] T. Suntola, Atomic layer epitaxy, *Thin Solid Films*, 1992, 216, 84

[Werner90] K. Werner, The Evolution of Silicon Wafer Technology, *Journal of Electrochemical Society*, 137 (16), pp. 1887-1892, 1990

[Zaera12] F. Zaera, The surface chemistry of atomic layer depositions of solid thin films, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, pp. 1301-1309, 2012.

[Zaera13] F. Zaera, Mechanisms of surface reactions in thin solid film chemical deposition processes, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, pp. 3177-3191, 2013.

Chapitre C: Résultats de caractérisation physico – chimique des couches d'Al₂O₃

Afin de corrélérer les propriétés des couches déposées et leurs capacités passivantes, il est nécessaire de caractériser finement le matériau déposé. Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés physiques, chimiques, optiques et structurales des couches élaborées à l'INL. Une importance particulière est donnée à l'analyse de l'interface Al₂O₃ / Si qui joue un rôle majeur dans les recombinaisons de surface. Une partie de ces caractérisations ont été faites en collaboration avec plusieurs équipes de l'INL (les équipes Hétéroépitaxie & Nanostructures et Spectroscopies & Nanomatériaux) ainsi qu'avec le SIMAP à Grenoble.

L'élaboration d'une couche passivante d'Al₂O₃ comporte trois étapes essentielles : nettoyage efficace des substrats, dépôt de la couche diélectrique d'Al₂O₃ et recuit d'activation de charges fixes. Ces trois procédés dépendent de différents paramètres qu'il est nécessaire d'optimiser afin de minimiser la vitesse des recombinaisons de surface. L'influence de ces paramètres sur les propriétés physico-chimiques de la couche déposée est analysée dans ce chapitre.

Ce chapitre comporte plusieurs parties qui décrivent :

- les caractérisations physiques des couches déposées (épaisseur, rugosité, densité, propriétés optiques) ;
- l'étude de l'interface entre le substrat et l'oxyde ;
- les caractérisations structurales et chimiques de la couche et des interfaces ;
- l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés physico-chimiques du matériau.

C.1. Mesures de la vitesse de dépôt et de la rugosité de surface

Comme évoqué précédemment (Chapitre B), un dépôt ALD est constitué d'une succession de cycles. Chaque cycle permet le dépôt d'une monocouche atomique d'adsorbant, à condition que le dépôt soit élaboré dans la fenêtre ALD. Le paramètre utilisé pour décrire la vitesse de dépôt en ALD est la vitesse de croissance par cycle (GPC- growth per cycle). Pour déterminer ce paramètre, l'épaisseur des dépôts obtenus pour différents nombres de cycles (50 à 200 cycles) a été mesurée par microscopie à force atomique (AFM). Un procédé de photolithographie classique suivie d'une gravure HF sélective de la couche d'alumine a été utilisé pour produire une marche entre la couche déposée et le substrat (Figure C. 1). Des échantillons ayant subi un nombre de cycles ALD différent (50, 100, 150, 200 et 500 cycles Th-ALD à une température de dépôt standard de 250 °C) ont été analysés. Cette mesure physique inclut une éventuelle couche d'interface (SiO_x) entre le substrat en silicium et la couche d'Al₂O₃, gravée elle aussi par le HF.

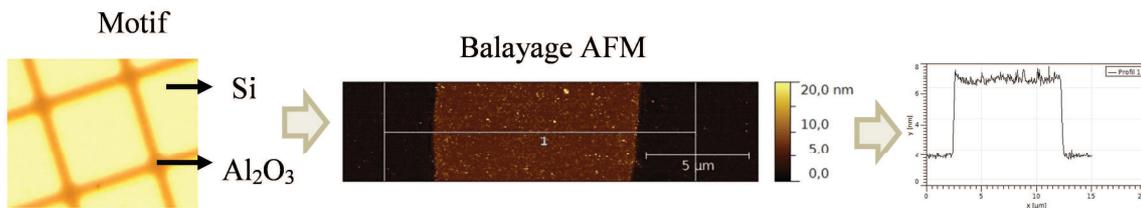


Figure C. 1 Protocole de mesure de l'épaisseur des dépôts ALD par AFM

Le temps d'immersion dans l'acide fluorhydrique dilué (5%) a été adapté en fonction de l'épaisseur de la couche à graver (pour graver 50 cycles d'Al₂O₃, 2-3 secondes suffisent). La gravure par acide fluorhydrique étant isotrope (Figure C. 2), l'échantillon ne doit pas rester immergé trop longtemps car l'acide risque de graver également la couche d'Al₂O₃ à l'endroit où elle est protégée par le masque.

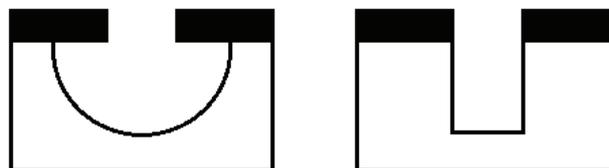


Figure C. 2 Gravure isotrope (à gauche) et gravure anisotrope (à droite).

En effet pour une couche de 500 cycles, un temps d'immersion d'environ 30 secondes, nécessaire pour graver le matériau, conduit à une gravure latérale trop importante qui rend la mesure inexploitable. Cette méthode est par conséquent applicable de préférence pour les couches fines (1 - 20 nm). Pour mesurer des couches plus épaisses à l'aide de l'AFM il est nécessaire d'utiliser un mode de gravure isotrope (plasma par exemple).

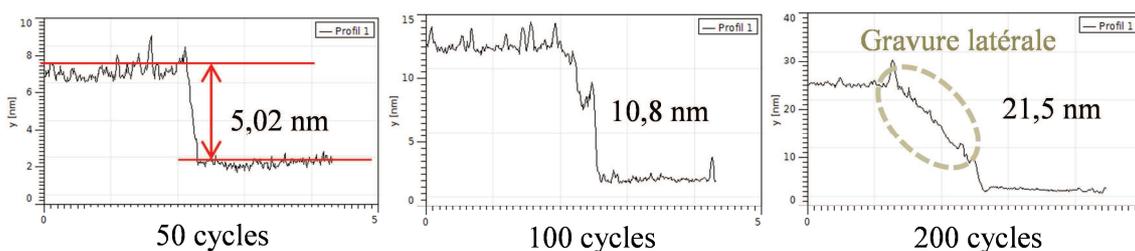


Figure C. 3 Mesures AFM après gravure de dépôts d'Al₂O₃ sur substrats de silicium.

En exploitant les mesures AFM nous avons obtenu les épaisseurs présentées dans le tableau ci-dessous.

Nombre de cycles ALD	Epaisseur mesurée (nm)
50	5
100	10,8
150	16
200	21,5

Tableau C. 1 Epaisseurs des couches d'Al₂O₃ déposées par ALD thermique mesurées par AFM

En traçant l'épaisseur de la couche mesurée en fonction du nombre de cycles ALD (Figure C. 4), nous obtenons (pente de la courbe) une vitesse de croissance par cycle (GPC) de 1,07 Å pour la température de dépôt de 250 ° C. La valeur obtenue est légèrement supérieure aux vitesses de dépôt présentées dans la littérature. Dingemans et al. [Dingemans10] obtient un GPC de 1 Å/cycle pour un procédé thermique (TMA, H₂O) à 250 °C. Betra et al. présente une vitesse de croissance de 0,94 Å/cycle pour un dépôt thermique à 200 °C [Batra15]. La vitesse de dépôt calculée dans notre cas inclut l'éventuelle couche interfaciale de SiO_x ce qui pourrait être à l'origine de cette légère différence entre nos valeurs et celles de la littérature.

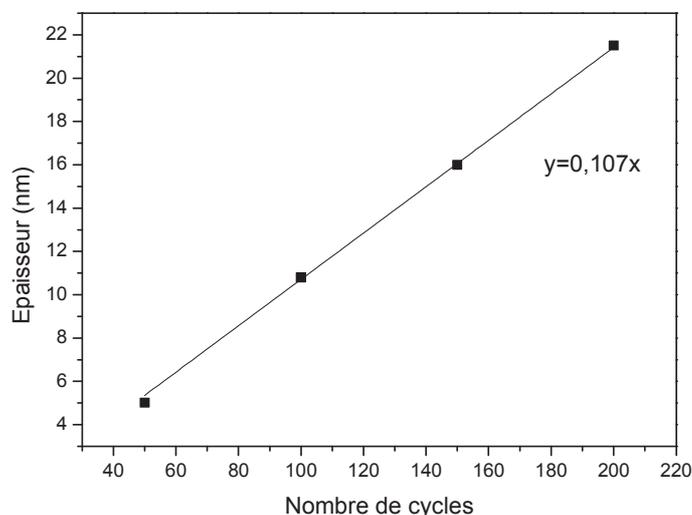


Figure C. 4 Epaisseur du dépôt d'Al₂O₃ en fonction du nombre de cycles Th-ALD à 250 °C.

Pour les applications optiques en particulier, la rugosité de surface est un paramètre très important. Dans le cadre de notre étude, la rugosité de surface (air/Al₂O₃) a été mesurée pour plusieurs épaisseurs d'Al₂O₃ déposées. Cette analyse a été réalisée par AFM sur une surface de 2x2 μm². La rugosité (R_q) des substrats de silicium FZ utilisés est autour de 0,28 nm (moyenne de 5 mesures). Pour les couches d'Al₂O₃ de 2 à 15 nm d'épaisseur, la rugosité mesurée est de 0,26 à 0,27 nm et elle reste stable lors de l'augmentation de l'épaisseur de la

couche déposée (jusqu'à 85 nm). Ces valeurs sont très faibles, mais la rugosité devra être prise en compte pour les couches de moins d'un nanomètre. Ces mesures permettent de conclure que les dépôts d'Al₂O₃ aussi minces que 2 nm sont continus.

Comme mentionné précédemment, les mesures par AFM sont des mesures physiques, cette méthode ne nous donne pas d'information sur les propriétés des interfaces (Si / Al₂O₃, Al₂O₃ / air) ou de la couche déposée. Les caractérisations présentées par la suite viennent compléter les informations manquantes.

C.2. Etude du matériau et des interfaces

Pour les couches très fines (d'épaisseur inférieure à quelques dizaines de nanomètres), les propriétés des interfaces (substrat / Al₂O₃, Al₂O₃ / air) jouent un rôle très important, en particulier pour contrôler la passivation de la surface du substrat. Pour la prise en compte de l'interface, plusieurs méthodes de caractérisation complémentaires ont été utilisées : ellipsométrie, réflectivité de rayons X (XRR), spectroscopie photoélectronique X (XPS), microscopie à transmission (TEM).

C.2.a. Mesures ellipsométriques : extraction de l'indice de réfraction, de l'épaisseur et caractérisation des interfaces

L'ellipsométrie est une technique de mesure non-destructive utilisée principalement pour obtenir les propriétés optiques et l'épaisseur des couches minces déposées sur un substrat connu. Cette analyse de surface est basée sur la mesure de l'état de polarisation de la lumière lors de sa réflexion sur la surface d'un matériau. Cette méthode de mesure permet d'accéder, en plus de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du matériau, aux éventuelles couches d'interfaces ainsi qu'à l'estimation de leurs compositions chimiques (via l'indice de réfraction). L'ellipsométrie peut par conséquent donner une estimation de la densité (porosité) et de la stœchiométrie (variation des propriétés optiques avec la stœchiométrie). Pour une bonne exploitation des résultats en ellipsométrie il est nécessaire de disposer des éléments suivants :

- ❖ un modèle optique de l'échantillon (empilement de couches constituant l'échantillon et interfaces) ;

Pour construire le modèle optique, les études réalisées dans la littérature sur les interfaces Si / Al₂O₃ et Al₂O₃ / air ont été considérées. Naumann [Naumann12] met en évidence une couche de SiO_x ~ 1 nm à l'interface de films d'Al₂O₃ déposées par ALD thermique à 220 °C sur silicium après un nettoyage HF. Selon cette étude, l'oxyde SiO_x d'interface contient une grande quantité résiduelle de liaisons –OH suite à la croissance « imparfaite » (par îlots) de la première monocouche d'alumine. Dingemans [Dingemans11]

précise que cette couche est à l'origine du bon niveau de passivation chimique et que sa formation prend place pendant les premiers cycles ALD. Pour Gusev [Gusev00] en revanche, l'épaisseur de la couche SiO_x est plus importante ~ 2,2 nm (dépôt ALD thermique sur silicium avec nettoyage HF, température de dépôt non spécifiée). Les propriétés de l'interface (présence ou pas de SiO_x et son épaisseur) varient en effet d'une étude à l'autre car l'interface Si / Al₂O₃ est très sensible au procédé d'élaboration et au protocole expérimental (réacteur de dépôt, nettoyage pré-dépôt, température de dépôt).

Petrik et al. [Petrik13] utilise plusieurs modèles optiques pour étudier l'interface Si / Al₂O₃ pour des couches d'épaisseur variable entre 1 et 50 nm, déposées par ALD plasma : ces modèles prennent en compte une rugosité d'interface (50% Si, 50 % Al₂O₃) et une couche de SiO_x. Cette étude met en évidence une couche de SiO_x ~ 0,9 nm avec des rugosités d'interface (0,3 nm pour l'interface Si / SiO_x et 0,15 nm pour l'interface SiO_x / Al₂O₃) ainsi qu'une couche surfacique hydrocarbonée de 0,5 nm provenant d'une contamination par les particules présentes dans l'air.

Dans le cadre de notre étude, différents modèles optiques ont été considérés en se basant sur les modèles cités de la littérature (Figure C. 5).

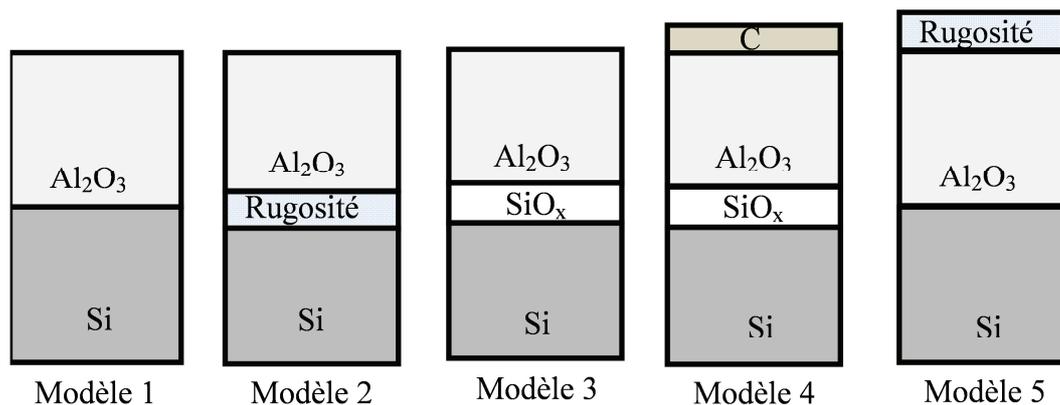


Figure C. 5 Modèles optiques pour les couches d'Al₂O₃ déposées sur des substrats de Silicium par ALD thermique.

- ❖ un modèle de dispersion pour l'indice optique (indice de réfraction n et indice d'extinction k).

Dans la littérature les modèles empiriques classiques de dispersion sont utilisés pour modéliser l'évolution de l'indice optique avec la longueur d'onde [Kim97, Kumar09, Houska12, Petrik13] : la loi de Cauchy (formule C. 1) [Petrik13] et celle de Sellmeier (formule C. 2) [Kumar09]. La qualité de l'ajustement entre les données expérimentales et la relation de dispersion est indiquée par l'erreur quadratique moyenne (MSE), une faible valeur MSE indique un bon ajustement entre le modèle de dispersion et les données expérimentales. Compte tenu du MSE, la loi de Sellmeier a permis un meilleur ajustement avec les données expérimentales. De plus, elle est plus précise pour caractériser un matériau à travers une large

gamme spectrale [Petrik13]. Les paramètres λ_1 et B ont été fixées pour l'analyse aux valeurs suivantes: B = 1,32 et $\lambda_1 = 121,59$ nm, selon Kumar et al. [Kumar09].

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad \text{C. 1}$$

$$n(\lambda) = \sqrt{A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2}} \quad \text{C. 2}$$

Pour notre étude, des couches de 20 à 1000 cycles Th-ALD ont été déposées sur des substrats de Si(100), FZ de type n, polis sur les deux faces avec une résistivité de 10 Ω .cm. Le nettoyage est standard (HF, Piranha, HF). Elles ont été analysées après dépôt par ellipsométrie spectroscopique dans la gamme 1,5 - 5 eV en utilisant un appareil Jobin Yvon Horiba. L'angle d'incidence par rapport à la surface étant fixé à 20°.

Afin de s'approcher au mieux des mesures, plusieurs modèles optiques ont été considérés (Figure C. 5). Tout d'abord, un modèle optique simple a été supposé, avec une transition abrupte entre la couche d'Al₂O₃ et le substrat en silicium (modèle 1 sur la Figure C. 5). Dans ce cas, l'indice de réfraction d'Al₂O₃ est fortement dépendant de l'épaisseur du film, comme illustré sur la Figure C. 6 (carrés noirs creux). Une augmentation significative de l'indice de réfraction lorsque l'épaisseur diminue est observée pour des épaisseurs inférieure à 50 nm ($n = 1,65$ pour une épaisseur de couche de 50 nm et $n = 2,15$ pour 3,9 nm). De plus, la précision de l'ajustement diminue pour des épaisseurs inférieures à 15 nm. Pour des épaisseurs supérieures à 50 nm, la valeur extraite de l'indice de réfraction ($n = 1,65$) est constante et en accord avec la littérature [Kumar09]. A partir de ces résultats, nous avons conclu que le modèle optique simple (modèle 1) n'était pas adapté et que la contribution des interfaces devait être prise en compte.

Comme proposé par Petrik et al. [Petrik13], la rugosité à l'interface Si / Al₂O₃ a été prise en compte dans l'analyse des données d'ellipsométrie. Une couche d'interface composée de 50% de Si et 50% d'Al₂O₃ (Modèle 2) a été ajoutée pour simuler la rugosité de l'interface. Dans notre cas, les calculs conduisent à une rugosité d'interface négligeable de seulement 0,02 nm d'épaisseur et des valeurs de MSE plus élevées que pour le modèle optique simple. Par conséquent, dans notre cas, la rugosité d'interface n'explique pas les valeurs de l'indice de réfraction élevées calculées pour les faibles épaisseurs d'Al₂O₃. Le procédé Th-ALD conduit à un dépôt plus conforme que celui par PE-ALD (ALD plasma) qui a été utilisé par Petrik et al. Cela peut expliquer les interfaces rugueuses observées dans leur cas. De la même façon une couche de rugosité a été introduite en surface (Modèle 5), mais les données expérimentales ne sont pas bien ajustées par ce modèle. Cela s'avère cohérent avec la valeur très faible de rugosité de surface mesurée par AFM (0,26 nm).

Une couche d'oxyde de silicium riche en liaisons Si-O-Si et Si-Si a été introduite dans la littérature pour expliquer les mesures d'indice de réfraction des couches d'oxyde très minces déposées sur des substrats de Si [Aspnes79, Fujiwara07, Langereis09]. Une couche d'oxyde riche en silicium (SiO_x, x<2) a été introduite dans notre modèle optique à l'interface entre le substrat de Si et la couche d'Al₂O₃ (Modèle 3 sur la Figure C. 5). L'indice de réfraction de SiO_x devrait être intermédiaire entre le silicium cristallin (n ~ 3.87) et le SiO₂ stœchiométrique (n ~ 1,46). Les meilleurs ajustements pour l'ensemble des données ont été obtenus lors de l'introduction d'une couche de SiO_x d'épaisseur entre 0,8 et 1,2 nm avec un indice de réfraction de 3,17. Les nouvelles valeurs d'indice de réfraction d'Al₂O₃ extraites avec le modèle 3 sont représentées sur la Figure C. 6 (cercles pleins rouges) en fonction de l'épaisseur. Visiblement l'introduction d'une couche de SiO_x de fort indice, à l'interface Si / Al₂O₃ diminue la valeur calculée de l'indice de réfraction d'Al₂O₃ qui est désormais proche de la valeur attendue de 1,64 pour les couches plus épaisses que 10 nm, en accord avec la littérature [Kumar09]. La valeur de 1,64 est obtenue dans la littérature [Kumar09] sur des couches épaisses (>200 nm) pour lesquelles les interfaces n'ont plus un rôle primordial dans la mesure. L'indice de réfraction varie avec les conditions d'élaboration des matériaux. Par exemple Batra et al. [Batra15] observe un indice de 1,5 et 1,62 (@ 630 nm) pour des dépôts par ALD thermique à 100 °C et 300 °C respectivement. Ces variations des propriétés optiques trouvent leur origine dans les fluctuations de la densité des couches avec les paramètres de dépôt [Dingemans10a].

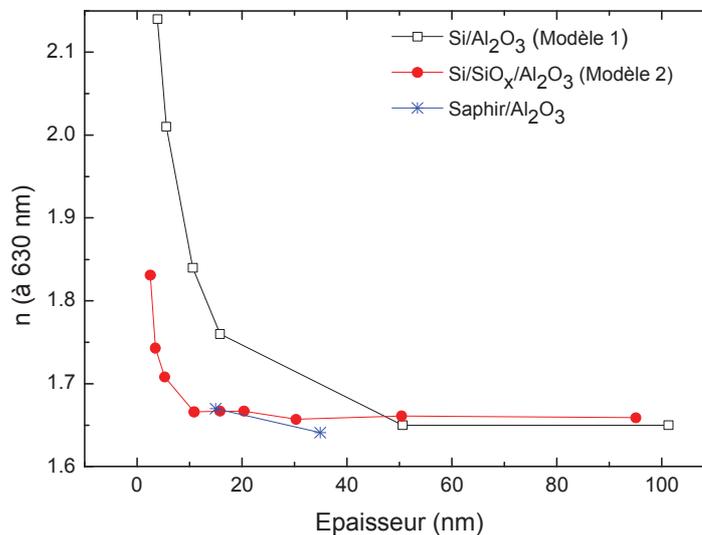


Figure C. 6 Indice de réfraction d'Al₂O₃ déposé sur Si et sur un substrat de saphir en fonction de l'épaisseur de la couche. Les données d'ellipsométrie ont été ajustées sans couche d'interface (carrés creux noirs et étoiles bleues) et avec une interface SiO_x. Couches déposées par Th-ALD à 250 °C.

Les indices de réfraction calculés avec les modèles optiques 1 et 3, pour différentes épaisseurs sont représentés sur la Figure C. 6. Toutes les valeurs de l'indice de réfraction sont

données pour une longueur d'onde de 630 nm. Les paramètres ajustés sont présentés dans le Tableau C. 2 qui donne les épaisseurs des couches (e), les indices de réfraction (n), le coefficient de Sellmeier A et l'erreur quadratique moyenne (MSE) pour indiquer la qualité de l'ajustement. On note que la précision du fit (MSE) est améliorée par l'introduction de l'interface SiO_x. MSE augmente pour des couches plus épaisses d'Al₂O₃ (500 et 1000 cycles). Ce phénomène a déjà été décrit par Petrik et al. [Petrik13] et peut indiquer une légère hétérogénéité de l'indice de réfraction dans l'épaisseur ou d'autres non-idéalités de la couche qui ne sont pas prises en compte par ces modèles. Compte tenu des études des interfaces Si / SiO₂ par ellipsométrie [Aspnes79, Tomozeiu11] et de la valeur élevée de l'indice de réfraction ($n_{\text{SiO}_x} \sim 3,17$) qui permet d'ajuster nos résultats expérimentaux, la composition de la couche d'interface SiO_x peut être estimée à $x < 0,4$. Cependant, même avec une couche d'interface SiO_x, une augmentation de l'indice de réfraction est observée pour une épaisseur inférieure à 10 nm. Cet effet est attribué à la grande influence de l'interface dans la mesure de couches très minces (<10 nm) et également à la forte corrélation entre l'indice de réfraction et l'épaisseur dans les mesures optiques [Chandler03, Petrik13].

	Cycles ALD	30	50	100	150	500	1000
Modèle 1	e (Al ₂ O ₃)	3.9	5.5	10.6	15.8	50.9	101.2
	n	2.15	2	1.84	1.76	1.66	1.65
	A	3.25	2.65	2.01	1.8	1.37	1.37
	MSE	2.76	2.84	2.58	1.67	4.14	8.81
Modèle 3	e (Al ₂ O ₃)	3.4	5.2	10.8	15.8	50.4	100
	e (SiO _x)	0.8	0.8	0.8	0.8	1.2	1.2
	n	1.74	1.7	1.66	1.66	1.65	1.65
	A	1.66	1.54	1.4	1.41	1.38	1.38
	MSE	2.6	2.14	2.3	1.11	4.19	5.15

Tableau C. 2 Paramètres ajustés à partir des mesures d'ellipsométrie en utilisant les modèles 1 et 3: épaisseur (e en nm), indice de réfraction (n à 630 nm), coefficient de la loi Sellmeier (A) et écart quadratique moyen de l'ajustement (MSE).

Pour confirmer l'influence d'une couche d'interface entre le substrat de silicium et Al₂O₃ sur les valeurs mesurées de l'indice de réfraction, l'alumine a été déposée sur des substrats de saphir (substrats Plan A (11–20) polis en face avant). Dans ce cas la présence de SiO_x est évidemment exclue et les données peuvent être correctement analysées avec un modèle optique simple saphir / Al₂O₃. Comme représenté sur la Figure C. 6, l'indice de réfraction mesuré sur une couche d'Al₂O₃ de 15 nm d'épaisseur déposée sur saphir est de 1,67. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus sur l'empilement Si / Al₂O₃, en utilisant le modèle 3 et tend à confirmer l'existence de la couche d'interface SiO_x de fort indice à l'interface Si / Al₂O₃.

Un dernier modèle optique, tenant compte à la fois d'une couche d'interface SiO_x et d'une couche de contamination surfacique de carbone (modèle 4) comme proposé par Petrik

et al. [Petrik13] a été étudié. L'épaisseur calculée de la couche de C est proche de zéro (0.001nm). Par conséquent, la contamination de surface (provenant de l'exposition à l'air des échantillons) n'a pas une influence significative sur les mesures d'ellipsométrie pour nos échantillons.

En résumé, nos résultats d'ellipsométrie ne semblent pas compatibles avec une transition abrupte entre le substrat Si et Al₂O₃ ou avec une rugosité d'interface. Le meilleur ajustement entre les mesures d'ellipsométrie et le modèle optique a été obtenu avec une couche de SiO_x à l'interface Si / Al₂O₃. Cette couche a une épaisseur comprise entre 0,8 et 1,2 nm et un indice de réfraction d'environ 3,17 à 630 nm. L'introduction de cette couche d'interface permet d'extraire des mesures un indices de réfraction de l'ordre de 1,65 (à 630 nm) pour les couches d'épaisseur supérieure à 10 nm. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par Petrik et al. [Petrik13] qui obtient une couche de SiO_x ~ 0,9 nm pour un dépôt plasma entre 1 et 50 nm effectué à 350 °C. La couche de SiO_x est probablement introduite par le nettoyage HF suivi de l'exposition à l'air avant le dépôt qui conduit à une surface de Si-OH qui peut être transformée en SiO_x pendant les premières étapes du processus d'ALD [Dingemans12, Petrik13].

La Figure C. 7 compare la dispersion de l'indice de réfraction pour une couche d'Al₂O₃ de 10 nm d'épaisseur extrait avec le modèle 3 et une courbe de dispersion de référence [Kumar09]. Nos valeurs d'indice de réfraction apparaissent légèrement surestimées (1% environ) par rapport à la courbe de dispersion de Kumar. Ceci peut être expliqué par la forte dépendance des propriétés des couches minces de la procédure de nettoyage et des conditions de dépôt [Kim97].

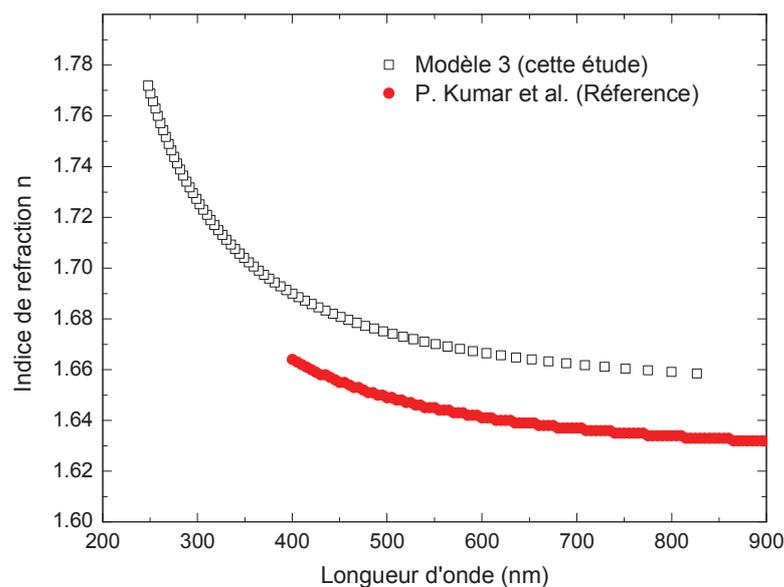


Figure C. 7 Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour une couche d'Al₂O₃ de 10 nm (carrés noirs creux) ainsi que la dispersion de référence [Kumar09] (rouge cercles pleins).

L'uniformité des dépôts thermique et plasma a été vérifiée sur un substrat en silicium de 200 mm de diamètre. Des dépôts de 1000 cycles à 250 °C ont été réalisés pour cette analyse. Dix-sept points uniformément repartis sur le substrat (comme sur la Figure C. 8) ont été analysés pour chaque échantillon par ellipsométrie. A partir de l'ensemble de mesures, l'uniformité de l'épaisseur (e) a été évaluée à l'aide de la formule C. 3. Des écarts de 0,5 % pour les couches TH-ALD et de 2,8 % pour les couches PE-ALD ont été obtenus. L'épaisseur de la couche plasma est maximale au centre et diminue vers les extrémités de l'échantillon circulaire (Figure C. 8.a : l'épaisseur $C_0 > C_1 > C_2$). Ce motif de variation d'épaisseur peut être attribué à une non-uniformité radiale des radicaux plasmas qui ont une durée de vie limitée (Figure C. 8.b : $L_e > L_0$ donc moins de radicaux plasmas aux extrémités qu'au centre) et éventuellement à des fluctuations dans le flux laminaire du gaz porteur (voir la géométrie hyperboloïde de la chambre de dépôt Chapitre B). Néanmoins, l'uniformité est très proche de celle présentée par Dingemans [Dingemans11] : 1,5 % et 4,3 % pour les couches thermiques et plasma respectivement (mesurée sur 50 nm d'Al₂O₃ sur substrat de 200 mm de diamètre). La valeur de l'indice de réfraction à 630 nm est très stable $n = (1,650 \pm 0,002)$ pour les deux procédés de dépôt.

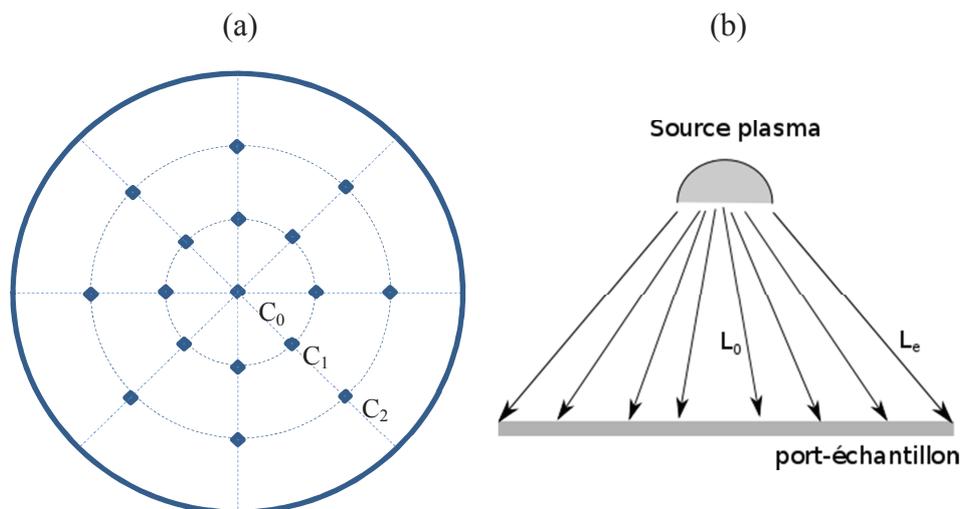


Figure C. 8 (a) Cartographie de mesure d'épaisseur sur un wafer 200 mm de diamètre pour le contrôle de la non-uniformité des couches. (b) représentation schématique du déplacement des radicaux plasmas vers l'échantillon avec L_0 chemin parcouru pour un dépôt au centre du port-échantillon et L_e chemin parcouru pour un dépôt aux extrémités du port-échantillon.

$$N_{uni} (\%) = \frac{e_{max} - e_{min}}{e_{moy}} \cdot 100 \quad C. 3$$

Les résultats obtenus par ellipsométrie sur les couches d'Al₂O₃ confirment que cette technique de mesure optique rapide et sans contact est incontournable pour la caractérisation des couches minces (< 100 nm). Cependant, l'étroite corrélation « indice de réfraction – épaisseur » et la forte influence de l'interface sur les mesures optiques conduisent à une

exploitation difficile des résultats pour les couches ultra-minces (< 10 nm) comme le montre la Figure C. 6. La technique de réflectivité des rayons X présentée par la suite permet dans la continuité de cette étude d'obtenir des résultats complémentaires sur la structure Si / SiO_x / Al₂O₃.

C.2.b. Réflexion des rayons X : extraction de l'épaisseur, de la densité et caractérisation des interfaces

La réflectivité des rayons X (XRR) est un outil de caractérisation des couches minces et des multicouches se basant sur l'analyse de l'intensité des rayons X réfléchis sur les surface / interface(s) de l'échantillon. Les principales applications de cette technique sont la mesure de l'épaisseur des couches et de leur densité. Contrairement à l'ellipsométrie optique, cette technique ne nécessite pas de connaissance antérieure ou d'hypothèse de départ sur les propriétés optiques des couches pour obtenir leur épaisseur.

Les mesures XRR ont été effectuées pour confirmer les épaisseurs de la couche d'interface SiO_x et de la couche d'Al₂O₃ mesurées par ellipsométrie ainsi que pour déterminer leur densité. Nous avons utilisé un diffractomètre Rigaku Smartlab équipé d'une anode tournante 9kW et de haute résolution optique (deux monochromateurs Ge 220 et des fentes d'ouverture étroite) placé sur le faisceau incident. Les mesures ont été faites sur des couches d'Al₂O₃ de 30 à 200 cycles déposées par Th-ALD à 250 °C sur des substrats de Si(100), FZ de type n, polis sur les deux faces avec une résistivité de 10 Ω.cm. Le nettoyage est standard (HF, Piranha, HF). Compte tenu des faibles angles d'incidence des RX (entre l'incidence rasante et 7 °), les résultats sont plus sensibles à une éventuelle couche surfacique hydrocarbonée que dans le cas de l'ellipsométrie (où un angle de 20° par rapport à la surface a été utilisé). Pour cette raison, les données ont également été analysées avec un modèle qui tient compte d'une couche superficielle de carbone, modèle 5 dans la Figure C. 5.

Des exemples de mesures effectuées sur des couches très minces (de 30 à 100 cycles) sont présentés dans la Figure C. 9. Le profil de réflectivité présente des oscillations provenant des interférences constructives / destructives entre les rayons X réfléchis sur les différentes interfaces (Si / SiO_x / Al₂O₃). L'écart entre les oscillations $\Delta(2\Theta)$ est utilisé pour calculer l'épaisseur (e) des couches (en utilisant la loi de Bragg : $e \sim \lambda/\Delta(2\Theta)$, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X). En ajustant les données expérimentales avec un modèle optique (la courbe rouge dans la Figure C. 9 est la simulation du modèle 3 : Si / SiO_x / Al₂O₃) il est possible de remonter aux caractéristiques des couches et interfaces (épaisseur, densité et rugosité en particulier). Une épaisseur minimale est toutefois requise en XRR pour que les oscillations soient visibles et que la mesure soit possible. Dans notre cas, il semble que l'épaisseur de couche minimale pouvant être mesurée est d'environ 3 nm d'Al₂O₃.

Les mesures expérimentales ont été analysées en considérant les modèles 1, 3 et 4. La Figure C. 10 montre les courbes expérimentales et les courbes ajustées obtenues avec ces

modèles pour une couche de 150 cycles. Visiblement, le modèle 3 (Si / SiO_x / Al₂O₃) dans la Figure C. 10.a. conduit à un meilleur ajustement que le modèle 1 (Si/ Al₂O₃). D'autre part, l'introduction d'une couche de carbone à l'interface Al₂O₃/air (modèle 4) apporte une amélioration très légère sur la précision du fit par rapport au modèle 3 (Figure C. 10.b.).

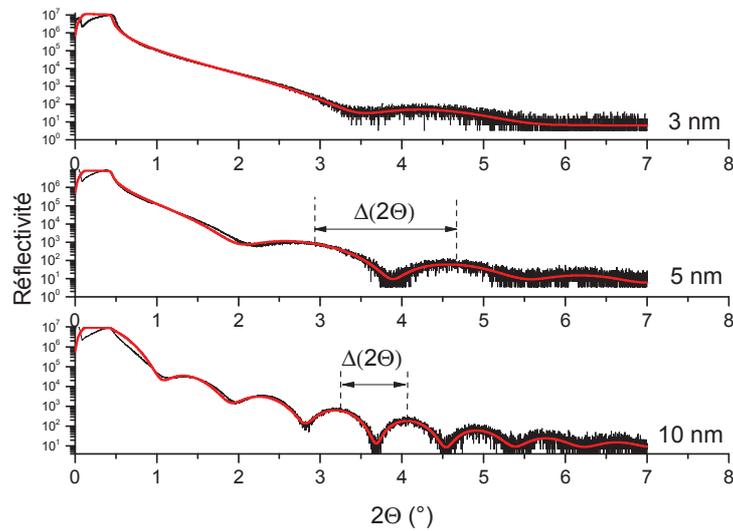


Figure C. 9 Spectres de réflectivité de rayons X mesuré sur des couches Th-ALD de différentes épaisseurs déposées par Th-ALD sur substrats de silicium. Courbes expérimentales (noir) et ajustement avec un modèle optique (rouge).

L'épaisseur (e) des couches et le facteur d'écart entre la mesure et l'ajustement (S) lorsque le modèle 1, 3 et 4 ont été utilisés pour analyser les données expérimentales d'XRR sont données dans le Tableau C. 3.

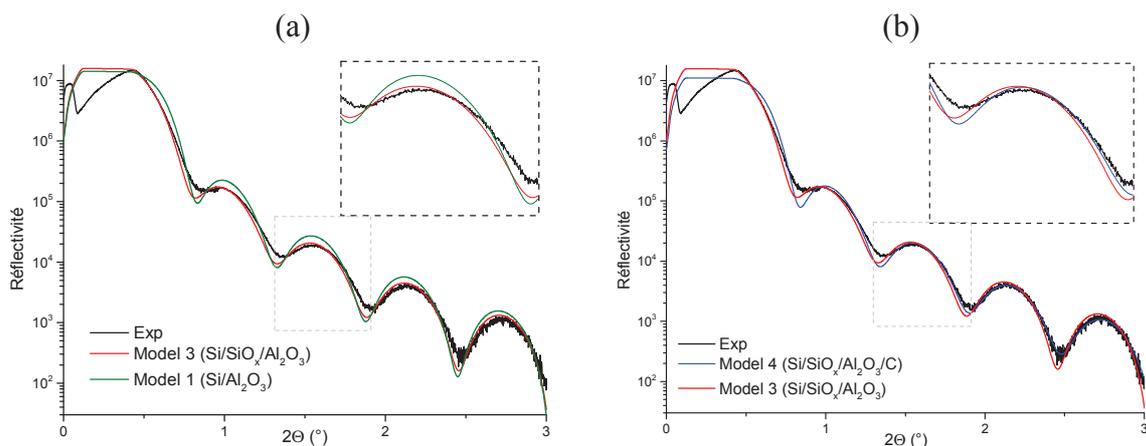


Figure C. 10 Courbes expérimentales (noir) et courbes ajustées pour 150 cycles d'Al₂O₃ sur silicium avec le modèle 1 (Si/SiO_x/Al₂O₃) en vert, 3 (Si/Al₂O₃) en rouge et 4 (Si/SiO_x/Al₂O₃/C) en bleu.

L'introduction d'une interface SiO_x a amélioré la qualité de l'ajustement (S diminue). L'épaisseur de la couche d'interface de SiO_x déterminée par XRR est comprise entre 0,9 et 1,3 nm, comparable aux valeurs obtenues par ellipsométrie (0,8 à 1,2 nm). Une couche de carbone de surface (modèle 4) améliore légèrement la qualité du fit, en particulier pour des couches plus épaisses que 150 cycles. Comme pour les mesures d'ellipsométrie, l'écart entre les courbes expérimentales et théoriques décroît l'épaisseur d'Al₂O₃ augmente pour les modèles 1 et 3.

		30 cycles	50 cycles	100 cycles	150 cycles	200 cycles
Modèle 1	e (Al ₂ O ₃)	2.6	4.6	9.7	14.8	19.7
	S	0.26	0.31	0.38	0.68	0.61
Modèle 3	e (Al ₂ O ₃)	2.6	4.6	9.7	14.8	19.6
	e (SiO _x)	1.2	1.2	1.1	0.9	1.3
	e _{tot}	3.9	5.8	10.9	15.8	21
	S	0.23	0.28	0.33	0.54	0.5
Modèle 4	e (C)	0.7	0.7	0.6	0.9	0.9
	e (Al ₂ O ₃)	2.3	4.1	9.3	13.9	18.8
	e (SiO _x)	1.2	1.2	1.2	1.3	1.4
	S	0.22	0.28	0.31	0.25	0.3

Tableau C. 3 Épaisseur calculée e (nm) à partir des mesures XRR utilisant le modèle 1 (Al₂O₃ / Si), le modèle 3 (Al₂O₃ / SiO₂ / Si), et le modèle 4 (C / Al₂O₃ / SiO₂ / Si). Le facteur d'écart entre la mesure et l'ajustement (S) est donné pour chaque modèle.

A partir des mesures XRR il est également possible d'extraire la densité des différents matériaux sondés. La densité de la couche d'interface SiO_x donnée par l'analyse de données XRR est de 2,29 g.cm⁻³. Comme les densités de SiO₂ et Si sont de 2,2 g/cm³ et 2,33 g/cm³ respectivement, x peut être estimé à <0,5 en supposant une variation linéaire de la densité avec la composition. Cette valeur est en accord avec notre estimation précédente de x<0,4, obtenue par ellipsométrie. La densité de la couche d'Al₂O₃ déposée à 250°C est estimée à 3,2 g/cm³. Cette valeur est en accord avec la densité de 3,15 g / cm³ rapportée par Triani [Triani05] pour une température de dépôt de 200°C. En effet, la densité des films ALD diminue lorsque la température de dépôt décroît, comme l'a noté Groner [Groner04], qui a obtenu une densité de 3 g/cm³ à une température de dépôt de 177 ° C. Dingemans [Dingemans11] attribue cette diminution de densité à l'augmentation de la concentration d'hydrogène pour les basses températures de dépôt (3,6 % pour une couche déposée à 200 °C et 12,5 % pour une couche déposée à 100 °C). Plus généralement, les densités des couches minces d'Al₂O₃ déposées par ALD sont nettement plus faibles que les valeurs de 3,75 à 3,95 g / cm³ mesurées pour de l'alumine massive cristalline [Lide94].

Le Tableau C. 4 compare les épaisseurs d'Al₂O₃ mesurées par XRR et par ellipsométrie avec celles calculées à partir du GPC (déterminé avec des mesures directes par AFM). Les épaisseurs calculées d'après le GPC sont systématiquement plus élevées (entre 0,6 et 1,2 nm)

que les épaisseurs mesurées par XRR. Ce résultat est cohérent car les mesures par AFM incluent la couche interfaciale de SiO_x d'environ 1 nm. En revanche les valeurs obtenues par ellipsométrie sont très proches des valeurs calculées avec le GPC et semblent donc surestimées, peut-être en raison de la forte corrélation entre les valeurs d'indice et d'épaisseur qui existe dans cette mesure optique. L'XRR, contrairement à l'ellipsométrie, permet de séparer la mesure d'épaisseur de l'influence de l'interface, ce qui la rend plus fiable pour les couches minces (<10 nm). Comme l'XRR semble la mesure la plus adaptée pour la gamme d'épaisseurs d'Al₂O₃ mesurées, une correction du GPC peut être effectuée. La valeur corrigée en utilisant les épaisseurs obtenues par XRR est de 0,97 Å/cycle. Ce résultat est plus proche du GPC de 1 Å/cycle calculé pour un dépôt Th-ALD à 250 °C par Dingemans et al. [Dingemans10a].

Nombre de cycles	30	50	100	150
Epaisseur (AFM)	3,2	5	10,8	16
Epaisseur (XRR)	2,6	4,6	9,7	14,8
Epaisseur (Ellipsométrie)	3,4	5,2	10,8	15,8

Tableau C. 4 Epaisseur d'Al₂O₃ mesurée avec XRR et ellipsométrie en utilisant le modèle 3 (Si / SiO_x / Al₂O₃) comparée à l'épaisseur mesurée par AFM.

Les mesures XRR ont confirmé l'existence d'une couche d'interface SiO_x. Grâce à cette technique nous avons pu déterminer l'épaisseur (entre 0,9 et 1,3 nm) et estimer la densité de l'oxyde SiO_x (2,29 g/cm³). Comme précisé dans la littérature [Dingemans12], cette couche nanométrique joue un rôle primordial dans la passivation chimique. Pour assurer des performances de passivation élevées, la couche SiO_x doit être de haute qualité structurale. De plus, les modifications du réseau cristallin du substrat à l'interface (en raison de la formation de la couche d'oxyde et du dépôt de la couche d'Al₂O₃) doivent être minimales pour avoir une faible densité de défauts. Une investigation résolue à l'échelle atomique s'avère alors nécessaire pour la caractérisation de l'interface Si / SiO_x / Al₂O₃. En conséquence, l'analyse de cette structure par microscopie électronique à transmission a été réalisée. Les résultats obtenus sont exposés dans le paragraphe suivant.

C.2.c. Observation nanoscopique de l'interface Si / Al₂O₃ par TEM

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM pour Transmission Electron Microscopy) donne accès à une imagerie résolue à l'échelle atomique (résolution 1 – 2 Å). Cette technique peut être utilisée pour examiner une symétrie interrompue comme l'interface entre deux matériaux. Dans le cas de notre étude les observations TEM ont été réalisées pour visualiser l'interface entre la couche d'alumine et le substrat de silicium. Une description détaillée du principe de fonctionnement et de la préparation des échantillons pour cette méthode d'analyse est exposée dans l'Annexe 2.

La structure Si / SiO_x / Al₂O₃ peut être comparée à une interface Si / SiO₂ [Simoen11, Dingemans12]. L'interface entre le silicium et sa couche d'oxyde SiO₂ a été largement étudiée par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) [Ourmazd87, Muller99, Haight82, Kim97, Donnadiou04]. Cependant ces études ont été réalisées sur du SiO₂ formé à haute température (~900 °C) et dans notre cas un arrangement structural différent est possible car la couche de SiO_x est formée à 250 °C (température de dépôt du Al₂O₃).

Une couche de 15 nm d'Al₂O₃ déposée à 250 °C par Th-ALD a été observée au TEM (Figure C. 11). L'analyse des images a été réalisée avec le logiciel Digital Micrograph [Gatan08].

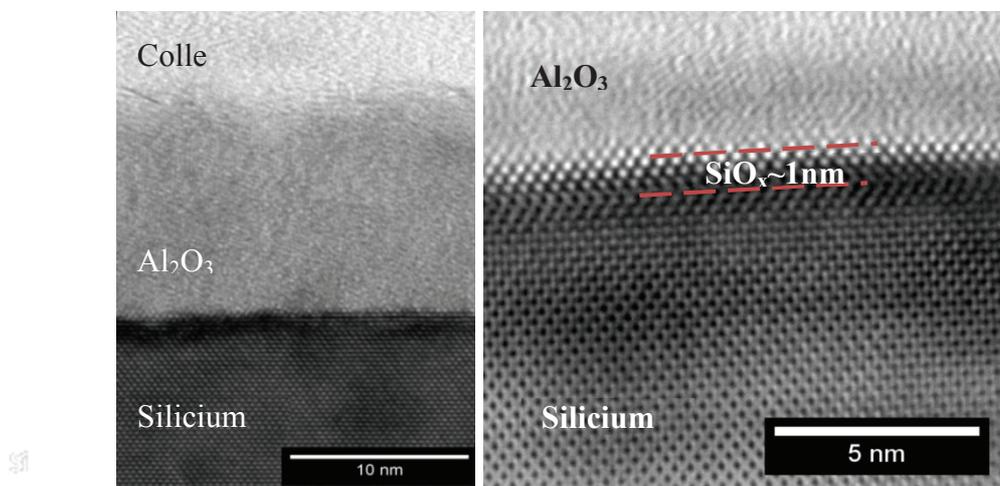


Figure C. 11 Image TEM d'une couche Th-ALD de 15 nm sur silicium (100) après dépôt : vue d'ensemble (gauche) et zoom sur l'interface Si / Al₂O₃ (droite).

Dans un cristal de silicium les atomes sont arrangés selon la structure « diamant » avec un paramètre de maille de 5,43 Å [Hubbard75] (Figure C. 13.a). La distance entre les plans {111} est 3,14 Å. Sur les images TEM, on distingue le réseau cristallin du silicium sous forme d'un réseau de points, chaque point représente l'intersection de deux plans {111}. En accord avec d'autres études [Naumann12, Dingemans12], on observe une couche intermédiaire entre le substrat de silicium (réseau de points) et la couche d'Al₂O₃ (amorphe). Son épaisseur, mesurée à l'aide du logiciel de traitement d'images, est d'environ 1 nm.

La présence d'une couche interfaciale SiO_x (à l'interface Si / oxyde) a été largement reportée dans le cas de procédés faisant intervenir des espèces oxygénées [Donnadiou04]. Si nous nous concentrons sur cette interface entre le silicium et la couche d'alumine (Figure C. 12), on observe des distorsions du réseau cristallin avec une augmentation (de 3,14 Å à 3,28 Å) de la distance entre les plans {111}. La distorsion peut être due à l'insertion d'atomes supplémentaires (d'oxygène par exemple) dans le réseau cristallin du silicium proche de

l'interface. La couche de SiO_x serait donc une couche de silicium dans laquelle des atomes d'oxygène ont diffusé dans les interstices.

Nous pouvons calculer la différence entre le rayon atomique de l'oxygène et le rayon des sites interstitiels « libres » du silicium dans lesquels les atomes peuvent venir se loger. Le réseau de silicium contient des sites tétraédriques (Figure C. 13.b) dans lesquels il peut accueillir des éléments d'un rayon maximal de 1,17 Å (rayon du silicium). Si l'atome inséré possède un rayon supérieur à cette valeur, il provoquera une distorsion du réseau cristallin. Le rayon atomique de l'oxygène (O) est de 0,6 Å : son insertion ne déformerait donc pas le réseau cristallin.

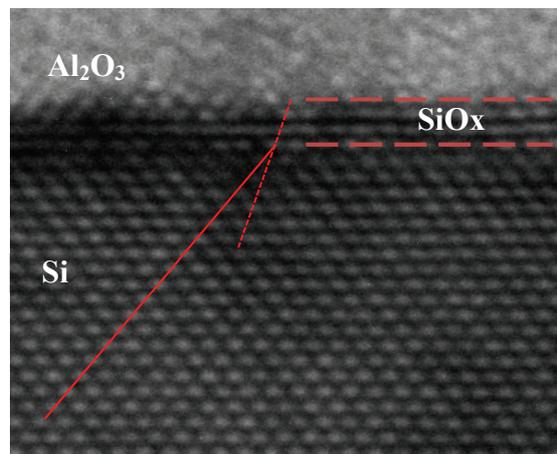


Figure C. 12 Zoom sur l'interface Si-Al₂O₃. Mise en évidence de distorsions du réseau cristallin à l'interface.

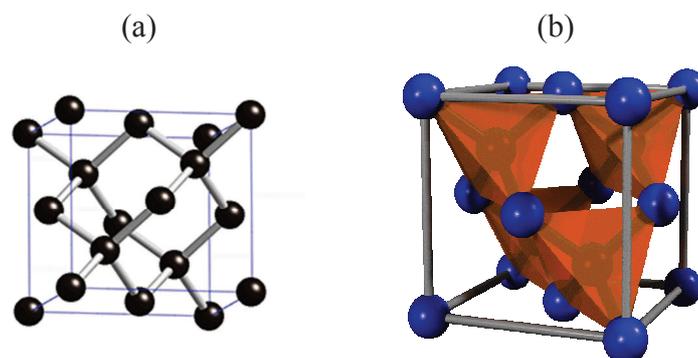


Figure C. 13 a. Structure de la maille diamant du Si ; b. Représentation de la maille du cristal de type diamant, mettant en évidence les sites tétraédriques (tétraèdres orange).

En revanche, les ions O²⁻ ont un rayon ionique de 1,40 Å : ils pourraient être à l'origine de la distorsion du réseau cristallin et de la formation de la couche SiO_x. Ceci est en accord avec l'hypothèse d'atomes interstitiels O²⁻ proches de l'interface Si / Al₂O₃ qui seraient à l'origine des charges fixes rapportées à l'interface entre le silicium et l'alumine [Dingemans11]. Krautheim et al. [Krautheim05] a rapporté des contraintes (en tension) dans

les couche d'Al₂O₃ (500 MPa pour T_{dep}=200 °C et 50 MPa pour T_{dep}=500 °C) qui pourraient également contribuer à la distorsion du réseau à l'interface Si / Al₂O₃. La couche atomique de Si en contact avec SiO_x ne semble pas présenter des distorsions provoquées par des éventuelles contraintes dans notre cas.

En résumé, la microscopie électronique à nous a permis d'observer l'interface Si / Al₂O₃ : une structure déformée du réseau cristallin indique la présence d'une couche de SiO_x (d'épaisseur proche de 1 nm). Proche de l'interface SiO_x le réseau du silicium ne semble pas présenter de défauts liés à des contraintes mécaniques suite à la croissance de la couche d'Al₂O₃. Le caractère amorphe de la couche d'Al₂O₃ est également visible sur les clichés TEM.

C.3. Structure et composition chimique des couches

Une caractérisation structurale morphologique et chimique des couches déposées par Th-ALD a été effectuée. L'état structural de la couche (amorphe ou cristallin) a été analysé par diffraction de rayons X. Des techniques de caractérisation chimique adaptées aux très fines épaisseurs des couches de passivation ont également été utilisées pour faire une analyse approfondie de nos échantillons.

C.3.a. Structure et organisation atomique

L'étude des couches minces par Diffraction des Rayons X (XRD) s'est révélée être un outil de caractérisation extrêmement fructueux. Cette technique, de mise en œuvre rapide, conserve les échantillons absolument intacts et permet d'accéder à la qualité cristalline de la couche. La méthode XRD consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à mesurer l'intensité de rayons X diffusée. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau (le diffractogramme).

Les couches déposées par Th-ALD peuvent être amorphes ou cristallines. La cristallinité des couches pour un procédé ALD sera conditionnée par : la température de dépôt, les précurseurs utilisés, le substrat et quelques fois la recette de dépôt et l'épaisseur du film. Dans cette étude nous avons analysé une couche d'Al₂O₃ déposée par Th-ALD sur silicium monocristallin. L'épaisseur de la couche est de 100 nm. La Figure C. 14 montre le spectre de diffraction X de cet échantillon à température ambiante. Sur ce spectre, seul le pic correspondant au silicium cristallin (004) apparaît pour un angle 2θ ~ 69,126 ° [Nist15]. La couche d'alumine ne diffracte pas les rayons X : elle apparaît donc amorphe. Ce résultat est en accord avec la bibliographie où les couches d'Al₂O₃ déposées par Th-ALD à partir de TMA et H₂O sont amorphes pour de températures de dépôt allant jusqu'à 500°C [Miikkulainen13, Dingemans11].

La couche d'alumine est susceptible de subir différents cycles thermiques au cours du processus de fabrication d'une cellule solaire (en particulier lors des métallisations) ; il est donc nécessaire d'étudier l'évolution structurale de l'Al₂O₃ déposé par ALD lors de la montée en température pour déterminer en particulier sa température de cristallisation. Des mesures de diffraction de rayons X (XRD) ont été effectuées à partir de la température ambiante et en chauffant l'échantillon par étape de 25 ° C (pendant 20 minutes à chaque température) jusqu'à 1000 ° C.

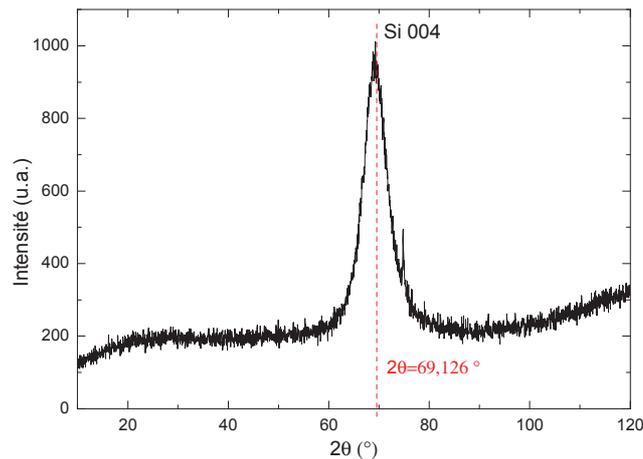


Figure C. 14 Diffractogramme à température ambiante d'une couche de 100 nm d'Al₂O₃ Th-ALD sur silicium monocristallin orienté (100).

La Figure C. 15 (a) montre les diffractogrammes obtenus lorsque l'échantillon est recuit à différentes températures. A 825 ° C deux pics de diffraction commence à apparaître, à des angles $2\Theta \approx 31,4^\circ$ et $32,7^\circ$. Ces angles sont attribués aux plans qui apparaissent pour la cristallisation en phase thêta de l'Al₂O₃ comme le montre la Figure C. 15 (b) [JCPDS / ICDD: 01-086-1410]. Par conséquent, la température de cristallisation d'un film de 100 nm déposé par ALD est de l'ordre de 825 à ° C (Figure C. 15). L'influence de l'épaisseur de la couche d'Al₂O₃ déposée par ALD thermique sur la température de cristallisation a été étudiée dans la littérature [Jakschik03].

Il semble que la diminution de l'épaisseur de la couche conduise à l'augmentation de la température de cristallisation et à la diminution de la taille des grains formés. Par exemple, lorsque l'épaisseur passe de 5 nm à 8 nm, la température de cristallisation diminue de 900 °C à 850 °C et la taille de grain augmente de 7 nm à 11 nm. La température de 825 °C pour une couche de 100 nm obtenue dans notre cas est alors en accord avec les résultats de cette étude. Cette température sera vraisemblablement plus élevée pour les couches de 15 nm, utilisées pour la passivation de surface et semble donc compatible avec le recuit des contacts qui se fait autour de 800 ° C pendant quelques secondes.

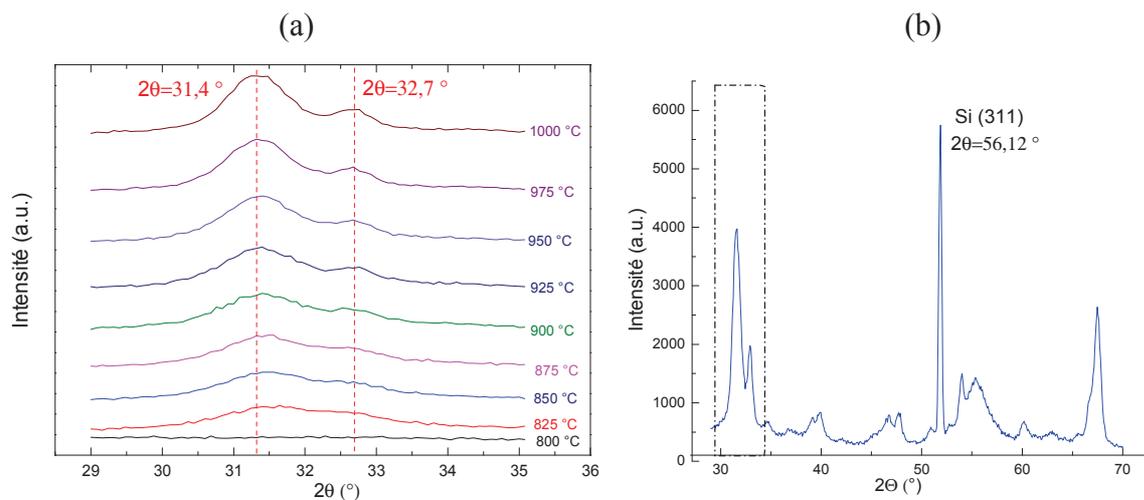


Figure C. 15 (a) Diffractogrammes mesuré sur une couche de 100 nm d'Al₂O₃ déposée par Th-ALD à 250 °C, après un recuit de 20 min à chaque température ; (b) diffractogramme de la couche de 100 nm d'Al₂O₃ déposée par Th-ALD avec en pointillé les pics analysés pendant le cycle de recuit.

C.3.b. Analyse chimique des couches d'Al₂O₃ en volume

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS) est une technique d'analyse radiochimique utilisée pour : déterminer la composition / épaisseur des couches fines, déterminer la concentration de zone (atomes / cm²), déterminer la densité des couches (quand l'épaisseur est connue). L'analyse RBS permet dans de nombreux cas de déterminer la composition d'un mélange de divers constituants. Par contre, elle ne fournit aucune information sur l'état chimique (états de charge, nature des liaisons) des espèces atomiques impliquées dans ce mélange. Le principe de la mesure est décrit dans l'Annexe 2.

Pour notre étude, l'épaisseur sondée par les ions d'analyse est estimée autour de 3 - 4 μm ce qui est largement supérieur à l'épaisseur de nos couches (au maximum 100 nanomètres). Les éléments sondés seront l'oxygène (Z=8), l'aluminium (Z=13) et le silicium (Z=14). Dans notre cas, l'oxygène est un élément chimique « léger », avec une masse atomique faible, qui n'est pas très supérieure à la masse atomique du faisceau incident composé d'ions d'hélium (Z=2). La probabilité de rétrodiffusion dans ce cas est faible ; il faut donc une quantité suffisante d'oxygène dans l'épaisseur sondée (c'est-à-dire une épaisseur minimale d'alumine) pour que la mesure soit exploitable. De plus l'aluminium et le silicium ont des masses atomiques très proches ; si l'épaisseur d'Al₂O₃ n'est pas assez importante, le signal provenant de l'aluminium sera « noyé » dans le signal du silicium (épaisseur du silicium sondé beaucoup plus importante que l'épaisseur de la couche).

En toute rigueur, préalablement à l'analyse de couches minces sur un substrat, il est nécessaire d'analyser des échantillons « massifs » pour les deux matériaux (silicium et

alumine dans notre cas). Le terme « massif » signifie ici que l'épaisseur de la cible doit excéder la profondeur maximale pouvant être sondée par les ions d'analyse (ici 3 μm avec des ions ⁴He⁺ de 2 MeV). L'étude RBS a donc commencé en analysant un substrat de silicium vierge et un wafer d'Al₂O₃ cristallin (Figure C. 16), tous les deux d'une épaisseur de 250 μm environ. Dans ces conditions, les spectres RBS d'Al₂O₃ et du silicium débutent à l'énergie de rétrodiffusion en surface (E₀) et s'étendent jusqu'aux énergies les plus basses qui correspondent à la rétrodiffusion à des profondeurs de plus en plus élevées (Figure C. 16). Les analyses d'échantillons massifs servent principalement à repérer les positions énergétiques des « fronts de montée » pour chaque élément sondé. Pour l'aluminium (Z=13) le front de montée est à 1120 keV, pour l'oxygène (Z=8) à 737 keV environ et pour le silicium (Z=14) à 1125 keV. Lorsque Z (numéro atomique) diminue, l'énergie de surface E₀ diminue également : ce phénomène est lié à un facteur cinématique dépendant de la masse atomique de l'élément sondé. En raison de leur masse atomique très proche, le silicium et l'aluminium ont des « fronts de montée » très proches.

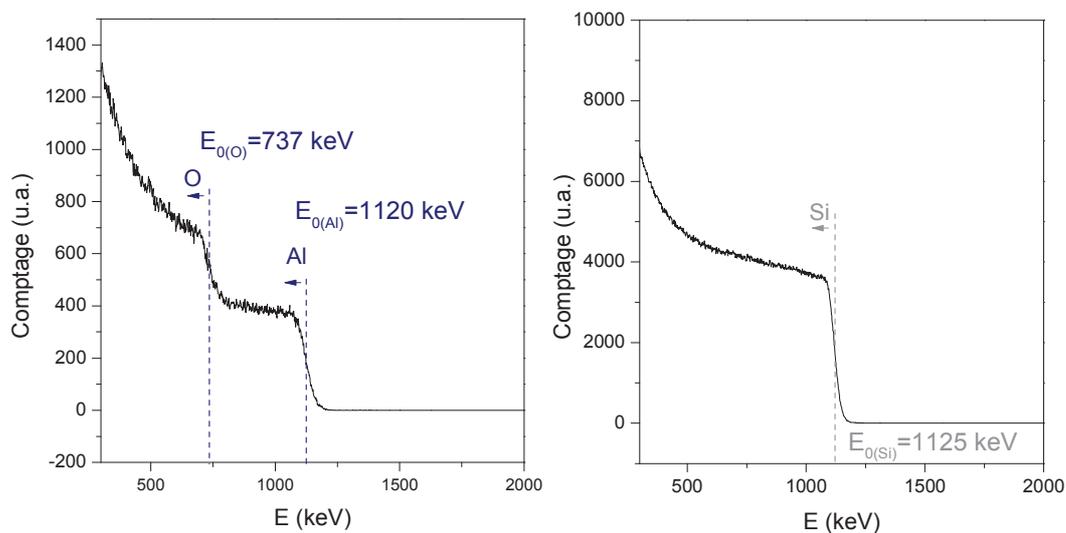


Figure C. 16 Spectres RBS obtenus sur une cible d'alumine massive (gauche) et sur une cible de silicium massive (droite). Les deux échantillons sont d'une épaisseur d'environ 250 μm.

Suite à cette étude préliminaire, des couches d'Al₂O₃, d'épaisseur comprise entre 15 et 100nm ont été analysées. A partir des spectres RBS expérimentaux et à l'aide d'un logiciel de simulation, il est possible de déduire le rapport O/Al avec une précision estimée à ± 10%. La Figure C. 17 montre le spectre RBS d'une couche de 97 nm d'Al₂O₃ et la courbe théorique d'un film présentant un rapport O/Al = 1,5.

La courbe théorique est très proche des données expérimentales ce qui confirme le rapport de O/Al ≈ (1,50 ± 0,15). L'écart entre la courbe théorique et les données expérimentales pour les basses énergies (< 500 keV) trouve ses origines dans les collisions multiples des électrons de basse.

Selon le protocole décrit plus haut, plusieurs épaisseurs d' Al_2O_3 ont été analysées : 14,5 nm, 48,5 nm et 97 nm. La Figure C. 18, montre les spectres RBS pour les 3 épaisseurs. Comme attendu, plus l'épaisseur est fine, moins les pics « Al » et « O » sont visibles dans le signal de fond qui correspond au substrat de silicium (Figure C. 18 centre). Le matériau ne semble pas présenter de traces d'argon ou de carbone.

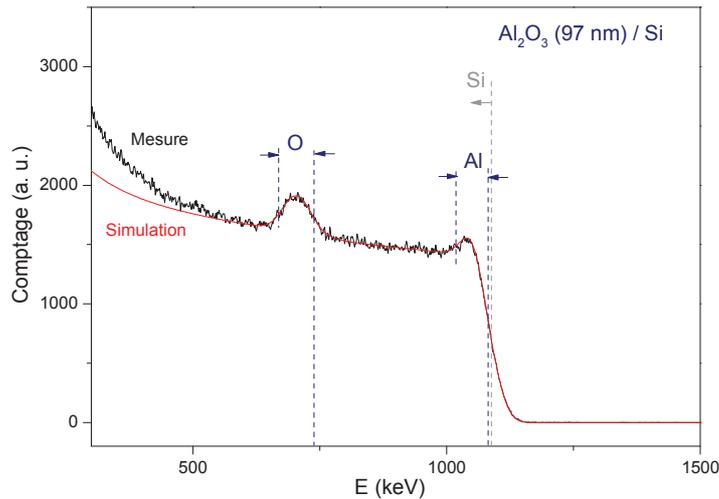


Figure C. 17 Spectre RBS mesuré sur une couche de 97 nm d' Al_2O_3 déposé par Th-ALD à 250°C. Exemple d'ajustement entre les données expérimentales (courbe noire) et une couche simulée (courbe rouge).

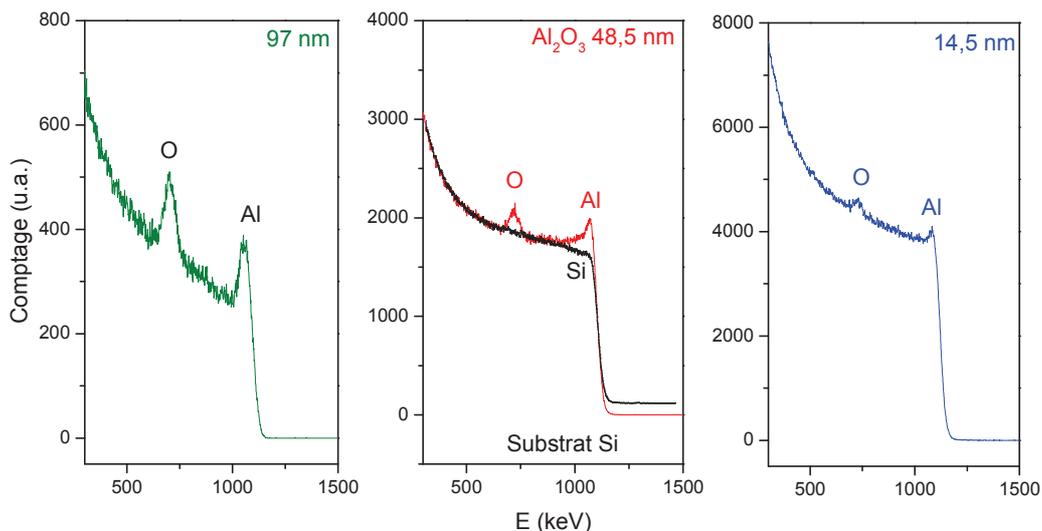


Figure C. 18 Spectre RBS pour différentes épaisseurs d'alumine déposée à 200 °C (Th-ALD) sur des substrats de silicium massif (250 μm): 97 nm d' Al_2O_3 (gauche), 48,5 nm d' Al_2O_3 (centre), 14,5 nm d' Al_2O_3 (droite). Le spectre d'un substrat de silicium sans dépôt est superposé au spectre de 50 nm d' Al_2O_3 (centre).

Le spectre pour la couche de 14,5 nm n'est pas exploitable car le signal de l'oxygène et de l'aluminium sont trop faibles par rapport au signal de fond du silicium. Le traitement des courbes pour les deux autres épaisseurs donne les résultats présentés dans le Tableau C. 5. Le rapport O/Al issu de cette analyse est de 1,5 ce qui indique une couche stœchiométrique d'alumine. La quantité de matière par unité de surface peut être utilisée pour calculer la densité de la couche car l'épaisseur de celle-ci est connue. La densité de l'alumine calculée de cette façon varie entre 3,1 et 3,3 g/cm³, ces valeurs sont en accord avec la valeur obtenue par XRR (3,2 g/cm³). Ce résultat est également en accord avec la densité de 3,15 g / cm³ rapportée par Triani [Triani05] pour une température de dépôt de 200°C.

N. de cycles	Epaisseur (nm)	O/Al	Quantité de matière (µg/cm ²)	Densité (g/cm ³)
500	48,5	1,5	15,5	3,1
1000	97	1,5	29,4	3,3

Tableau C. 5 Résultats de l'analyse RBS

Dans le cas de notre étude, les mesures RBS ont permis d'accéder à des caractéristiques importantes comme la stœchiométrie (rapport O/Al) et la densité de la couche déposée. Ces mesures sont possibles pour un empilement Al₂O₃ / Si d'épaisseurs supérieures ou égales à 50 nm. Pour les couches très fines (< 50 nm) il est nécessaire d'utiliser d'autres méthodes de mesure comme par exemple les mesures par microsonde de Castaing.

L'analyse par microsonde électronique (EPMA pour Electron Probe Micro Analysis) également connue sous le nom de microsonde de Castaing, est une technique d'analyse in situ non destructive permettant de détecter tous les éléments chimiques à partir du béryllium dans un volume de l'ordre du micromètre cube avec une sensibilité d'environ 100ppm. Dans le cas des couches minces nanométriques, il est possible de déterminer la composition élémentaire de la couche ainsi que son épaisseur massique (en µg/cm²).

Des analyses EPMA ont été réalisées sur des couches d'épaisseurs différentes (entre 5 et 100 nanomètres). Les résultats sont synthétisés dans le Tableau C. 6. Une évolution du rapport O/Al avec l'épaisseur de la couche analysée peut être remarquée : il s'approche de la valeur théorique pour une alumine stœchiométrique (1,5) lorsque l'épaisseur augmente aux alentours de 100 nm.

Epaisseur (nm)	O/Al
4.85	1.86
19.4	1.61
97	1.55

Tableau C. 6 Rapport O/Al déterminé par EPMA sur des couches de Th-ALD de différentes épaisseurs

Un rapport O/Al plus important pour des couches très fines, peut être expliqué par la couche de SiO_x d'1 nm environ à l'interface Al₂O₃/Si mise en évidence par ellipsométrie et XRR ainsi que par l'oxygène de l'air, piégé à la surface de la couche. L'augmentation du rapport O/Al pour des couches très fines est en accord avec la littérature [Naumann12]. Pour les épaisseurs plus importantes (97 nm) cette interface est négligeable et elle n'influence pas beaucoup le rapport O/Al.

Cette méthode d'analyse permet d'étudier des couches ultraminesces (à partir de 2 nm) mettant en évidence tous les éléments sur une épaisseur sondée d'environ 1 μm. En fonction de l'épaisseur à investiguer, l'EPMA (épaisseur <50 nm) ou le RBS (épaisseur ≥ 50 nm) seront choisis pour mesurer le rapport O/Al et l'épaisseur massique. Cependant, ni l'EPMA ni le RBS ne fournissent d'information sur l'état chimique (états de charge, nature des liaisons) des espèces atomiques présentes dans l'échantillon. La méthode de caractérisation suivante complète notre étude.

C.3.c. Analyse chimique de surface (XPS)

L'analyse XPS (Spectrométrie Photoélectronique X) est une technique non destructive d'étude de surfaces ou d'interfaces qui permet de déterminer la nature des éléments chimiques en présence, de les quantifier et de fournir la nature des liaisons qu'ils ont pu établir dans le matériau. L'XPS consiste à irradier l'échantillon sous vide par un flux de photons X monoénergétique (E_i énergie incidente) et à analyser, l'énergie cinétique E_C des électrons émis par l'échantillon. Cette énergie cinétique donne accès à l'énergie de liaison E_L des électrons émis par effet photoélectrique (C. 4). Pour cette étude une source AlK α , d'énergie 1486,6 eV a été utilisée pour l'excitation.

$$E_L = E_i - E_C \quad \text{C. 4}$$

Cette méthode d'analyse permet d'accéder à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur maximale d'environ 7 à 9 nm pour l'Al₂O₃ (voir le calcul de la profondeur analysée dans l'Annexe 2). Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics et sur leur largeur à mi-hauteur. Plus de détails sur l'équipement utilisé et sur le principe de fonctionnement de l'XPS sont donnés dans l'Annexe 2. Chaque élément chimique possède un spectre élémentaire unique et le spectre d'un composé est la somme des spectres de chaque élément le constituant. L'étude XPS d'un échantillon de référence a été faite sur un substrat massif (épaisseur ~ 250 μm) d'Al₂O₃ cristallin (saphir). Les spectres des couches d'Al₂O₃ déposées par Th-ALD sont comparés à cette référence pour confronter la position et la forme des pics des photoélectrons d'O et d'Al.

La Figure C. 19 montre le spectre général de l'échantillon de référence et d'une couche de 48,5 nm d'Al₂O₃ Th-ALD déposée à 250°C sur un substrat de silicium. Les spectres XPS

sont généralement tracés pour des énergies cinétiques électroniques croissantes ce qui se traduit par une échelle d'énergie de liaison décroissante. Les positions énergétiques des pics sur le spectre sont répertoriées dans des tables que nous utilisons pour attribuer chaque pic à un élément chimique [Wagner79].

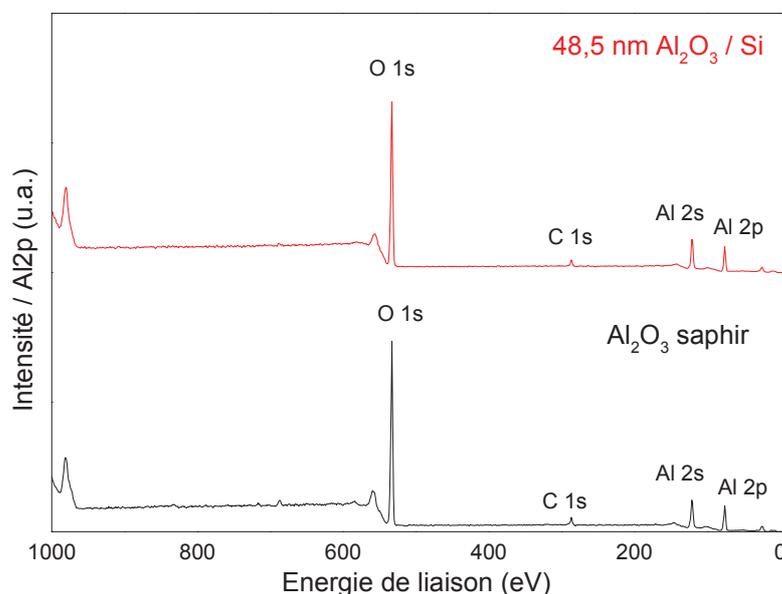


Figure C. 19 Spectre général XPS d'un échantillon de référence d'Al₂O₃ (courbe noir) et d'une couche de 50 nm d'Al₂O₃ Th-ALD (courbe rouge).

Les énergies des photoélectrons qui sont susceptibles d'apparaître sur les spectres, sont répertoriées dans le Tableau C. 7.

Photoélectron	Energie de liaison (eV)	Liaison
O 1s	531,6	O-Al
	~ 533	O-Si (SiO ₂), O-H, COO
Al2p	74,7	Al-O (Al ₂ O ₃)
Si 2p	99,15	Si-Si
	103,4	Si-O (SiO ₂)
C 1s	284,6	C-C, C-H
	286,4	C-O
	288,4-290,2	C=O

Tableau C. 7 Energie de liaison des éléments susceptibles d'apparaître sur les spectres des couches d'Al₂O₃ déposées sur un substrat de silicium [Wagner79].

Selon ces données, les pics présents sur les spectres de la Figure C. 19 correspondent aux photoélectrons O 1s, C 1s, Al 2s, Al 2p. Les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité du pic Al2p (liaisons Al-O) de manière à s'affranchir des fluctuations expérimentales.

La Figure C. 20 permet de déterminer plus précisément la position des pics et leur morphologie (leur symétrie). Pour la liaison Al – O, le pic observé est à 74,7 eV, en accord avec la référence présentée dans le Tableau C. 7. Le pic Al2p correspondant à cette liaison est symétrique (ajustement avec une gaussienne) ce qui signifie que la présence d'autres liaisons comme Al - Al ou Al - C (présentes dans le précurseur) peut être exclue. En ce qui concerne le pic O1s de l'oxygène, un épaulement vers les hautes énergies est constaté ce qui indique d'autres contributions en plus de la liaison O – Al. En effet, deux pics sont observés : le premier à 531,7 eV, très proche de la référence à 531,6 eV indiquant la liaison O – Al, le deuxième pic, à 532,6 eV, pourrait indiquer la présence de liaisons O – H ou COO (voir Tableau C. 7). L'origine de cette deuxième contribution pourrait être le pourcentage non-négligeable d'hydrogène dans la couche (O - H) qui a été mis en évidence par Dingemans [Dingemans11] : 2,8 % d'hydrogène pour une température de dépôt de 250 °C en Th-ALD. Une autre possibilité serait que ces atomes d'hydrogène soient liés à des atomes de carbone (COO) présents dans la couche ou sur la surface de l'échantillon [Petrik13].

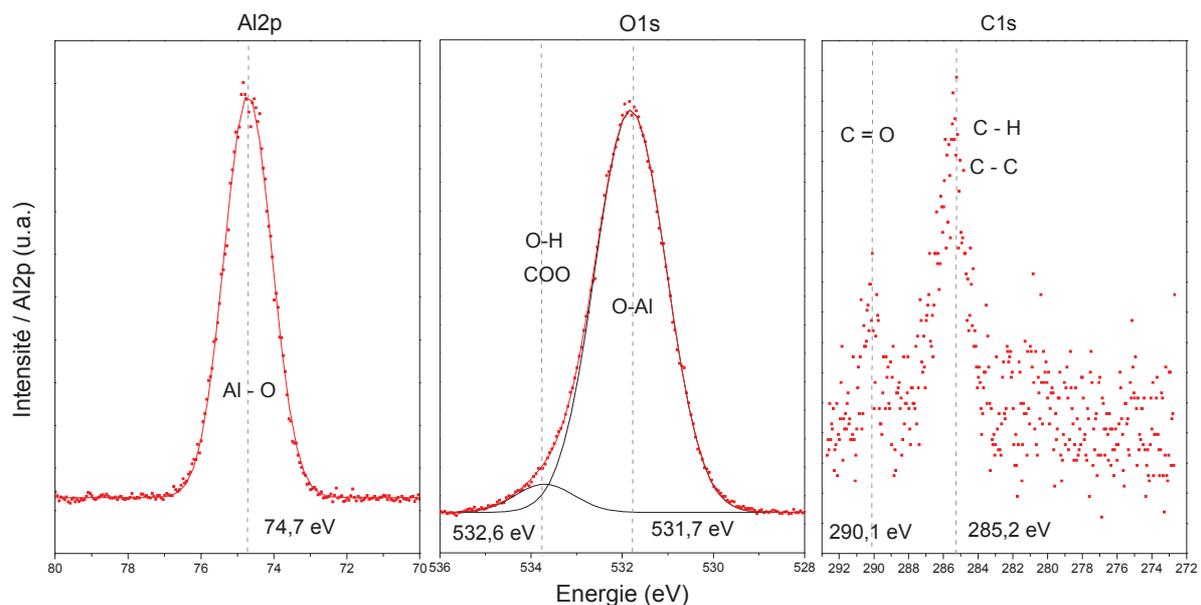


Figure C. 20 Observation des pics Al2p, O1s, C1s mesurés sur une couche d'Al₂O₃ de 48,5 nm déposée par Th-ALD sur du silicium à 250 °C.

Pour le carbone, deux contributions apparaissent également. Le premier pic est observé pour une énergie autour de 285,2 eV, ce qui s'approche le plus des liaisons C – C ou C – H répertoriés dans la littérature autour de 284,6 eV (Tableau C. 7). La deuxième contribution est autour de 290,1 eV qui correspond à une liaison C = O [Wagner79]. L'apparition d'un pic de carbone pour les couches déposées par Th-ALD avait déjà été signalée dans la littérature [Haeberle13]. Les auteurs attribuent cette contribution à une couche contenant des liaisons

CO à la surface de l'échantillon qui provient des éléments carbonés présents dans l'air. Cette étude précise que le carbone ne provient pas des groupes méthyl du précurseur TMA (Al(CH₃)₃) qui pourraient rester insérés dans la couche. Petrik et al. [Petrik13] mettent également en évidence une couche carbonée de surface pour des échantillons déposés par PEALD. Pour définir l'origine du carbone (volume ou surface), l'angle d'incidence a été réduit de 90 ° à 30 ° pour augmenter la proportion de surface sondée. En effet, en passant de 90 ° à 30 °, le rapport C/Al passe de 0,15 à 0,28 ce qui confirme son caractère superficiel.

La Figure C. 21 donne les spectres des couches d'Al₂O₃ de différentes épaisseurs. Les pics du silicium ne sont visibles que sur l'échantillon présentant une épaisseur d'Al₂O₃ de 4,8 nm (la profondeur maximale sondée est d'environ 7-9 nm). Pour l'étude de l'interface Al₂O₃ / Si à l'aide de l'XPS, il est alors impératif que l'épaisseur d'alumine soit inférieure ou égale à 5 nm.

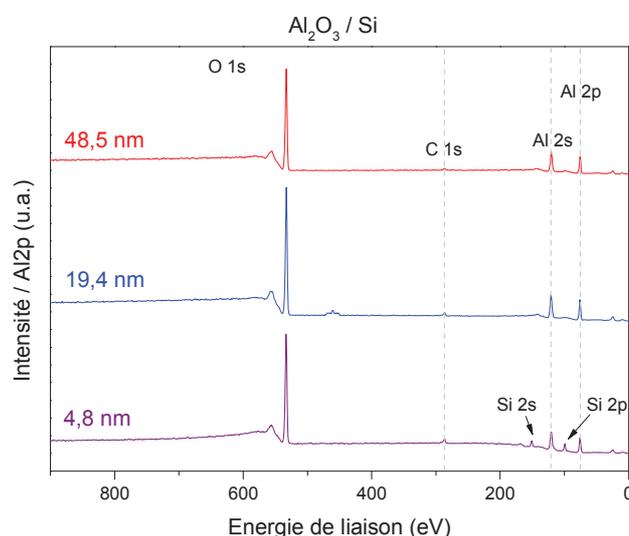


Figure C. 21 Spectres généraux d'XPS pour différentes épaisseurs d'Al₂O₃ déposées par Th-A LD à 250 °C sur des substrats de silicium nettoyés au préalable par un procédé standard HF / piranha / HF.

L'analyse d'une couche de 4,8 nm d'alumine permet de visualiser l'interface Si / Al₂O₃ : le pic Si2p présent autour de 98 – 99 eV (Figure C. 22, gauche) correspond à la liaison Si – Si. Ce pic présente un caractère asymétrique et peut être déconvolué en deux contributions correspondant aux énergies de liaisons de 98,3 et 99,8 eV. Ce dédoublement du pic pourrait indiquer la présence de liaisons Si - O ou Si – H en plus des liaisons Si – Si. La diminution du rapport C/Al avec la diminution de l'épaisseur (Figure C. 22, droite) confirme le caractère surfacique du carbone.

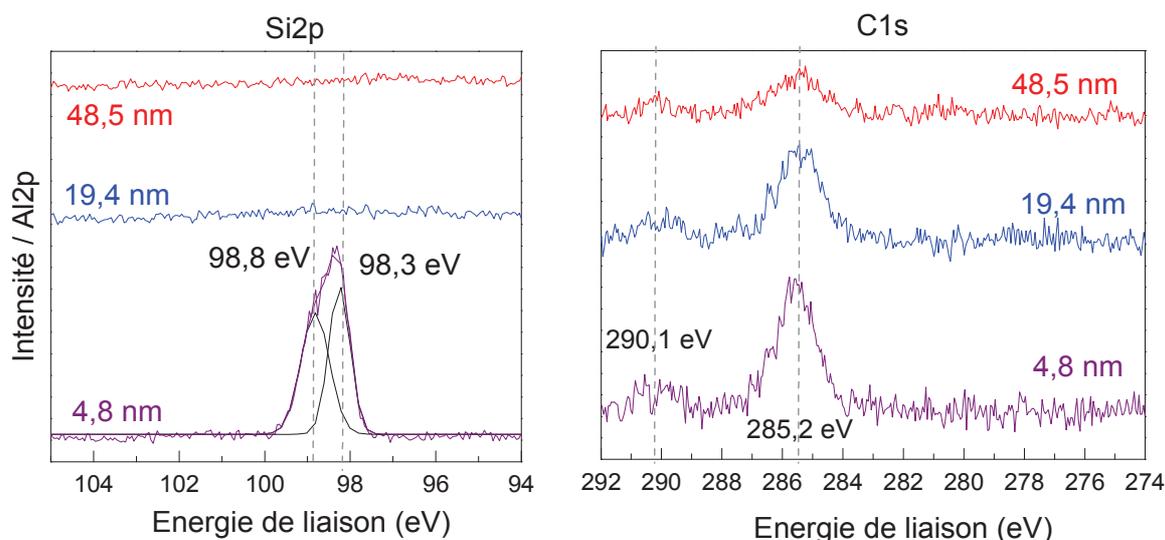


Figure C. 22 Pics de Si2p et C1s pour différentes épaisseurs d'Al₂O₃ déposées par Th-ALD à 250 °C sur des substrats de silicium nettoyés au préalable par un procédé standard HF / piranha / HF.

Comme précisé précédemment, le pic de l'oxygène présente potentiellement plusieurs contributions : l'oxygène présent dans la couche, l'oxygène présent à l'interface Si / Al₂O₃ sous forme de SiO_x et l'oxygène de surface sous forme de CO. L'analyse des pics d'oxygène pour différentes épaisseurs d'alumine permet de mettre en évidence ces contributions. La Figure C. 23 montre le pic O1s de l'oxygène pour trois épaisseurs différentes d'Al₂O₃.

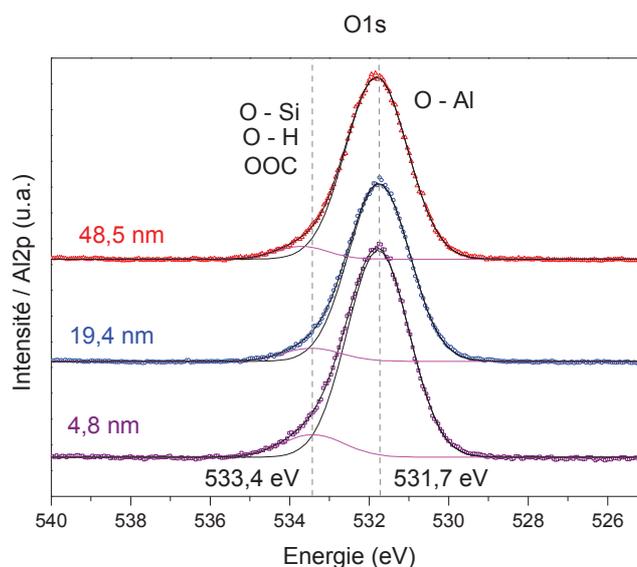


Figure C. 23 Pic O1s de l'oxygène pour trois épaisseurs différentes d'alumine.

La contribution de l'interface (SiO_x) n'est pas visible pour les deux échantillons les plus épais de 19,4 et de 48,5 nm. Pour ces deux couches les composantes visibles sur la Figure C. 23 correspondent à l'oxygène en volume (O-Al) et à l'oxygène de surface (CO). Pour l'échantillon de 4,8 nm la contribution du pic à 533,4 eV augmente légèrement ce qui confirme la présence de SiO_x à l'interface Si / Al₂O₃.

En évaluant l'aire sous les pics, il est possible d'accéder à la stœchiométrie du matériau pour ces trois épaisseurs. Comme le montre le Tableau C. 8, si la totalité des composantes du pic O1s sont prises en compte, le rapport O/Al augmente lorsque l'épaisseur d'alumine diminue jusqu'à 1,98.

Epaisseur (nm)	O/Al ¹	O/Al ²	C/Al
4.85	1,87	1,47	0,15
19.4	1.6	1,45	0,11
97	1.55	1,45	0,05

Tableau C. 8 Rapports O/Al et C/Al à partir des spectres XPS pour les trois épaisseurs différentes d'alumine. ¹Prise en compte de toutes les contributions de l'oxygène (O-Al, OOC et O-H) ; ²Prise en compte de la contribution O-Al uniquement.

Une augmentation du rapport O/Al autour de 2 pour une couche de 50 cycles déposée à 220 °C par Th-ALD à partir du TMA et d'H₂O a déjà été observée dans la littérature [Naumann12]. Cette augmentation est attribuée à l'interface dont la contribution est importante pour les couches d'épaisseur inférieure à 9 nm. En enlevant la contribution de l'oxygène de surface et celui d'interface un rapport O/Al d'environ 1,45 est obtenu. Cette valeur est très proche de la valeur théorique de 1,5 et nos échantillons peuvent être considérés comme stœchiométriques « en volume ».

La spectrométrie photoélectronique X nous a permis de déterminer la stœchiométrie des couches déposée mais également de l'environnement chimique des éléments présents (liaisons). Cette technique est un outil puissant pour l'analyser l'interface, du volume et de la surface des couches ultraminces (1-20 nm).

C.4. Influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés des couches

C.4.a. Influence du substrat

Comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre B, pour un procédé ALD le substrat peut conditionner les propriétés de la couche déposée [Puurunen05, Miikkulainen13]. La nature du substrat a une forte influence sur l'amorçage du dépôt car la présence de sites actifs, tels que des groupements -OH, est nécessaire à la surface du substrat afin que le précurseur s'y

adsorbe. La densité de groupements –OH peut également influencer la densité de la couche déposée.

Dans ce contexte, des analyses RBS ont été réalisées pour comparer les propriétés des couches déposées sur du silicium d'orientation (100) et (111). Les densités des couches ont été calculées à partir de la densité surfacique ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) mesurée par RBS : $3,3 \text{ g}/\text{cm}^3$ pour la couche déposée sur un substrat (100) et $3,58 \text{ g}/\text{cm}^3$ pour la couche sur Si (111). Cette différence de densité pourrait provenir de la densité d'atomes en surface supérieure pour le substrat (111) ($7,83 \cdot 10^{14} \text{ atomes}/\text{cm}^2$) que pour le substrat (100) ($6,78 \cdot 10^{14} \text{ atomes}/\text{cm}^2$). Ce calcul a été effectué en tenant compte de la structure cristalline du silicium (cubique face centrées type "diamant") et de son paramètre de maille $5,43 \text{ \AA}$. Une densité plus élevée d'atomes à la surface (111) se traduit par une densité de sites actifs plus importante ce qui semble influencer le nombre d'espèces adsorbées à la surface et par conséquent la densité de la couche résultante [Puurunen05].

C.4.b. Influence de la température de dépôt

Un des paramètres d'élaboration les plus importants est la température de dépôt. Ce facteur conditionne les propriétés de l'interface (densité et réactivité des sites –OH), du matériau (indice de réfraction, densité) déposé ainsi que la qualité de passivation.

La température de dépôt joue un rôle majeur sur le GPC et les propriétés de la couche déposée. Il est nécessaire d'abord de délimiter la fenêtre ALD : la gamme de température pour laquelle la croissance se fait couche par couche et où le GPC est relativement constant. Des couches d'Al₂O₃ ont été élaborées pour des températures allant de 100 à 300 °C (au-delà de 300 °C le TMA risque de se décomposer).

La Figure C. 24 (gauche) représente l'évolution du GPC avec la température de dépôt. Il est possible de distinguer deux régimes de croissance sur cette courbe : un régime de croissance quasi-stable avec un GPC autour de $1 \text{ \AA} / \text{cycle}$ pour une gamme de températures entre 150 et 300 °C et un deuxième régime qui présente une décroissance rapide du GPC avec la diminution de la température en dessous de 150 °C. Le GPC décroissant avec la diminution de la température correspond au dépôt de moins d'une monocouche d'adsorbant par cycle, la saturation n'est donc pas atteinte ($\text{GPC} \neq 1 \text{ \AA}$, 1 monocouche $\sim 1 \text{ \AA}$) et la croissance se réalise en dehors du régime ALD. Ce phénomène est dû à une cinétique de réaction trop lente limitée par l'énergie d'activation comme décrit au chapitre B.

Théoriquement, dans la fenêtre ALD un GPC constant devrait être observé, en réalité une réduction du GPC avec l'augmentation de la température est remarquée. Dans notre cas quand la température de dépôt passe de 150 à 300 °C, une diminution du GPC d'environ 7 % est à noter. Ce phénomène est expliqué par une diminution de groupements surfaciques –OH avec la température [Dingemans12]. Une densité de sites actifs d'hydroxyle –OH de 9 nm^{-2} a

été mesurée à 200 °C, l'augmentation de la température de 100 °C réduit cette densité à 7 nm² [Puurunen05].

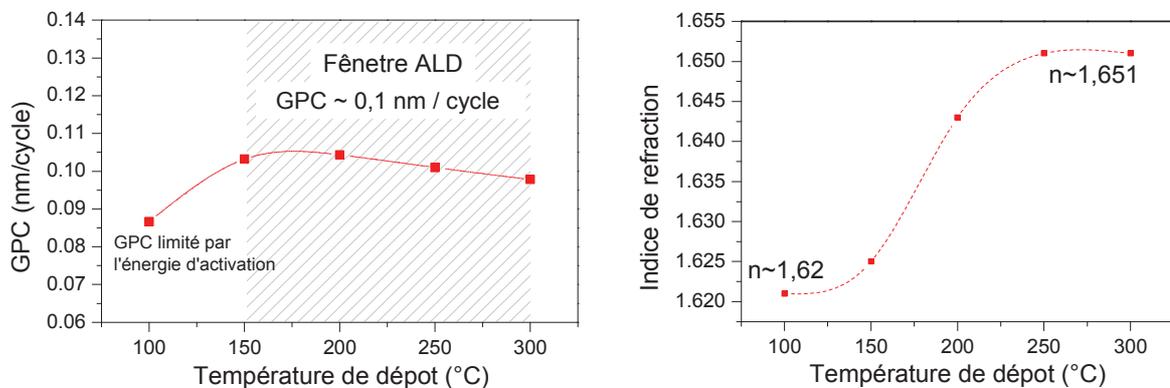


Figure C. 24 Influence de la température sur la vitesse de dépôt (gauche) et sur l'indice de réfraction à 630 nm (droite).

La croissance en dehors du régime ALD influence significativement les propriétés du matériau et l'uniformité de la couche. Une diminution de la température de 250 à 100 °C se traduit par un indice de réfraction qui passe de 1,651 à 1,62. Batra et al. [Batra15] met en évidence une diminution de l'indice de réfraction de 1,62 à 1,5 pour une température qui passe de 300 à 100 °C. Nos analyses XRR montrent qu'une diminution de la température de dépôt de 250 à 100 °C entraîne une diminution de la masse volumique des couches de 3,2 à 2,7 g/cm³. Cette évolution est expliquée par l'augmentation de la teneur en hydrogène qui passe de 2,6 % à 12,5 % si la température diminue de 200 à 100 °C [Dingemans10a]. Enfin, l'uniformité des couches diminue lorsque la température de dépôt diminue : la variation d'épaisseur mesurée sur des couches d'alumine d'épaisseur 100 nm (sur substrats 200mm) passe de 1,5 % pour le dépôt à 250°C à 4 % pour le dépôt à 100 °C. Ceci est en accord avec la croissance en dehors du régime ALD.

C.4.c. Influence du recuit post dépôt

Un recuit post-dépôt autour de 400°C active des charges négatives fixes dans les couches d'Al₂O₃ et par conséquent initie un mécanisme de passivation par effet de champs en repoussant les électrons susceptibles de se recombiner aux surfaces du silicium. Après avoir mis au point cette étape de recuit afin d'obtenir des passivations optimales (décrit dans le chapitre D), l'influence du traitement thermique standard (425°C, 10 min, sous N₂) sur les propriétés physico-chimiques des couches Th-ALD a été analysée à travers plusieurs techniques de caractérisation. L'ellipsométrie n'a pas permis de mettre en évidence des variations d'indice et d'épaisseur de la couche d'Al₂O₃ ou de la couche d'interface SiO_x lors du recuit. En revanche une modification de la couche d'Al₂O₃ et de l'interface SiO_x avec le recuit est mise en évidence par des mesures XRR. La Figure C. 25 montre les mesures

obtenues sur une couche non recuite et sur une couche ayant subi un recuit standard. Une légère évolution peut-être remarquée pour des angles $2\theta \geq 1,5^\circ$, qui traduit des différences dans le volume et à l'interface Si / Al₂O₃. L'ajustement des courbes expérimentales avec une structure Si / SiO_x / Al₂O₃ conduit aux résultats présentés dans le Tableau C. 9.

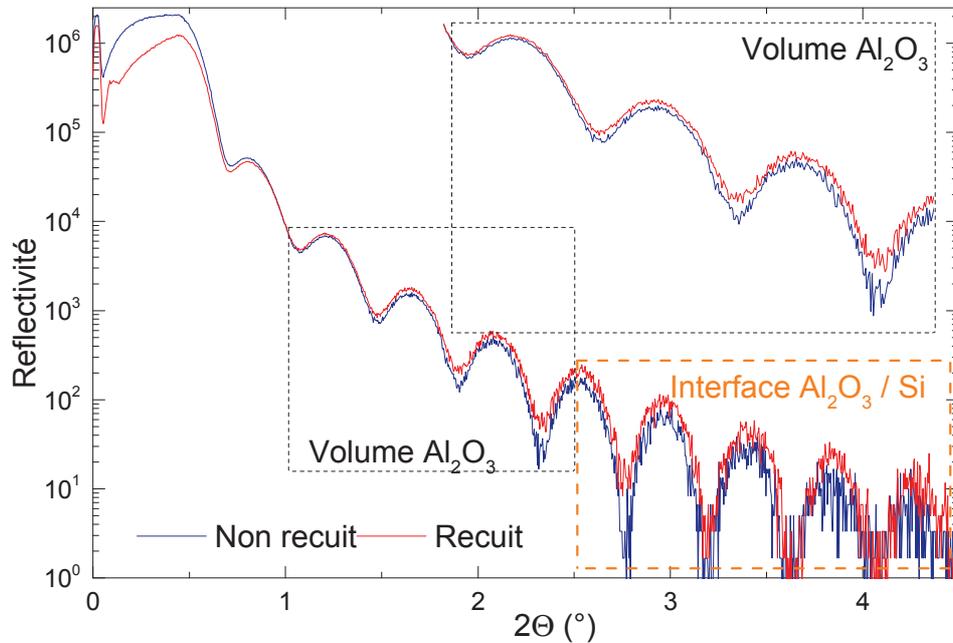


Figure C. 25 Mesure XRR avant et après un recuit de 10 min à 425 °C sous N₂ sur une couche d'Al₂O₃ (~ 19,4 nm d'après le GPC) déposée par Th-ALD à 250°C sur Si FZ.

	Couche d'oxyde	Epaisseur (nm)	Densité (g/cm ³)
Non recuit	Al ₂ O ₃	19,68	3,2
	SiO _x	0,8	2,29
Recuit	Al ₂ O ₃	19,60	3,4
	SiO _x	1,4	2,1

Tableau C. 9 Influence du recuit sur l'épaisseur et la densité de la couche d'alumine et de la couche d'interface SiO_x. Résultats sur des mesures XRR.

La densité de la couche d'alumine passe de 3,2 g/cm³ avant recuit à 3,4 g/cm³ après le traitement thermique post-dépôt, tandis que l'épaisseur ne varie pas. Cette évolution s'accompagne d'une augmentation de l'épaisseur de la couche d'interface SiO_x. Une légère augmentation (~0,3 nm) de l'épaisseur de SiO_x après un recuit à 425 °C a déjà été rapportée dans la littérature [Hoex06]. La diminution de la densité de SiO_x mesurée par XRR pourrait traduire l'augmentation de la quantité d'oxygène à l'interface Si / Al₂O₃. Cette évolution de l'interface avec le recuit est en accord avec l'activation de charges fixes O_i (-2), défauts ponctuels chargés négativement [Liu10, Matsunaga03, Weber11].

Des mesures XPS, avant et après recuit, sur une couche très fine d'Al₂O₃ (~ 4,8 nm) ont également été réalisées. Le rapport sur-stoechiométrique en oxygène (O/Al ~1,8) mesuré sur des couches de 4,8 nm non-recuites a été attribué à l'interface SiO_x. L'évolution du spectre O1s (Figure C. 26) avec le recuit met en évidence une augmentation de la contribution des hautes énergies de liaison (~533,7 eV), qui correspondent, entre autres, aux liaisons O – Si. Cette augmentation de la teneur en oxygène à l'interface contribue à l'augmentation du rapport total O/Al qui passe de 1,8 avant recuit à 2,1 après recuit (si les deux pics d'oxygène déconvolués sont pris en compte). Cette mesure est en accord avec la diminution de la densité de la couche d'interface SiO_x et l'augmentation de son épaisseur après un recuit de 10 minutes à 425°C sous N₂.

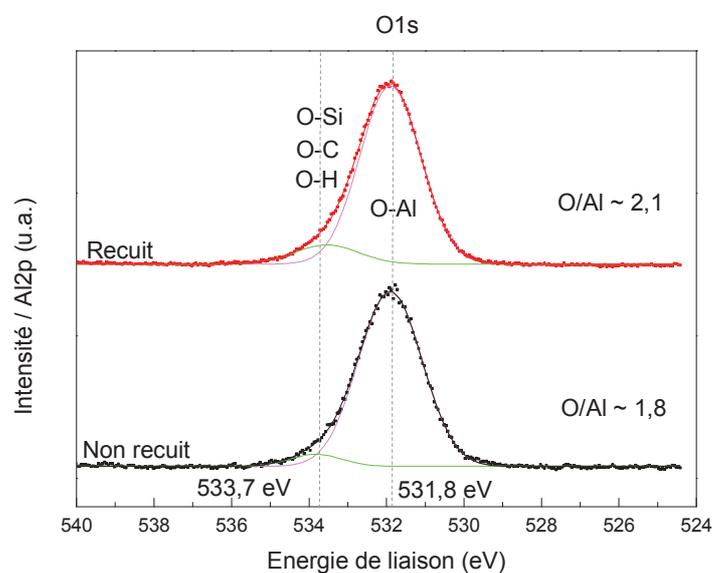


Figure C. 26 Pic O1s mesuré par XPS une couche de 4,8 nm d'Al₂O₃ déposée par Th-ALD. Analyse effectuée avant et après recuit.

C.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les caractérisations réalisées sur de couches d'Al₂O₃ déposées par Th-ALD avec l'équipement Ultratech Fiji F200. Il s'est avéré qu'en fonction de l'épaisseur analysée (dans cette étude entre 2 et 100 nm) certaines techniques de caractérisations sont plus ou moins adaptées.

La mesure de l'épaisseur par AFM après une gravure sélective de la couche diélectrique est une mesure directe de couches très minces (1-20 nm). La rugosité de surface ($R_q \sim 0,28$ nm) mesurée avec cette méthode est très faible et proche de celle du substrat, . Cependant ce type d'analyse est physique et ne nous donne pas d'information sur les propriétés des interfaces (Si / Al₂O₃, Al₂O₃ / air) ou de la couche déposée.

L'analyse par ellipsométrie spectroscopique et réflectivité de rayons X (XRR) indique la présence d'une couche d'oxyde riche en silicium (SiO_x, $x < 2$) à l'interface Al₂O₃ / Si. L'épaisseur de cette couche est entre 0,8 et 1,2 nm, l'indice de réfraction $\sim 3,17$ à 630 nm. L'XRR a également permis de mesurer la densité de la couche SiO_x $\sim 2,29$ g.cm⁻³ et d'estimer la valeur de x, qui semble être inférieure à 0,5. Cette interface est probablement introduite par le nettoyage HF suivi de l'exposition à l'air avant le dépôt qui conduit à une surface riche en Si-OH qui peut être transformé en SiO_x pendant les premières étapes du processus d'ALD. Une analyse au microscope à transmission nous a permis d'observer cette couche d'interface.

En considérant une structure Al₂O₃ / SiO_x / Si nous avons obtenu l'indice de réfraction de l'alumine pour des épaisseurs > 10 nm autour de 1,65 – 1,66 (à 630 nm). Cette technique s'avère puissante pour la caractérisation des couches minces (< 100 nm). Cependant, l'étroite corrélation « indice de réfraction – épaisseur » et la forte influence de l'interface sur les mesures optiques conduisent à une exploitation difficile des résultats pour les couches ultra-minces (< 10 nm). La technique la plus adaptée pour la mesure de l'épaisseur d'Al₂O₃ dans la gamme 3 – 100 nm semble être l'XRR. Grâce à ces mesures nous avons calculé le GPC (growth per cycle) $\sim 0,97$ Å/cycle pour les dépôts à 250°C.

Une structure amorphe de l'alumine déposée à 250°C est mise en évidence par diffraction de rayons X. La température de cristallisation d'une couche de 100 nm a été observée autour de 825 °C, température à laquelle on enregistre la formation d'une phase poly-cristalline thêta.

La spectroscopie photoélectronique X (XPS) nous a permis d'accéder à la composition chimique en surface (~ 7 nm) du matériau déposé et à l'environnement chimique des éléments présents. Un rapport O/Al $\sim 1,55$ a été obtenu pour des couches épaisses (50-100 nm). Etant donné que la profondeur sondée pour les couches d'Al₂O₃ est d'environ 7 nm, l'analyse d'une couche plus fine (4,8 nm) nous a permis de mettre en évidence un excès d'oxygène (O/Al $\sim 1,87$) à l'interface Al₂O₃ / Si dû à la couche SiO_x. La composition chimique sur toute

l'épaisseur de la couche a été mesurée par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford. Un rapport O/Al $\sim 1,5$ a été trouvé en utilisant cette technique.

L'étude de l'influence de la température de dépôt sur l'épaisseur de la couche d'oxyde fait ressortir une fenêtre ALD entre 150 et 300 °C. La température de dépôt joue un rôle très important pour les propriétés du matériau déposé (indice de réfraction et masse volumique diminuent lorsque la température diminue). Un traitement thermique après dépôt autour de 400°C est nécessaire pour activer des charges fixes dans la couche d'alumine qui ont un rôle essentiel dans la réduction des recombinaisons à l'interface Al_2O_3 / Si. L'influence d'un recuit post dépôt (425 °C, 10 min, N_2) sur les propriétés physico-chimiques de l'alumine a été étudiée. La densité de la couche d'alumine passe de 3,2 g/cm^3 avant recuit à 3,4 g/cm^3 après le traitement thermique post-dépôt. Cette évolution s'accompagne d'une augmentation de l'épaisseur de la couche d'interface SiO_x et de sa densité.

C.6. Sources bibliographiques

- [Aspnes79] D. E. Aspnes et J. B. Theeten, «Optical Properties of the Interface between Si and Its Thermally Grown Oxide,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1046-1050, 1979.
- [Batra15] N. Batra, J. Gope, Vandana, J. Panigrahi, R. Singh, and P. K. Singh, Influence of deposition temperature of thermal ALD deposited Al₂O₃ films on silicon surface passivation, *AIP Advances* 5, 067113 (2015)
- [Chandler03] D. Chandler-Horowitz, N. Nguyen et J. Ehrstein, «Assessment of ultra-thin SiO₂ film thickness measurement precision by ellipsometry,» *AIP Conf. Proc.*, n° 1683, pp. 326-330, 2003.
- [Dingemans10] G. Dingemans, R. Seguin, P. Engelhart, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, Silicon surface passivation by ultrathin Al₂O₃ films synthesized by thermal and plasma atomic layer deposition, *Phys. Status Solidi (RRL)* 4, 10 (2010).
- [Dingemans10a] G. Dingemans, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, Influence of the Deposition Temperature on the c-Si Surface Passivation by Al₂O₃ Films Synthesized by ALD and PECVD, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13 (3) H76-H79 (2010)
- [Dingemans11] G. Dingemans, Nanolayer surface passivation schemes for silicon solar cells, PhD thesis (2011).
- [Dingemans12] G. Dingemans et W. M. M. Kessels, «Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells,» *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. A, n° 130, p. 040802, 2012.
- [Donnadieu04] P. Donnadieu, E. Blanquet, N. Jakse, P. Mur, Detection of subnanometric layer at the Si/SiO₂ interface and related strain measurements, *APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 85, NUMBER 23*, 2004
- [Fujiwara07] H. Fujiwara, *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*, West Sussex, U.K.: Wiley, 2007, p. 187.
- [Gatan08] DigitalMicrograph 1.8, 1995-2008 Gatan Inc.
- [Groner04] M. Groner, F. Fabreguette, J. Elam et S. George, «Low-temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition,» *Chem. Mater.*, vol. 16, pp. 639-645, 2004.
- [Haeberle13] J. Haeberle, K. Henkel, H. Gargouri, F. Naumann, B. Gruska, M. Arens, M. Tallarida, D. Schmeißer, Ellipsometry and XPS comparative studies of thermal and plasma enhanced atomic layer deposited Al₂O₃-films, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2013, 4, 732–742.
- [Haight82] R. Haight, L. C. Feldman, *J. Appl. Phys.* **53**, 4884 (1982).
- [Hoex06] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, Ultralow surface recombination of c-Si-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al₂O₃, *Applied Physics Letters*, 89, 042112, 2006
- [Houska12] J. Houska, J. Blazek, J. Rezek et S. Proksova, «Overview of optical properties of Al₂O₃ films prepared by various techniques,» *Thin Solid Films*, vol. 520, p. 5405–5408, 2012.
- [Hubbard75] C. R. Hubbard, H.E. Swanson, F.A. Mauer, A Silicon Powder Diffraction Standard Reference Material, *J. Appl. Cryst.* (1975). 8, 45

- [Jakschik03] S. Jakschik, U. Schroeder, T. Hecht, M. Gutsche, H. Seidl, J. Bartha, Crystallization behavior of thin ALD-Al₂O₃ films. *Thin Solid Films*, 425, 216–220 (2003)
- [Kim97] Y. Kim, S. M. Lee, C. S. Park, S. I. Lee et M. Y. Lee, «Substrate dependence on the optical properties of Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, n° 125, pp. 3606-3606, 1997.
- [Krautheim05] G. Krautheim, Thomas Hecht, Stefan Jakschik, Uwe Schroder, Wieland Zahn, Mechanical stress in ALD-Al₂O₃ films, *Applied Surface Science* 252 (2005) 200–204
- [Kumar09] P. Kumar, M. Wiedmann, C. Winter et I. Ayrutsky, «Optical properties of Al₂O₃ thin films grown by atomic layer deposition,» *Appl. Opt.*, vol. 28, n° 128, pp. 5407-5412, 2009.
- [Langereis09] E. Langereis, S. Heil, H. Knoops, W. Keuning, M. Van de Sanden et W. Kessels, «In situ spectroscopic ellipsometry as a versatile tool for studying atomic layer deposition,» *J. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 17, p. 073001, 2009.
- [Lide94] D. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 75th ed., Boca Raton: CRC Press, 1994.
- [Liu10] D. Liu, S. J. Clark, and J. Robertson, Oxygen vacancy levels and electron transport in Al₂O₃, *Appl. Phys. Lett.* 96, 032905(2010).
- [Matsunaga03] K. Matsunaga, T. Tanaka, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, First-principles calculations of intrinsic defects in Al₂O₃, *Phys. Rev. B* 68 (8), 085110 (2003).
- [Miikkulainen13] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, R. L. Puurunen, Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends, *Journal of Applied Physics* 113, 021301 (2013)
- [Muller99] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterod, and G. Timp, The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides, *Nature (London)* **399**, 758 (1999).
- [Naumann12] V. Naumann, M. Otto, R. Wehrspohn, W. M. et C. Hagendorf, «Interface and material characterization of thin ALD Al₂O₃ layers on crystalline silicon,» *Energy Procedia*, n° 127, pp. 312-318, 2012.
- [Nist15] Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction (Silicon Powder), National Institute of Standards & Technology, 2015
- [Ourmazd87] A. Ourmazd, D. W. Taylor, J. A. Rentschler, and J. Bevk, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 213 (1987).
- [Petrik13] P. Petrik, T. Gumprecht, A. Nutsch, G. Roeder, M. Lemberger, G. Juhasz, O. Polgar et C. Major, «Comparative measurements on atomic layer deposited Al₂O₃ thin films using ex situ table top and mapping ellipsometry, as well as X-ray and VUV reflectometry,» *Thin Solid Films*, vol. 541, p. 131–135, 2013.
- [Puurunen05] R.L. Puurunen, Surface chemistry of atomic layer deposition: a case study for the trimethylaluminum/water process, *Journal of Applied Physics* vol. 97 (2005):12, pp. 121301-121301-52

[Simoen11] E. Simoen, A. Rothschild, B. Vermang, J. Poortmans, R. Mertens, Impact of Forming Gas Annealing and Firing on the Al₂O₃/p-Si Interface State Spectrum Electrochem. Solid-State Lett. 2011 volume 14, issue 9, H362-H364

[Tomozeiu11] N. Tomozeiu, «Silicon Oxide (SiO_x, 0<x<2): a Challenging Material for Optoelectronics,» chez Optoelectronics - Materials and Techniques, Padmanabhan Predeep, 2011, pp. 55-98.

[Triani05] G. Triani, P. Evans, D. Mitchell, D. Attard, K. Finnie, M. James, T. Hanley, B. Latella, K. Prince et J. Bartlett, «Atomic layer deposition of TiO₂/Al₂O₃ films for optical applications,» Proc. of SPIE , vol. 5870, p. 587009, 2005.

[Wagner79] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Editée par G.E. Muilenberg, publié par Perkin-Elmer Corporation, 1979

[Weber11] J. R. Weber, A. Janotti, C. G. Van de Walle, Native defects in Al₂O₃ and their impact on III-V/Al₂O₃ metal-oxide-semiconductor-based devices, J. Appl. Phys. 109, 033715 (2011).

Chapitre D: ALD – Al₂O₃ pour la passivation de surface du Silicium

Comme évoqué dans le Chapitre A, une couche de passivation de surface a pour rôle d'empêcher ou de retarder la recombinaison des porteurs minoritaires afin qu'un maximum de charges soient collectées et participent au courant photogénéré. La réduction du taux de recombinaisons de surface est habituellement réalisée par le dépôt d'une couche diélectrique à la surface du silicium. Comme décrit dans le Chapitre A (A.3.a) cette couche présentera des propriétés de passivation plus ou moins importantes grâce à deux mécanismes : la passivation chimique qui se manifeste par une réduction de la densité d'états d'interface D_{it} et la passivation par effet de champ répulsif, induit par des charges fixes Q_f présentes dans la couche de passivation. Dans ce chapitre la qualité de la passivation de surface sera évaluée essentiellement par la valeur de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires τ_{eff} , définie dans le chapitre A. C'est en effet le paramètre directement accessible par la mesure, qui reflète l'état de la surface dans les conditions décrites au chapitre A, pour des substrats de silicium de résistivité suffisante pour que τ_{bulk} soit grand devant $\tau_{surface}$. Dans ces conditions, la vitesse de recombinaison de surface des porteurs de charge S ($cm.s^{-1}$), paramètre également utilisé pour qualifier la passivation, sera $S \sim W/2\tau_{eff}$ (W est l'épaisseur du substrat de silicium). Il faut noter que l'optimisation des paramètres de dépôt a été faite sur des lots de substrats de résistivité différente ce qui explique la variation des τ_{eff} mesurées.

La première utilisation d'Al₂O₃ en tant que couche de passivation a été réalisée par Hezel et al. en 1989 [Hazel89]. Cette étude avait déjà montré une forte densité de charges négatives fixes dans l'alumine : $Q_f = -3.10^{12} cm^{-2}$. Cependant ces travaux sont restés sans suite jusqu'en 2006 quand Agostinelli [Agostinelli06] et Hoex [Hoex06] mettent en évidence les excellentes propriétés de passivation des couches d'alumine déposées par ALD. Al₂O₃ présente un intérêt grandissant au cours de ces dernières années pour la réduction des recombinaisons dans le silicium. Elle doit ses excellentes propriétés de passivation à sa faculté d'assurer à la fois une réduction de la densité des défauts d'interface D_{it} (d'environ $10^{14} eV^{-1}.cm^{-2}$ sur le silicium nu à environ $10^{11} eV^{-1}.cm^{-2}$ avec Al₂O₃) et l'établissement d'un effet de champ efficace induit par les charges négatives Q_f (environ $5.10^{12} cm^{-2}$) qui apparaissent dans cette couche après un recuit thermique d'activation autour de 400 °C [Dingemans12].

Le pouvoir de passivation des couches est extrêmement sensible à la technique de dépôt et au protocole d'élaboration de ces couches. Le Tableau D. 1 présente les qualités de passivation à travers la durée de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff} pour des couches d'alumine élaborées par différentes techniques de dépôt. Les fluctuations importantes de la qualité de passivation présentées dans le Tableau D. 1 trouvent leurs origines dans la variation des paramètres D_{it} (passivation chimique) et Q_f (passivation par effet de champs) suivant la méthode de dépôt, résumée sur la Figure D. 1. Cette figure donne une vue d'ensemble sur la

gamme de valeurs D_{it} et Q_f obtenues avec diverses méthodes de dépôt et permet de déduire que les excellentes propriétés de passivation de l'alumine déposée par ALD sont dues à une densité d'états d'interface faible $D_{it} \sim 10^{11}-10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ et à un niveau élevé de charges fixes négatives $Q_f \sim 10^{12}-10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Il a été montré [Hoex08] que pour une concentration de charges fixes négatives $Q_f > 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, la vitesse de recombinaison de surface S_{eff} (ou l'inverse de la durée de vie des porteurs de charge en surface) varie comme $1/Q_f^2$ quel que soit le type du substrat de silicium.

Méthode de dépôt	Th-ALD	PEALD	APCVD	PECVD	Pulvérisation
τ_{eff} (ms)					
2 Ω .cm	3,4 ^a	4,5 ^a	-	2,7 ^a	-
0,8 Ω .cm	-	-	0,9 ^c	-	0,45 ^b
T_{dep} (°C)	200	200	450	200	25

Tableau D. 1 Propriétés de passivation (durée de vie effective τ_{eff} des porteurs minoritaires) pour des couches passivantes d'Al₂O₃ déposées par différentes techniques de dépôt sur du silicium cristallin FZ type p d'environ 300 μm d'épaisseur. Recuit post dépôt : 400-500 °C, 10-30 min. ^a [Dingemans10a]; ^b [Li10]; ^c [Black12];

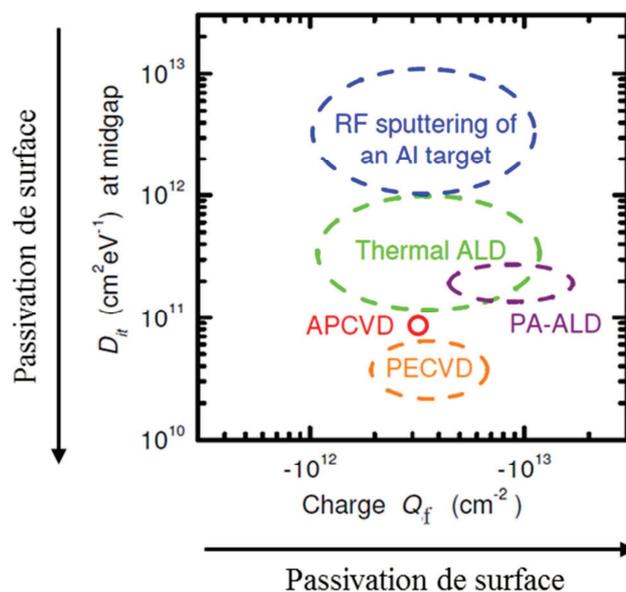


Figure D. 1 Densité d'états d'interface (D_{it}) et de charges fixes (Q_f) pour des couches d'Al₂O₃ élaborées par différentes techniques de dépôt [Li10].

Compte tenu du potentiel passivant des couches d'alumine déposées par ALD, les études sur ce matériau en vue de son application en tant que couche diélectrique de passivation sur du silicium se sont multipliées ces dernières années [Hoex06, Agostinelli06, Benick09, Schmidt09, Dingemans10a, Dingemans10c]. Des valeurs de τ_{eff} allant jusqu'à 1 - 9

ms ($\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) pour des substrats de silicium peu dopé de type n et p (résistivités de 1-4 $\Omega \cdot \text{cm}$) après un recuit autour de 400°C sont obtenues (Tableau D. 2).

	τ_{eff} (ms)	Dit ($\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$) après recuit	Qf (cm^{-2}) après recuit	Substrat Si Fz	Epaisseur Tdépôt	Temps recuit TRecuit	Source
PEALD	2,3			p (100) 250 μm 1 $\Omega \cdot \text{cm}$	30 nm 180 °C	25 min 425°C	[Benick09]
	2,7 4,5	1.1011	-5,8.1012	p (100) 275 μm 2 $\Omega \cdot \text{cm}$	30 nm 200 °C	10 min 400°C (N2)	[Dingemans10a] [Dingemans10c]
	2			p (100) 275 μm 1.5 $\Omega \cdot \text{cm}$	15 nm 200 °C	15 min 425°C (N2)	[Schmidt09]
	1,2		-2.1012** -8.1012	p (111) 275 μm 1,9 $\Omega \cdot \text{cm}$	32 nm 200 °C	30 min 425°C	[Hoex08]
	9,5			n (100) 275 μm 3.5 $\Omega \cdot \text{cm}$	30 nm 200 °C	10 min 425°C (N2)	[Dingemans10c]
Th-ALD	0,95	1,3.1012 1013	-1,3.1012 -1013	p* (111) 300 μm 2 $\Omega \cdot \text{cm}$	-	-	[Agostinelli06]
	4,5			p (100) 275 μm 1.5 $\Omega \cdot \text{cm}$	15 nm 200 °C	15 min 350°C (N2)	[Schmidt09]
	3 3,4	1.1011	-2,4.1012	p (100) 275 μm 2.2-2 $\Omega \cdot \text{cm}$	30 nm 200 °C	10 min 375-400°C (N2)	[Dingemans10c] [Dingemans10a]
	2	(1,2±1,4).101 1	-4.1012	p (100) 300 μm 1,5 $\Omega \cdot \text{cm}$	30 nm 200 °C	10-15 min 425 °C (N2)	[Werner11]
	5,5			n (100) 275 μm 3.5 $\Omega \cdot \text{cm}$	30 nm 200 °C	10 min 375°C (N2)	[Dingemans10c]

Tableau D. 2 Durée de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff} ($\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) pour des couches d'Al₂O₃ déposées par Th-ALD et PEALD sur des substrats de silicium.

« - » pas spécifié ; * Si CZ ; **Non recuit

D.1. Mesure de la durée de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff}

Dans le cadre de cette étude, la passivation a été évaluée par deux mesures de durée de vie des porteurs de charge basée sur deux techniques : IC-PCD (Inductively Coupled PhotoConductance Decay) et μW -PCD (Micro Wave PhotoConductance Decay). Les deux mesures sont basées sur la décroissance de la photoconductivité (σ) dans le temps après une excitation lumineuse extérieure. En effet, la modification de la quantité de porteurs au sein de l'échantillon suite à des recombinaisons affecte sa conductivité. La μW -PCD exploite la variation de la réflectivité de micro-ondes associée à la variation de conductivité du matériau tandis que pour l'IC-PCD, la modification de la conductivité au cours du temps est mesurée par un pont RF. Les variations de photoconductivité dans le temps permettent de remonter à la durée de vie effective des porteurs minoritaires (τ_{eff}). La mesure IC-PCD est réalisée avec un dispositif Sinton Instruments WCT-120 [Sinton06] et permet d'obtenir pour chaque échantillon une valeur de τ_{eff} en fonction du taux d'injection de porteurs minoritaires (Δn) moyennée sur une surface d'environ 4 cm^2 . La μW -PCD en revanche permet d'obtenir une cartographie de durée de vie avec une résolution minimum de 62,5 μm mais pour un taux d'injection fixe. Cette mesure est réalisée avec un appareil Semilab WT-2000PV [Semilab09].

Les principes de mesure ainsi que les équipements employés sont décrits en détail dans l'Annexe 2. Pour ces mesures les substrats de silicium sont nettoyés selon la procédure standard décrite dans le chapitre B et le dépôt d'Al₂O₃ est réalisé simultanément sur les deux faces.

La Figure D. 2 présente un exemple de mesure de τ_{eff} par la méthode IC-PCD Sinton en fonction du niveau d'injection sur des substrats de Si (100) de type p recouverts sur les deux faces par une couche d'Al₂O₃ déposée par Th-ALD et PEALD. Les couches ont été déposées dans un régime ALD saturé à 250°C en utilisant une recette standard (Annexe 1). Le protocole de dépôt est décrit dans le Chapitre B. Sauf cas contraire, pour les mesures IC-PCD les valeurs de τ_{eff} seront données pour un taux d'injection $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ qui correspond à un éclairage standard de 1 soleil (1 kW/m²) sur des wafers de résistivité 1 $\Omega \cdot \text{cm}$, utilisés habituellement pour les cellules solaires industrielles. Directement après dépôt, la couche d'Al₂O₃ déposée par Th-ALD apporte un niveau de passivation raisonnable, avec une durée de vie $\tau_{\text{eff}} \sim 580 \mu\text{s}$. En revanche, avec les couches PEALD, la passivation avant recuit est inexistante, puisque la durée de vie effective est de l'ordre de $\tau_{\text{eff}} \sim 20 \mu\text{s}$. L'absence de passivation après dépôt PEALD semble due à une densité de défauts $D_{\text{it}} \sim 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ [Dingemans11] très importante à l'interface Si / Al₂O₃, attribuée au rayonnement VUV (ultra-violet du vide) du plasma qui endommage le substrat même en mode « remote » (où le substrat n'est pas positionné dans la zone de création du plasma). Dans le cas des dépôts Th-ALD, il a été mesuré une densité de défauts $D_{\text{it}} \sim 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, soit deux ordres de grandeur plus faible [Dingemans11b].

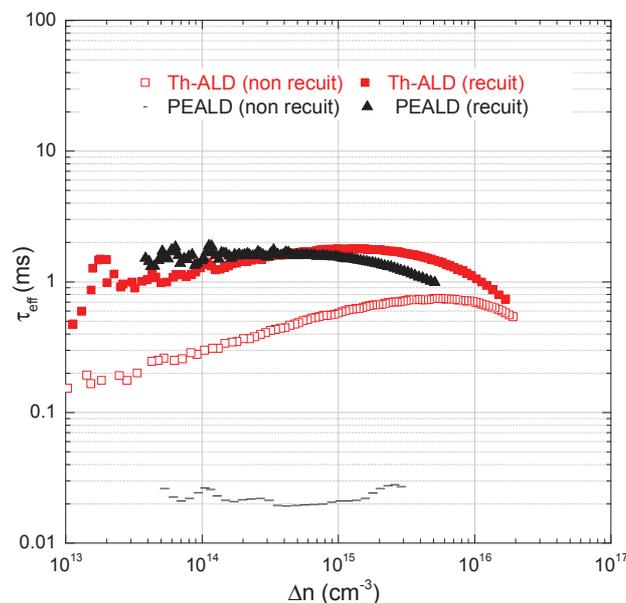


Figure D. 2 Durée de vie des porteurs minoritaires en fonction du niveau d'injection après dépôt double face de 15 nm d'Al₂O₃ obtenues par Th-ALD sur c-Si FZ type p résistivités $\sim 4,5 \Omega \cdot \text{cm}$ (dopage $\sim 3,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) et PEALD sur c-Si FZ type p résistivités $\sim 2,2 \Omega \cdot \text{cm}$ (dopage $\sim 6,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) ; Recuit post-dépôt : 10 min à 425 °C sous N₂. Les échantillons ont subi un traitement piranha avant le dépôt. Mesure IC-PCD Sinton.

Après recuit à 425°C, les niveaux de passivation sont nettement améliorés, avec $\tau_{\text{eff}} \sim 1,8$ ms (Th-ALD) et $\tau_{\text{eff}} \sim 1,56$ ms (PEALD). Il faut noter que le dépôt par PEALD n'a pas été optimisé dans cette étude qui s'intéresse principalement au procédé Th-ALD. Néanmoins, d'après la littérature le PEALD conduit à une passivation légèrement supérieure à la méthode thermique, attribuée à une concentration de charges fixes plus importante et donc une meilleure passivation par effet de champs (voir Figure D. 1) [Dingemans12].

Pour analyser l'évolution de τ_{eff} en fonction de Δn , la modélisation des recombinaisons en volume (radiatives, Auger et SRH) et en surface, présentée au Chapitre A (A.2) peut être utilisée et ajustée aux mesures expérimentales. La Figure D. 3 montre l'ajustement fait entre les courbes mesurées sur des couches Th-ALD (non recuit et recuit) de la Figure D. 2 et les courbes modélisées. Le Tableau D. 3 rassemble les paramètres qui ont été utilisés pour effectuer cet ajustement et qui sont définis dans le Chapitre A. Il faut noter qu'en l'absence de connaissance sur la nature et la concentration en impuretés dans les substrats, des hypothèses sont faites de façon empirique sur certains paramètres. En particulier les durées de vie fondamentales en volume sont considérées égales. De même les vitesses de recombinaison de surface sont considérées indépendantes des niveaux d'énergie des pièges dans le gap du silicium. Par ailleurs, il faut noter le coefficient Auger C_n a dû être diminué d'un ordre de grandeur pour pouvoir rendre compte des résultats expérimentaux. Ce point n'a pas encore été éclairci. Néanmoins l'ajustement des courbes expérimentales permet d'évaluer l'effet relatif des différents mécanismes de recombinaison sur τ_{eff} .

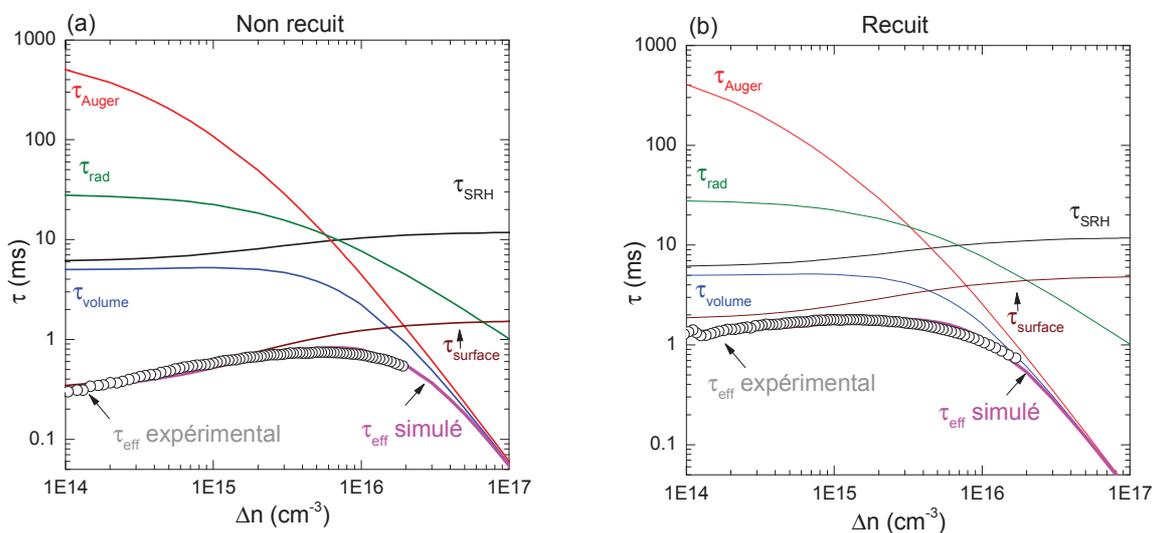


Figure D. 3 Modélisation de la durée de vie en fonction du niveau d'injection pour un échantillon de silicium de type p. Courbes tracées à partir des modèles théoriques de durée de vie radiative, SRH et Auger. Simulation ajustée aux mesures expérimentales sur une couche de 15 nm déposée par Th-ALD à 250 °C sur du c-Si FZ type p (dopage $\sim 3,7 \cdot 10^{15}$ cm⁻³, résistivité 3,8 Ω .cm). Ajustement pour (a) avant recuit et (b) après recuit (425°C, 10 min, N₂) d'activation des charges.

La Figure D. 3 confirme que pour des forts taux d'injection ($\Delta n >$ concentration de dopants $\sim 3,7.10^{15} \text{ cm}^{-3}$), τ_{eff} est limité par les recombinaisons Auger. En effet la forte décroissance de τ_{eff} mesurée pour $\Delta n > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ est due principalement à ces recombinaisons. En ce qui concerne les bas taux d'injection ($\Delta n < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), dans un silicium de grande résistivité ($\sim 4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) et de grande durée de vie en volume, ce sont les recombinaisons aux surfaces qui vont limiter la durée de vie effective des porteurs minoritaires. La vitesse de recombinaison en surface est directement proportionnelle à la densité de défauts d'interface entre le substrat et la couche passivante (Eq. A. 24). Or, à bas taux d'injection ($\Delta n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) τ_{eff} passe de 0,3 ms (Figure D. 3. a) à 1,2 ms (Figure D. 3. b) sous l'effet du traitement thermique. Il est alors possible de conclure que l'augmentation de τ_{eff} avec le recuit (Figure D. 3. b) est due au moins partiellement à la diminution de la densité des défauts d'interface L'effet du recuit post-dépôt sera discuté plus en détail dans la section D.3.b de ce chapitre.

Volume		Surface		
Radiative	Auger	SRH	Non recuit	Recuit
$B=9,5.10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$C_n=2,8.10^{-30} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	$n_1=p_1=1.10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$S_{n0}=40 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$S_{n0}=7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
	$C_p=9,9.10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	$\tau_{n0}=\tau_{p0}=6 \text{ ms}$	$S_{p0}=10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$S_{p0}=4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$

Tableau D. 3 Paramètres utilisés pour modéliser les recombinaisons en volume (radiative, Auger, SRH) et en surface.

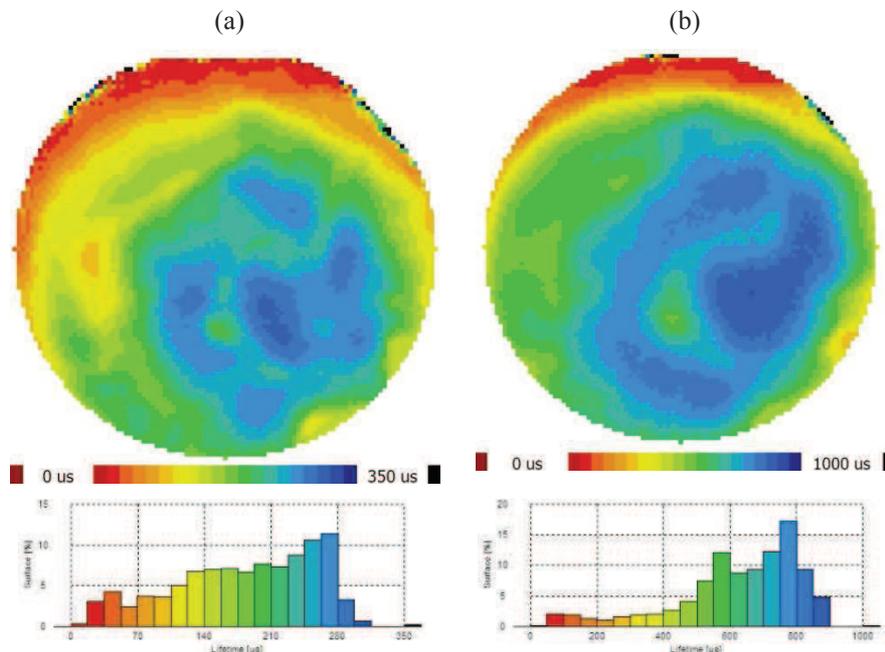


Figure D. 4 Mesure de τ_{eff} par $\mu\text{W-PCD}$ pour des échantillons de c-Si FZ type p résistivités $\sim 2,2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ (dopage $\sim 6,5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$) avec 15 nm d'Al₂O₃ déposé par Th-ALD à 250 °C. Mesure avant (a) et après recuit de 10 min à 425 °C (b).

La Figure D. 4 présente les cartographies de durée de τ_{eff} avant et après recuit obtenues par $\mu\text{W-PCD}$ pour un substrat Si (100) type p, de résistivité $\sim 2,2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ (dopage $\sim 6,5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$)

³) avec 15 nm d'Al₂O₃ déposée par Th-ALD à 250 °C. L'avantage de cette technique est la mesure locale de τ_{eff} qui rend possible l'étude de l'uniformité de la passivation. On note sur cet exemple l'augmentation de la valeur moyenne τ_{eff} qui passe de 280 à 800 μs .

D.2. Mécanismes de passivation

Comme précisé plus haut, les qualités de passivation de l'alumine sont dues à une faible densité de défauts d'interface $D_{\text{it}} \sim 10^{11}\text{-}10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ et à un niveau élevé de charges fixes négatives $Q_f \sim 10^{12}\text{-}10^{13} \text{ cm}^{-2}$ après un recuit d'activation habituellement autour de 400 °C. Dans la partie qui suit, l'origine des défauts d'interface et des charges fixes, ainsi que leur influence sur la passivation de surface du silicium sont analysées à travers une revue bibliographique.

D.2.a. Défauts d'interface D_{it}

Le silicium d'orientation (100), habituellement utilisé dans le domaine du photovoltaïque, présente des défauts de surface (liaisons pendantes) de deux types (Figure D. 5) : des atomes de silicium trivalents avec une liaison non satisfaite $\text{Si}_3\equiv\text{Si}^\circ$ (P_{b0}) et des atomes dans la configuration $\text{Si}_2\text{O}\equiv\text{Si}^\circ$ (P_{b1}). Il a été montré que quand une couche diélectrique est déposée à la surface du silicium, les défauts de type P_{b0} représentent la partie la plus importante des défauts électriquement actifs [Helms88, Stesmans00, Pacchioni00]. La qualité de l'interface Si / Al₂O₃ sera alors caractérisée par une densité de défauts d'interface (D_{it}) qui trouve ses origines principales dans les liaisons pendantes de type P_{b0} . Des observations par spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) [Simoen11] ont montré que les interfaces Si / Al₂O₃ et Si / SiO₂ (thermique) présentent des similitudes au niveau des défauts présents, qui pourraient être expliquées par la couche d'interface SiO_x observée entre le silicium et l'alumine.

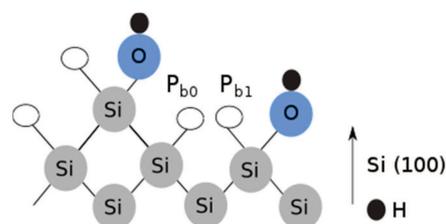


Figure D. 5 Représentation schématique du silicium avec les liaisons pendantes et la configuration de pièges P_{b0} et P_{b1} .

Des mesures par résonance magnétique (EDMR pour Electrically Detected Magnetic Resonance) ont permis récemment de détecter le type de défaut présent à l'interface entre le silicium et des couches d'Al₂O₃ déposées par Th-ALD et PEALD [Dingemans12]. Pour les dépôts PEALD sur Si (100) les centres de recombinaisons sont principalement des défauts P_{b0} directement après dépôt. En ce qui concerne les dépôts Th-ALD, le même type de défaut P_{b0} a été détecté mais également des défauts P_{b1} qui seraient associés à la couche d'interface SiO_x.

Avant recuit, les couches Th-ALD présentent un $D_{it} \sim 3.10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$, obtenu par mesures C-V, tandis que les couches PEALD présentent une densité de défauts nettement plus importante $D_{it} \sim 10^{13} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ [Dingemans11b]. Il a été montré expérimentalement [Dingemans11a] que l'exposition aux radiations ultraviolettes extrêmes (10 - 300 nm) présentes dans le plasma conduit à l'endommagement de l'interface Si/Al₂O₃. Cette dégradation serait causée plus précisément par le bombardement de photons très énergétiques ($\sim 9,5 \text{ eV}$ soit environ 130 nm) présents dans ces radiations, qui explique le niveau élevé de D_{it} et la durée de vie très faible mesurée avant recuit en PEALD (Figure D. 2).

Il est bien connu que les pièges P_{b0} ($\text{Si}_3\equiv\text{Si}^\circ$) à l'interface du silicium sont chimiquement actifs et peuvent être annihilés par l'hydrogène. Ainsi, après formation d'oxyde thermique SiO₂, la densité de défauts de type P_{b0} à la surface du silicium est en général $\sim 10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ et peut être réduite à $\sim 10^9 \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ après recuit dans un mélange gazeux N₂ / H₂ (90/10 % ou 95/5 %) [Eades85, Reed88, Stesmans00]. Récemment, le rôle de l'hydrogène dans les excellentes caractéristiques de passivation d'Al₂O₃ déposé par ALD a été montré expérimentalement [Dingemans10d]. La diffusion de l'hydrogène contenu dans la couche d'Al₂O₃ vers l'interface Si / Al₂O₃, pendant le dépôt et le recuit, est à l'origine de la passivation chimique. Ainsi, l'augmentation de τ_{eff} mesurée après un recuit de 10 minutes à 425°C (Figure D. 2), confirme la disparition de ces liaisons pendantes.

Les atomes d'hydrogène responsables de la passivation proviennent de la décomposition des groupements (-CH₃, -OH) emprisonnés dans la couche. Le pourcentage de C est évalué à $\sim 1\%$. Des mesures par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) ont montré qu'une couche déposée par PEALD à 200 °C contient environ 2,7 % d'hydrogène qui est reparti de façon homogène dans l'épaisseur de la couche, avec près de la surface une concentration de $2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ après le dépôt [Dingemans10d]. Un recuit de 10 min à 400 °C conduit à une diminution de la concentration d'hydrogène près de la surface ($\sim 3,3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ soit 16 % de la concentration initiale) alors que la concentration à l'interface Si/Al₂O₃ est doublée. Ainsi, une partie de l'hydrogène diffuse vers l'interface Si/Al₂O₃ pour améliorer la passivation chimique et une autre partie est relâchée sous forme de H₂ et H₂O dans l'air. L'énergie d'activation nécessaire à la passivation des défauts P_{b0} avec de l'hydrogène est $\sim 1,5 \text{ eV}$ et l'énergie de dissociation Si - H $\sim 2,8 \text{ eV}$ [Dingemans12]. Pour des recuits dont la température sera supérieure à 600 °C, l'énergie thermique sera suffisamment élevée pour activer la dissociation de Si - H. Une exo-diffusion de l'hydrogène sous forme H₂ est constatée pour une température de recuit post-dépôt entre 670°C et 715 °C, qui se traduit par une diminution de la passivation par rupture des liaisons Si - H et une augmentation des D_{it} . Ces mécanismes pourront être critiques lors du recuit des contacts métalliques qui ont lieu généralement autour de 800°C.

Enfin, il est supposé qu'en dehors de l'hydrogénation de la surface, la passivation chimique peut également être influencée par la relaxation des contraintes mécaniques dans la

couche et à l'interface, le réarrangement des liaisons Si – O et la croissance de l'épaisseur de l'oxyde d'interface pendant le recuit [Dingemans12].

D.2.b. Charges fixes négatives Q_f

L'origine des défauts qui conduisent à une densité de charges fixes négatives à l'interface Si / Al₂O₃, n'est pas clairement établie [Hoex08, Dingemans12]. Par ailleurs, peu de travaux théoriques et expérimentaux dédiés à ce sujet dans le cadre de l'application de ces charges à la passivation par effet de champ ont été effectués. Toutefois, dans un contexte plus large, les défauts dans l'alumine et dans d'autres oxydes métalliques (à haute constante diélectrique k) ont été étudiés pour leur rôle dans la fabrication de la grille des transistors MOS (Métal – Oxyde – Semiconducteur) pour la microélectronique. Il a été mis en évidence que les origines des charges sont des défauts ponctuels (ionisés) [Robertson05, Stesmans05, McIntyre07, Liu10]. De nombreuses études et simulations ont permis d'identifier la nature des défauts ponctuels les plus probables dans les couches d'Al₂O₃. Les défauts possibles dans une couche d'alumine sont des lacunes d'oxygène (L_O), des atomes d'oxygène interstitiels (O_i), des lacunes d'aluminium (L_{Al}) et des atomes d'aluminium interstitiels (Al_i) [Liu10]. Des simulations ont conclu que les L_{Al} et les atomes O_i peuvent être chargés négativement : O_i présenterait une charge -2 et L_{Al} -3 [Matsunaga03, Weber11], ce qui expliquerait les charges négatives fixes.

Expérimentalement, il est toutefois difficile de déterminer sans ambiguïté la présence et le type de défauts ponctuels dans le volume de couches ultra-minces. De plus, la concentration et le type de défauts près de l'interface Si / Al₂O₃ diffèrent de celles dans le volume de la couche. Lorsqu'on suppose que la charge négative est liée aux L_{Al} et O_i , une structure légèrement riche en oxygène à proximité de l'interface est attendue. En accord avec cela, Shin et al. ont montré que les charges négatives sont en effet corrélées avec une région riche en oxygène à l'interface InGaAs / Al₂O₃ [Shin10].

Des mesures de spectrométrie photo-électronique X (XPS) sur des couches de 5 nm d'épaisseur d'Al₂O₃ sur silicium ont été présentées au Chapitre C. Malgré un rapport O/Al proche de 1,9, l'excédent d'oxygène détecté peut provenir des liaisons O-H ou Si-O à l'interface Si/Al₂O₃ [Naumann12] ou encore des produits carbonés (CO_x) à la surface de l'échantillon [Petrik13]. De plus une couche adsorbée de H₂O à la surface de l'échantillon en contact avec l'air ambiant peut également contribuer. Ce qui conduit à une incertitude dans le rapport O/Al des couches très fines. En revanche un changement plus spectaculaire de la stœchiométrie près de l'interface Si/Al₂O₃ a été observé par Werner et al. avec un rapport O/Al de 8 [Werner11a]. Par ailleurs, le nombre de défauts nécessaires pour générer une charge Q_f de l'ordre de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ est relativement faible. En utilisant la densité d'atomes obtenue par RBS pour une couche de 50 nm ($\sim 15,5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$), on peut estimer la densité d'« unités Al₂O₃ » à environ $9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Si la densité de charges fixes est d'environ $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, on constate que seulement une charge fixe est présente pour chaque 10^4 « unités

d'Al₂O₃ ». Ainsi, il semble que les densités de charges fixes présentes dans l'alumine ne sont pas corrélées avec cet écart important de la stœchiométrie de la couche.

Une autre question importante est le rôle des charges des défauts ponctuels. La charge d'un défaut ponctuel (ionisé) peut être modifiée par injection d'électrons (ou trous) dans la bande de conduction (ou la bande de valence) du diélectrique grâce à un courant tunnel entre l'oxyde et le substrat [Foster02, Guha07]. Pour la configuration Si / Al₂O₃, quelques résultats indiquent que l'injection de charges du substrat Si vers la couche d'oxyde pourrait jouer un rôle important dans la formation de la charge négative. Des mesures de génération de seconde harmonique (GSH) ont révélé que Q_f peut augmenter sous l'influence d'une irradiation laser de forte intensité [Gielis08]. Ceci est compatible avec l'injection de charges induites par photons du silicium vers les défauts préexistants à l'interface SiO_x/Al₂O₃ [Dingemans12]. Il a été montré également, que la présence d'une couche de SiO₂ à l'interface Si / Al₂O₃ induit une diminution de Q_f [Dingemans11c]. En effet, la hauteur de barrière supérieure à l'interface Si / SiO₂ qu'à l'interface Si/Al₂O₃, et l'épaisseur d'oxyde supplémentaire peuvent expliquer la diminution d'injection de charges du substrat Si vers la couche d'Al₂O₃.

En conclusion, des simulations et des expériences ont montré que la charge négative à l'interface Si / Al₂O₃ peut être liée aux défauts ponctuels L_{Al} et O_i. Des phénomènes d'injection à travers l'interface peuvent jouer un rôle dans la formation de la charge négative associée à ces défauts. Cependant d'autres mécanismes peuvent contribuer à la formation des charges négatives, et que plus d'investigations expérimentales sont nécessaires pour formuler des conclusions définitives.

D.3. Optimisation de la passivation

Dans cette section, les différents paramètres influençant les propriétés de passivation des couches d'alumine sur silicium seront étudiées. Les résultats de nos études sur la variation de ces paramètres en vue de l'optimisation de la qualité de passivation seront présentés. Quelques données bibliographiques seront également exposées pour compléter ou appuyer nos résultats.

D.3.a. Optimisation des paramètres de dépôt

Un des paramètres d'élaboration les plus importants pour le procédé ALD est la température de dépôt (ou du substrat). Ce facteur conditionne les propriétés de l'interface [Puurunen05], entre substrat et matériau déposé ainsi que la qualité de passivation [Dingemans10c] des couches d'Al₂O₃ déposées sur silicium. En particulier, les concentrations de groupements OH, d'hydrogène et de carbone diminuent quand la température augmente. Pour étudier l'influence de la température de dépôt (T_{dep}) sur la passivation de surface du silicium, ce paramètre a été varié entre 100 et 300°C. Lorsque T_{dep} diminue, les temps de purge doivent être augmentés (voir Figure D. 6) car l'énergie cinétique des molécules de

précurseurs est directement proportionnelle à la température. La limite inférieure de T_{dep} pour cette étude a été fixée à 100 °C car en dessous de cette valeur les temps de cycle deviendraient très longs. De plus, pour des températures inférieures à 100°C la volatilité et la réactivité de l'eau et du TMA diminuent rapidement. La Figure D. 6 montre que l'amplitude des pics de TMA et d'H₂O à 100 °C est déjà moins élevée que pour les deux autres températures. En ce qui concerne la limite supérieure, elle est limitée par la décomposition du TMA qui risque de se produire pour $T_{\text{dep}} > 300^\circ\text{C}$ [Puurunen05].

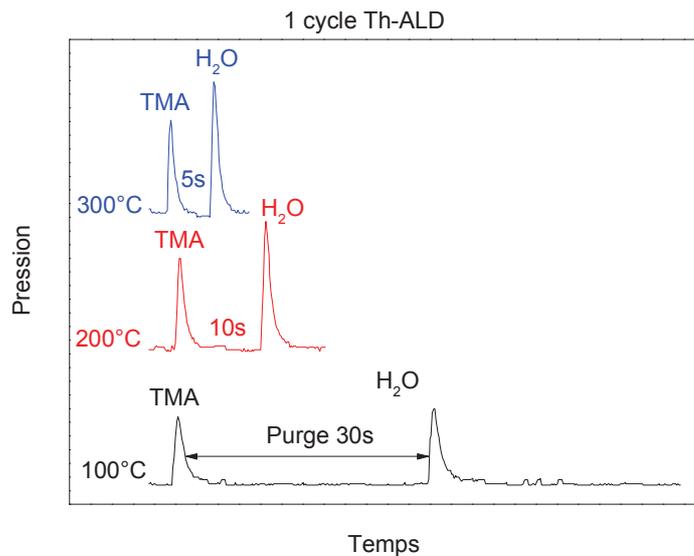


Figure D. 6 Un cycle Th-ALD pour différentes températures de dépôt (100, 200 et 300°C).

Préalablement au dépôt, les substrats ont été nettoyés par un procédé standard utilisant du HF (5%) et une solution de piranha (H₂SO₄, H₂O₂) comme expliqué dans le chapitre B. Les couches ont été déposées simultanément sur les deux faces des échantillons afin de mesurer la passivation par la suite sur des échantillons symétriques. La durée de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff} a été évaluée par IC-PCD et $\mu\text{W-PCD}$.

La Figure D. 7 illustre l'évolution du GPC et de τ_{eff} dans la gamme des températures de dépôt étudiées pour des couches Th-ALD non recuites. Des températures de dépôt inférieures à 150 °C conduisent à une croissance en dehors du régime ALD (Figure D. 7 (a) $\text{GPC} \neq 1$ monocouche $\sim 1 \text{ \AA}$), ce qui influe significativement sur les propriétés du matériau comme la masse volumique et les propriétés optiques [Dingemans10a, Batra15]. L'influence de T_{dep} sur les propriétés du matériau est exposée dans le Chapitre C. La Figure D. 7 (b) montre que des durées de vie τ_{eff} optimales sont obtenues pour T_{dep} voisine de 200 °C. La dégradation de la passivation avec la diminution de la température est attribuée à une passivation chimique moins efficace en raison des réactions chimiques incomplètes et des groupements OH de surface moins réactifs [Batra15].

La passivation diminue également lorsque la température augmente au-delà de 250 °C, résultat qui est en accord avec la littérature [Bordihn12]. Cette altération des propriétés de passivation peut être expliquée par une diminution de la réactivité des groupements de surface (les –OH se transforment en Si-O-Si plus stables [Puurunen05]) et donc un D_{it} qui augmente avec T_{dep} [Saynova13]. A titre d'exemple une densité de sites actifs d'hydroxyle –OH diminue de 9 nm^{-2} à 7 nm^{-2} quand T_{dep} augmente de 200°C à 300°C [Puurunen05].

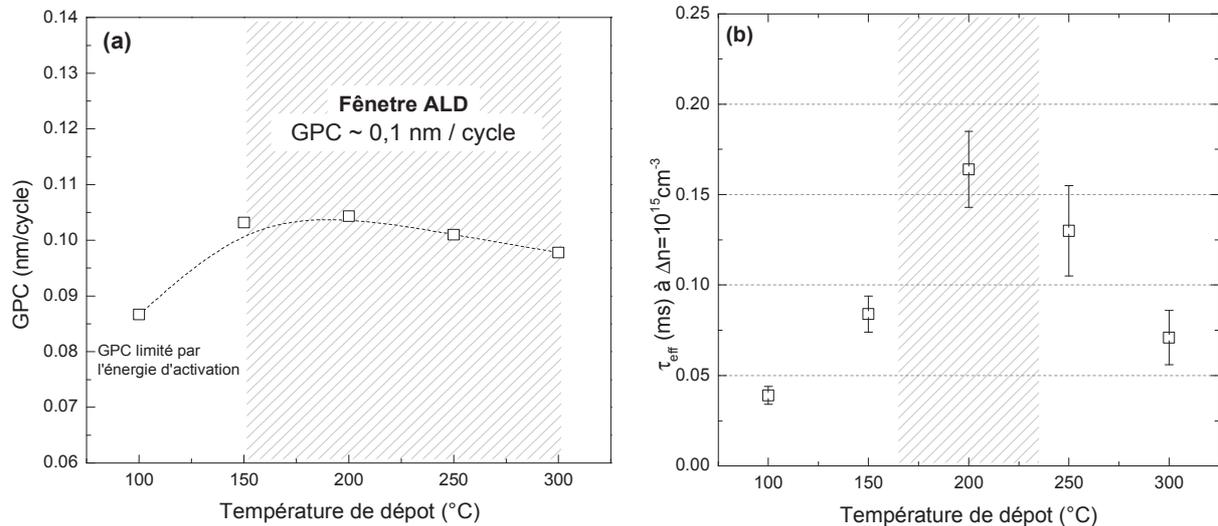


Figure D. 7 Couches de 15 nm d'Al₂O₃ déposées par Th-ALD (a) croissance par cycle en fonction de la température de dépôt (b) durée de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff} à $\Delta n=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ en fonction de la température de dépôt. Les dépôts ont été réalisés sur du Si type p $\sim 0,8 \Omega \cdot \text{cm}$.

T_{dep} influe également sur l'uniformité de la passivation. La Figure D. 8 illustre les cartographies de durée de vie effective réalisées par $\mu\text{W-PCD}$ sur des substrats de Si (100) recouverts par 15 nm d'Al₂O₃ déposé par Th-ALD entre 100°C et 300°C. L'évolution de τ_{eff} avec la température ainsi que la dégradation de l'uniformité sont mises en évidence dans les histogrammes. La couche qui conduit à la meilleure durée de vie effective et à la plus grande uniformité est celle déposée à 200°C.

Les effets d'autres paramètres de dépôt tels que les durées de pulse et de purge sur la qualité de la passivation ont été étudiés dans la littérature. La passivation de surface semble être insensible à la variation de ces caractéristiques à l'exception du temps d'exposition plasma pour les dépôts PEALD [Dingemans12]. Comme évoqué au paragraphe D.1, les couches élaborées par PEALD n'apportent pas de passivation directement après dépôt (Figure D. 2). Une réduction du temps plasma de 3 s à 0,5 s, montre un effet considérable sur les D_{it} qui passent de 10^{13} à $7 \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ [Dingemans11b]. Ainsi, une croissance en régime ALD ne semble pas indispensable pour obtenir une passivation optimale.

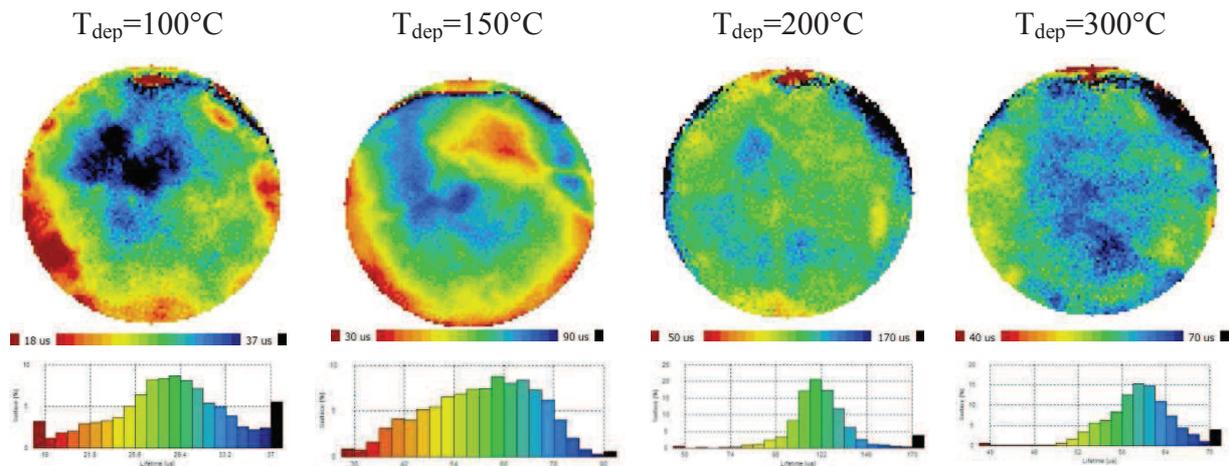


Figure D. 8 Cartographies de τ_{eff} par $\mu\text{W-PCD}$ pour des échantillons de c-Si FZ type p résistivités $\sim 0,8 \Omega.\text{cm}$ avec 15 nm d' Al_2O_3 déposée par Th-ALD entre 100°C et 300°C (résultats avant recuit d'activation).

Il a été montré que la réduction du temps de purge du précurseur TMA pouvait conduire à l'augmentation du GPC ($\text{GPC} > 1,8 \text{ \AA}$ avec plus d'une monocouche déposée par cycle et un mécanisme de croissance hors de la fenêtre ALD), sans compromettre les qualités de passivation [Dingemans11b]. Cependant, la croissance en dehors de la fenêtre ALD est susceptible d'augmenter la non-uniformité et la non-conformité des couches. Dans cet exemple une réduction du temps de purge du TMA du 5 à 2,5 s conduit à une augmentation de la non-uniformité de 1,5 à 3 % pour un procédé thermique à 200°C .

D.3.b. Optimisation du recuit d'activation des charges

Comme le montre la Figure D. 2, un recuit post dépôt s'avère être primordial pour renforcer les qualités de passivation des couches Th-ALD et pour activer la passivation des films PEALD. Comme évoqué précédemment, l'amélioration de la passivation avec le recuit est attribuée au réarrangement de l'interface Si / Al₂O₃ qui se traduit par la diminution de D_{it} (annihilation des défauts de type liaisons pendantes par l'hydrogène qui diffuse à l'interface) et à l'activation des charges fixes Q_f dans la couche d'alumine. Cette étape a été largement étudiée dans la littérature [Buckley05, Dingemans10a, Bordihn12, Wang13, Kersten13, Zhao13, Batra15]. Pour notre étude, quatre paramètres ont été étudiés pour optimiser le recuit post-dépôt dans le four tubulaire décrit au Chapitre B: la température, le temps, le gaz et le débit de gaz. Les valeurs analysées pour chaque paramètre sont données dans le Tableau D. 4. Pour cette étude, des substrats de silicium type p avec une résistivité de $4,5 \Omega.\text{cm}$ (dopage $\sim 3,1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$) et une épaisseur $\sim 250 \mu\text{m}$ ont été utilisés.

Paramètres de recuit	Valeurs analysées
Température (°C)	300, 325, 350, 375, 400, 425, 450, 475, 500
Temps (min)	5, 10, 15, 30
Atmosphère	Azote, oxygène, air
Débit de gaz (L/min)	0, 3, 13

Tableau D. 4 Paramètres étudiés lors de l'optimisation du recuit d'activation post-dépôt.

La Figure D. 9.a montre l'évolution de la durée de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff} en fonction de Δn pour des températures de recuit (T_R) allant de 300°C à 500°C pendant 10 minutes sous atmosphère d'azote (débit 3L/min). La Figure D. 9.b montre l'évolution de la différence des durées de vie après τ_{effR} et avant recuit τ_{eff0} ($\sim 400 \mu\text{s}$ à $\Delta n=10^{15} \text{ cm}^{-3}$) avec T_R . Cette figure permet de noter qu'une T_R optimale se situe entre 400 et 450 °C, en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [Dingemans11b, Kersten13]. Pour ce lot de substrats, la meilleure valeur ($\tau_{\text{effR}} \sim 1,47 \text{ ms}$) est obtenue pour $T_R \approx 425 \text{ °C}$.

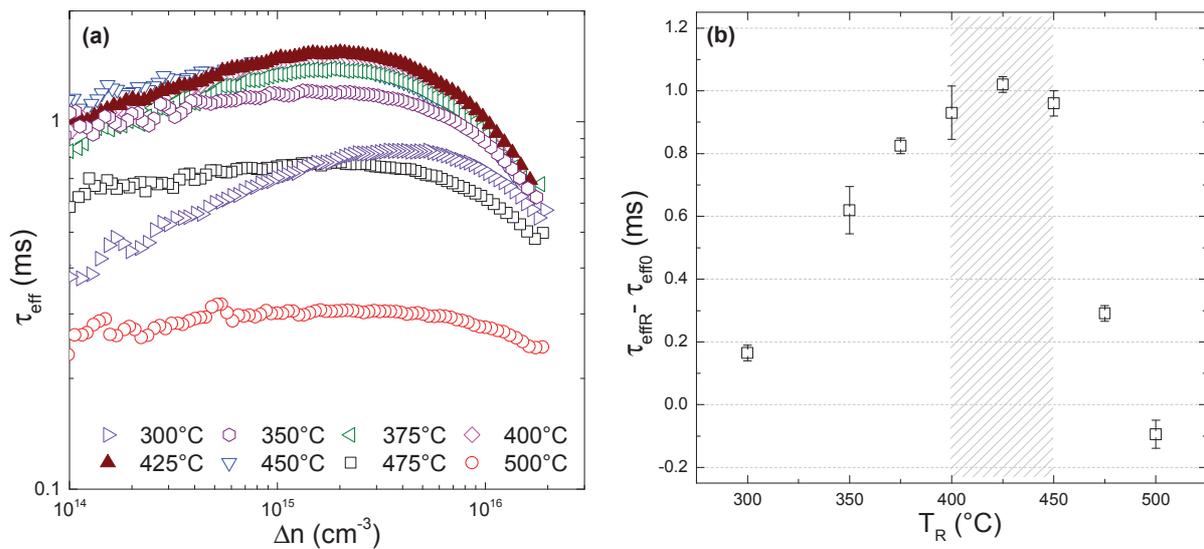


Figure D. 9 Influence de la température de recuit (T_R) sur la passivation pour un traitement thermique de 10 min sous N₂ (débit 3L/min): (a) courbes de la durée de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff} en fonction du niveau d'injection Δn ; (b) τ_{eff} après recuit- τ_{eff} avant recuit ($\sim 400\mu\text{s}$) à $\Delta n=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour les échantillons recuits à différentes températures. Les couches d'Al₂O₃ ont été déposées par Th-ALD à 200°C après un traitement standard piranha.

La Figure D. 9.b met en évidence le budget thermique insuffisant à 300 °C pour une activation efficace des changes fixes ($\tau_{\text{effR}} \sim 0,65 - 0,7 \text{ ms}$). Symétriquement, une dégradation de la passivation ($\tau_{\text{eff}} \sim 0,7 - 0,75 \text{ ms}$) est constatée pour $T_R \geq 475 \text{ °C}$. Une étude de la passivation du silicium par Al₂O₃ [Zhao13] a mis en évidence l'exo-diffusion de l'hydrogène à des températures comprises entre 670°C et 715 °C, qui s'accompagne d'une rupture des

liaisons Si – H et d’une augmentation des D_{it} . Ces observations soulignent une fois de plus le rôle de l’hydrogène pour la passivation. Les températures pour lesquelles la passivation se dégrade dans notre cas, sont bien inférieures aux températures d’exo-diffusion, d’autres mécanismes pourraient alors causer cette diminution.

En ce qui concerne le temps de recuit (Figure D. 10), une durée de 10 min permet d’optimiser la passivation de surface ($\tau_{\text{effR}} \sim 1,8$ ms). Ce résultat est en accord avec les valeurs de la littérature qui vont de 10 à 30 min [Dingemans12, Kersten13]. Récemment il a été montré qu’un traitement thermique de 2 min à 400 °C est suffisant pour activer la passivation par effet de champ de couches d’Al₂O₃ de 30 nm déposées à 200°C par voie thermique [Batra15].

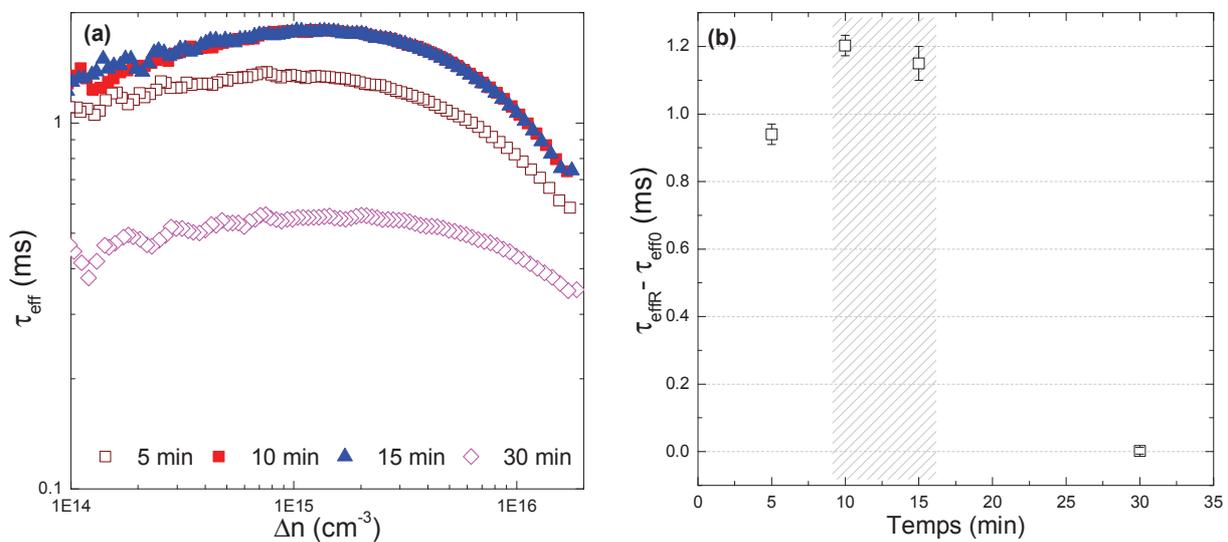


Figure D. 10 Influence du temps de recuit sur la passivation pour un traitement thermique à 425°C sous N₂ (débit 3L/min): (a) courbes de la durée de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff} en fonction du niveau d’injection Δn ; (b) τ_{eff} à $\Delta n=10^{15}$ cm⁻³ pour les échantillons avant et après recuit pour différents temps de recuit. Les couches d’Al₂O₃ ont été déposées par Th-ALD à 250°C après un traitement standard piranha.

Les deux autres paramètres de recuit étudiés sont l’atmosphère de recuit (N₂, O₂ et air) et le débit de gaz pendant le recuit (entre 0 et 13 L/min). Les variations très légères ($\pm 5\%$) de τ_{eff} observées avec les différents gaz (Figure D. 11) ne nous ont pas permis de conclure sur leur influence. Ce résultat est en accord avec l’étude de Kersten et al. [Kersten13] qui après l’analyse de différentes atmosphères de recuit (N₂, H₂ et O₂) n’observe pas d’influence marquée sur la passivation.

Comme illustré sur la Figure D. 12, l’optimisation du recuit (10 min, 425°C, N₂) a permis d’obtenir des valeurs de $\tau_{\text{eff}} \sim 4,8$ ms à $\Delta n=10^{15}$ cm⁻³ mesurées sur Si (100) de type n et de résistivité 13 Ω.cm avec des couches de 15 nm recuite à 425°C pendant 10 min.

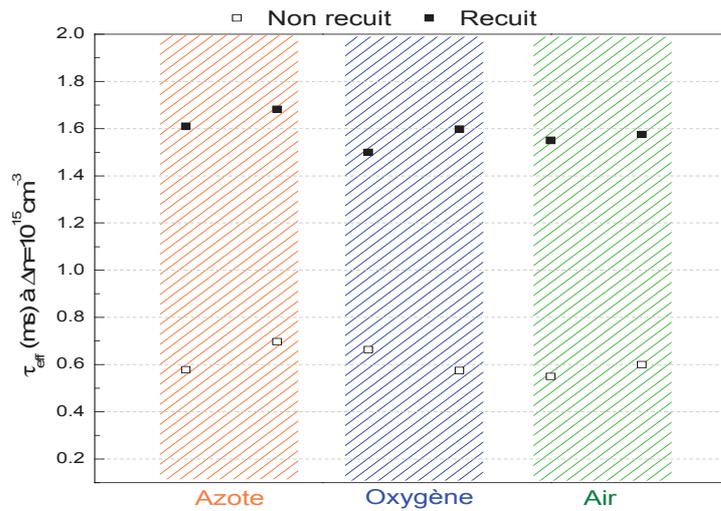


Figure D. 11 Influence du gaz de recuit sur τ_{eff} à $\Delta n=10^{15} \text{ cm}^{-3}$, pour un traitement thermique de 10 min à 425°C (débit 3L/min). Les valeurs de τ_{eff} avant recuit sont données comme référence. Les couches d'Al₂O₃ ont été déposées par Th-ALD à 250°C après un traitement standard piranha.

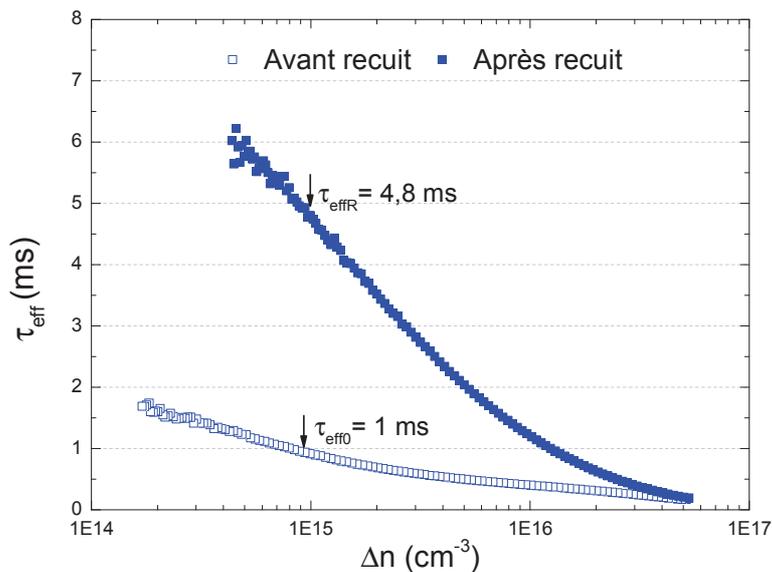


Figure D. 12 Durée de vie des porteurs minoritaires en fonction du niveau d'injection après dépôt double face de 15 nm d'Al₂O₃ obtenues par Th-ALD sur c-Si FZ type n résistivités $\sim 13 \Omega \cdot \text{cm}$ (dopage $\sim 3,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). Recuit post-dépôt : 10 min à 425 °C sous N₂. Les échantillons ont subi un traitement piranha avant le dépôt.

L'influence de ce traitement post-dépôt sur les propriétés physico-chimiques des couches Th-ALD a été analysée à travers plusieurs techniques de caractérisation et les résultats sont exposés dans le chapitre C. L'augmentation de l'épaisseur et la diminution de la densité de la couche d'interface SiO_x avec le recuit ont été mises en évidence par des mesures XRR. Cette évolution témoigne du réarrangement de l'interface Si/Al₂O₃ pendant le recuit qui

est à l'origine de l'augmentation de la passivation de surface. L'augmentation de la quantité d'oxygène à l'interface Si / Al₂O₃ mise en évidence par XPS sur des couches ultra-minces (4,8 nm) est en accord avec l'activation de charges fixes O_i (-2), défauts ponctuels chargés négativement [Liu10, Matsunaga03, Weber11].

D.3.c. Influence de l'épaisseur de la couche

L'influence de l'épaisseur des couches d'Al₂O₃ sur les propriétés de passivation du silicium a été étudiée pour des dépôts par Th-ALD allant de 5 à 100 nm. Dans notre cas, une épaisseur de 15 nm semble nécessaire pour obtenir une passivation optimale avant et après recuit (Figure D. 13).

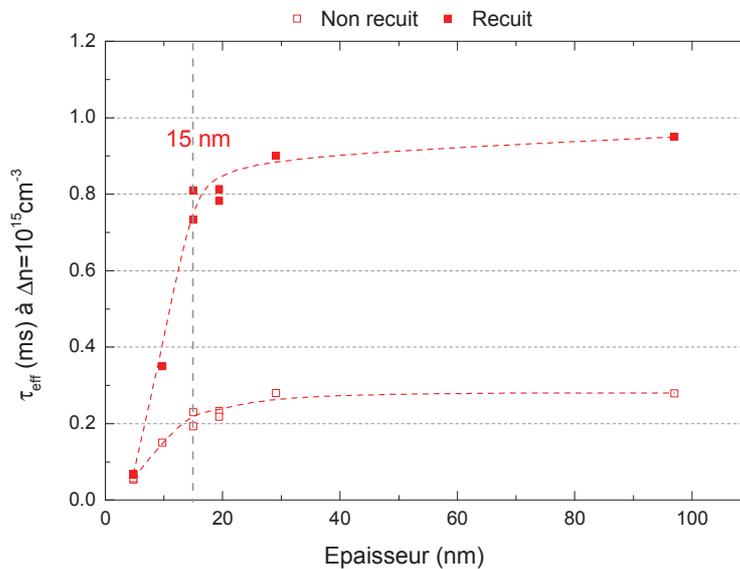


Figure D. 13 Durée de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff} à $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mesurées avant et après un recuit standard (425°C, 10 min, N₂) pour différentes épaisseurs des couches Th-ALD. Les couches d'Al₂O₃ ont été déposées à 200°C après un traitement standard piranha. Substrats c-Si FZ type p, résistivité 0,8 $\Omega \cdot \text{cm}$.

Des valeurs plus faibles sont rapportées dans la littérature (10 nm pour Al₂O₃ par Th-ALD et 5 nm pour PEALD [Dingemans11b]). Ces auteurs ont étudié l'effet de l'épaisseur des couches sur la passivation chimique et par effet de champ à partir des mesures de durée de vie en présence d'une décharge Corona [Dingemans11b]. Ces mesures consistent à annuler l'effet de la passivation par effet de champ en créant, à la surface de l'oxyde, une charge de signe opposé aux charges fixes contenues dans l'oxyde ($Q_{\text{CORONA}} \approx -Q_f$). La méthode sera évoquée de nouveau en fin de chapitre puisqu'elle a été utilisée, en collaboration avec le LPICM, dans le cadre de cette thèse. A l'aide de cette méthode les contributions de la passivation chimique et des charges fixes ont pu être quantifiées pour des couches d'Al₂O₃ déposées par Th-ALD, ayant des épaisseurs de 5 à 30 nm (Figure D. 14).

La Figure D. 14 montre que la densité de charges fixes négatives reste constante jusqu'à une épaisseur d'Al₂O₃ de 5 nm. De plus, leur localisation très près de l'interface Si/Al₂O₃ est confirmée (Figure D. 14 courbe bleue). La courbe rouge de la Figure D. 14 donne la vitesse de recombinaison de surface en fonction de l'épaisseur d'oxyde lorsque la charge fixe négative présente dans l'oxyde est compensée par la décharge Corona. Il apparaît clairement que la passivation chimique reste stable jusqu'à des épaisseurs d'oxyde de 10 nm puis se dégrade pour 5 nm d'oxyde. Ce comportement indique qu'une quantité d'hydrogène minimale (et donc une épaisseur minimale) est nécessaire pour assurer la passivation chimique. Ainsi, la diminution de la passivation pour des faibles épaisseurs d'oxyde est attribuée à la diminution de la passivation chimique [Saynova13].

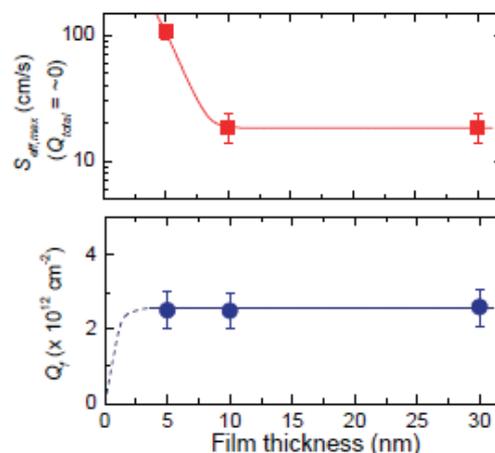


Figure D. 14 L'effet de l'épaisseur sur la passivation chimique et par effet de champ : Passivation chimique (quand la passivation par effet de champ est annulée par Q_{CORONA}) pour une gamme d'épaisseurs entre 5 et 30 nm (courbe rouge) ; Charges fixes dans le couches d'Al₂O₃ en fonction de l'épaisseur (courbe bleu) [Dingemans11b].

D.3.d. Influence de l'orientation du substrat

Bien que les substrats de silicium utilisés dans le domaine du photovoltaïque aient essentiellement une orientation cristalline (100), la texturation de la surface par attaque chimique basique, couramment utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface, produit des pyramides dont les surfaces ont une orientation proche de (111) (voir Figure D. 15).

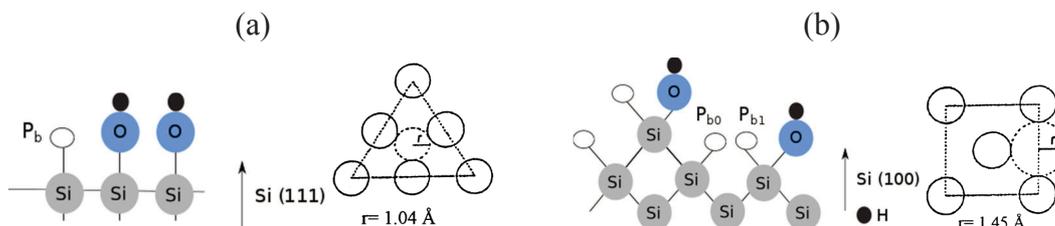


Figure D. 15 Représentation schématique du silicium (111) avec les liaisons pendantes ou pièges de type P_b (a) et du silicium (100) avec les configurations de pièges P_{b0} et P_{b1} (b). Représentation schématique du rayon du vide entre les atomes pour un plan (111) et (100) [Angermann00].

Ainsi, l'étude de l'influence de l'orientation du silicium sur la passivation de surface mérite d'être abordée. En effet dans le Chapitre C, les mesures XRR ont montré que les couches d'Al₂O₃ déposées par Th-ALD sur un substrat (111) sont légèrement plus denses que celles déposées sur un substrat (100) dans les mêmes conditions. Afin de pouvoir comparer les durées de vies effectives dans les deux cas, des substrats (100) et (111) de même qualité cristalline FZ et de même résistivité 0,8 Ω.cm ont été utilisés.

La Figure D. 16 illustre l'évolution de la durée de vie des porteurs minoritaires en fonction de l'épaisseur d'Al₂O₃ déposé sur des substrats orientés (100) et (111). Les valeurs de τ_{eff} mesurées sur les deux types de substrats sont assez proches (dans la plage d'incertitude) avant recuit et pour les épaisseurs d'Al₂O₃ supérieures à 15 nm. Par contre, pour les couches de 5 et 10 nm, la passivation après recuit est légèrement supérieure pour le Si(111).

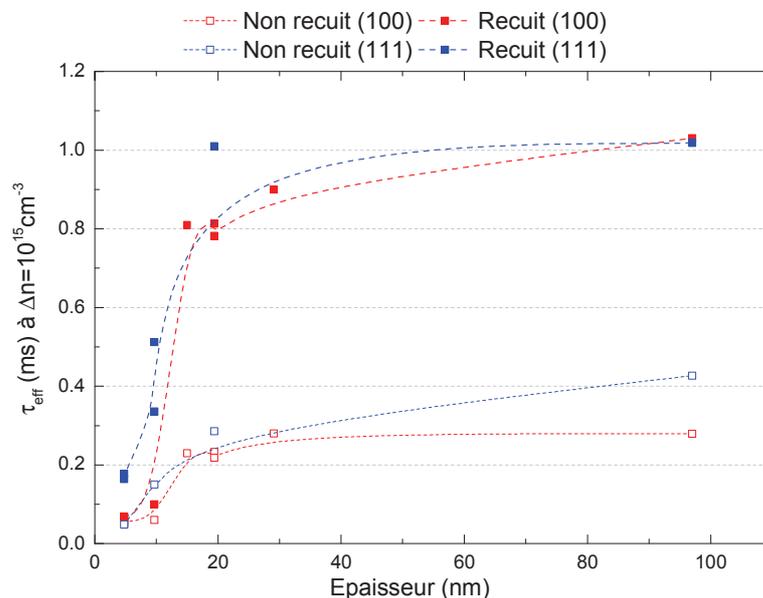


Figure D. 16 Durée de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff} à $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour les échantillons avant et après un recuit standard (425°C, 10 min, N₂) pour différentes épaisseurs des couches Th-ALD. Les couches d'Al₂O₃ ont été déposées à 200°C après un traitement standard piranha. Substrats c-Si FZ type p, résistivité 0,8 Ω.cm d'orientation (100) et (111).

Une des principales différences entre ces deux plans est la densité d'atomes par unité de surface (voir Figure D. 15) : $6,78 \cdot 10^{14}$ atomes/cm² pour le substrat (100) et $7,83 \cdot 10^{14}$ atomes/cm² pour le substrat (111). Cette différence de densité atomique permet de conclure que la surface (111) présente une plus grande densité de liaisons pendantes et un taux d'oxydation plus rapide que la surface (100). En effet, l'étude des interfaces Si(100)/SiO₂ et Si(111)/SiO₂ (silicium de type p, sans passivation par l'hydrogène), ont conclu que la densité de défauts P_{b0} était environ 5 fois supérieure pour Si(111) que pour Si(100). Ce rapport était quasiment conservé pour les N_{it} (Dit intégrées sur les énergies du gap), conduisant à des valeurs de $0,7 \pm 0,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $4 \pm 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour Si(100) et Si(111) respectivement [Thoan09]. Les résultats observés ici pour l'interface Si/Al₂O₃ sont assez différents de ceux

rapportés pour Si/SiO₂. Les valeurs de τ_{eff} du même ordre de grandeur mesurées sur les substrats (100) et (111) avant recuit pour les épaisseurs d'Al₂O₃ supérieures à 15 nm, peuvent s'expliquer par la passivation par l'hydrogène. Pour les couches plus minces (5 et 10 nm), la présence d'une couche d'oxyde plus épaisse à l'interface du Si(111) et les éventuelles charges supplémentaires associées pourrait expliquer les valeurs supérieures de τ_{eff} . Il faut noter que des résultats récents qui comparent la passivation de couches de 30 nm d'Al₂O₃ déposées par PEALD sur Si(100) et Si(111) concluent, au contraire, à une passivation sensiblement meilleure des surfaces (100). Les auteurs attribuent potentiellement ces résultats à une plus grande densité de charges négatives à l'interface du Si(100) [Liang13]. La préparation de l'interface du silicium avant dépôt peut jouer un rôle important pour expliquer les différences de passivation avec l'orientation des substrats.

Les substrats orientés (111) présentent également une meilleure uniformité de la passivation comme le montre la Figure D. 17.

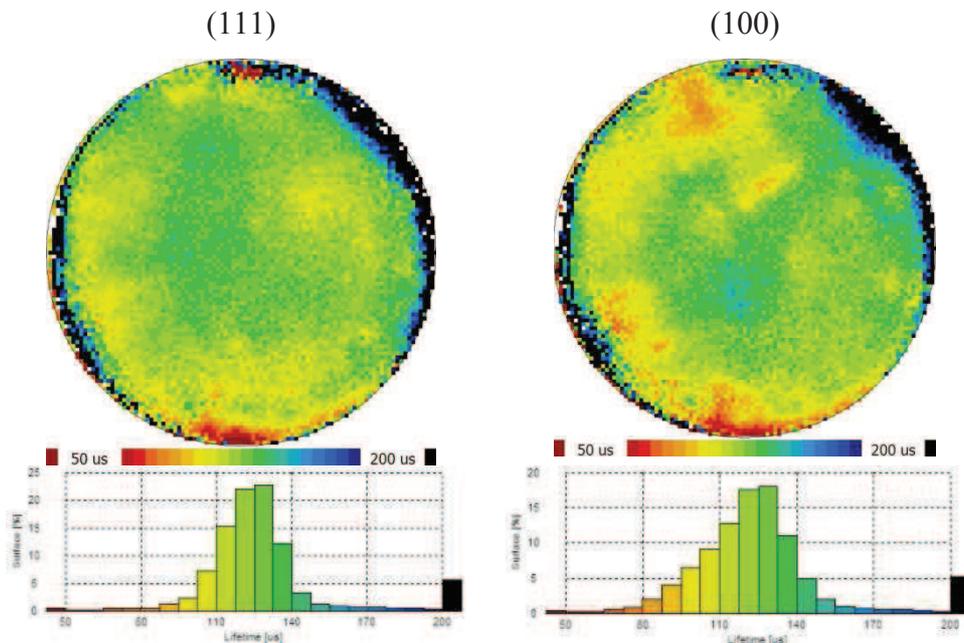


Figure D. 17 Cartographies de τ_{eff} par $\mu\text{W-PCD}$ pour des échantillons de c-Si FZ type p résistivités $\sim 0,8 \Omega.\text{cm}$ avec 15 nm d'Al₂O₃ déposée par Th-ALD pour deux orientations du substrat de silicium. a : (100), b : (111).

D.3.e. Influence du traitement de surface pré-dépôt

Une passivation de surface optimale implique très peu de défauts à l'interface Si/Al₂O₃. Si des contaminants tels que des particules organiques ou des impuretés métalliques se trouvent à cette interface, ils sont susceptibles de constituer des centres de recombinaison et dégrader les propriétés de passivation de surface. Plusieurs auteurs ont mis en évidence l'altération des performances électriques de la cellule [Istratov00, Buchholz12, Coletti13] avec la présence de ce type d'impuretés. Ces contaminants semblent être encore plus critiques

pour les procédés intégrant des étapes à haut budget thermique (recuit) qui entraînent la diffusion d'espèces dans le volume du matériau. Par conséquent, pour l'obtention d'une passivation optimale, il paraît nécessaire d'étudier les voies de nettoyage chimique pour réduire les risques de contamination de surface.

La spécificité de l'ALD réside dans les réactions de chimisorption auto-limitantes entre les précurseurs et les groupements réactifs de la surface. Le traitement de nettoyage pré-dépôt joue alors un rôle très important dans la qualité de l'interface Si/Al₂O₃ car il peut conditionner la densité des groupements réactifs en surface et leur uniformité. La concentration en groupes OH de surface affecte la dynamique de croissance de la couche [Puurunen05]. Une trop faible concentration de groupes OH surfaciques peut même conduire à une croissance par îlots de la couche d'Al₂O₃ [Naumann12].

Les micros et nanotechnologies sur silicium, utilisent le nettoyage standard RCA [Kern70, Kern90] qui s'est avéré être très efficace pour enlever les contaminants organiques et métalliques ainsi que l'oxyde natif SiO₂ à la surface du silicium. Une très bonne passivation ($\tau_{\text{eff}} \approx 1$ ms) a été obtenue sur Si FZ de type p, 1 Ω .cm, en utilisant le procédé RCA et une immersion HF (1%) en fin de nettoyage avant le dépôt d'une couche de 5 nm d'Al₂O₃ par Th-ALD [Breitenstein11, Breitenstein11a]. Cependant, cette procédure de nettoyage est longue et implique l'utilisation d'acides chauffés à 80 °C (Tableau D. 5). Elle est donc difficilement compatible avec l'industrie. Pour ces raisons, des alternatives ont été largement étudiées [Luder11, Bordihn11, Kranz14].

Produit(s)	Temps	T (°C)	Rôle
1. NH ₄ OH / H ₂ O ₂ / H ₂ O	10 min.	80	Enlève les particules organiques
2. *HF (5 %)	15 s.	25	Enlève l'oxyde natif
3. HCl/ H ₂ O ₂ / H ₂ O	10 min.	80	Enlève les contaminants métalliques

Tableau D. 5 Caractéristiques des étapes du procédé RCA [Kern70] (*cette étape ne fait pas partie du procédé original et est optionnelle).

Une simple immersion de 15 à 60 s dans l'acide fluorhydrique dilué (HF entre 1 et 5 %) semble compatible avec des bonnes qualités de passivation [Bordihn11]. Ces auteurs obtiennent une durée de vie de 7 ms sur des échantillons de silicium de type n (FZ résistivité 2 - 3 Ω .cm) en utilisant un simple nettoyage HF. Dingemans et al. [Dingemans12] privilégie également l'utilisation de ce type de nettoyage pré-dépôt en obtenant de très bons résultats de passivation (5 ms pour 30 nm d'Al₂O₃ Th-ALD et PEALD).

Une autre alternative est l'utilisation d'un mélange très oxydant, H₂SO₄/H₂O₂ (mélange « piranha ») [Philips83, Reinhardt08]. Il consiste en une immersion de 10 minutes dans ce mélange qui conduit à la formation d'une couche d'oxyde à la surface du silicium. L'utilisation de cette étape entre deux immersions dans du HF dilué (1 et 5 %) est connue

pour enlever les particules organiques et métalliques de la surface du silicium mais également dans les premières couches atomiques sous la surface.

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs traitements pré-dépôt ont été étudiés (Tableau D. 6). Outre le nettoyage chimique standard HF-piranha-HF, une oxydation à l’ozone ainsi que deux traitements pré-dépôt dans la chambre ALD ont été comparés. La Figure D. 18 présente la durée de vie effective τ_{eff} pour ces différents traitements chimiques. Cette petite étude semble mettre en évidence que le meilleur traitement de substrat pour la passivation est le procédé piranha.

Traitement pré-dépôt
HF-piranha-HF
HF-piranha-HF + 15 cycles d’eau dans le bati ALD
HF-piranha-HF + 15 cycles plasma O ₂ dans le bati ALD
HF-oxydation O ₃ -HF

Tableau D. 6 Traitements pré-dépôt étudiés.

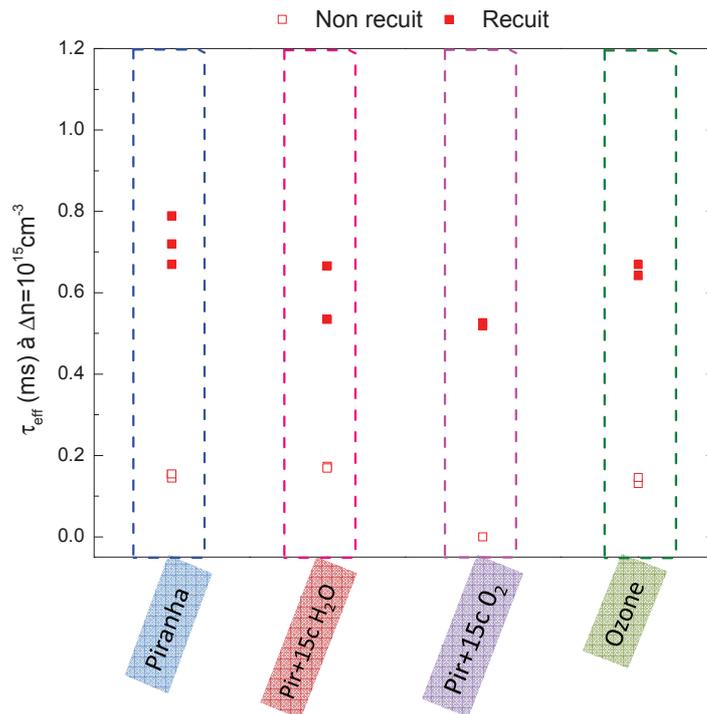


Figure D. 18 Durée de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff} à $\Delta n=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ avant et après un recuit standard (425°C, 10 min, N₂) pour différents traitement du substrat pré-dépôt. Les couches d’Al₂O₃ de 15 nm ont été déposées par Th-ALD à 200°C sur des substrats c-Si FZ type p, résistivité 0,8 Ω.cm.

L'oxydation de surface avec l'ozone reste néanmoins très intéressante car elle permet de réduire considérablement les déchets chimiques. Cependant comme illustré sur la Figure D. 19, l'oxydation à l'ozone conduit à une moindre uniformité de passivation que si une oxydation chimique piranha (H₂SO₄/H₂O₂) est utilisée. L'effet agressif du plasma (remote) sur la surface est confirmé par la valeur très faible de la durée de vie mesurée avant recuit d'activation, sur les substrats soumis à 10 cycles de plasma O₂ avant dépôt.

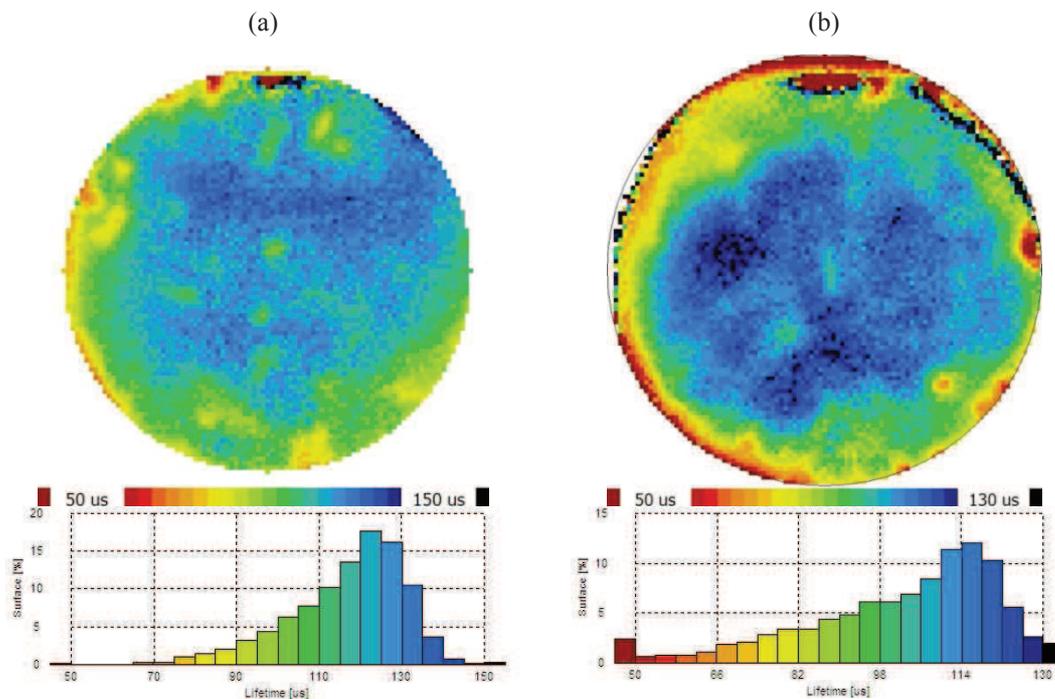


Figure D. 19 Mesure de τ_{eff} par $\mu\text{W-PCD}$ pour des échantillons de silicium de type p résistivités $\sim 0,8 \Omega.\text{cm}$ avec 15 nm d'Al₂O₃ déposée par Th-ALD à 200 °C. Différents traitements de substrat pré-dépôt : (a) HF-piranha-HF, (b) HF-O₃-HF.

D.3.f. Reproductibilité et uniformité de la passivation

La reproductibilité et l'uniformité de la passivation sont des paramètres importants qui nécessitent d'être connus et maîtrisés. Dans le cadre de notre étude, pour contrôler la reproductibilité de la passivation, un test a été réalisé sur 12 échantillons de Si (100) de type p avec une résistivité $\sim 4,5 \Omega.\text{cm}$. Ces substrats proviennent du même lot de wafers et ont les mêmes concentrations de dopants ($\sim 3,1.10^{15}\text{cm}^{-3}$) et d'impuretés. Un dépôt d'Al₂O₃ Th-ALD a été réalisé dans les mêmes conditions (15 nm à 200°C) sur tous les wafers. La durée de vie effective des porteurs minoritaires a été mesurée sur les échantillons avant et après un recuit d'activation de 10 minutes à 425°C sous un flux d'azote. Les valeurs de τ_{eff} mesurées pour un taux d'injection de $\Delta n = 10^{15} \text{cm}^{-3}$ sont donnés sur la Figure D. 20. Sur les échantillons non recuits $\tau_{\text{eff}} \approx (433 \pm 76) \mu\text{s}$ et l'écart par rapport à la moyenne est alors de $\pm 18 \%$. Après le recuit d'activation des charges fixes, une autre mesure a été réalisée pour constater l'évolution de $\tau_{\text{eff}} \approx (1467 \pm 233) \mu\text{s}$. L'écart à la moyenne est cette fois-ci de 16 %.

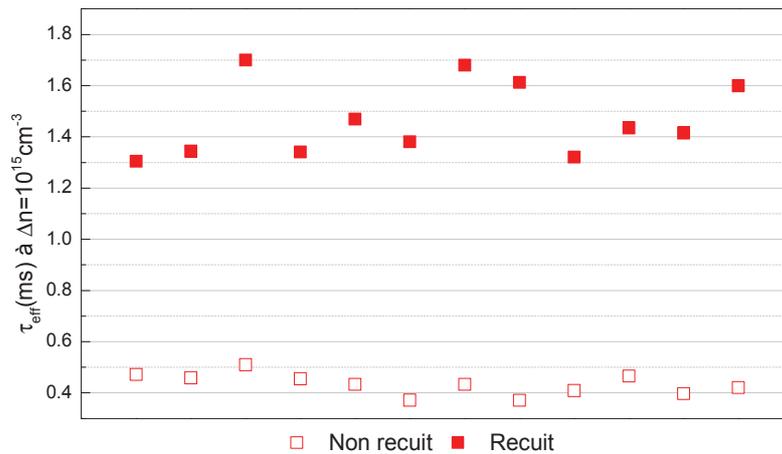


Figure D. 20 Durée de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff} pour un taux d’injection de $\Delta n=10^{15}\text{cm}^{-3}$. Mesure avant et après le recuit d’activation (10 min, 425 °C, sous N₂). Les couches de 14,5 nm ont été déposées par Th-ALD à 250°C, nettoyage standard piranha avant dépôt.

Pour évaluer l’uniformité spatiale de la passivation sur chaque wafer de silicium, des cartographies de durée de vie par $\mu\text{W-PCD}$ ont été réalisées. L’analyse des cartographies de durée de vie des wafers sans recuit d’activation fait ressortir trois cas illustrés par la Figure D. 21: la passivation est homogène (Figure D. 21.a), les origines des inhomogénéités localisées sont connues (Figure D. 21. b), la passivation n’est pas homogène mais sans caractéristique qui aide à identifier les causes (Figure D. 21. c). Les tracés en histogramme des valeurs de τ_{eff} illustrent bien ces tendances.

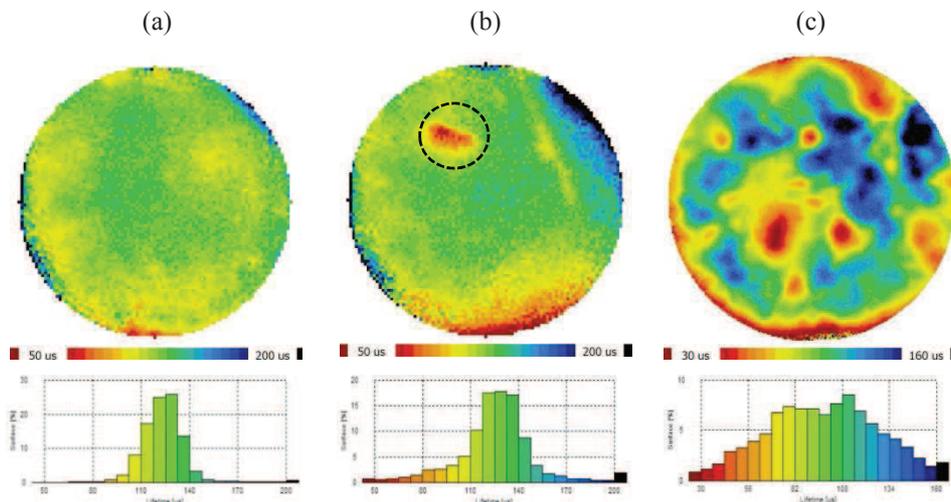


Figure D. 21 Mesure de τ_{eff} par $\mu\text{-PCD}$ pour des échantillons de silicium de type p, résistivité $\sim 4,5\ \Omega\cdot\text{cm}$, avec 14,5 nm d’Al₂O₃ déposée par Th-ALD à 200 °C. Echantillons non recuits. (a) Passivation homogène, (b) passivation inhomogène à cause d’une contamination locale, (c) passivation inhomogène avec causes inconnues.

L'homogénéité de la passivation a également été analysée après le recuit d'activation (Figure D. 22). Il est possible de remarquer plusieurs cas d'évolution de la passivation avec le traitement thermique d'activation des charges fixes négatives dans la couche d'alumine. Sur certains wafers, le recuit fait apparaître des inhomogénéités qui n'étaient pas présentes juste après le dépôt de la couche passivante (Figure D. 22.a). D'autres échantillons présentent des contaminations locales avant recuit (Figure D. 22b) qui semblent accentuées et plus diffuses après recuit. Il est également possible que les échantillons présentent des inhomogénéités d'origines difficilement identifiables avant et après recuit (Figure D. 21.c et Figure D. 22 c).

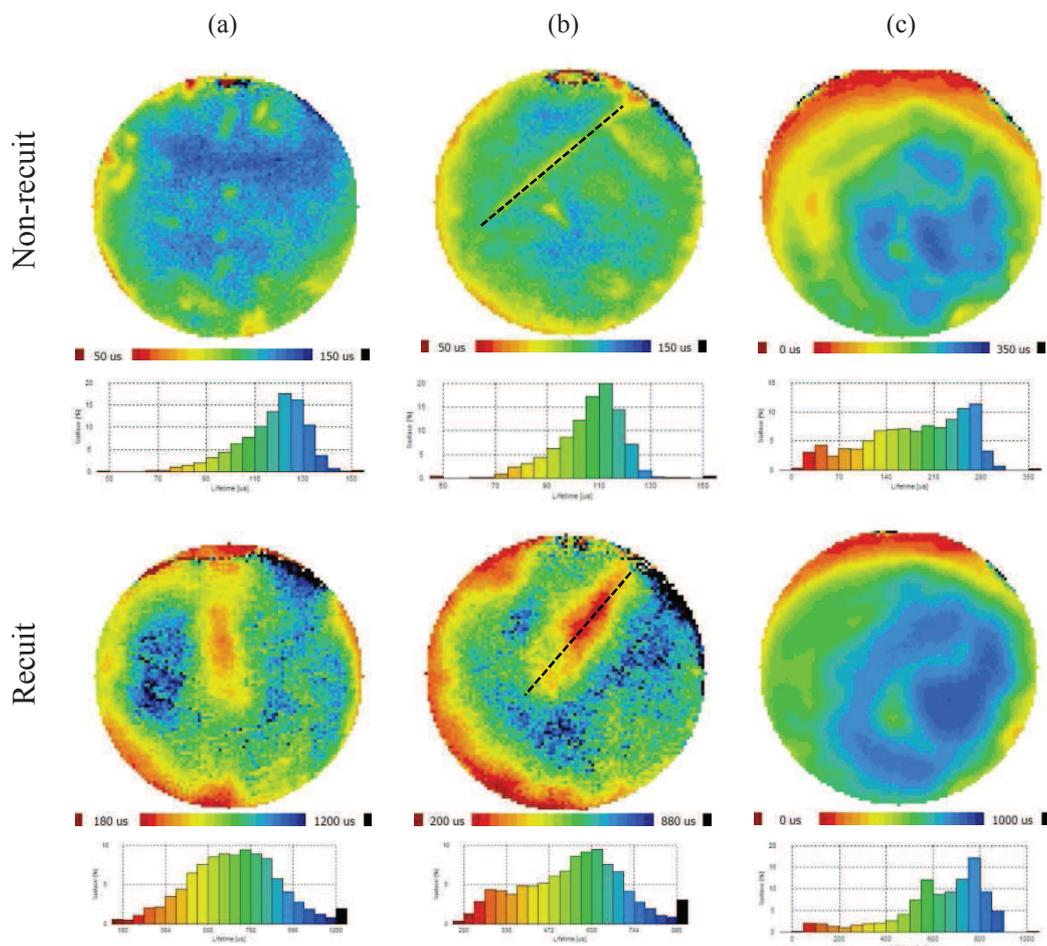


Figure D. 22 Mesure de τ_{eff} par μ -PCD pour des échantillons de silicium de type p résistivité $\sim 4,5 \Omega \cdot \text{cm}$ avec 14,5 nm d'Al₂O₃ déposée par Th-ALD à 200 °C puis recuit à XX°C. (a) Passivation homogène, (b) et (c) passivation inhomogène avec causes connues.

Comme la passivation des substrats dépend de nombreux paramètres (nettoyage du substrat, transfert du substrat dans la chambre de dépôt, environnement de manipulation et pollution éventuelle de la chambre), il est souvent difficile de conclure sur les causes exactes d'une contamination, d'une mauvaise reproductibilité ou d'une inhomogénéité de la durée de vie τ_{eff} . Néanmoins, dans notre cas, les causes les plus probables de mauvaise reproductibilité ou d'inhomogénéité de la passivation sont vraisemblablement les suivantes :

- contamination lors du nettoyage pré-dépôt :

Propreté insuffisante de l'environnement de travail (bêchers et pinces, produits chimiques et résistivité de l'eau de rinçage).

- contamination lors du transfert des substrats :

Dans le cadre de notre étude, des boites en plastique sont utilisées pour transporter les substrats nettoyés entre la paillasse de chimie et le bâti ALD localisés dans des salles différentes,

- contamination par l'environnement ;

La salle de chimie et la salle de dépôt sont des salles grises,

- non uniformité chimique des wafers

Il n'est pas impossible que des wafers faisant partie d'un même lot présentent des qualités (concentration en impuretés) légèrement différentes, suffisantes pour conduire à des disparités dans les niveaux de passivation.

Etant donné que la reproductibilité et l'uniformité de la passivation sont très critiques, le nombre minimal d'échantillons passivés dans les mêmes conditions est de 2 lors de chaque dépôt. Des précautions comme un nettoyage très fréquent des récipients de traitement pré-dépôt, de stockage et de transfert ainsi que la surveillance permanente de la résistivité de l'eau ont été mises en place lors de cette étude pour minimiser les risques de contamination.

Nous avons également analysé la stabilité de la passivation obtenue avant et après recuit dans le temps. La durée de vie des couches recuites maintenues à température ambiante et à la lumière du jour (en intérieur) est stable dans le temps. Pour les couches non recuites, τ_{eff} perd entre 20 et 50% de sa valeur initiale pendant les 20 heures qui suivent le dépôt puis se stabilise (le suivi a été fait pendant 30 jours). Après 30 jours de vieillissement à température ambiante, un recuit standard permet de retrouver le niveau de passivation des couches recuites immédiatement après dépôt.

D.4. Evaluation de la passivation chimique et par effet de champ

Précédemment nous avons démontré par des mesures expérimentales de durée de vie effective τ_{eff} que l'alumine déposée par Th-ALD offre des propriétés de passivation de surface de haute qualité. Comme évoqué plus haut, ce phénomène trouve ses origines dans les mécanismes de passivation chimiques, à travers D_{it} , et dans la passivation par effet de champ, à travers les charges fixes Q_f . En effet il existe une relation de proportionnalité entre la passivation de surface et ces deux paramètres [Schuurmans98]:

$$\tau_{\text{eff}} \propto \frac{Q_f^2}{D_{\text{it}}} \quad \text{D. 1}$$

Ce paragraphe est dédié à l'observation qualitative et quantitative de ces deux éléments qui jouent un rôle primordial pour la passivation de surface.

La mesure de la densité de charges effectives au sein de la couche de passivation et à son interface avec le semi-conducteur peut être réalisée suivant plusieurs méthodes qui peuvent être destructrices ou nécessiter la fabrication d'une structure dédiée, ou encore être sans contact. Dans le cadre des travaux de cette thèse deux méthodes sans contact (la génération de second harmonique et la mesure de durée de vie sous décharge Corona) et une technique nécessitant la fabrication de structures MOS (C-V) ont été utilisées. Ces mesures ont été réalisées dans le cadre de collaborations avec le laboratoire IMEP-LAHC à Grenoble pour la génération de second harmonique et les C-V (dans le cadre de la thèse de Dimitrios Damianos) et avec le LPICM et l'IPVF (Institut Photovoltaïque d'Ile de France) pour la durée de vie sous décharge Corona. Il s'agit de résultats préliminaires qui permettent de premières interprétations. Ils demandent à être répétés sur un plus grand nombre d'échantillons, élaborés dans différentes conditions, pour en tirer des conclusions plus solides.

D.4.a. Caractérisation des interfaces par génération de second harmonique : étude qualitative des charges et des défauts d'interface

La génération de seconde harmonique (SHG) est un phénomène optique non linéaire dû à la polarisation des matériaux sous l'influence d'un faisceau de lumière très énergétique. Elle permet la caractérisation des matériaux et des surfaces sans contact et de façon non destructive. Elle a été utilisée, entre autre, pour étudier les interfaces entre des couches minces diélectriques et le silicium [Terlinden12]. La plupart des publications dédiées à la caractérisation des interfaces Si/SiO_x/Al₂O₃ est issue de l'Université de technologie d'Eindhoven (essentiellement avec des dépôts PEALD) [Dingemans12]. Ce paragraphe donne quelques bases qui permettent de comprendre qualitativement les mécanismes de conversion de fréquence. La description du dispositif expérimental de l'IMEP-LAHC qui a permis de caractériser les interfaces Si/SiO_x/Al₂O₃ et les résultats obtenus sont donnés ensuite.

D.4.a.i. Principe de la mesure et dispositif expérimental

En optique non linéaire, on distingue deux mécanismes : une onde lumineuse de forte intensité induit une réponse non linéaire du milieu et en retour, le milieu réagit en modifiant de façon non linéaire le champ électrique de l'onde lumineuse. Ainsi, une onde lumineuse monochromatique incidente de fréquence angulaire ω (longueur d'onde λ) caractérisée par un champ électrique $\vec{E}(\omega)$ induit une polarisation \vec{P} dans le matériau, qui dépend ω et de ses harmoniques.

A l'échelle microscopique, sous l'effet du champ électrique appliqué, les charges électriques (noyaux-électrons) présentes dans un diélectrique se déplacent sur de courtes distances (0,1 nm). Chaque atome devient donc un dipôle. Le déplacement des charges positives par rapport aux charges négatives entraîne une polarisation du milieu, réponse du milieu au champ électrique, mesurée par le moment dipolaire par unité de volume \vec{P} . Ce moment est donné par l'équation D. 2 où \vec{E}_{local} est la somme du champ électrique extérieur appliqué et du champ interne dû aux N dipôles et α est la polarisabilité totale.

$$\vec{P} = N\alpha\epsilon_0\vec{E}_{local} \quad D. 2$$

A l'échelle macroscopique, la polarisation du matériau \vec{P} comporte une composante linéaire proportionnelle à $\vec{E}(\omega)$ et des composant non linéaires qui varient en puissances du champ électrique comme l'indique l'équation D. 3.

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)}(\omega) + \vec{P}^{(2)}(2\omega) + \vec{P}^{(3)}(3\omega) + \dots = \epsilon_0(\chi_1\vec{E}(\omega) + \chi_2\vec{E}(\omega)^2 + \chi_3\vec{E}(\omega)^3 + \dots) \quad D. 3$$

χ_n sont les susceptibilités caractéristiques des propriétés diélectriques des matériaux. Les susceptibilités sont des tenseurs dans les milieux anisotropes. Le rapport entre le terme d'ordre n de la polarisation non linéaire et de la polarisation linéaire est de l'ordre de $(E/E_{local})^n$, où E_{local} est de l'ordre de 10^{11} V/m. En plein soleil, E est de l'ordre de 6.10^2 V/m. Ainsi, avec les sources lumineuses conventionnelles, seul le terme linéaire est important : c'est le domaine de l'optique linéaire où la réponse du milieu ($\vec{P}(\omega) = \epsilon\vec{E}(\omega)$) est à la même fréquence que celle de l'onde électromagnétique incidente $\vec{E}(\omega)$. En revanche, avec les faisceaux lumineux laser, le champ électromagnétique peut devenir suffisamment intense pour que la réponse non linéaire du milieu devienne non négligeable.

En particulier, un faisceau de fréquence ω (longueur d'onde λ) peut donner naissance à une onde lumineuse de fréquence double 2ω (longueur d'onde $\lambda/2$) grâce au terme $\chi_2\vec{E}(\omega)^2$ (qui varie comme $\exp(-i2\omega t)$). Théoriquement, seuls les milieux non centro-symétriques donnent lieu à du doublement de fréquence. Ainsi dans un cristal de silicium ou un verre sans défaut le signal de second harmonique sera en principe nul. Par contre, les surfaces (même entre deux milieux centro-symétriques) sont des lieux de rupture de symétrie et sont susceptibles de générer une onde à la fréquence double $\epsilon_0\chi_2\vec{E}(\omega)^2$. De plus, si un champ continu interne E_{int} , dû à des charges fixes par exemple, est présent dans un matériau, une contribution supplémentaire ($\chi_3\vec{E}(\omega)^2\vec{E}_{int}$) interviendra dans le terme de second harmonique. Ce terme s'appelle EFISH pour « electric field induced second harmonic ». Finalement, dans le cas des interfaces Si/SiO_x/Al₂O₃, le second harmonique généré sera :

$$\vec{P}(2\omega) = \epsilon_0(\chi_2\vec{E}(\omega)^2 + \chi_3\vec{E}(\omega)^2\vec{E}_{int}) \quad D. 4$$

L'intensité mesurée à 2ω sera finalement :

$$I(2\omega) \sim |P(2\omega)|^2 \sim |\chi_2 + \chi_3 \vec{E}_{int}|^2 |\overline{E(\omega)}|^2 \quad D. 5$$

Des mesures de SHG spectrales (avec une fréquence fondamentale variable) ont permis de séparer les différentes contributions qui interviennent dans $I(2\omega)$. Il a été montré que pour les structures Si/SiO₂/Al₂O₃, la contribution largement dominante est celle liée au champ continu \vec{E}_{int} (contribution EFISH) [Terlinden12]. Les discussions qui suivent s'appuieront sur ce résultat.

En plus des mesures statiques de $I(2\omega)$, les propriétés des oxydes et de leur interface avec le substrat peuvent être étudiées en suivant l'évolution temporelle du signal SHG sous éclairage. Ces mesures renseignent sur les phénomènes d'injection de charges, de transport et de piégeage de charges électriques dans le diélectrique [Mihaychuk95, Terlinden12, Park10]. Le champ électrique \vec{E}_{int} peut avoir une valeur initiale E_0 différente de zéro, liée aux charges présentes dans le matériau ou à l'interface (Figure D. 23 gauche) et une contribution dépendante du temps, liée à l'injection de charges dans le diélectrique due aux porteurs générés dans le silicium par l'exposition au laser pendant la mesure (Figure D. 23 droite). L'intensité SHG en fonction du temps est alors donnée par l'équation D. 6 où $I^\omega \sim E(\omega)^2$.

$$I^{2\omega}(t) \sim |\chi_2 + \chi_3(E_0 + E(t))|^2 |I^\omega|^2 \quad D. 6$$

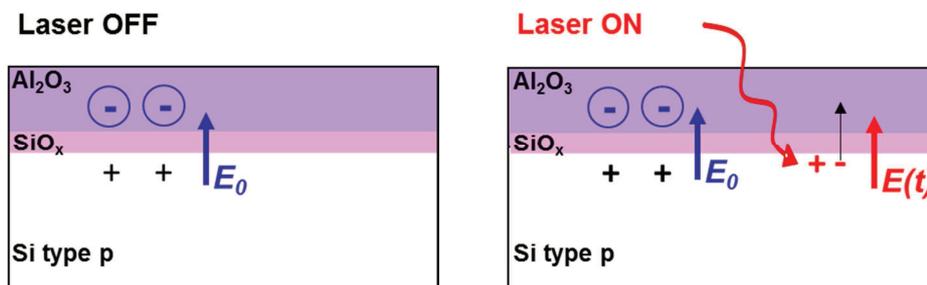


Figure D. 23 Le mécanisme d'injection de charges sous flux laser. (gauche) Champ électrique E_0 lié aux charges fixes dans l'alumine, (droite) champ $E(t)$ lié aux paires électron-trou électrons générées dans le silicium par le faisceau incident du laser (les électrons sont ensuite injectés dans la couche d'Al₂O₃).

L'équipement utilisé est une machine automatisée fabriquée par l'entreprise FemtoMetrix. L'excitation lumineuse fournie par un laser femtoseconde de longueur d'onde infrarouge (780 nm) est focalisée sur le substrat. L'intensité de SHG est détectée en réflexion. Une série de filtres optiques permet de couper la puissance fondamentale réfléchie et de sélectionner uniquement la 2^{ème} harmonique (390 nm). Al₂O₃ est transparent aux longueurs d'onde fondamentale et harmonique, tandis que la profondeur de pénétration (inverse du coefficient d'absorption) dans le silicium est respectivement environ 10µm à 780 nm et 70 nm à 390 nm. La zone sondée par le second harmonique sera donc proche de la surface du silicium. La détection se fait grâce à un photomultiplicateur. Un certain nombre de paramètres

sont variables (polarisation des faisceaux, angle d'incidence, orientation de l'échantillon). Pour les mesures présentées ici, l'angle d'incidence du faisceau laser est de 45 ° et les champs incidents à ω et réfléchis à 2ω sont parallèle au plan d'incidence. L'équipement permet de faire une cartographie d'intensité de SHG en déplaçant l'échantillon sous le faisceau incident ainsi que de mesurer l'évolution dans le temps du signal SHG. Les informations extraites peuvent être les valeurs des susceptibilités non linéaires des matériaux, la présence d'impuretés, la présence ou non de défauts ou de charges d'interface, etc.

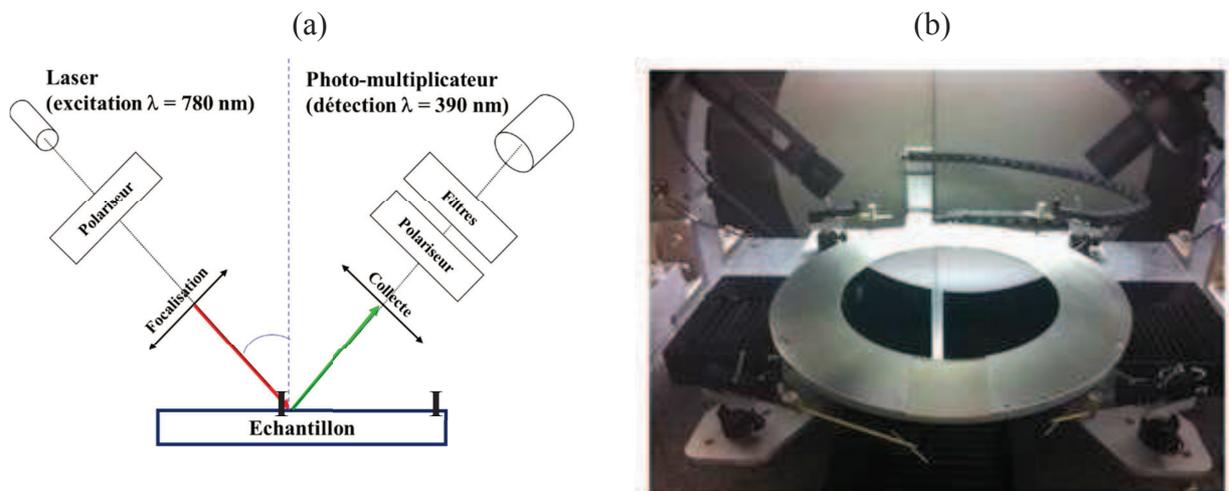


Figure D. 24 (a) Principe de la mesure SHG ; (b) équipement utilisé pour réaliser les mesures SHG.

D.4.a.ii. Résultats – analyse qualitative

Comparaison entre cartographies de SHG et cartographies de durée de vie des porteurs de charge minoritaires

Des couches de 15 nm d'Al₂O₃ ont été déposées dans les mêmes conditions standard, sur des substrats 2 pouces d'orientation (100) et (111). Une partie des échantillons a subi un traitement thermique standard (425°C, 10min, N₂) pour l'activation des charges fixes. La Figure D. 25 montre les cartographies de SHG pour des substrats Si(100) recouverts d'alumine non recuites et recuites. Le signal SHG ($I^{2\omega}$) est en moyenne 5 fois plus élevé pour la couche recuite que sur celle non recuite. Ce résultat est du même ordre de grandeur que la différence de durée de vie effective moyenne des porteurs minoritaires (τ_{eff}) mesurée par μ W-PCD sur ces échantillons : $\tau_{\text{eff}} \sim 175 \mu\text{s}$ à $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ avant recuit et $\tau_{\text{eff}} \sim 760 \mu\text{s}$ à $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ après recuit. Ce résultat est confirmé par des mesures complémentaires sur des structures Si(100)/Al₂O₃ et Si(111)/Al₂O₃. Les cartographies de SHG ont été comparées avec les cartographies de durée de vie effective faites par μ W-PCD (Figure D. 26).

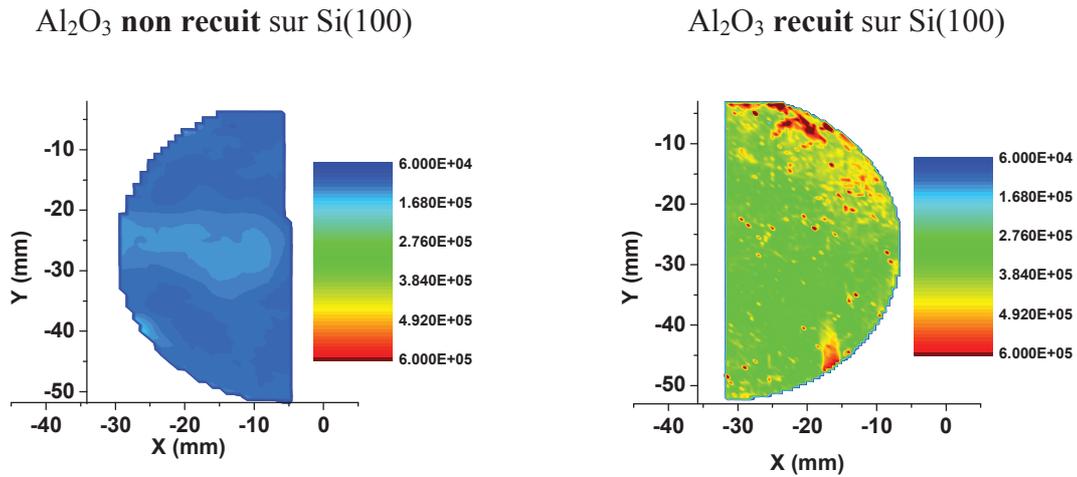


Figure D. 25 Cartographies SHG ($I^{2\omega}$) sur une couche de 15 nm d'Al₂O₃ déposée par Th-ALD à 200°C sur un substrat Si(100). Mesure avant et après recuit (425°C, 10min, N₂). L'intensité $I^{2\omega}$ est mesurée en unités arbitraires (coups /s).

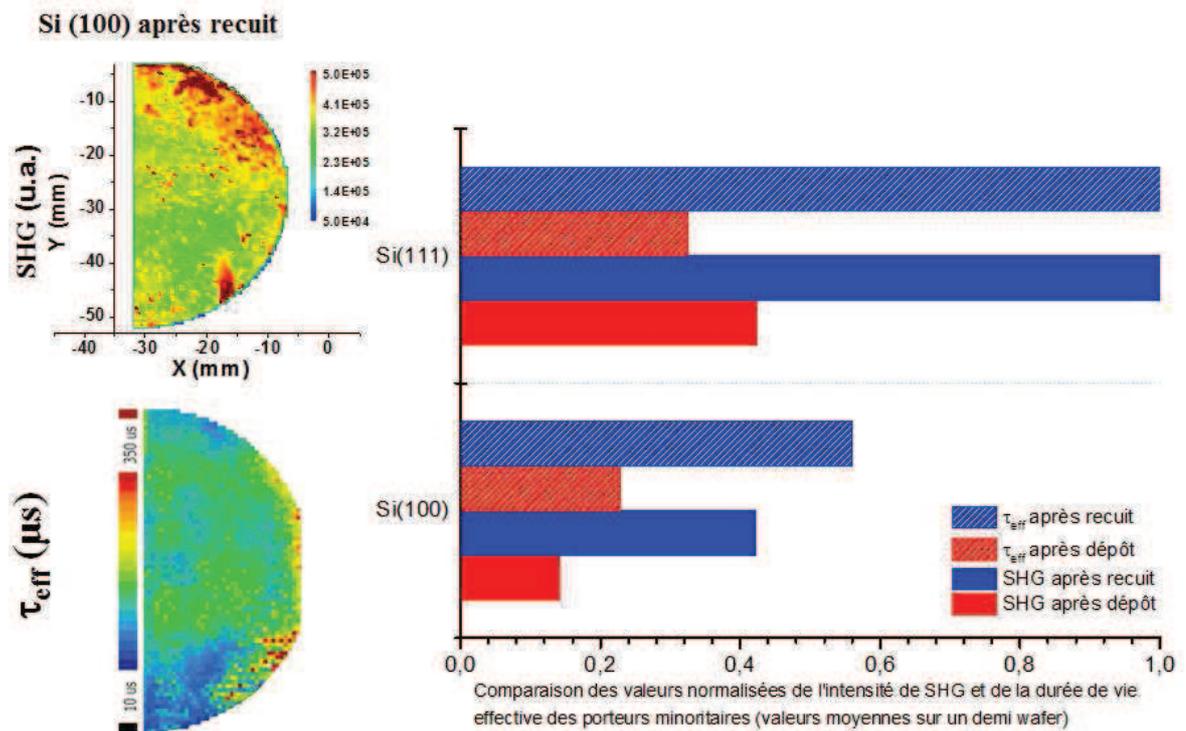


Figure D. 26 Comparaison de cartographie de SHG (en haut à gauche) et de durée de vie effective des porteurs minoritaires (en bas à gauche) sur un même demi-wafer 2 pouces de Si(100) recouvert sur les deux faces de 15 nm d'Al₂O₃ après recuit à 425 °C pendant 10 minutes. L'histogramme de droite compare les valeurs moyennes de SHG et de durée de vie effective avant et après recuit sur Si(100) et Si(111) recouverts sur les deux faces de 15 nm d'Al₂O₃.

La Figure D. 26 compare également l'intensité moyenne du signal SHG avec les valeurs moyennes de τ_{eff} . Ces valeurs sont normalisées par rapport aux valeurs maximales mesurées sur l'échantillon Si(111)/Al₂O₃ recuit. Bien que des comparaisons locales soient difficiles à faire, il apparaît clairement que les valeurs moyennes de SHG et de τ_{eff} varient dans le même sens : les deux paramètres ont des valeurs maximales après recuit, pour les deux orientations de substrats. Or, une augmentation du signal SHG est soit dû à une plus grande densité de défauts de surface (qui dégrade la durée de vie τ_{eff}), soit à une plus grande densité de charges fixes dans le diélectrique (contribution EFISH). Etant donné que τ_{eff} augmente avec le recuit, l'augmentation du signal SHG après recuit peut être attribuée à l'augmentation de la quantité de charges fixes dans l'oxyde.

Evolution temporelle du signal SHG : évaluation du signe et de la densité de charges

L'évolution du signal SHG en fonction du temps peut donner des informations sur le signe des charges présentes dans le diélectrique ou aux interfaces et sur la cinétique d'injection et de piègeage de charges électriques dans la couche d'alumine. Si l'éclairement à la fréquence fondamentale ω est maintenue pendant un certain temps sur l'empilement Si/SiO_x/Al₂O₃, le signal SHG est susceptible d'évoluer dans le temps. Sous l'effet d'un fort flux de photons à ω (780 nm) absorbé dans le silicium, des électrons peuvent être excités par effet cumulé de plusieurs photons (trois photons dans notre cas). Ils gagnent alors une énergie suffisante pour franchir les barrières de potentiel entre Si et la couche d'interface SiO_x puis Al₂O₃. Les électrons transférés dans Al₂O₃ diffusent et sont piégés à l'interface SiO_x/Al₂O₃ ou sur des défauts dans le volume de l'oxyde, tandis qu'un trou est généré dans la bande de valence du Si. Les pièges mis en cause sont les oxygènes interstitiels et les vacances d'aluminium, décrits dans le paragraphe D.1.b.i de ce chapitre. Ces défauts donnent lieu à des états d'énergie situés sous le milieu du gap, qui peuvent donc être chargés négativement [Naumann12]. Le rôle de l'épaisseur de la couche de SiO_x à l'interface Si/Al₂O₃ dans le transfert de charges est évoqué dans la littérature [Terlinden14]. Le procédé d'injection de charges électriques est schématisé sur la Figure D. 27.

La Figure D. 28 donne $I^{2\omega}(t)$ mesuré sur l'alumine déposée sur les substrats des deux orientations, avant et après recuit. Les mesures ont été répétées sur trois zones de chaque échantillon et se superposent bien sauf, pour un cas (Figure D. 28.b, échantillon recuit). Pour les deux orientations de substrats, la contribution $I^{2\omega}(t=0)$ est non nulle avant recuit et augmente sensiblement après le recuit, en accord avec l'activation de charges négatives à l'interface au cours d'un traitement thermique et avec les valeurs de τ_{eff} (Figure D. 26). A $t=0$, si la plupart des pièges d'interface sont vides, $I^{2\omega}(t=0)$ dépend essentiellement du terme en $(\chi_3 E_0)^2$ de l'Equation D. 6. Cette dépendance a été utilisée pour conclure que la valeur initiale de $I^{2\omega}(t=0)$ est liée aux charges fixes dans le diélectrique [Gielis08, Terlinden14].

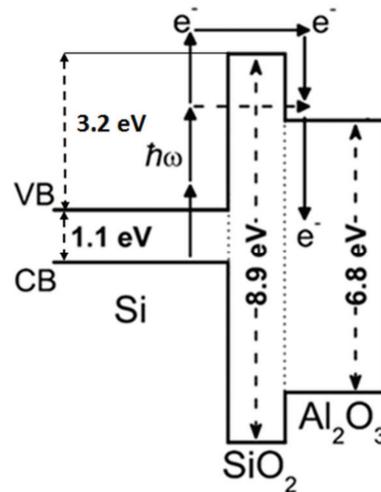


Figure D. 27 Diagramme de bandes de la structure Si/SiO₂/Al₂O₃ illustrant l'injection de charges induites (électrons) par les photons absorbés dans le silicium.

La Figure D. 28 montre également que pour tous les échantillons, l'intensité SHG $I^{2\omega}(t)$ présente une augmentation rapide suivie d'une variation beaucoup plus lente du signal au cours du temps. L'augmentation continue du signal SHG indique que les charges injectées dans l'oxyde ont le même signe que les charges fixes présentes initialement dans l'oxyde. La tendance à la saturation du signal, sans signe de déclin pendant la durée de la mesure, peut indiquer l'absence de transfert de charge par effet tunnel. A titre de comparaison, une mesure de $I^{2\omega}(t)$ a été faite sur un empilement Si(100)/SiNx avec 70 nm de SiNx déposé par PECVD (Figure D. 29). Le nitrure de silicium est connu pour contenir des charges fixes positives. Dans ce cas, l'injection d'électrons dans le diélectrique au cours du temps conduit à un déclin du signal SHG associé à une compensation des charges positives fixes présentes dans SiNx.

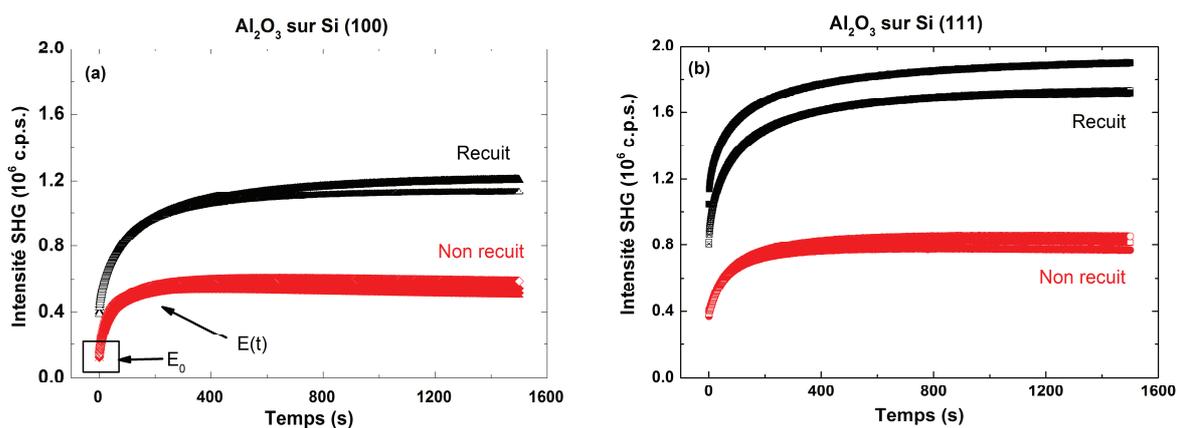


Figure D. 28 Intensité SHG en fonction du temps mesurée sur des couches d'Al₂O₃ de 15 nm déposées à 200°C par Th-ALD sur (a) Si(100), (b) Si(111). Mesure après dépôt (non recuit) et après un recuit standard. Résistivité des substrats ~ 0,8 Ω.cm.

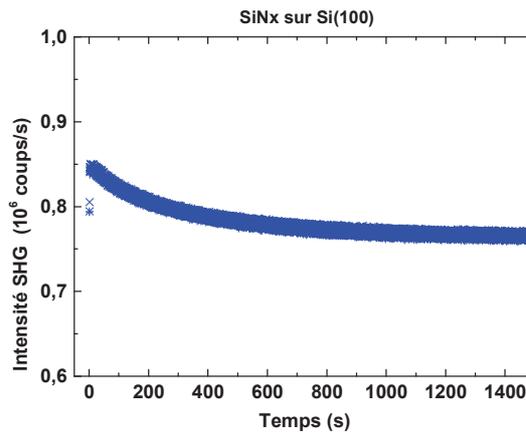


Figure D. 29 Intensité SHG en fonction du temps mesurée sur une couche de 70 nm de SiN_x déposée par PECVD sur un substrat de Si(100).

La cinétique d’injection des charges dans la couche d’alumine peut être étudiée en traçant la racine carrée de $I^{2\omega}(t)$ en fonction du temps (Figure D. 30). D’après l’équation D. 6, l’évolution temporelle $I^{2\omega}$ est donnée par le carré du champ électrique $E(t)$ dû à l’injection de charges. Les courbes $I^{2\omega}(t)$ ont été ajustées avec une somme de deux exponentielles (équation D. 7) pour décrire les deux régimes visibles sur les courbes (une augmentation rapide et une tendance vers la saturation).

$$y = y_0 + A_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) + A_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right) \quad \text{D. 7}$$

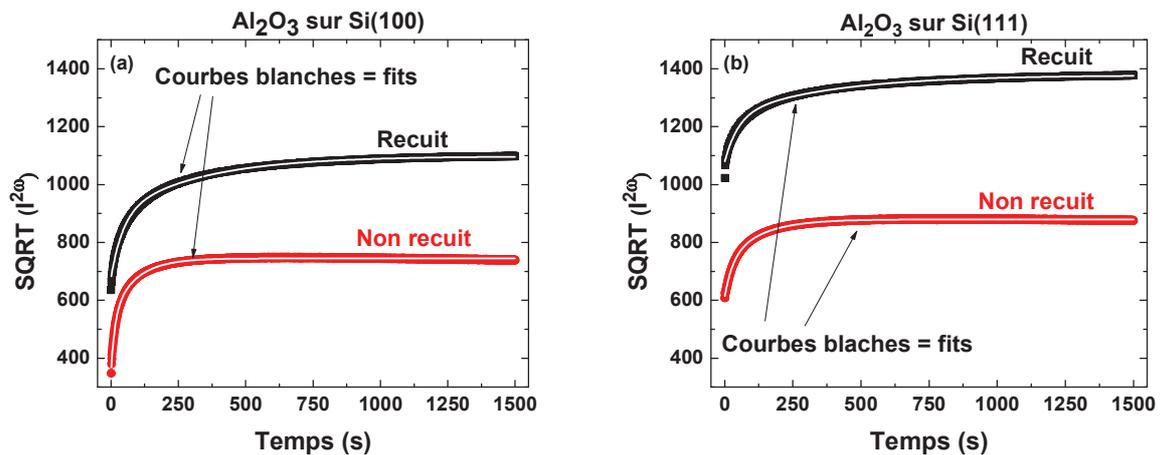


Figure D. 30 Racine carrée de l’intensité SHG en fonction du temps pour les couches d’Al₂O₃ de 15 nm déposées à 200°C par Th-ALD sur (a) Si(100), (b) Si(111). Mesure après dépôt (non recuit) et après un recuit standard. Les courbes blanches superposées sur les courbes mesurées ont été obtenues en ajustant les données expérimentales avec une somme d’exponentielles.

Le Tableau D. 7 montre les constantes de temps extraites lors des ajustements des courbes de la Figure D. 30 avec l'équation D. 7. Le recuit semble augmenter les constantes de temps et donc ralentir la cinétique de piégeage. Les constantes de temps plus élevées τ_2 qui correspondent à une variation plus lente du signal peuvent être expliquées par un deuxième mécanisme d'injection de charges qui conduit à la saturation des pièges dans la couche d'Al₂O₃ [Terlinden14]. Un modèle à deux exponentielles a déjà été utilisé pour décrire les effets d'injection de charges dans du SiO₂ déposé sur du silicium fortement dopé [Park10]. Des mesures similaires, menées sur Al₂O₃ déposé par PEALD sur des substrats de silicium de type [Gielis08] ont été ajustées avec un modèle à trois exponentielles.

Echantillon	τ_1 (s)	τ_2 (s)
Al ₂ O ₃ non recuit sur Si(100)	14,8	88,5
Al ₂ O ₃ recuit sur Si(100)	43,8	314,7
Al ₂ O ₃ non recuit sur Si(111)	27,9	123,1
Al ₂ O ₃ recuit sur Si(111)	48,1	367,8

Tableau D. 7 Constantes de temps τ_1 et τ_2 obtenues en ajustant la racine carrée de l'intensité SHG en fonction du temps (Figure D. 30) avec une somme de deux exponentielles (équation D. 7).

En supposant que les variations de $I^{2\omega}$ soient essentiellement dues à la composante EFISH du signal ($\chi_3 \overline{E(\omega)^2} \vec{E}_{int}$)² [Terlinden12] il est possible comparer les quantités de charges injectées (en unité arbitraires) pour les différents échantillons. La contribution EFISH du signal SHG varie avec \vec{E}_{int}^2 et la charge électrique Q associée au champ électrique varie linéairement avec celui-ci.

Il est ainsi possible d'estimer la variation de charges injectées dans le diélectrique pendant le temps de la mesure (environ 25 min) pour les différents échantillons :

$$\Delta Q \approx \left[(I^{2\omega, \max})^{1/2} - (I^{2\omega, \min})^{1/2} \right] \quad \text{D. 8}$$

Pour les quatre échantillons de la Figure D. 30, les résultats sont les suivants (Tableau D. 8) :

Echantillon	$\Delta Q = [(I^{2\omega, \max})^{1/2} - (I^{2\omega, \min})^{1/2}]$
Al ₂ O ₃ non recuit sur Si(100)	397
Al ₂ O ₃ recuit sur Si(100)	463
Al ₂ O ₃ non recuit sur Si(111)	260
Al ₂ O ₃ recuit sur Si(111)	353

Tableau D. 8 Quantité de charges injectées dans l'alumine pendant le temps de mesure d'après la Figure D. 30.

Malgré l'incertitude due à la prise de mesure à $t=0$, le nombre de charges injectées dans Al₂O₃ semble supérieur dans le cas du substrat Si(100). Ce résultat pourrait être attribué à un oxyde d'interface SiO_x plus épais sur le substrat Si(111) due à la croissance d'oxyde plus rapide sur Si(111) que sur Si(100). Cette explication semble confortée par des résultats de Terlinden et al. [Terlinden14] qui mesurent une nette diminution de signal SHG sur des empilements Si(100)/SiO₂/Al₂O₃ lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde varie entre 1 et 1,5 nm (SiO₂ est déposé par PEALD dans cette étude).

En conclusion, les mesures préliminaires de génération de second harmonique confirment le grand intérêt de cette technique optique pour étudier les empilements diélectriques sur silicium. Elle renseigne entre autre sur :

- les charges fixes dans les diélectriques. Si la mesure est calibrée avec une méthode telle que C-V, elle peut donner accès à l'évaluation des charges fixes dans les diélectriques, sans contact et sans réalisation de structure MOS [Fomenko05].

- les cinétiques de piégeage de charges dans les diélectriques. La variation temporelle du signal harmonique renseigne sur l'injection, dans le diélectrique, des charges photo-générées dans le silicium et sur leur capture par les défauts ou pièges du diélectrique.

De nombreuses autres expériences restent à faire pour étoffer ces résultats, comme par exemple, l'effet de l'intensité de l'onde fondamentale I^0 sur la cinétique de piégeage et l'étude du dé-piégeage.

D.4.b. Mesure des densités de défauts d'interface (D_{it}) et de charges fixes (Q_f) assistée par décharge Corona : étude préliminaire

D.4.b.i. Principe de la mesure et dispositif expérimental

Cette technique sans contact, que nous appellerons en abrégé « Corona », est une mesure de durée de vie des porteurs minoritaires par μ W-PCD (comme décrit dans l'annexe 2) en présence d'une décharge Corona. La mesure, effectuée à l'aide d'un équipement Semilab PV-2000 [Semilab13] installé au LPICM/IPVF, fournit un accès rapide et sans préparation spécifique de l'échantillon, aux paramètres qui affectent la qualité de passivation de surface (D_{it} et Q_f) [Mandoc10, Vries12].

Cette technique utilise une décharge Corona initiée dans l'air par une haute tension continue appliquée entre une électrode en aiguille et le porte substrat métallique. La tension et le temps de décharge va définir la quantité de charges appliquées ΔQ_C . La polarité de la charge est déterminée par la polarité de la tension appliquée. Le « Corona » positif dépose globalement des ions H⁺ et le corona négatif des ions CO₃⁻. Les ions sont thermalisés et leur dépôt ne provoque pas de dommage sur les diélectriques. Les charges peuvent être éliminées par rinçage à l'eau.

La décharge corona induit un changement de tension de surface ΔV . La sonde Kelvin vibrante représentée sur la Figure D. 31 (b) est utilisée pour mesurer la différence de potentiel V entre l'échantillon et l'électrode de référence. Les courbes de tension en fonction de la charge corona permettront de repérer des zones d'accumulation, de bande plate et d'inversion. A l'aide de ces données il est possible d'accéder aux charges fixes dans la couche (bande plate quand $Q_C = -Q_f$) ainsi qu'aux densités des défauts d'interface.

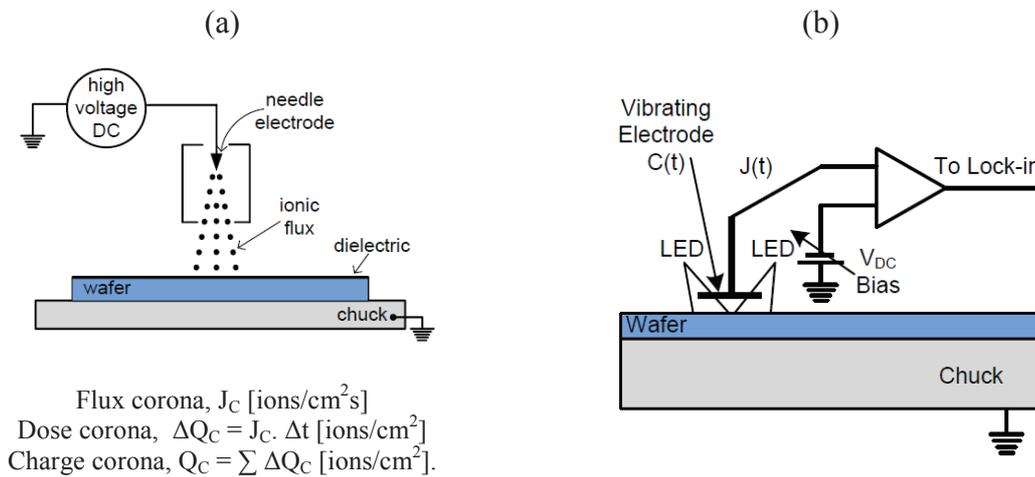


Figure D. 31 (a) Montage expérimental permettant la création d'une décharge Corona; (b) sonde Kelvin utilisée pour la mesure de la tension de surface [Semilab13].

Comme décrit au paragraphe D.3.c, ces mesures consistent à annuler l'effet de la passivation par effet de champ en créant, à la surface de l'oxyde, une charge de signe opposé aux charges fixes contenues dans l'oxyde ($Q_{CORONA} \approx -Q_f$). La Figure D. 32 montre la vitesses de recombinaison de surface ($S_{eff,max} \sim 1/\tau_{eff}$) en fonction de la densité de charges Corona appliquée (Q_C) pour des couches de 5 et 10 nm d'Al₂O₃ déposées par Th-ALD [Dingemans11b]. $S_{eff,max}$ est maximum (τ_{eff} est minimum) lorsque Q_C compense et annule l'effet de champ.

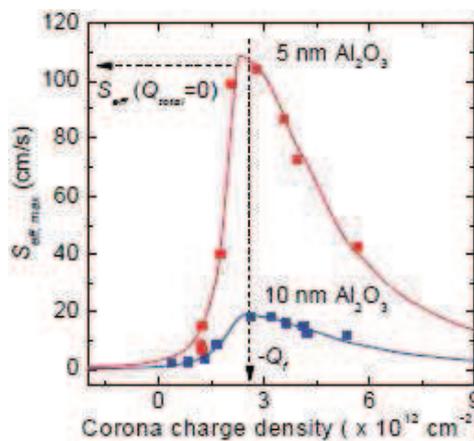


Figure D. 32 Vitesse effective maximale de recombinaison de surface ($S_{eff,max} \sim 1/\tau_{eff}$) en fonction de la densité de charges Corona appliquée (Q_C) pour des couches de 5 et 10 nm d'Al₂O₃ déposées par Th-ALD [Dingemans11b].

D.4.b.ii. Résultats

L'analyse des charges fixes (Q_f) et de défauts d'interface (D_{it}) a été effectuée par la technique « Corona » sur des couches d'Al₂O₃, d'épaisseur 5, 15 et 30 nm, déposées par Th-ALD à 200°C sur des substrats Si(100) FZ de résistivité 0,8 Ω.cm. L'effet du recuit sur ces deux paramètres a été étudié. L'effet des charges « corona » sur la passivation est contrôlé par une mesure localisée de la durée de vie des porteurs minoritaires. La Figure D. 8 représente les cartographies de τ_{eff} par QSS-PC après la mesure « Corona », sur des substrats de Si passivés par 15 nm d'Al₂O₃, avant et après recuit. Les zones chargées présentent des durées de vie effectives faibles par rapport aux autres parties de l'échantillon car dans ces zones, la passivation par effet de champ est annulée (au moins en partie) par les charges positives appliquées par décharge Corona. Les valeurs de τ_{eff} dans les zones chargées (40μs et 250μs, respectivement avant et après recuit) correspondent à peu près à la contribution de la passivation chimique. Le rôle majeur des charges fixes pour la passivation l'alumine est mis en évidence une fois de plus par cette expérience. Ces deux cartographies permettent également de mettre en évidence l'amélioration de la passivation chimique avec le recuit.

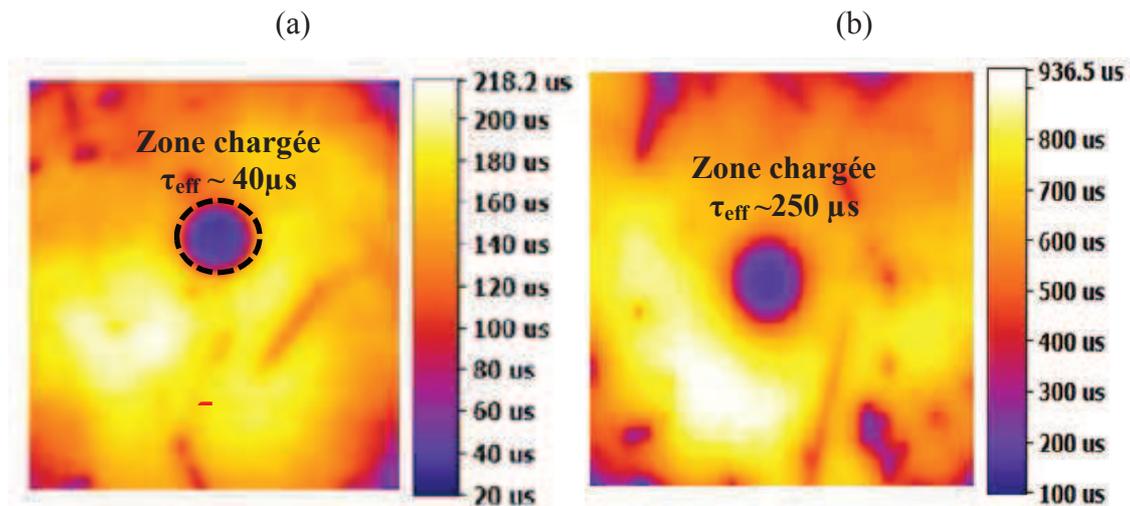


Figure D. 33 Cartographies de τ_{eff} par QSS-PC ($\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) après la mesure Corona-Tension, zone chargée visible ; Mesure pour un échantillon de c-Si FZ type p résistivités $\sim 0,8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ avec 15 nm d'Al₂O₃ déposée par Th-ALD (a) non recuit et (b) recuit standard (425°C, 10min, N₂).

A partir de ces mesures, les densités de charges fixes Q_f et de défauts d'interface D_{it} sont calculés. L'influence de l'épaisseur sur Q_f et D_{it} a été analysée pour des substrats d'orientation Si(100). Les valeurs sont reportées dans le Tableau D. 9.

Avant recuit une faible densité de charges fixes positives ($Q_f \sim +10^{11} \text{ cm}^{-2}$) est détectée. Une faible valeur positive de Q_f ($\sim 10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) avant recuit a également été mise en évidence par certains auteurs. Elle pourrait être expliquée par la présence de charges positives dans la couche d'interface SiO_x, en plus grand nombre que les charges négatives dans l'alumine avant le recuit [Bordihn12a, Benner12, Dou12].

	Non recuit			Recuit	
	τ_{eff} (μs)	Dit ($\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	Q_f (cm^{-2})	τ_{eff} (μs)	Q_f (cm^{-2})
5 nm (100)	68	$3,15 \cdot 10^{12}$	$+2 \cdot 10^{11}$	135	$-3 \cdot 10^{12}$
15 nm (100)	200	$1,97 \cdot 10^{12}$	$+2 \cdot 10^{11}$	850	$-3,1 \cdot 10^{12}$
30 nm (100)	210	$1,89 \cdot 10^{12}$	$+2 \cdot 10^{11}$	900	$-3 \cdot 10^{12}$
15 nm (100)	200	$1,97 \cdot 10^{12}$	$+2 \cdot 10^{11}$	850	$-3,1 \cdot 10^{12}$
15 nm (111)	210	$1,94 \cdot 10^{12}$	$+3,7 \cdot 10^{11}$	820	$-2 \cdot 10^{12}$

Tableau D. 9 Influence de l'épaisseur des couches d'Al₂O₃ déposées à 200°C et de l'orientation du substrat sur la passivation τ_{eff} (à $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), la densité de défauts d'interface D_{it} et la densité de charges fixes Q_f . Substrats Si FZ type p résistivité $\sim 0,8 \Omega \cdot \text{cm}$. Mesures pour couches non recuites et recuites par un traitement thermique standard (425°C, 10min, N₂).

Il faut noter que ce résultat n'est pas en accord avec les mesures de SHG présentées au paragraphe précédent (l'augmente continue de $I^{2\omega}(t)$ avec l'injection de charges négative tendait à montrer que les charges fixes avant recuit étaient négatives. Après recuit, la densité de charges fixes est négative et augmente sensiblement ($-3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). Cette valeur reste stable lorsque l'épaisseur est réduite de 30 à 5 nm. En effet plusieurs auteurs ont mis en évidence par des mesures Corona et C-V que les charges fixes sont contenues dans les premiers ~ 1 à 2 nm d'Al₂O₃ près de l'interface avec le silicium [Werner10]. Des densités de charges entre $-9 \cdot 10^{11}$ et $-5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ après recuit ont été notées dans la littérature [Werner10, Dou12, Dingemans11b], en accord avec la valeur obtenue dans notre étude.

Les valeurs de D_{it} avant recuit sont de l'ordre de 2 à $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$. La valeur supérieure de D_{it} calculée pour la couche d'Al₂O₃ d'épaisseur de 5 nm ($3,15 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, contre $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ pour des couches d'épaisseur 15 et 30 nm) est en accord avec nos mesures de durée de vie effective qui diminuent fortement pour des couches d'épaisseurs inférieures à 15 nm. L'augmentation des D_{it} quand l'épaisseur des couches devient trop faible est attribuée au manque d'hydrogène nécessaire pour passiver la surface. Par ailleurs, les valeurs de D_{it} après recuit ne sont pas disponibles suite à une erreur du logiciel de calcul.

L'influence de l'orientation du substrat sur les valeurs de D_{it} et de Q_f a également été étudiée par la technique « Corona ». Le Tableau D. 9 rassemble les résultats de mesure et permet de noter la densité de charges fixes légèrement inférieure après recuit pour un substrat (111) par rapport au couches sur du silicium (100).

D.4.c. Mesure des défauts d'interface (D_{it}) et de charges fixes (Q_f) par C-V

Les mesures capacité-tension (C-V pour Capacitance-Voltage) réalisées sur une structure métal/oxyde/semi-conducteur (MOS) permettent de recueillir des informations

importantes sur l'oxyde et sur son interface avec le semi-conducteur [Terman62, Larcher01 Keithley07, Pawlik14]. Cette technique est depuis longtemps utilisée pour la caractérisation des oxydes de grille dans les MOSFET [Nicollian82]. Seuls les éléments principaux, nécessaires à la compréhension des expérimentations menées pour accéder aux valeurs de paramètres D_{it} et Q_f , sont repris ici.

D.4.c.i. Principe de la mesure et dispositif expérimental

Après les mesures de durée de vie effective τ_{eff} réalisées sur les substrats de silicium (c-Si, FZ, type p, $0,8 \Omega \cdot cm \sim 1,92 \cdot 10^{16} cm^{-3}$) passivés par Al₂O₃ sur les deux faces, des étapes de fabrication supplémentaires ont été nécessaires pour réaliser les capacités MOS (Figure D. 34) à partir des échantillons de passivation. Un soin particulier doit être apporté lors de la réalisation de la structure MOS afin d'être sûr de ne pas modifier les propriétés de l'oxyde et de son interface avec le semi-conducteur qu'on souhaite étudier par la suite.

Une grille en aluminium d'épaisseur $\sim 200 - 300$ nm a été déposée par évaporation à travers un masque dur pour réaliser la structure métal-oxyde-semiconducteur. Dans le texte suivant, les termes d'électrode ou grille sont indifféremment utilisés pour désigner le métal. Le contact face arrière est effectué en plaçant la structure sur un porte-échantillon métallique en aluminium. Pour cette mesure, il est important de s'assurer que les contacts face avant et arrière n'engendrent pas une résistance série trop importante, à savoir $R_s < 300 \Omega$ [Pawlik15]. Il est nécessaire de préciser qu'habituellement pour former des contacts ohmiques, un recuit autour de $400^\circ C$ est effectué après le dépôt de la grille métallique. Pour nos couches un traitement thermique sur la structure MOS est exclu car il changerait la densité des charges fixes et des défauts à l'interface Si/Al₂O₃.

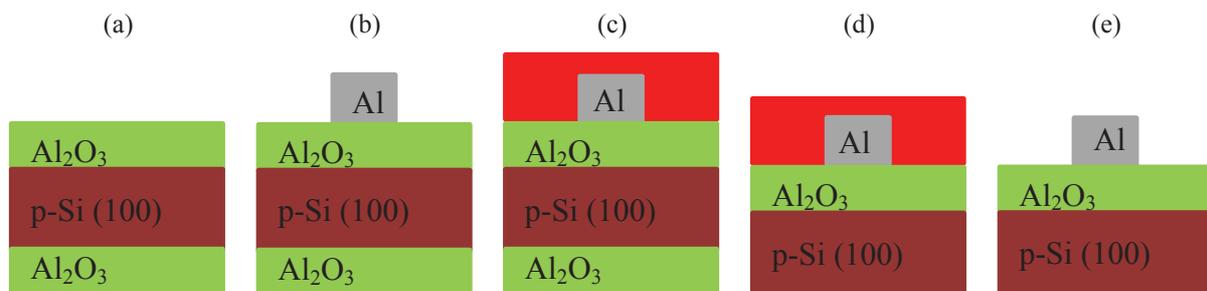


Figure D. 34 Réalisation d'une capacité MOS pour la mesure C-V : (a) substrat de Si avec 15 nm d'Al₂O₃ déposé sur les deux faces pour la mesure de la durée de vie, (b) dépôt d'électrode d'aluminium, (c) dépôt d'une résine protectrice de la face avant, (d) gravure de la couche d'alumine de la face arrière, (e) structure MOS pour la mesure C-V.

Dans le cas d'une structure MOS idéale (différence de travaux de sortie du métal et du silicium nulle, diélectrique électriquement neutre, aucun état d'interface), le diagramme de bandes associé ne présente aucune courbure à l'équilibre (tension appliquée $V_g=0$). Cependant, pour une structure MOS réelle (Si/Al₂O₃/Al), la différence des travaux de sortie

($\Phi_{Al}-\Phi_{Si} \neq 0$), les charges dans le diélectrique (en volume et à l'interface Si/Al₂O₃) et les états d'interface Si/diélectrique font apparaître une courbure de bandes même à l'équilibre.

En effet, l'isolant, peut contenir différents types de charges qui sont classées comme suit [Kanoun04] :

- Charges fixes Q_F : elles sont localisées dans la couche (en volume Q_{fv} et proche de l'interface Si/Al₂O₃ Q_f) et sont considérées immobiles, même sous l'action d'un champ électrique ;

- Charges mobiles: elles représentent la présence d'impuretés ionisées dans le volume du diélectrique et peuvent se mouvoir dans l'isolant sous l'action d'un champ électrique ;

- Charges d'interface Q_{it} : elles sont dues essentiellement aux liaisons pendantes et aux liaisons déformées à l'interface isolant/semiconducteur. Ces défauts introduisent dans le gap du silicium des niveaux d'énergie caractérisés par leur densité $D_{it}(E)$.

La nature de chaque type de charge induit une modification spécifique de la courbe C-V par rapport au cas idéal [Nicollian82]:

- Les charges fixes créent un potentiel constant (indépendant de V_g) qui va s'ajouter au potentiel appliqué à la grille. Ce potentiel sera d'autant plus important que la densité de ces charges est grande et que leur distance à l'interface est faible. Les charges fixes entraînent donc une translation de la courbe C-V selon l'axe des tensions : vers la « gauche » pour les charges positives et vers la « droite » pour les charges négatives.

- Les charges mobiles et les états d'interface créent également un potentiel, qui dépend lui-même de la tension appliquée. Les charges mobiles sont plus ou moins attirées près de l'interface selon leur signe et celui de la polarisation. Les états d'interface peuvent émettre ou capturer un porteur de charge provenant des bandes de valence ou de conduction du silicium. Ainsi, la charge piégée au niveau de l'interface évolue en fonction de la tension appliquée. Dans ce cas, on observe un changement de forme et de pente de la courbe C-V en régime de désertion. En particulier, l'apparition de « bosses » dans cette région de la courbe est la signature des états d'interface. Dans le cas d'un balayage aller-retour en tension, une hystérésis peut également témoigner de la présence d'états d'interface.

Suite à la courbure de bande induite en partie par les irrégularités dans l'isolant, il est alors nécessaire d'appliquer une tension bien déterminée (V_{fb}) pour ramener la capacité MOS en régime de « bandes plates » ($V_{fb} \neq 0$). Prenons par exemple un substrat de type p, selon la valeur de tension appliquée V_g par rapport à V_{fb} , il est possible de différencier trois régimes de fonctionnement: accumulation ($V_g < V_{fb}$), désertion ($V_g \geq V_{fb}$) et inversion ($V_g \gg V_{fb}$). Plus de détails sur ces régimes, les courbures de bandes correspondantes et leurs origines sont donnés dans l'annexe 3. La tension de bandes plates est un paramètre important qui nous servira pour quantifier la charge fixe totale dans la couche d'alumine :

$$Q_F = -\frac{C_{ox}}{q \cdot S} [V_{fb} - (\Phi_m - \Phi_{Si})] \quad D. 9$$

Où C_{ox} est la capacité de l'oxyde, Φ_m le travail de sortie du métal (pour l'aluminium $\sim 4,3$ eV), Φ_{Si} le travail de sortie du silicium ($\sim 4,97$ eV pour Si type p calcul fait en considérant un dopage $\sim 1,92 \cdot 10^{16}$ cm⁻³ à 20°C), S la surface de l'électrode en aluminium, V_{fb} la tension de bandes plates qui peut être déterminée en traçant la courbe $1/C^2=f(V_g)$ et en l'extrapolant sur l'axe des tensions [Keithley07, Pawlik15]. D'autres méthodes qui permettent de déterminer V_{fb} existent dans la littérature [Piskorski10].

Il est nécessaire de préciser que pour notre cas (Si/Al₂O₃/Al) que l'équation D. 9 nous permettra de calculer la charge fixe totale (Q_F) présente dans d'Al₂O₃ sans faire la distinction entre les charges fixes près de l'interface Si/Al₂O₃ (Q_f) qui participent à la passivation par effet de champ et les charges dans le volume (Q_{fv}) qui peuvent être présentes dans l'alumine et qui sont due principalement à des impuretés. Il est toutefois utile de préciser que les charges qui donnent une signature importante sur V_{fb} sont celles qui sont proche de l'interface avec le Si. Plus les charges sont éloignés de cette interface moins elles auront d'effet sur le V_{fb} .

Les courbes C-V permettent également d'extraire la densité d'états d'interface D_{it} . Ce paramètre peut être extrait par la méthode « HF-LF » (High frequency–Low frequency) [Deen06] car les états d'interface ont une réponse dépendant de la fréquence (élevée à faible fréquence ; inexistante à haute fréquence) :

$$D_{it} = \frac{C_{ox}}{q \cdot S} \left(\frac{C_{LF}}{C_{ox} - C_{LF}} + \frac{C_{HF}}{C_{ox} - C_{HF}} \right) \quad D. 10$$

Où C_{LF} et C_{HF} sont respectivement les capacités mesurées à basse et haute fréquence, C_{ox} est la capacité du diélectrique considérée comme invariable.

D'autres ouvrages font état de méthodes alternatives d'extraction de la D_{it} basées sur la mesure de la conductance parallèle en fonction de la tension de grille et de la fréquence ([Nicollian82], [Pierret96], [Schroder06]).

D.4.c.ii. Exploitation des courbes C-V

Une fois les structures MOS fabriquées sur des couches recuites et non recuites d'Al₂O₃, des mesures C-V ont été réalisées à l'aide d'un équipement Agilent B1500A [Agilent08] pour une gamme de fréquences entre 1 kHz et 1 MHz. La mesure se base sur le relevé de l'impédance totale de la structure MOS (Z_m Figure D. 35 a) en fonction d'une tension variable V_g appliquée à la grille. Cette mesure nous permet d'extraire les valeurs de capacité (C_m) et de conductance (G_m) parallèles de la structure (Figure D. 35 b). Le balayage en tension a été réalisé depuis les tensions négatives vers les tensions positives avec aller-retour entre -5 et +5 V.

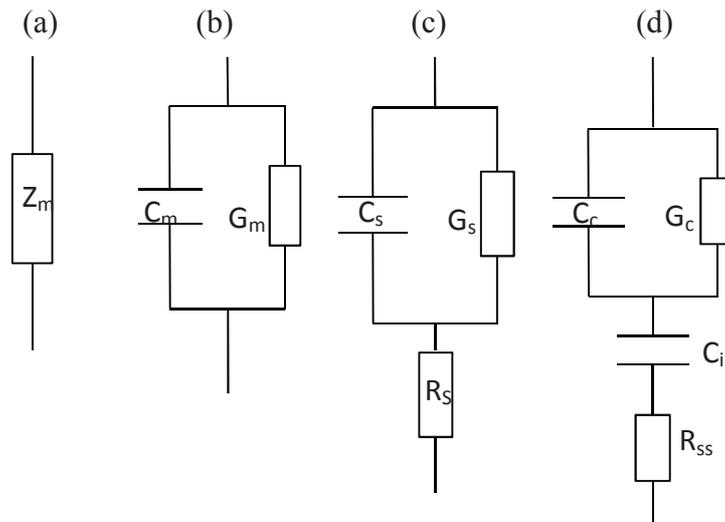


Figure D. 35 Représentation schématique de l'impédance mesurée, (b) schéma équivalent de structure MOS permettant d'extraire la valeur de capacité (C_m) et de conductance (G_m), (c) modèle prenant en compte les résistances séries R_s , (d) modèle prenant en compte les résistances séries et une couche d'interface entre l'Al₂O₃ et le Si.

La Figure D. 36 montre l'évolution de C_m en fonction de la tension V_g appliquée pour une gamme de fréquence entre 1kHz et 1MHz. La capacité maximale (dans la zone d'accumulation -5V) augmente avec la diminution de la fréquence, ce qui traduit des effets de résistances série parasites.

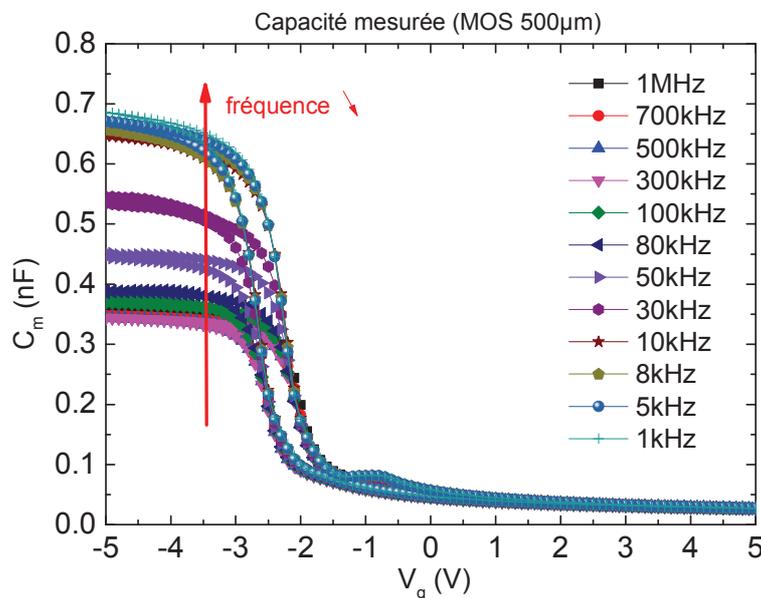


Figure D. 36 Courbes C-V pour différentes fréquences entre 1kHz et 1MHz. Structure MOS comportant une couche d'Al₂O₃ non recuite sur Si(100) 0,8 Ω.cm.

Une correction est nécessaire pour soustraire l'effet des résistances séries (R_s) sur les courbes C-V (Figure D. 35 c). Il se trouve que l'introduction d'une couche d'interface SiO_x (1

nm) est de plus indispensable pour corriger efficacement les courbes C-V. Dans la littérature une couche de SiO₂ de 1,3 nm a été introduite à l'interface Si/Al₂O₃ pour la caractérisation électrique par C-V de couches d'Al₂O₃ déposées par Th-ALD sur du silicium (épaisseurs entre 30 et 354 nm) [Groner02]. Un nouveau modèle présentant une capacité supplémentaire (Figure D. 35.d) qui prend en compte la couche d'interface et son effet sur les mesures C-V est rapporté dans la littérature [Caputo01, Kwa02]. Ce modèle est utilisé par la suite pour corriger les courbes mesurées sur nos couches : Figure D. 37 (SiO_x ~ 1 nm). La Figure D. 37 permet de constater que la zone d'inversion, habituellement visible à basse fréquence, n'apparaît pas sur nos courbes. Pour le calcul des D_{it} (méthode haute fréquence - basse fréquence) il sera nécessaire d'effectuer des mesures à plus basse fréquence.

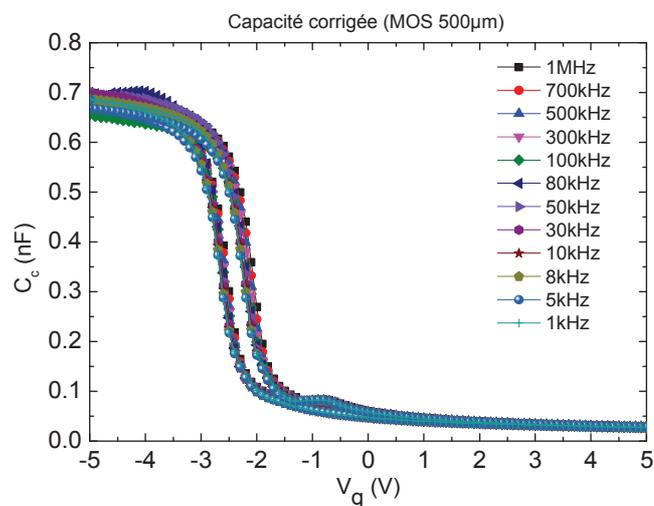


Figure D. 37 Courbes C-V pour différentes fréquences entre 1kHz et 1MHz. Structure MOS comportant une couche d'Al₂O₃ non recuite sur Si(100) 0,8 Ω.cm. Capacité corrigée avec le modèle de la Figure D. 35 d.

La Figure D. 38 montre les courbes C-V (corrigées) à une fréquence de 1MHz pour une structure MOS de 500 µm de diamètre pour une couche (a) non recuite et (b) recuite. Il est possible de voir que pour la couche non recuite un épaulement est présent entre -2 et 0 V. L'apparition de cette « bosse » est la signature des états d'interface D_{it}. La Figure D. 38.(a) présente également un effet d'hystérésis qui indique la présence de pièges au sein de l'Al₂O₃ qui peuvent adopter plusieurs états de charge. En effet il a été mis en évidence par des mesures SHG que les défauts de l'alumine situés à proximité de l'interface avec le silicium peuvent être électriquement actifs et émettre ou capturer des électrons par effet tunnel [Dingemans12, Gielis08].

Pour la mesure sur la couche recuite, les états d'interface D_{it} ne sont plus visible sur la courbe C-V, ce qui confirme leur réduction (amélioration de la passivation chimique) pendant le recuit. L'analyse de la Figure D. 38 permet d'observer un déplacement vers la droite de la courbe C-V après recuit, ce qui signale l'activation de charges fixes négatives pendant le traitement thermique. En analysant les courbes avant-après recuit, il est possible d'extraire

ΔV_{fb} ($\approx 2,1$ V), la charge fixe négative (à l'interface Al₂O₃/Si) activée pendant ce traitement $Q \sim - 5,1.10^{12}$ cm⁻². Ce résultat est en accord avec les charges fixes négatives activées par un recuit autour de 400°C rapportée dans la littérature. Ces charges sont contenues dans les 1-2 nm d'Al₂O₃ près de l'interface avec le silicium et participent à la passivation par effet de champ [Dingemans12].

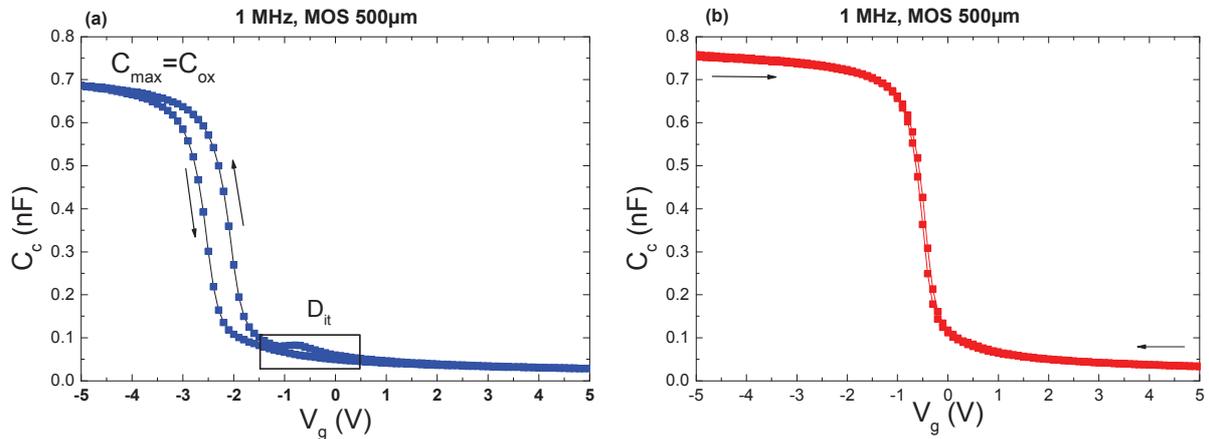


Figure D. 38 Courbes C-V (corrigées) pour une structure MOS de 500 μm de diamètre à 1 MHz : (a) couche d'Al₂O₃ de 15 nm non recuite, (b) couche d'Al₂O₃ de 15 nm recuite par un traitement standard utilisé la passivation (10 min, 425°C, N₂).

La tension de bandes plates (V_{fb}) peut être déterminée, comme précisé précédemment, en traçant la courbe $1/C^2=f(V_g)$ et en l'extrapolant sur l'axe des tensions. Avec cette méthode, nous pouvons extraire les V_{fb} pour la courbe issue de l'échantillon avant recuit où $V_{fb} \sim -2,5$ V et après recuit où $V_{fb} \sim -0,4$ V. En utilisant ces valeurs et l'équation D. 9 il est possible de calculer la charge totale de la couche avant recuit $\sim + 4,4.10^{12}$ cm⁻² et après recuit $\sim - 6,6.10^{11}$ cm⁻². Ces résultats sont en accord avec l'étude de Pawlik et al.[Pawlik14] qui mesure $Q_{\text{eff}} \sim - 4.10^{12}$ cm⁻² pour des couches d'Al₂O₃ PEALD recuites (30 min, 450°C, N₂), qui suivant les conditions d'élaboration (température de dépôt, puissance plasma), peuvent induire des hautes densités de charges fixes [Dingemans11b].

Les résultats préliminaires obtenus avec les trois méthodes de mesure SHG, Corona, C-V) ont montré leur potentiel pour étudier (qualitativement et quantitativement) les deux éléments à l'origine de la passivation de surface : Q_f et D_{it} . Néanmoins des études plus approfondies sont nécessaires pour approfondir les résultats. En particulier:

- la calibration des mesures SHG avec une méthode de mesure précise de Q_f permettrait une évaluation directe de la densité de charges ;

- la mesure des D_{it} par C-V n'a pas pu être réalisée et nécessiterait par exemple des mesures à basse fréquence.

D.5. Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'introduction des techniques de mesure de la durée de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff} (IC-PCD et $\mu\text{W-PCD}$) utilisées lors de cette thèse pour évaluer les qualités passivantes des couches d'Al₂O₃. Ces mesures, permettent de suivre l'état de la passivation au cours de l'étude d'optimisation qui a été menée par la suite afin de maximiser les valeurs de τ_{eff} , et de vérifier l'uniformité spatiale des propriétés de surface. Les excellentes propriétés de passivation de l'alumine sont dues à une faible densité de défauts d'interface (D_{it}) et à un niveau élevé de charges fixes négatives (Q_f) activées par un traitement thermique post-dépôt. L'origine des D_{it} (liaisons pendantes en surface du silicium) et Q_f (oxygène interstitiel O_i^{2-} et vacance d'aluminium (Al^{3+})) ainsi que leur influence sur la passivation de surface du silicium ont également été introduits dans cette première partie.

L'élaboration d'une couche de passivation efficace passe par trois étapes clés qui nécessitent d'être étudiées et optimisées : nettoyage pré-dépôt, dépôt d'Al₂O₃, recuit d'activation des charges fixes Q_f . Après avoir étudié l'influence de ces différentes étapes sur les valeurs de τ_{eff} , nous avons mis en évidence les propriétés de passivation optimales sont obtenues pour le protocole expérimental qui suit:

- nettoyage pré-dépôt en trois étapes : HF (5%) 30 s / piranha (H₂SO₄-H₂O₂) 10 min / HF (5%) 30 s ;
- dépôt Th-ALD de 15 nm à 200°C avec une recette: TMA pulse 0,06 s, TMA purge 10s, H₂O pulse 0,06 s, H₂O purge 10s ;
- recuit post-dépôt de 10 minutes à 425°C sous un flux de 3L/min d'N₂.

Dans ces conditions, des durées de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff} de 1,5 ms et 4,8 ms (à $\Delta n=10^{15} \text{ cm}^{-3}$) sont obtenues pour des substrats Si(100) FZ type p ($N_A=1,92 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et n ($N_A=3,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) respectivement. La densité de charges fixes activées pendant le recuit post-dépôt et qui est responsable de la passivation par effet de champ a été mesurée par C-V autour de $Q_f \sim - 5,1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Des analyses par SHG nous ont permis de mettre en évidence qualitativement les défauts à l'interface Al₂O₃/Si et l'activation des charges par le recuit. Les méthodes de mesure de Q_f et D_{it} utilisées (Corona, C-V, SHG) ont permis d'accéder à des résultats préliminaires, parfois qualitatifs qui demandent à être approfondis.

D.6. Sources bibliographiques

- [Agilent08] Agilent Technologies, Agilent B1500A Semiconductor Device Analyzer, User's Guide, Manual part number : B1500-90000, 2008.
- [Agostinelli06] AGOSTINELLI, G.; DELABIE, A.; VITANOV, P.; ALEXIEVA, Z.; DEKKERS, H.F.W.; DE WOLF, S.; BEAUCARNE, G.: Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge. In: Solar Energy Materials and Solar Cells Bd. 90 (2006), Nr. 18–19, S. 3438–3443
- [Angermann00] H. Angermann , W. Henrion, A. Roseler , M. Rebien, Wet-chemical passivation of Si(111)- and Si(100)-substrates, Materials Science and Engineering B73 (2000) 178–183
- [Batra15]N. Batra, J. Gope, Vandana, J. Panigrahi, R. Singh, and P. K. Singh, Influence of deposition temperature of thermal ALD deposited Al₂O₃ films on silicon surface passivation, AIP Advances 5, 067113 (2015).
- [Benick09] J. Benick, A. Richter, M. Hermle, S. W. Glunz, Thermal stability of the Al₂O₃ passivation on p-type silicon surfaces for solar cell applications, Phys. Status Solidi 3, 233 (2009).
- [Benner12] F. Benner, P. M. Jordan, M. Knaut, I. Dirnstorfer¹, J. W. Bartha, T. Mikolajick, Investigation of the c-Si/Al₂O₃ Interface for Silicon Surface Passivation, 27th PVSEC, Volume: ISBN: 3-936338-28-0, page: 1793 – 1796 (2012)
- [Black12] L.E. Black, K.R. McIntosh, Surface passivation of c-Si by atmospheric pressure chemical vapor deposition of Al₂O₃, Applied Physics Letters 100, 202107 (2012)
- [Bordihn11] S. Bordihn, P. Engelhart, V. Mertens, G. Kesser, D. Köhn, G. Dingemans, M.M. Mandoc, J.W. Müller and W. M. M. Kessels, High surface passivation quality and thermal stability of ALD Al₂O₃ on wet chemical grown ultra-thin SiO₂ on silicon, Energy Procedia 8 (2011) 654–659
- [Bordihn12] S. Bordihn, I. Kiesow, V. Mertens, P. Engelhart, J.W. Müller, W.M.M. Kessels Impact of the Deposition and Annealing Temperature on the Silicon Surface Passivation of ALD Al₂O₃ Films, Energy Procedia 27 (2012) 396 – 401
- [Bordihn12a] S. Bordihn, V. Mertens, P. Engelhart, F. Kersten, M. M. Mandoc, J. W. Muller, W. M. M. Kessels, Surface Passivation by Al₂O₃ and a-SiN_x: H Films Deposited on Wet-Chemically Conditioned Si Surfaces, ECS J. Solid State Sci. Technol.2012 volume 1, issue 6, P320-P325.
- [Breitenstein11] L. Breitenstein, A. Richter, M. Hermle, W. Warta, Studies on wet-chemical surface conditioning for Al₂O₃ passivation layers deposited with ALD, Presented on the 26th European PV Solar Energy Conference and Exhibition 2011, Germany
- [Breitenstein11a] L. Breitenstein, A. Richter, M. Hermle, W. Warta, Impact of wet-chemical cleaning on the passivation quality of Al₂O₃ layers, Proceedings of the 36th IEEE PVSC, 1400-1404, 2011
- [Buchholz12] F. Buchholz, E. Wefringhaus et G. Schubert, «Metal Surface Contamination During Phosphorus Diffusion,» Energy Procedia, vol. 27, pp. 287-292, 2012.

- [Buckley05] J. Buckley, B. De Salvo, D. Deleruyelle, M. Gely, G. Nicotra, S. Lombardo, J.F. Damlencourt, Ph. Hollinger, F. Martin and S. Deleonibus Reduction of fixed charges in atomic layer deposited Al₂O₃ dielectrics, *Microelectronic Engineering* 80 (2005) 210–213
- [Caputo01] D. Caputo, F. Irrera, F. Palma, Investigation of defects in deposited oxides with a frequency resolved capacitance technique, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 48 (10) 2001.
- [Coletti13] G. Coletti, «Sensitivity of state-of-the-art and high efficiency crystalline silicon solar cells to metal impurities,» *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 21, p. 1163–1170, 2013.
- [Deen06] Deen M.J., Pascal F., “Electrical characterization of semiconductor materials and devices-review,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Volume 17, Issue 8, pp. 549-575, 2006.
- [Dingemans10a] G. Dingemans, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, Influence of the Deposition Temperature on the c-Si Surface Passivation by Al₂O₃ Films Synthesized by ALD and PECVD, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13 (3) H76-H79 (2010)
- [Dingemans10c] G. Dingemans, R. Seguin, P. Engelhart, M. C. M. van de Sanden, W.M. M. Kessels, Silicon surface passivation by ultrathin Al₂O₃ films synthesized by thermal and plasma atomic layer deposition, *Phys. Status Solidi* 4, 10 (2010).
- [Dingemans10d] G. Dingemans, W. Beyer, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, Hydrogen induced passivation of Si interfaces by Al₂O₃ films and SiO₂ /Al₂O₃ stacks, *Appl. Phys. Lett.* 97, 152106 (2010).
- [Dingemans11a] G. Dingemans, N. M. Terlinden, D. Pierreux, H. B. Profijt, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, Influence of the Oxidant on the Chemical and Field-Effect Passivation of Si by ALD Al₂O₃, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14 (1) H1-H4 (2011)
- [Dingemans11b] G. Dingemans, Nanolayer surface passivation schemes for silicon solar cells, PhD thesis, 2011.
- [Dingemans11c] G. Dingemans, N. M. Terlinden, M. A. Verheijen, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, Controlling the fixed charge and passivation properties of Si(100)/Al₂O₃ interfaces using ultrathin SiO₂ interlayers synthesized by atomic layer deposition, *J. Appl. Phys.* 110, 093715 (2011)
- [Dingemans12] G. Dingemans, W.M. M. Kessels, Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells, *J. Vac. Sci. Technol.* A30 (2012) 040802-1
- [Dou12] Y.N. Dou, Y. He, C.Y. Huang, C.L. Zhou, X.G. Ma, R. Chen, J.H. Chu, Role of surface fixed charge in the surface passivation of thermal atomic layer deposited Al₂O₃ on crystalline-Si, *Appl Phys A* (2012) 109:673–677
- [Eades85] W.D. Eades, R.M. Swanson, Calculation of surface generation and recombination velocities at the Si-SiO₂ interface, *J. Appl. Phys.* 58, 4267 (1985).
- [Fermenko05] Fomenko, Gusev and Borguet, *J App Phys*, 97(8), (2005).
- [Foster02] A. S. Foster, F. Lopez Gejo, A. L. Shluger, R. M. Nieminen, Vacancy and interstitial defects in hafnia, *Phys. Rev. B* 65, 174117 (2002).

- [Gielis08] J. J. H. Gielis, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, Negative charge and charging dynamics in Al₂O₃ films on Si characterized by second-harmonic generation, *J. Appl. Phys.* 104, 073701 (2008).
- [Gielis08] J. J. H. Gielis, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, Negative charge and charging dynamics in Al₂O₃ films on Si characterized by second-harmonic generation, *J. Appl. Phys.* 104, 073701 (2008).
- [Groner02] M.D. Groner, J.W. Elam, F.H. Fabreguette, S.M. George, Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by ALD on Si and various metal substrates, *Thin Solid Films* 413 (2002) p. 186-197.
- [Guha07] S. Guha and V. Narayanan, Oxygen Vacancies in High Dielectric Constant Oxide-Semiconductor Films, *Phys. Rev. Lett.* 98, 196101 (2007).
- [Hazel89] HEZEL, R.; JAEGER, K.: Low-Temperature Surface Passivation of Silicon for Solar Cells. In: *Journal of The Electrochemical Society* Bd. 136 (1989), Nr. 2, S. 518–523
- [Helms88] C.R. Helms, B.E. Deal, *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface*, Springer Science+Business Media New York 1988
- [Hoex06] HOEX, B.; HEIL, S. B. S.; LANGEREIS, E.; SANDEN, M. C. M. VAN DE; KESSELS, W. M. M.: Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al₂O₃. In: *Applied Physics Letters* Bd. 89 (2006), Nr. 4, S. 042112
- [Hoex08] B. Hoex, J. J. H. Gielis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, On the c-Si surface passivation mechanism by the negative-charge dielectric Al₂O₃, *J. Appl. Phys.* 104, 113703 (2008).
- [Istratov00] A. Istratov, H. Hieslmair et E. Weber, «Iron contamination in silicon technology,» *Applied Physics A*, vol. 70 (15) pp. 489-53, 2000.
- [Kanoun04] Kanoun Mehdi. Caractérisations électriques des structures MOS à nanocristaux de Ge pour des applications mémoires non volatiles. Thèse EDML. Lyon : LPM - INSA de Lyon, 2004, 148 p.
- [Keithley07] Keithley Instruments Inc, C-V Characterization of MOS Capacitors Using the Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System, Application Note Series, Number 2896, 2007.
- [Kern70] W. Kern, D.A. Poutinen, Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology, *RCA review*, vol. 31, pp. 187-206, 1970
- [Kern90] W. Kern The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology, *J. Electrochem. Soc.* vol. 137 (6) 1887-1892, 1990
- [Kersten13] F. Kersten, A. Schmid, S. Bordihn, J. W. Müller and J. Heitmann, Role of annealing conditions on surface passivation properties of ALD Al₂O₃ films, *Energy Procedia* 38 (2013) 843 – 848
- [Kranz14]C. Kranz, S. Wyczanowska, U. Baumanna, S. Dorn, S. Queisser, J. Schweckendiek, D. Pysch, T. Dullweber, Industrial cleaning sequences for Al₂O₃-passivated PERC solar cells, *Energy Procedia* 55 (2014) 211 – 218

- [Kwa02] K S K Kwa, S Chattopadhyay, N D Jankovic, S H Olsen, L S Driscoll, A G O'Neill, "A model for capacitance reconstruction from measured lossy MOS CV characteristics", *Semicond. Sci. Technol.* Volume 18, Number 2, 2002
- [Larcher01] L. Larcher, P. Pavan, F. Pellizzer, G. Ghidini, "A New Model of Gate Capacitance as a Simple Tool to Extract MOS Parameters", *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, VOL. 48, NO. 5, MAY 2001.
- [Li10] A. Li Tsu-Tsang, "Surface Passivation of Crystalline Silicon by Sputtered Aluminium Oxide", Thesis 2010
- [Liang13] W. Liang, Klaus J. Weber, D. Suh, S. P. Phang, J. Yu, A. K. McAuley, B. R. Legg, "Surface Passivation of Boron-Diffused p-Type Silicon Surfaces With (1 0 0) and (1 1 1) Orientations by ALD Al₂O₃ Layers", *IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS*, VOL. 3, NO. 2, APRIL 2013
- [Liu10] D. Liu, S. J. Clark, and J. Robertson, "Oxygen vacancy levels and electron transport in Al₂O₃", *Appl. Phys. Lett.* 96, 032905(2010).
- [Luder11] T. Lüder, G. Hahn, B. Terheiden "Passivation of Si Wafers by ALD-Al₂O₃ Films with Different Surface Conditioning", *Energy Procedia* 8 (2011) 660–665
- [Mandoc10] M. M. Mandoc, M. L. C. Adams, G. Dingemans, N. M. Terlinden, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, "Corona charging and optical second-harmonic generation studies of the field-effect passivation of c-Si by Al₂O₃ films", *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*
- [Matsunaga03] K. Matsunaga, T. Tanaka, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, "First-principles calculations of intrinsic defects in Al₂O₃", *Phys. Rev. B* 68 (8), 085110 (2003).
- [McIntyre07] P. C. McIntyre, "Bulk and Interfacial Oxygen Defects in HfO₂ Gate Dielectric Stacks: A Critical Assessment", *ECS Trans.* 11 (4), 235-249 (2007).
- [Mihaychuk95] Mihaychuk, Bloch, Liu and van Driel, *Opt. Lett.*, 20(20), (1995).
- [Naumann12] V. Naumann, M. Otto, R. Wehrspohn, W. M. et C. Hagendorf, "Interface and material characterization of thin ALD Al₂O₃ layers on crystalline silicon," *Energy Procedia* , 127, pp. 312-318, 2012.
- [Naumann12] V. Naumann, M. Otto, R. Wehrspohn, W. M. et C. Hagendorf, "Interface and material characterization of thin ALD Al₂O₃ layers on crystalline silicon," *Energy Procedia* , 127, pp. 312-318, 2012.
- [Nicollian82] E.H. Nicollian, J.R. Brews *MOS Physics and Technology*. New-York: Wiley, 1982, 920 p..
- [Pacchioni00] G. Pacchioni, L. Skuja, D. L. Griscom, *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology*, Springer Netherlands, vol.2, 2000
- [Park10] Park, Qi, Xu, Varga, Weiss, Rogers, Lupke and Tolk, *phys. stat. sol. (b)*, 247(8), (2010).
- [Pawlik14] M. Pawlik, J.P. Vilcot, M. Halbax, D. Aureau, A. Etcheberry, A. Slaoui, T. Schutz-Kuchly, R. Cabal, "Electrical and Chemical Studies on Al₂O₃ Passivation Activation Process", *Energy Procedia*, Volume 60, 2014, Pages 85-89.

- [Pawlik15] M.Pawlik, Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement, Rapport de thèse, Ecole Centrale de Lille, 2015
- [Petrik13] P. Petrik, T. Gumprecht, A. Nutsch, G. Roeder, M. Lemberger, G. Juhasz, O. Polgar et C. Major, «Comparative measurements on atomic layer deposited Al₂O₃ thin films using ex situ table top and mapping ellipsometry, as well as X-ray and VUV reflectometry,» *Thin Solid Films*, vol. 541, p. 131–135, 2013.
- [Philips83] B.F. Philips, D.C. Burkman, W.R. Schmidt, C.A. Peterson, The impact of surface analysis technology on the development of semiconductor wafer cleaning processes, *J. Vac. Sci. Technol. A* 1, 646 (1983)
- [Pierret96] Pierret R. F., *Semiconductor Device Fundamentals*, Addison Wesley Publication, 1996.
- [Piskorski10] K. Piskorski; H.M. Przewlocki,: The methods to determine flat-band voltage V_{FB} in semiconductor of a MOS structure. In: *MIPRO, 2010 Proceedings of the 33rd International Convention : IEEE*, 2010, S. 37–42
- [Puurunen05] R.L. Puurunen, Surface chemistry of atomic layer deposition: a case study for the trimethylaluminum/water process, *Journal of Applied Physics* vol. 97 (2005):12, pp. 121301-121301-52.
- [Reed88] M.L. Reed, James D. Plummer, Chemistry of Si-SiO₂ interface trap annealing, *J. Appl. Phys.* 63, 5776 (1988)
- [Reinhardt08] K.A. Reinhardt, W. Kern, *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*, 2eme édition, Material Science & Process Technology Series 2008
- [Robertson05] J. Robertson, Interfaces and defects of high-K oxides on silicon, *Solid-State Electron.* 49 (3), 283-293 (2005).
- [Saynova13] D. S. Saynova , G. J.M. Janssen, A. R. Burgers, A.A. Mewe, E. Cianci, G. Seguini, M. Perego, Al₂O₃ passivation on c-Si surfaces for low temperature solar cell applications, *Energy Procedia* 38 (2013) 872 – 880.
- [Schmidt09] J. Schmidt, B. Veith, and R. Brendel, Effective surface passivation of crystalline silicon using ultrathin Al₂O₃ films and Al₂O₃/SiN_x stacks, *Phys. Status Solidi (RRL)* 3, 287 (2009).
- [Schroder06] Schroder D. K., *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley-IEEE Press; 3ème édition, 2006.
- [Schuurmans98] SCHUURMANS F. Surface passivation of silicon by PECVD silicon nitride. Thèse. Utrecht, The Netherlands: University of Utrecht, 1998, 134 p.
- [Semilab09] Semilab, Semiconductor Physics Laboratory Co., WT-2000 PVN User Manual, Measurement System for Solar Cell Manufacturing
- [Semilab13] Semilab, Semiconductor Physics Laboratory Co., PV-2000A Operation Manual
- [Shin10] B. Shin, J. R. Weber, R. D. Long, P. K. Hurley, C. G. van de Walle, P. C. McIntyre, Origin and passivation of fixed charge in atomic layer deposited aluminum oxide gate insulators on chemically treated InGaAs substrates, *Appl. Phys. Lett.* 96, 152908 (2010).

- [Simoen11] E. Simoen, A. Rothschild, B. Vermang, J. Poortmans, R. Mertens, Impact of Forming Gas Annealing and Firing on the Al₂O₃/p-Si Interface State Spectrum Electrochem. Solid-State Lett. 2011 volume 14, issue 9, H362-H364.
- [Sinton06] SINTON R.A. Mode d'emploi du dispositif de mesure de durée de vie effective. Boulder, CO, USA, Sinton Instruments, 2006-2013.
- [Sinton06] SINTON R.A. Mode d'emploi du dispositif de mesure de durée de vie effective. Boulder, CO, USA, Sinton Instruments, 2006-2013.
- [Stesmans00] A. Stesmans, Interaction of PbPb defects at the (111) Si / SiO₂ interface with molecular hydrogen: Simultaneous action of passivation and dissociation, J. Appl. Phys. 88, 489 (2000)
- [Stesmans05] A. Stesmans and V. V. Afanas'ev, Interlayer-related paramagnetic defects in stacks of ultrathin layers of SiO_x, Al₂O₃, ZrO₂, and HfO₂ on (100)Si, J. Appl. Phys. 97, 033510 (2005).
- [Terlinden12] N. M. Terlinden, Second-harmonic generation spectroscopy for interface studies of dielectric thin films on silicon, Thèse, 2012
- [Terlinden14] Terlinden, Dingemans, Vandalon, Bosch and Kessels, J App Phys, 115(3), (2014).
- [Terman62] L.M.Terman, An investigation of surface states at a silicon/silicon oxide interface employing metal-oxide-silicon diodes, Solid-State Electronics (1962) 5: 285-99
- [Thoan09] N. H. Thoan, K. Keunen, V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, Interface state energy distribution and Pb defects at Si(110)/SiO₂ interfaces: Comparison to (111) and (100) silicon orientations, J. Appl. Phys. 109, 013710 (2011)
- [Vries12] J. E. de Vries and Y. Rosenwaks, Measuring the concentration and energy distribution of interface states using a non-contact corona oxide semiconductor method, Appl. Phys. Lett. 100, 082111 (2012)
- [Wang13] T. Wang, C. Liu, C. Hon, C. Du and C. Kung, Effect of Annealing on Aluminum Oxide Passivation Layer for Crystalline Silicon Wafer, Journal of Energy and Power Engineering 7 (2013) 1505-1510
- [Weber11] J. R. Weber, A. Janotti, C. G. Van de Walle, Native defects in Al₂O₃ and their impact on III-V/Al₂O₃ metal-oxide-semiconductor-based devices, J. Appl. Phys. 109, 033715 (2011)
- [Werner10] F. Werner, B. Veith, D. Zielke, L. Kühnemund, C. Tegenkamp, M. Seibt, J. Schmidt, and R. Brendel, Improved Understanding of Recombination at the Si/Al₂O₃ Interface, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain, 6-10 September 2010
- [Werner11] Florian Werner, Boris Veith, Dimitri Zielke, Lisa Kühnemund, Christoph Tegenkamp, Michael Seibt, Rolf Brendel, Jan Schmidt, Electronic and chemical properties of the c-Si/Al₂O₃ interface, Journal of Applied Physics 109, 113701 (2011).
- [Werner11a] F. Werner, B. Veith, D. Zielke, L. Kühnemund, C. Tegenkamp, M. Seibt, R. Brendel, J. Schmidt, Electronic and chemical properties of the c-Si/Al₂O₃ interface, J. Appl. Phys. 109, 113701 (2011).

[Zhao13] Y. Zhao, C. Zhou, X. Zhang, P. Zhang, Y. Dou, W. Wang, X. Cao, B. Wang, Y. Tang and S. Zhou Passivation mechanism of thermal atomic layerdeposited Al₂O₃ films on silicon at different annealing temperatures, Nanoscale Research Letters 2013, 8:114.

Chapitre E: Intégration de la couche d' Al_2O_3 dans la cellule photovoltaïque

Dans ce chapitre nous présentons les résultats des différentes études qui ont été menées pour intégrer des couches passivantes d' Al_2O_3 à différentes étapes de la fabrication des cellules photovoltaïques silicium.

Dans un premier temps, l'utilisation de l' Al_2O_3 en face avant des cellules de type n pour la passivation des émetteurs p⁺ (fournis par l'équipementier SEMCO Technologies – Irysolar) a été investiguée. Les niveaux de passivation obtenus avec les couches élaborées et optimisées à l'INL lors de cette thèse, ont été comparés avec les solutions de passivation développées par l'industriel. Nous avons également élaboré des doubles couches en associant Al_2O_3 avec un autre diélectrique (ZnO , TiO_2 , SiN_x) pour assurer la double fonction passivation-antireflet en face avant d'une cellule solaire. Les matériaux ZnO et TiO_2 ont été élaborés par ALD par le LMI et le SIMAP respectivement.

L'ablation par laser d' Al_2O_3 est une étape nécessaire pour l'ouverture localisée du diélectrique avant de réaliser les contacts métalliques en face arrière des cellules de type PERC. Dans cette étude, nous avons déterminé les paramètres expérimentaux qui permettent d'ablater Al_2O_3 et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ tout en minimisant l'endommagement du substrat de silicium. Enfin, compte tenu de l'excellente conformité des dépôts d' Al_2O_3 , la passivation de surfaces 3D complexes (nanofils et structures photoniques) ont été étudiées.

E.1. Passivation d'émetteurs p⁺ sur cellules en silicium de type n

L'industrie du photovoltaïque en silicium utilise habituellement des substrats de type p pour la fabrication des cellules solaires. Cependant, le silicium de type n est moins sensible à la pollution métallique [Macdonald04] et insensible à la dégradation photo-induite par la formation des paires B-O [Glunz01]. Il présente donc un fort potentiel pour l'amélioration du rendement des cellules solaires grâce à la plus grande durée de vie des porteurs minoritaires en volume. Une des difficultés technologiques rencontrées avec ce matériau, est la passivation de l'émetteur en bore p⁺ qui ne peut pas être réalisée de façon satisfaisante par SiN_x , porteur de charges positives. Il a été montré qu' Al_2O_3 déposé par ALD était prometteur pour passiver les surfaces de type p mais également des émetteurs p⁺ grâce à sa faculté d'assurer à la fois une réduction de la densité des défauts d'interface D_{it} et l'établissement d'un champ efficace induit par les charges fixes négatives Q_f après un recuit d'activation. D'excellents résultats électriques ($V_{CO} \sim 0,7$ V) et de passivation ont été obtenus avec des empilements ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PECVD-SiN}_x$ sur la face avant des cellules en silicium de type n [Saynova13].

La Figure E. 1 (a), compare une cellule PERC (Passivated Emitter and Rear Contact) en Si de type p avec Al₂O₃ en face arrière avec une structure de type PERL (Passivated Emitter and Rear Locally diffused) en Si de type n avec Al₂O₃ en face avant.

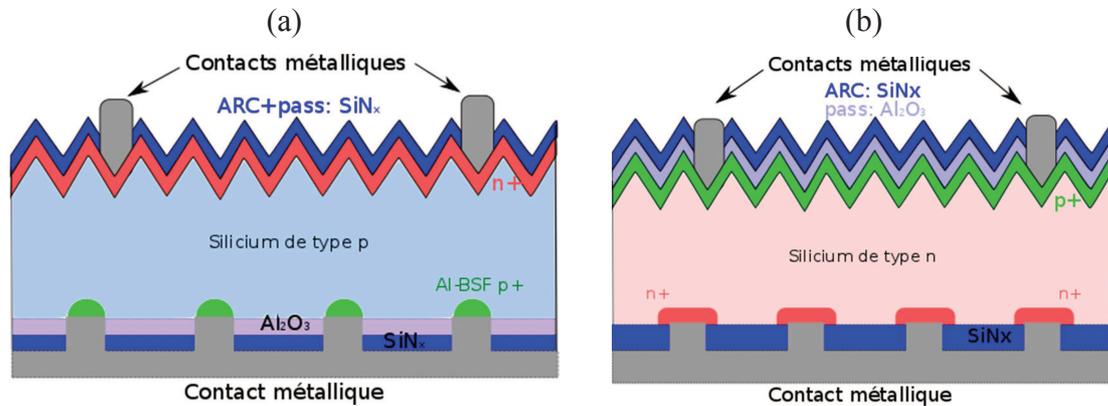


Figure E. 1 Structures de cellules solaires utilisant l'ALD-Al₂O₃ comme couche passivante : (a) cellule PERC (Passivated Emitter and Rear Contact), (b) cellule PERL (Passivated Emitter and Rear Locally diffused).

La filière des cellules type n étant en plein essor, une étude de la passivation d'émetteurs p+ a été réalisée dans le cadre de cette thèse. Pour cette étude une couche Th-ALD Al₂O₃ a été optimisée pour passiver des émetteurs p+ industriels fabriqués par Irysolar – SEMCO Engineering. Les propriétés de passivation des dépôts Th-ALD Al₂O₃ ont été comparées avec l'empilement développé par Irysolar pour passiver ce type d'émetteur. Avant de présenter les résultats de cette étude, il est nécessaire de revenir sur quelques notions concernant les mesures de recombinaison et de durée de vie dans les zones fortement dopées comme les émetteurs.

E.1.a. Recombinaisons et durée de vie dans l'émetteur

La modélisation des recombinaisons qui se produisent dans une structure contenant un émetteur est relativement compliquée. Les profils de dopage ne sont habituellement pas uniformes et donc la variation spatiale dans la concentration de dopant doit être prise en compte. Les effets des forts dopages comme la dégénérescence du semi-conducteur, le rétrécissement de la bande interdite et l'absorption des porteurs libres doivent être considérés, ainsi que les mécanismes de recombinaisons intrinsèques et de type SRH liées aux défauts à la surface et dans le volume de l'émetteur. Cependant, du fait que l'émetteur est fortement dopé (10^{19} - 10^{20} cm⁻³), deux hypothèses peuvent être faites. Tout d'abord, la concentration des porteurs minoritaires dans l'émetteur reste faible. D'autre part, la durée de vie Auger (définie dans le Chapitre A) est inversement proportionnelle au carré du dopage et devient prépondérante pour des dopages supérieurs à 10^{19} cm⁻³, typiquement atteints dans l'émetteur. Il en résulte que la durée de vie dans l'émetteur devrait être quasiment constante avec le taux d'injection. Le courant de recombinaisons dans un émetteur peut être écrit [Kane85, Kerr02]:

$$J_{\text{rec}} = J_{0E} \frac{np}{n_i^2} \quad \text{E. 1}$$

J_{0E} est défini comme la densité de courant de saturation dans l'émetteur, n et p sont les concentrations d'électrons et de trous respectivement dans la base (ou absorbeur). Le taux de recombinaisons dans l'émetteur U_{em} , peut être écrit :

$$U_{\text{em}} = J_{0E} \frac{np}{qwn_i^2} \quad \text{E. 2}$$

Avec q la charge élémentaire et w l'épaisseur de la base. Dans le cas d'un substrat de dopage N_D , la durée de vie des porteurs de charge dans l'émetteur τ_{em} peut être écrite :

$$\frac{1}{\tau_{\text{em}}} = \frac{J_{0E}(N_D)}{qwn_i^2} + \frac{J_{0E}(\Delta p)}{qwn_i^2} \quad \text{E. 3}$$

Le premier terme représente la durée de vie dans l'émetteur à faible injection ($\Delta p < N_D$) et le deuxième caractérise la forte injection ($\Delta p \gg N_D$). Pour les faibles injections la durée de vie est constante et pour les fortes injections elle dépend inversement de la densité de porteurs.

La mesure de décroissance de photoconductivité (équipement Sinton Instruments WCT-120) [Sinton06] permet de définir τ_{eff} pour un substrat de silicium qui contient des émetteurs sur les deux faces. Pour une structure symétrique p+/n /p+, en considérant que le volume et sous forte injection et les surfaces sous faible injection, la relation entre la valeur de durée de vie des porteurs minoritaires mesurée τ_{eff} et la densité de courant de saturation J_{0E} est [Liang13]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} - \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} = \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + 2 \frac{J_{0E}(N_D + \Delta p)}{qwn_i^2} \quad \text{E. 4}$$

τ_{Auger} est la durée de vie intrinsèque Auger, τ_{SRH} la durée de vie liée aux défauts dans le volume, N_D le dopage de l'absorbeur de type n, n_i est la concentration de porteurs intrinsèques dans le silicium et w est l'épaisseur du substrat. La densité du courant de saturation dans l'émetteur J_{0E} est utilisée pour quantifier les recombinaisons dans l'émetteur. Ce paramètre est évalué en extrayant la pente de la courbe $1/\tau_{\text{eff}} - 1/\tau_{\text{Auger}}$ en fonction de Δp .

E.1.b. Résultats

Des substrats de silicium Cz-Si(100) de type n 156 x 156 cm², de 180 μm d'épaisseur et de résistivités 1 Ω.cm (dopage ~ 5.10¹⁵ cm⁻³) et 2 Ω.cm (dopages 2,4.10¹⁵ cm⁻³) ont été utilisés pour cette étude. Pour diminuer la réflectivité du silicium, la face avant des cellules solaires est soumise à une opération de texturisation. La texturisation basique, à l'aide de solutions à base de soude (NaOH), entraîne la formation de pyramides (dimensions caractéristiques ~ 5-10 μm) à la surface du silicium par une gravure anisotrope des plans

(100) qui est cinquante fois plus rapide que celle des plans (111). Cette opération augmente la surface à passiver d'environ 1,7 fois. Pour prendre en compte la texturisation de la surface en face avant des cellules solaires, des surfaces polies et texturisées ont été étudiées. Les substrats ont été dopés p⁺ avec une résistance par carré proche de 60 Ω/□ par diffusion de bore dans un four basse pression. Des structures symétriques p⁺/n/p⁺ ont été obtenues comme le montre la Figure E. 2 . La très bonne uniformité du dopage bore (ΔR~3%) a été mesurée en effectuant 9 mesures de résistance par carré uniformément réparties sur les échantillons. Une couche passivante de 15 nm d'Al₂O₃ a été déposée par Th-ALD sur les deux faces. Les qualités passivantes de cette couche ont été comparées avec celles d'un empilement optimisé par l'industriel qui servira de référence.

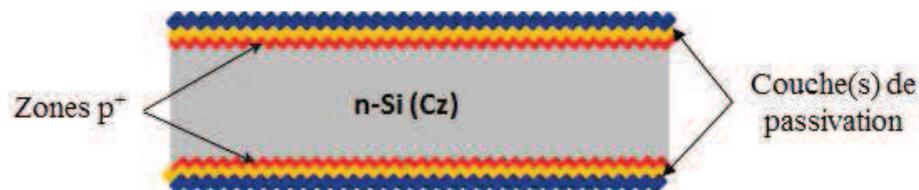


Figure E. 2 Silicium de type n texturé avec des émetteurs p⁺ sur les deux faces. Passivation double face pour la mesure de durée de vie.

La Figure E. 3 compare la durée de vie effective en fonction du taux d'injection mesurée sur les structures polies et texturisées, passivées avec Al₂O₃ ou avec l'empilement de référence. Pour le substrat poli la passivation par Al₂O₃ (τ_{eff} ~150 μs) est un peu supérieure à la passivation de référence (τ_{eff} ~130 μs).

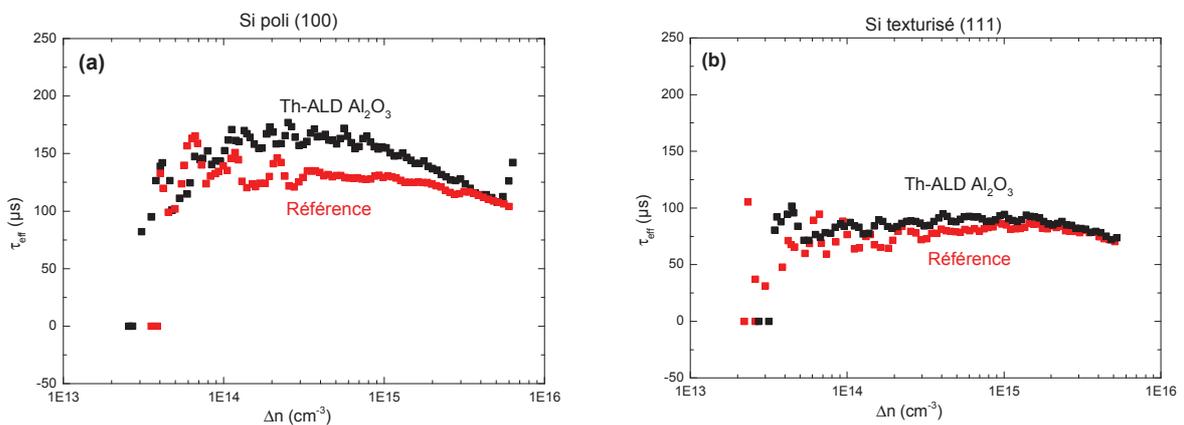


Figure E. 3 Durée de vie des porteurs minoritaires τ_{eff} en fonction du niveau d'injection Δn pour (a) une structure p⁺/n/p⁺ sur un substrat de silicium CZ type n poli de résistivité 2 Ω.cm, (b) une structure p⁺/n/p⁺ sur un substrat de silicium type n texturé de résistivité 1 Ω.cm. La résistance carré des émetteurs est ~ 60 Ω/□ pour tous les échantillons.

Pour le substrat texturé, les valeurs de τ_{eff} sont plus faibles (τ_{eff} ~95 μs pour Al₂O₃ et τ_{eff} ~85 μs pour la référence). Les étapes chimiques de texturisation et les manipulations

associées peuvent être responsables de la diminution de τ_{eff} pour le substrat texturé, bien que la nature de l'interface Si(111)/SiO_x/ Al₂O₃ ne puisse pas être écartée. Dans tous les cas, Al₂O₃ permet, comme attendu, une passivation au moins équivalente au procédé de référence optimisé.

En traçant $(1/\tau_{\text{eff}} - 1/\tau_{\text{Auger}})$ en fonction de Δn , il est possible d'extraire la densité de courant de saturation dans l'émetteur (Equation E. 4). A fort taux d'injection ($\Delta p \gg N_D$), la pente de la courbe $(1/\tau_{\text{eff}} - 1/\tau_{\text{Auger}})$ sera équivalente à $2J_{0E}/qwn_i^2$. Une faible valeur de J_{0E} se traduit pas une meilleure durée de vie effective. Les valeurs de J_{0E} extraites à l'aide des courbes de la Figure E. 3 sont données dans le Tableau E. 1. Les valeurs de J_{0E} mesurées (entre 40 et 64 fA/cm²) sont en accord avec la littérature qui donne des courants de saturation de 29 et 36 fA/cm² pour des émetteurs de résistance carré 85 Ω/□ respectivement sur Si(100) et Si(111) [Liang13]. Dans le cadre de cette étude les surfaces ont été passivées avec 30 nm d'Al₂O₃ déposés par Th-ALD à 200°C et recuites dans un « forming gaz » (95% Ar₂ et 5% H₂). Ces valeurs de J_{0E} , inférieures à celles que nous avons mesurées, peuvent être attribuées à l'émetteur moins dopés et donc moins recombinant.

J_{0E} (fA/cm ²)	Th-ALD Al ₂ O ₃	Référence
Si poli (100)	41	57
Si textu (111)	61	64

Tableau E. 1 Densité de courant de saturation dans l'émetteur J_{0E} pour des structures p+/n/p+ avec des résistivités de base de 2 Ω.cm pour le substrat poli (100) et 1 Ω.cm pour le substrat texturé avec facettes (111). Dopage des zones p+ est de 60 Ω/□.

En conclusion les couches de Th-ALD Al₂O₃ optimisées lors de nos travaux, s'avèrent être au moins aussi efficaces pour la passivation des émetteurs p+ que les couches ou empilements optimisés par l'industriel ; elles ont des performances comparables à celles données dans la littérature.

E.2. Structure diélectrique pour la passivation et la fonction antireflet optique

Comme précisé au paragraphe E.1., une couche d'alumine de 15 nm peut être intégrée en face avant pour passiver efficacement les émetteurs p+ des cellules de type n. Néanmoins, la face avant d'une cellule nécessite également d'être optimisée afin de réduire les pertes optiques qui affectent drastiquement la puissance délivrée par la cellule photovoltaïque en diminuant le courant de court-circuit. Pour que l'alumine soit utilisable pour la passivation face avant il est indispensable de trouver une structure qui permette de diminuer les réflexions. Pour ceci il existe deux possibilités : optimiser l'épaisseur d'Al₂O₃ pour qu'en plus de la passivation elle joue un rôle de couche antireflet (CAR) ou déposer un deuxième matériau sur les 15 nm d'Al₂O₃ pour réaliser une structure double couche qui aurait deux missions : passivation – antireflet. Dans ce paragraphe nous étudions les deux possibilités.

Dans le cas d'une simple couche anti-reflet déposée sur un substrat de silicium, celle-ci doit satisfaire deux conditions, rappelées ici dans le cas simple d'un faisceau incident dans l'air, perpendiculairement à la surface :

- l'amplitude des ondes réfléchies à l'interface air/CAR et CAR/silicium doivent être égales. Cette condition est remplie si les indices de réfraction, à la longueur d'onde choisie, vérifient $n_{CAR} \sim [n_{air} \times n_{silicium}]^{1/2}$. Pour $\lambda \sim 600$ nm, $n(CAR) \sim 2$ (pour $n_{air} \sim 1$ et $n_{silicium} \sim 3,9$ à $\lambda \sim 600$ nm)

- Les ondes réfléchies à l'interface air/CAR et CAR/silicium doivent être en opposition de phase (condition d'interférences destructives). Cette condition est remplie si l'épaisseur w de la CAR vérifie $w = \lambda / 4 n_{CAR}$.

Dans le cas de multicouche l'optimisation peut devenir complexe et peut être faite avec des logiciels tels que XOP.

E.2.a. Al₂O₃ pour la double fonction passivation – antireflet

Nous avons mis en évidence précédemment que l'épaisseur optimale pour la passivation par Th-Al₂O₃ est autour de 15 nm et qu'avec l'augmentation de l'épaisseur la passivation reste stable. Il est alors possible d'augmenter l'épaisseur d'alumine et l'optimiser pour obtenir le double usage passivation – antireflet.

Pour connaître l'épaisseur de la couche d'Al₂O₃ qu'il faudrait déposer sur une surface en silicium pour que celle-ci réduise les réflexions, une simulation avec le logiciel XOP a été réalisée. La Figure E. 4 montre l'évolution de la réflectivité (à $\lambda=630$ nm) en fonction de l'épaisseur d'Al₂O₃.

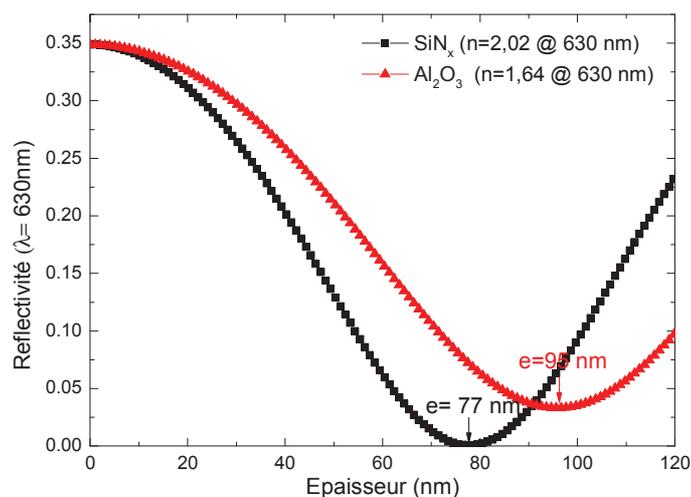


Figure E. 4 Réflectivité à $\lambda = 630$ nm en fonction de l'épaisseur de la couche de SiN_x ou Al₂O₃ sur un substrat de silicium poli. Courbes simulées avec le logiciel XOP.

La Figure E. 4 montre qu'une couche épaisse d'alumine réduit considérablement les réflexions. Une épaisseur optimale d'Al₂O₃ de 95 nm, diminue la réflexion de la lumière sur la surface du silicium de 35 % à 3,3 % (pour la une longueur d'onde de 630 nm). Cependant, comme attendu, le faible indice de réfraction d'Al₂O₃ (n=1,64 à λ=630) ne permet pas de remplir la condition $n_{CAR} \sim [n_{silicium}]^{1/2}$ et donc d'annuler la réflexion. Par contre une couche de nitrure de silicium (SiN_x) d'indice (n=2,02 à λ=630) d'épaisseur comprise entre 75 et 80 nm, habituellement utilisée en face avant des cellules en silicium de type p, permet d'annuler la réflectivité dans le visible.

La Figure E. 5 montre les spectres de réflectivité mesurés entre 350 nm et 1100 nm sur des empilements Si/ Al₂O₃ de différentes épaisseurs. Pour comparer les propriétés de réflexion de différents échantillons en s'affranchissant de l'effet de la longueur d'onde, la réflectivité effective R_T est introduite. Elle est définie comme l'intégrale de la réflectivité R(λ) pondérée par l'irradiance J₀ du spectre étudié [Lelièvre07]:

$$R_T = \frac{\int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} R \cdot J_0 \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} J_0 \cdot d\lambda} \quad E. 5$$

où λ_{inf} et λ_{sup} sont les limites inférieure et supérieure du domaine spectral étudié. Une couche de 100 nm réduit le pourcentage réfléchi R_T à 15,5 % (R_T ~41% pour un substrat poli sans couche antireflet [Lelièvre07]).

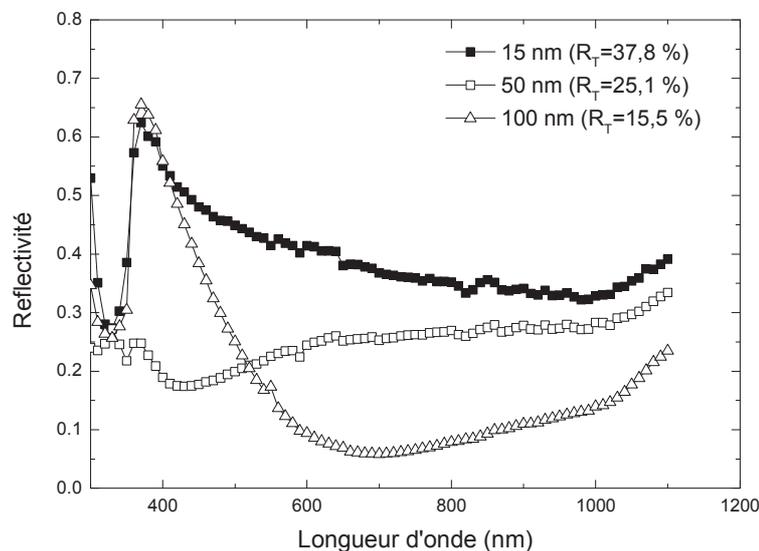


Figure E. 5 Spectres de réflectivité mesurés pour différentes épaisseurs d'Al₂O₃ déposée à 200°C par Th-ALD.

Cependant, des cloques apparaissent sur nos couches épaisses (≥50 nm) après le recuit standard d'activation (425°C, 10 min, N₂). Leur densité diminue et leur diamètre augmente

quand l'épaisseur de la couche augmente, comme illustré sur la Figure E. 6 pour une couche de 50 nm (diamètres entre 3 et 12 μm) et pour une couche de 100 nm (diamètres entre 15 et 40 μm). L'apparition de ces « délamérations localisées » ou « blisters » dépend des conditions de fabrication [Vermang12, Luder12, Hennen12, Beldarrain13]. Selon les auteurs, les blisters apparaissent pour des épaisseurs ≥ 11 nm pour de couches ayant subi un recuit de 30 secondes à 800 °C [Hennen12], alors que si le traitement thermique post dépôt est autour de 450 °C comme dans notre cas, les blisters apparaissent pour des épaisseurs supérieures à 30 nm [Vermang12].

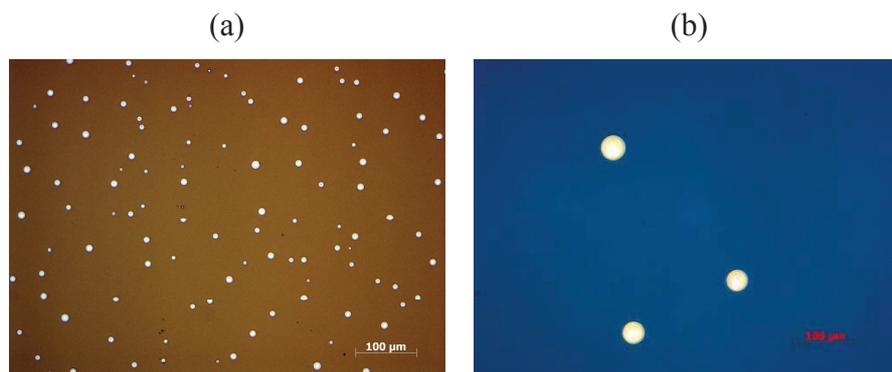


Figure E. 6 Cloques apparues après un recuit standard (425°C, 10 min, N₂) sur une couche Th-ALD d'Al₂O₃ de (a) 50nm et (b) 100 nm. Les images sont obtenues avec un microscope optique Zeiss, le même grandissement a été utilisé les deux images.

Les couches déposées par Th-ALD contiennent une quantité importante d'hydrogène ~ 3,6 % (pour une température de dépôt de 200°C) qui peut être présent sous forme OH ou CH_x [Dingemans10d] ; la diffusion, pendant le dépôt et le recuit, de l'hydrogène vers l'interface Si / Al₂O₃ est à l'origine de la passivation chimique. La formation des blisters est expliquée par la diffusion de l'hydrogène, horizontalement le long de l'interface Si / SiO_x, qui est plus rapide que l'exo-diffusion (verticalement) lorsque les couches sont épaisses (Figure E. 7) [Hennen12].

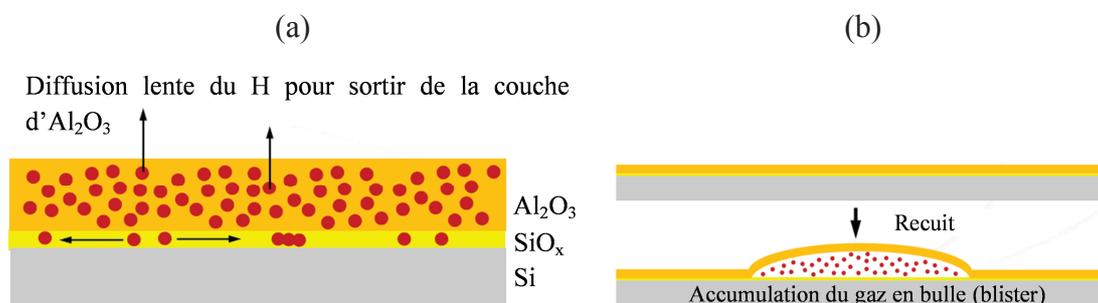


Figure E. 7 Processus de formation des cloques (blisters) sous l'influence d'un recuit : (a) diffusion de l'hydrogène horizontalement le long de l'interface Si / SiO_x plus rapide que verticalement, (b) accumulation de l'hydrogène sous forme de bulles à l'interface Si / Al₂O₃ [Granneman14].

Ainsi, l'alumine joue un rôle de barrière à la diffusion de l'hydrogène dans ce cas. Cependant, aucune dégradation notable de la passivation associée à l'apparition de ces cloques n'a été constatée dans notre cas. En effet, un pourcentage très faible de la surface est affecté par cette délamination (~1%). L'hydrogène accumulé à l'interface Si / Al₂O₃ peut également provenir de la dissociation des liaisons Si – H à l'interface lors du recuit à des températures ≥ 600 °C [Hennen12]. Ce phénomène est à l'origine de la dégradation de la passivation (augmentation des D_{it}) pour des températures de recuit trop élevées [Dingemans12, Zhao13].

Une observation de nos échantillons en coupe transversale au microscope électronique à balayage (Figure E. 8 b et c) nous a permis d'analyser la morphologie des blisters sur les couches de 100 nm. Il semble en effet que ces structures se présentent sous forme de « délaminations » localisées de la couche d'alumine (Figure E. 8).

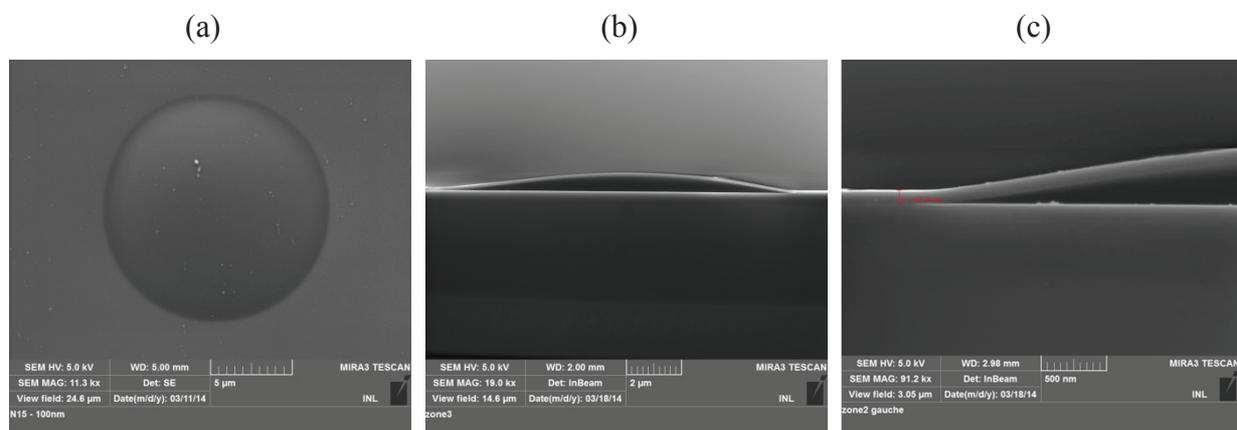


Figure E. 8 Cloques sur une couche de 100 nm Th-ALD d'Al₂O₃ apparues après un recuit standard (425°C, 10 min, N₂).

Nous avons observé que pour une même épaisseur d'Al₂O₃, la morphologie et la densité des blisters sur Si(100) et Si(111) sont différentes. La densité et les diamètres des blisters formés après le recuit d'activation (425°C, 10 min, N₂) sont plus importants pour la couche déposée sur Si(100) que pour celle déposée sur Si(111). La Figure E. 11 compare la géométrie de ces structures mesurée par profilomètre sur les deux types de substrats. Ce phénomène pourrait suggérer une plus faible teneur en hydrogène des couches déposées sur Si(111). En effet nous avons montré dans le Chapitre C par des mesures RBS qu'Al₂O₃ déposé sur Si(111) est plus dense que celui déposé à la même température sur Si(100). Cependant, il faudrait faire des mesures plus précises pour comparer les pourcentages d'hydrogène dans ces couches.

Une façon de diminuer l'apparition de cloques est de diminuer le pourcentage d'hydrogène dans les couches d'Al₂O₃ en effectuant le dépôt à plus haute température (300-400°C). En effet une couche déposée par Th-ALD à 200 °C contient ~ 3,6 % d'hydrogène alors que si le dépôt est fait à 400°C la contenance en hydrogène diminue ~ 1,5-2 %

[Dingemans10a]. Toutefois, l'hydrogène est à l'origine de la passivation chimique et il a été montré dans le chapitre C que l'augmentation de la température de dépôt (>250°C) a une influence néfaste sur les propriétés de passivation. Il semble alors difficile de réduire les blisters sans endommager la passivation.

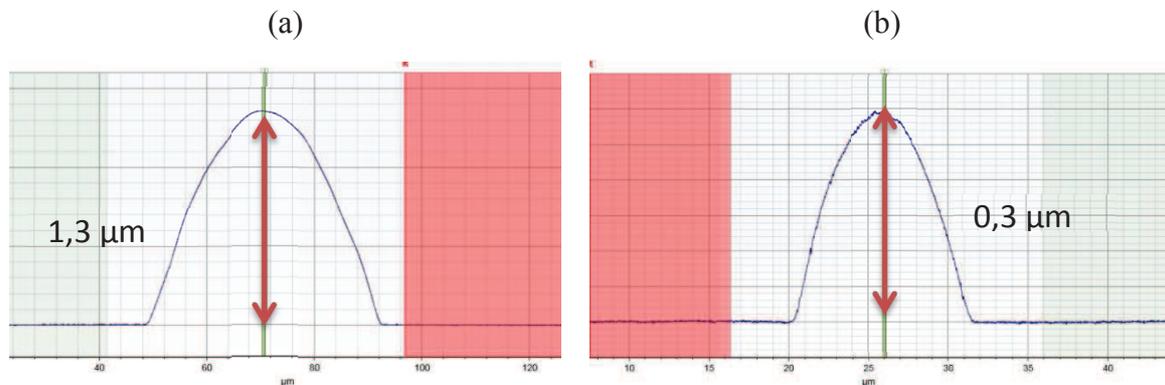


Figure E. 9 Profil d'un blister mesuré sur une couche de 100 nm d'Al₂O₃ déposée par Th-ALD à 200 °C et ayant subi un recuit dans des conditions standard (425°C, 10 min, N₂). La couche a été déposée sur (a) Si(100) et (b) Si(111).

En conclusion, même si l'élaboration d'une couche épaisse d'Al₂O₃ (95 nm) qui peut jouer le double rôle de passivation et de couche antireflet est une solution envisageable théoriquement, elle présente quelques inconvénients. Premièrement, la faible vitesse de dépôt par ALD limite pour le moment son application industrielle. Deuxièmement, la réduction des délaminations localisées de la couche (pour des épaisseurs >30 nm) sans endommager les propriétés de passivation semble difficile.

E.2.b. Doubles couches passivation – antireflet

Le dépôt d'une deuxième couche de diélectrique sur les 15 nm d'Al₂O₃ a également été considéré dans le but de diminuer la réflectivité des surfaces de silicium et d'effectuer une structure « passivation – antireflet ». Trois structures ont été simulées : Al₂O₃/ ZnO, Al₂O₃/ SiN_x et Al₂O₃/ TiO₂. La Figure E. 10 montre que les épaisseurs optimales des couches d'encapsulation ZnO, SiN_x et TiO₂ sont de 62, 60.5 et 47.5 nm respectivement. Il apparaît clairement que les indices de réfraction de SiN_x et de ZnO sont les mieux adaptés pour annuler la réflexion sur un substrat de silicium.

Des couches de passivation de 15 nm de Th-ALD Al₂O₃ ont été déposées et recuites dans des conditions standard à l'INL sur des substrats en silicium. Les couches de ZnO ont été déposées au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) de l'Université Lyon1, dans un réacteur ALD expérimental. La chambre de réaction (à murs froids) est un tube horizontal en quartz avec un suscepteur en graphite qui est chauffé par une lampe infra-rouge. Le flux de gaz est parallèle à l'échantillon avec une entrée pour chaque précurseur. Le dépôt de ZnO est réalisé à 150°C à partir du DEZ [diéthylzinc Zn(C₂H₅)₂] et d'H₂O avec un cycle

qui dure 30,5 s. Le TiO₂ a été déposé également dans un réacteur expérimental au laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMAP) à Grenoble. Ces couches ont été élaborées à 265 °C à partir des précurseurs TTIP (tri-isopropoxyde de titane C₁₂H₂₈O₄Ti) et N₂O. Les couches de SiN_x sont déposées à l'INL par PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) à 370°C dans un réacteur développé par la société SEMCO Engineering à partir de silane (SiH₄) et d'ammoniac (NH₃).

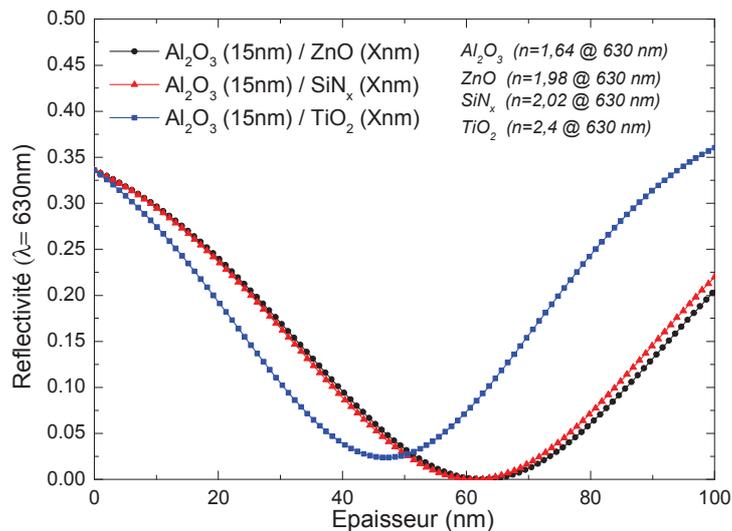


Figure E. 10 Réflectivité à $\lambda = 630\text{ nm}$, pour des doubles couches passivation – antireflet: Al₂O₃/ ZnO, Al₂O₃/ SiN_x, Al₂O₃/ TiO₂, en fonction de l'épaisseur de la couche antireflet. L'épaisseur de la couche de passivation d'Al₂O₃ est fixée à 15 nm Substrat en silicium poli. Courbes simulées avec le logiciel XOP.

Des mesures de durée de vie des porteurs minoritaires par IC-PCD ont permis de vérifier que le dépôt de la deuxième couche diélectrique n'endommage pas les propriétés de passivation d'Al₂O₃ sur silicium. Ce résultat est attendu étant donné les températures de dépôt relativement faibles utilisées.

La Figure E. 11 montre les spectres de réflectivité mesurés sur les différentes structures : Al₂O₃, Al₂O₃/ ZnO, Al₂O₃/ SiN_x, Al₂O₃/ TiO₂. Comme attendu, les réflectivités les plus basses (~ 14,5%) sont obtenues respectivement pour les empilements Al₂O₃/ ZnO, Al₂O₃/ SiN_x qui ont les indices de réfraction les plus adaptés. L'épaisseur de la couche de TiO₂ (~30 nm) ne permet pas d'atteindre la valeur minimum de la réflectivité calculée : $R_T \sim 19\%$ au lieu de 14,5 % pour une épaisseur de 47,5 nm. Il faut noter que les valeurs de réflectivité sont notablement plus élevées que celles simulées en raison des conditions expérimentales qui n'ont pas eu le temps d'être optimisées (dépôt dans différents réacteurs, épaisseurs non optimisées, mauvaise uniformité de certains dépôts). Néanmoins ces premiers résultats mettent en évidence les difficultés à résoudre et le potentiel des bi-couches pour la passivation surface et leur traitement anti-reflet.

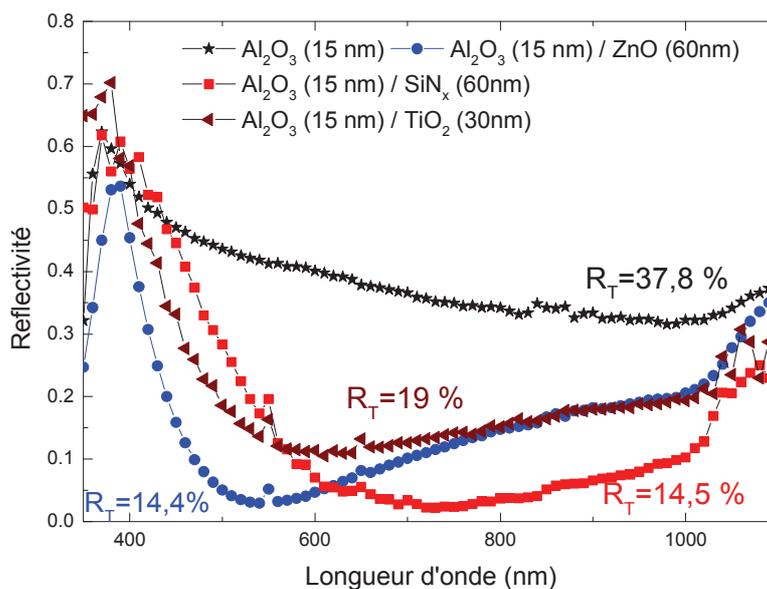


Figure E. 11 Spectres de réflectivité pour les structures : Al₂O₃, Al₂O₃/ ZnO, Al₂O₃/ SiN_x, Al₂O₃/ TiO₂.

E.3. Ablation laser sélective du diélectrique

L'ablation de diélectriques par traitement laser en face avant ou en face arrière de la cellule est déjà utilisée dans l'industrie photovoltaïque pour la réalisation de cellules à haut rendement (Figure E. 12). En effet, elle apparaît être une technique prometteuse pour réaliser des structures avancées à grande échelle en évitant les procédés chimiques par voie humide.

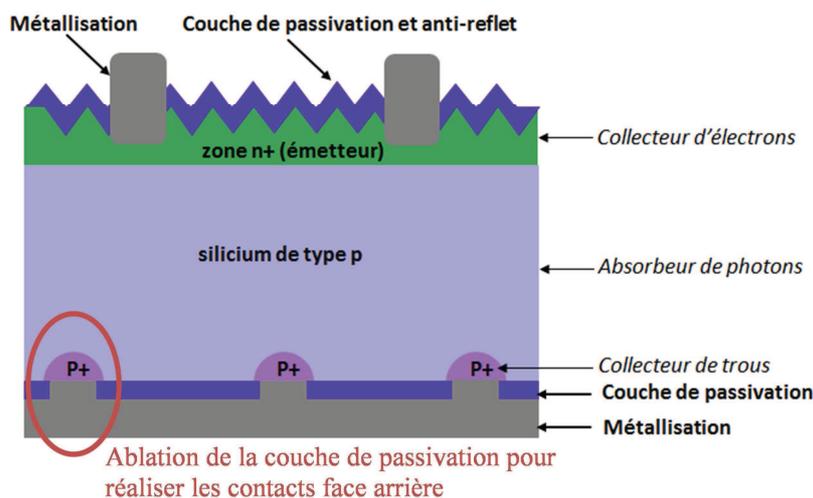


Figure E. 12 : Structure d'une cellule photovoltaïque en silicium de structure PERC (Passivated Emitter and Rear Cell).

Pour les structures PERC (Passivated Emitter and Rear Cell) l'ablation laser de la couche passivante d'Al₂O₃ (ou de l'empilement Al₂O₃ / SiN_x:H utilisé pour améliorer la

passivation, la stabilité chimique de la couche d'Al₂O₃ et la réflectivité) en face arrière est une étape nécessaire pour l'ouverture localisée des diélectriques avant la réalisation des contacts électriques (Figure E. 12).

La double couche Al₂O₃ / SiN_x:H peut également être utilisée en face avant des cellules en silicium de type n avec une double fonction de passivation de surface et d'antireflet. En effet, le nitrure de silicium améliore la tenue chimique d'Al₂O₃ en présence d'aluminium (pour les contacts électriques) et sa tenue en température lors du recuit des contacts. De plus, il est utilisé pour augmenter la réflectivité de la face arrière. L'ablation laser de la couche de SiN_x a été largement étudiée [Correia07, Knorz09, Hermann10, Geisler15], en revanche, l'utilisation de d'alumine pour la passivation étant récente, son ablation a été moins étudiée [Jin11, Jaffrennou11, Schutz14].

Le défi de l'ablation laser est de parvenir à enlever complètement la couche diélectrique dans les zones visées sans causer de dégâts sur la matière environnante [Knorz09, Hermann10]. En effet, l'endommagement induit par le laser peut réduire considérablement la durée de vie des porteurs minoritaires dans le substrat de silicium. Les paramètres ajustables Il faut par ailleurs caractériser le plus finement possible l'endommagement éventuel du substrat de silicium. Lors de cette étude, la qualité de la surface après l'ablation laser des couches Al₂O₃ et Al₂O₃ / SiN_x:H a été contrôlée par des mesures de déclin de photoluminescence. Cette technique permet d'accéder localement de façon directe et non destructive à la durée de vie des porteurs minoritaires τ_{eff} [Parola16].

E.3.a. Préparation des échantillons et observations préliminaires

Des échantillons de silicium Si(100) FZ de type n, polis double face, d'épaisseur 250 μm avec une résistivité $\sim 10 \Omega\cdot\text{cm}$ ont été utilisés pour cette étude. Des couches passivantes d'Al₂O₃ de 15 nm d'épaisseur ont été déposées par Th-ALD à 200°C. L'ablation d'empilements Al₂O₃ / SiN_x:H, utilisés pour améliorer la stabilité et les propriétés optiques des structures PERC, a également été étudiée. Pour réaliser la double couche, 80 nm de nitrure de silicium (avec un indice de réfraction de 2,01 à 635 nm) sont déposés par PECVD. Ces valeurs d'épaisseurs (15 nm pour l'Al₂O₃ et 80 nm pour le SiN_x:H) ont été choisies en accord avec les couches passivantes et antireflet optimales utilisées habituellement.

L'ablation a été réalisée en utilisant un laser UV de type Nd :YVO4 nanoseconde (durée du pulse 10 ns) émettant à une longueur d'onde de 355 nm avec un profil gaussien. La profondeur d'absorption du faisceau dans le silicium est d'environ 10 nm. Cet outil est équipé d'un système de balayage du faisceau très rapide, grâce à deux miroirs montés dans une tête galvanométrique programmable. Le diamètre théorique du faisceau est de l'ordre de 25 μm dans le plan focal de la lentille de sortie. La vitesse de balayage a été choisie de façon à ne pas avoir de chevauchement entre les zones ablatées. La fréquence de répétition est de 15 kHz. Des petites zones (6x6 mm²) ont été ablatées avec des densités d'énergie (fluence) laser

comprises entre 0,4 et 2 J.cm⁻². La Figure E. 13 donne le schéma des zones ablatées sur un substrat 2" de silicium recouvert d'une couche d'Al₂O₃.

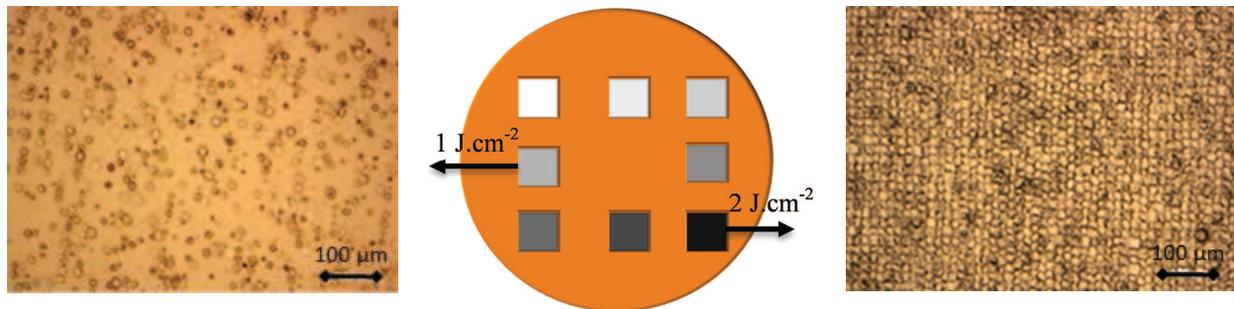


Figure E. 13. Schéma d'un wafer de silicium avec une couche passivante d'Al₂O₃ et répartitions des zones d'ablation à différentes fluences. Observation au microscope optique des zones ablatées à 1 J.cm⁻² (gauche) et 2 J.cm⁻² (droite).

Après ablation, les échantillons ont été gravés pendant 10 s avec une solution de HF à 5% pour enlever la couche diélectrique restante. Les substrats ont été ensuite passivés de nouveau par une couche de 15 nm d'alumine déposée sur les deux faces par Th-ALD et recuits pendant 10 minutes à 425°C pour faire les mesures de τ_{eff} . La durée de vie des porteurs minoritaires a été mesurée localement par déclin de photoluminescence et par μ W-PCD après ce dernier dépôt de passivation. Les durées de vie mesurées sur les zones ablatées ont été comparées avec les valeurs de τ_{eff} mesurées sur les parties non ablatées des échantillons pour analyser l'endommagement causé par le laser sur le substrat de silicium.

La microscopie optique a été utilisée comme un moyen simple pour évaluer le seuil d'ablation et la qualité de la surface. Des observations au microscope optique après ablation d'une couche de 15 nm d'Al₂O₃ sur le silicium avec une fluence laser de 1 J.cm⁻² (gauche) et de 2 J.cm⁻² (droite) sont représentées sur la Figure E. 13.

Pour les couches d'Al₂O₃ et d'Al₂O₃ / SiN_x l'ablation commence autour de 0,85 et 0,95 J.cm⁻² respectivement. L'ablation partielle des couches diélectriques autour de 1 J.cm⁻² est attribuée au manque de reproductibilité pulse à pulse des impulsions du laser qui est critique au voisinage de l'énergie seuil. Les débris à la surface (Figure E. 14) sont attribués à la vaporisation du silicium qui se produit autour de 1 J.cm⁻². Un endommagement important de la surface du silicium après ablation (Figure E. 14 b) a été observé à 2 J.cm⁻² pour les deux types de structures (Al₂O₃ et Al₂O₃ / SiN_x).

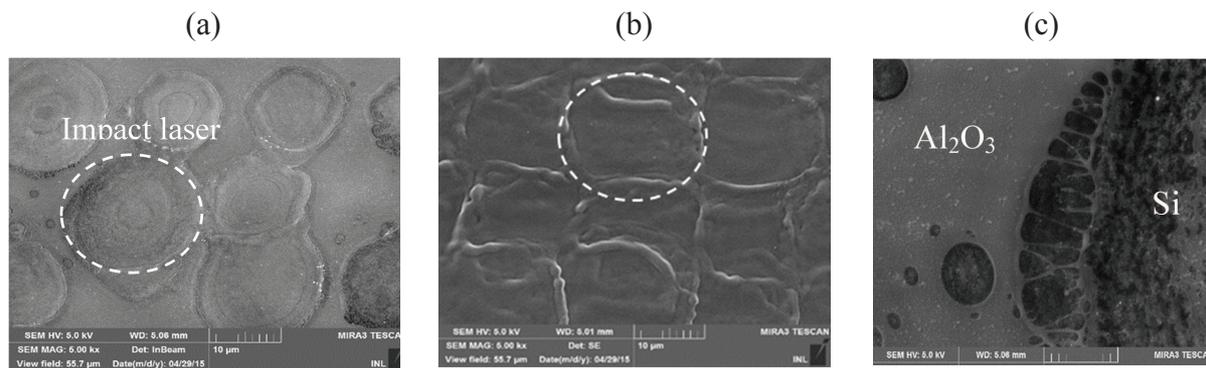


Figure E. 14 Observation MEB des zones ablatées avec une densité d'énergie laser de: (a) 1,2 J.cm⁻² et (b) 2 J.cm⁻². (c) endommagement de la surface (à 2 J.cm⁻²) qui met en évidence l'endommagement thermique et la présence de débris.

E.3.b. Mécanismes d'ablation

Le principal mécanisme intervenant lors de l'ablation par laser de matériaux diélectriques est la vaporisation de la matière sous l'effet de la chaleur [Correia07, Poulain12]. La dilatation thermique du substrat et sa vaporisation ont également été utilisées pour expliquer l'ablation de couches de SiO₂ et SiN_x déposées sur silicium [Hermann10]. En raison du faible coefficient d'absorption d'Al₂O₃ et de SiN_x à 355 nm ($\alpha_{Al_2O_3} \sim 0$ et $\alpha_{SiN_x} \sim 3,5 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$) par rapport au Si ($\alpha_{Si} \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$), l'absorption du laser dans les couches diélectriques est négligeable. Par conséquent, le substrat en silicium se comporte comme une source de chaleur après avoir absorbé l'énergie du faisceau laser. La chaleur absorbée dans le substrat est transférée par conduction en quelques nanosecondes aux couches diélectriques en contact avec celui-ci. Ainsi, l'ablation des couches diélectriques étudiées peut être expliquée par un mécanisme de vaporisation lorsque la température atteinte dans la couche est de l'ordre de la température d'ébullition (respectivement environ 3253K pour l'Al₂O₃ et 2150K pour le SiN_x), même si d'autres mécanismes complexes peuvent se produire pendant l'interaction laser-matière.

	Al ₂ O ₃ (cristalline)	Si ₃ N ₄	Si
Point de fusion / sublimation (K)	2343	2150	1683
Point d'ébullition / vaporisation (K)	3253	N.A.	2628
Conductivité thermique à l'état solide (W m ⁻¹ K ⁻¹)	18	25	150
Conductivité thermique à l'état liquide (W m ⁻¹ K ⁻¹)	1 - 5.5	N.A.	200 - 370

Tableau E. 2 Propriété thermiques des matériaux étudiés [Schutz14].

La modélisation de l'interaction d'une impulsion laser avec un empilement couche diélectrique sur substrat de silicium a été réalisée en utilisant le logiciel commercial

COMSOL Multiphysics dans le cadre de la thèse de Gilles Poulain [Poulain12]. L'équation de transfert de chaleur (équation E. 6) a été résolue pour les deux structures Si / Al₂O₃ et Si / Al₂O₃ / SiN_x. Les épaisseurs simulées d'Al₂O₃ et des couches SiN_x étaient 15 nm et 80 nm, respectivement. Les principales propriétés thermiques des couches diélectriques et du silicium, utilisées dans la simulation sont donnés dans le Tableau E. 2.

$$\rho(T)c_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla[k_{th}(T)\nabla T] + Q \quad \text{E. 6}$$

Toutefois, les propriétés thermiques habituellement disponibles pour l'Al₂O₃ sont celles du matériau massif qui devraient être légèrement différentes de celles des couches minces. La fluence maximale utilisée dans la simulation est une 1 J.cm⁻², qui correspond à la vaporisation du Si. La Figure E. 15 montre un exemple de variation de la température en fonction du temps à la surface du silicium, dans l'empilement Si / Al₂O₃ / SiN_x soumis à une seule impulsion laser de fluence 0,5 J.cm⁻².

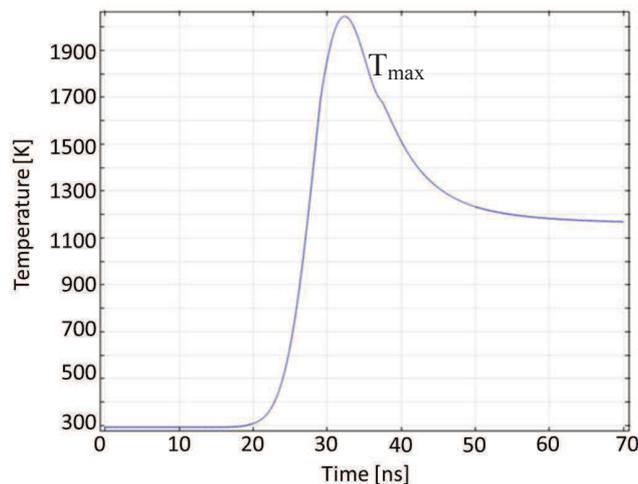


Figure E. 15 Simulation COMSOL de l'évolution de la température en fonction du temps à l'interface entre le substrat en silicium et la double couche Al₂O₃ / SiN_x pour une densité d'énergie laser de 0,5 J.cm⁻².

De la même manière, la température maximale T_{max} à la surface du silicium a été calculée pour les différents empilements et les différentes fluences laser étudiées. Les résultats sont présentés sur la Figure E. 16. Les températures de fusion et d'ébullition des matériaux étudiés sont identifiées sur le même graphique. La fusion du silicium cristallin a lieu vers 1680 K. La décomposition du SiN_x se produit à une température d'environ 2150 K à quel point la pression partielle du N₂ dans le SiN_x atteint 1 atmosphère et conduit à la décomposition du diélectrique [Correia07]. Il est attendu que la dissociation d'Al₂O₃ se produise autour de 3250K.

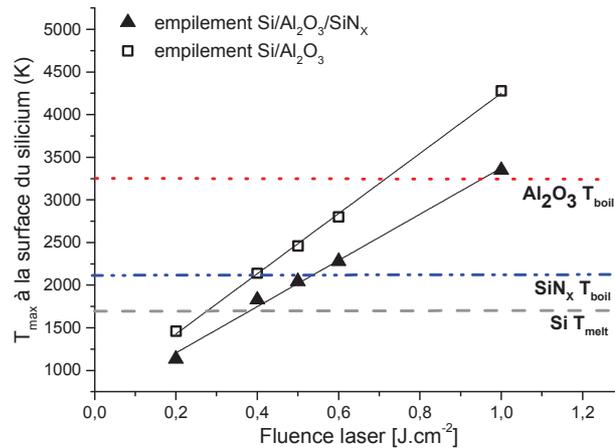


Figure E. 16 Modélisation COMSOL de la température maximale à l'interface Si / diélectrique pour différentes fluences laser et pour les différents empilements étudiés.

Les simulations montrent que l'ablation de l'Al₂O₃ devrait commencer à une fluence laser incidente d'environ 0,7 J.cm⁻². Cette valeur est inférieure à celle observée au microscope optique (0,85 J.cm⁻²). Cette différence peut être due à la connaissance partielle des propriétés thermiques des matériaux diélectriques en couche mince. Pour une fluence du laser donnée, la température simulée à la surface du silicium est inférieure pour l'empilement Si / Al₂O₃ / SiN_x par rapport à la structure Si / Al₂O₃, probablement en raison des différences dans les conductivités thermiques et de la réflectivité des couches. Cependant, à partir de fluences de l'ordre de 0,4 J.cm⁻², bien que les couches diélectriques ne soient pas encore ablatées, l'interface Si / diélectrique peut être thermiquement endommagée. En effet, la fusion de la surface de silicium provoque une détérioration de l'interface Si / diélectrique due à la dilatation thermique du silicium dans sa phase liquide, ce qui correspond à la zone affectée thermiquement observée [Poulain12].

E.3.c. Evaluation de l'endommagement laser par mesures de durée de vie

Les dommages induits par le laser sur le substrat affectent la durée de vie des porteurs en volume ou près de la surface du silicium. Comme décrit dans le paragraphe E.3.a, les substrats sont passivés après ablation de manière à minimiser les recombinaisons de surface. Ainsi, la mesure de la durée de vie effective des porteurs minoritaires reflètera essentiellement les propriétés du volume. Les mesures de τ_{eff} par $\mu\text{W-PCD}$ avec l'équipement Semilab (Figure E. 17) permettent de comparer des zones endommagées par le laser avec les zones non ablatées. Pour s'affranchir des défauts d'uniformité de la durée de vie, une cartographie de τ_{eff} est faite avant et après ablation. Cependant la sensibilité de la mesure ne semble pas suffisante pour évaluer finement les différences de τ_{eff} pour les différentes conditions d'ablation.

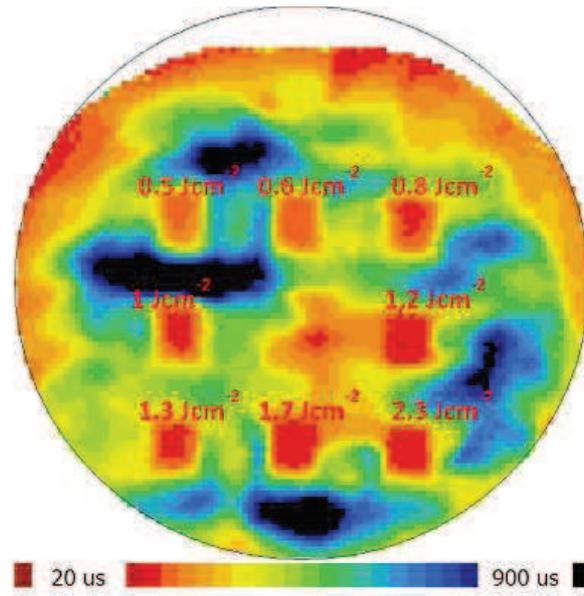


Figure E. 17 Cartographie de durée de vie effective des porteurs minoritaire τ_{eff} par μW -PCD pour une couche d'Al₂O₃ de 15 nm ablatée avec différentes fluences laser (wafers de Si 4'').

Un banc de mesure de photoluminescence résolue en temps (TRPL) a été ensuite utilisé pour tenter de mesurer plus précisément la durée de vie dans les zones ablatées. La TRPL enregistre l'évolution temporelle de la concentration des porteurs en excès générés par une excitation optique pulsée. Elle permet d'accéder de façon directe et non destructive à la durée de vie des porteurs minoritaires (et donc d'évaluer l'endommagement laser) grâce à un système de comptage de photons mis en place au laboratoire pour la mesure du déclin de photoluminescence dans le silicium à température ambiante [Parola16].

E.3.c.i. TRPL - principe et banc de mesure

L'excitation lumineuse est fournie par des diodes laser dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau E. 3. Elles ont un temps de réponse très court ($<1,5$ ns) et sont modulées par une tension périodique. Les deux longueurs d'onde disponibles permettent de sonder préférentiellement la surface (laser bleu) ou le volume (laser proche infra-rouge).

Longueur d'onde	Puissance maximale	Diamètre du spot laser	longueur de pénétration
404 nm (modulation possible)	120 mW	1.4 mm	100 nm
869 nm (modulation possible)	85 mW	1.1 mm	24 μm

Tableau E. 3 Caractéristiques des différents lasers utilisés lors des mesures de photoluminescence.

La photoluminescence émise est collectée et concentrée par un système de miroirs sur l'entrée d'un monochromateur. Le signal de sortie du monochromateur est centré sur la longueur

d'onde correspondant au maximum de photoluminescence du silicium (~ 1140 nm) ; il est focalisé sur une fibre optique connectée à une photodiode en InGaAs de diamètre 50µm qui fonctionne en mode Geiger, associée à une électronique capable de détecter un photon unique. Le comptage de photons est synchronisé avec la fréquence de modulation de l'excitation lumineuse via un logiciel d'acquisition et de corrélation dans le temps.

Pendant une période d'excitation lumineuse (typiquement 1kHz), une porte est ouverte pendant 1ns toutes les 66 ns (15MHz) comme schématisé sur la Figure E. 18. La mesure est effectuée sur un grand nombre de cycles afin de maximiser le rapport signal sur bruit. Chaque photon arrivant sur le détecteur compte pour un coup et est placé dans la fenêtre temporelle correspondant à son retard par rapport au signal de déclenchement (front descendant du laser). On observe donc un histogramme représentant le nombre de coups (nombre de photons détectés) en fonction du temps (Figure E. 18).

La configuration de mesure est représentée sur la Figure E. 18, ainsi que la représentation schématique de l'échantillonnage du signal de PL pendant une période d'acquisition et un exemple de signal enregistré pendant une période sur un substrat de silicium FZ passivé avec une couche d'Al₂O₃ sur les deux faces. La sensibilité du montage expérimental est limitée par le faible taux de collecte de la photoluminescence (focalisation non optimisée sur l'entrée de la fibre optique) et par les petites dimensions de la photo-diode de détection. Ce manque de sensibilité oblige à travailler à un taux d'injection intermédiaire, voire à forte injection ($\Delta p \sim 5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

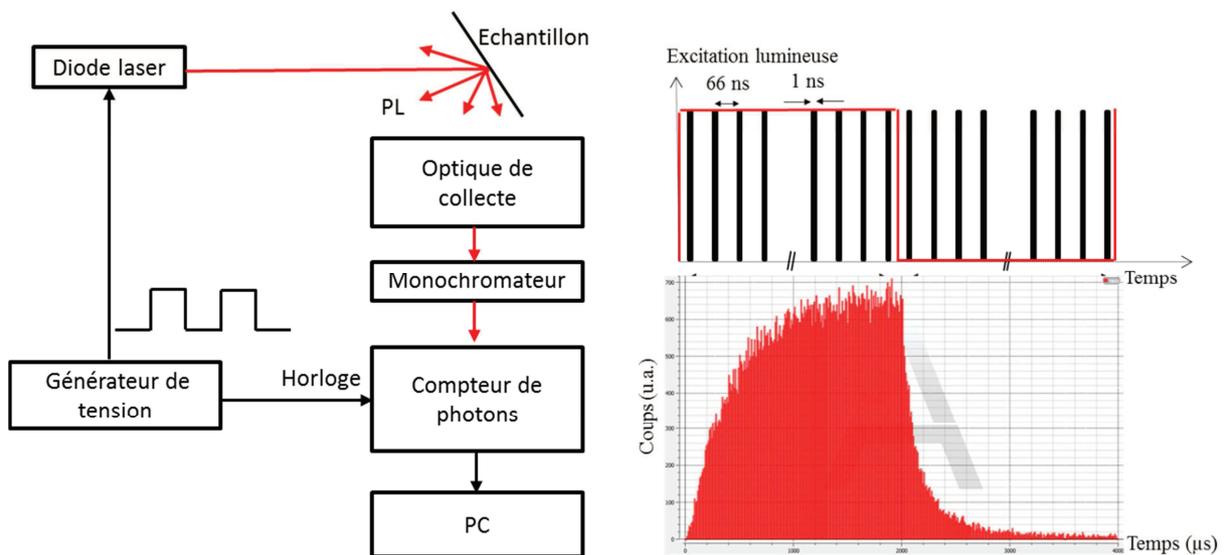


Figure E. 18 Montage expérimental de mesure de déclin de photoluminescence ; représentation schématique de l'échantillonnage du signal de PL pendant une période d'acquisition et exemple de signal de PL enregistré sur une période (empilement Si / Al₂O₃, laser 405 nm 120 mW).

La Figure E. 19 donne un exemple du signal TRPL mesuré sur empilement Si / Al₂O₃ ablaté et passivé. Sur la courbe $I_{PL}(t)$, on distingue une phase transitoire croissante correspondant à la génération de porteurs, un plateau correspondant à un régime stationnaire et une phase transitoire décroissante correspondant au retour à l'équilibre du semi-conducteur après cessation de l'excitation. L'intensité I_{PL} du signal stationnaire peut être utilisé pour fournir une évaluation qualitative de la durée de vie des porteurs minoritaires : plus I_{PL} est grand, plus τ_{eff} est grand (moins les recombinaisons se font par les niveaux pièges du gap-recombinaisons SRH). Le déclin de PL permet d'évaluer τ_{eff} , comme décrit dans l'annexe 4 :

$$I_{PL}(t) \sim (\Delta p(t))^2 \sim (\Delta p_0)^2 e^{\frac{-2t}{\tau_{eff}}} \quad E. 7$$

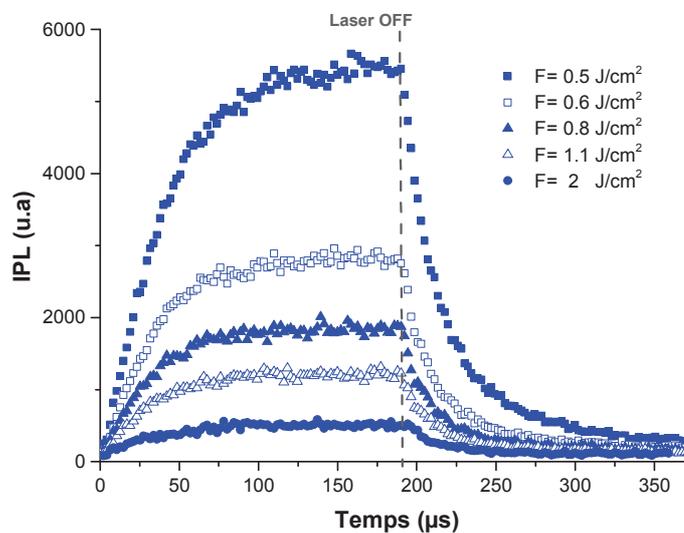


Figure E. 19 Intensité du signal PL sur des échantillons passivés avec 15 nm d'Al₂O₃ après ablation à différentes fluences laser et passivation. Mesures TRPL effectuées avec un laser à 405 nm à 120mW.

Pour de très faibles recombinaisons de surface, comme c'est le cas pour les substrats de Si passivés par l'Al₂O₃, la vitesse de recombinaison en surface peut être négligée et τ_{eff} représente la durée de vie en volume. La Figure E. 19 montre $I_{PL}(t)$ mesuré sur des substrats de silicium passivés avec 15 nm d'Al₂O₃ après ablation à différentes fluences laser (entre 0,5 et 2 J.cm⁻²). La PL est excitée avec un laser à 405 nm de puissance 120 mW. Comme attendu l'état stationnaire de signal PL diminue lorsque la fluence laser augmente en raison de l'endommagement thermique du substrat de silicium. L'intensité PL maximale mesurée sur des échantillons non-ablatés est environ 5 fois supérieure à celle mesurée après l'irradiation laser à 0,5 J.cm⁻². Les acquisitions PL ont été répétées pour les deux structures Si / Al₂O₃ et Si / Al₂O₃ / SiN_x avec les deux longueurs d'onde d'excitation disponibles (Tableau E. 3). Les endommagements induits par laser (et la réduction du signal PL) sont systématiquement plus importants lorsqu'ils sont mesurés avec le laser bleu (405 nm) qui sonde plus efficacement la surface du silicium et l'effet augmente avec la fluence laser. Compte tenu de la faible

profondeur de pénétration dans le silicium du laser UV utilisée pour l'ablation (environ 10 nm à 355 nm), la diminution de la PL peut être attribuée à des défauts induits par le laser UV, situés à proximité de la surface qui réduisent la durée de vie des porteurs minoritaires.

L'évaluation quantitative de la durée de vie des porteurs minoritaires peut être obtenue à partir des courbes TRPL de la Figure E. 19. Compte tenu du fort taux d'injection pour la mesure TRPL ($\Delta p \sim 5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et des substrats de grande résistivité utilisés lors de cette étude ($N_d \sim 5.10^{14} \text{ cm}^{-3}$), $\Delta p \gg N_d$ et le signal I_{PL} est proportionnel à $\Delta p(t)^2$ (voir annexe 4) et varie donc comme $\exp(-2t/\tau_{\text{eff}})$. La Figure E. 20 donne les tracés semi-logarithmiques de $I_{PL}(t)$ d'après la Figure E. 19. Les pentes des droites correspondent aux temps caractéristiques $\tau_{\text{eff}}/2$ associés aux recombinaisons Shockley-Read-Hall (SRH) à haute injection (le début des courbes de décroissance correspond aux recombinaisons Auger à fort niveau d'injection).

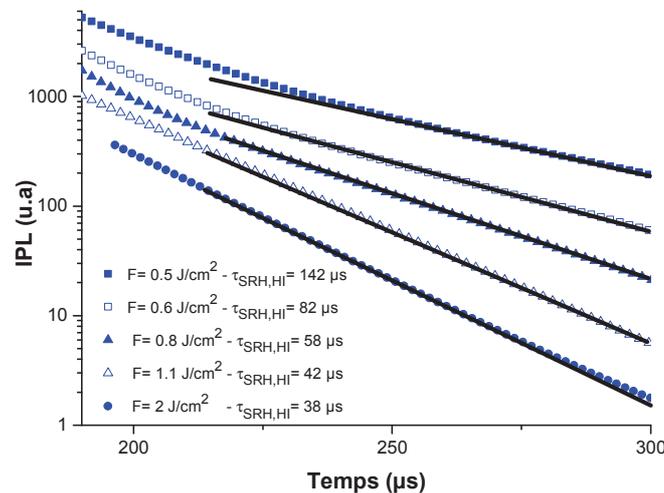


Figure E. 20 Tracé semi-logarithmique de $I_{PL}(t)$ d'après la Figure E. 19. Les pentes des droites correspondent aux temps caractéristiques $\tau_{\text{eff}}/2$

Bien que τ_{eff} diminue de manière significative à partir de 142 μs à 42 μs entre 0,5 à 1 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, elle semble se stabiliser après cette valeur. De la même façon, la Figure E. 21 compare les déclins des signaux TRPL mesurés avec des sources émettant à 870 nm et 405 nm sur une structure Si / Al₂O₃ / SiN_x irradiée à une fluence inférieures (0,5 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) et supérieure (1 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) au seuil d'ablation.

Les durées de vie mesurées par TRPL sont résumées dans le Tableau E. 4. En dessous du seuil d'ablation (fluence laser 0,5 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) τ_{eff} est comparable (entre 122 μs et 158 μs) pour les deux échantillons et pour les deux longueurs d'onde d'excitation de la PL. Lorsque la PL est mesurée avec le laser à 405 nm, les dommages induits à 1 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, sont plus importants dans Si / Al₂O₃ ($\tau_{\text{eff}} = 36\mu\text{s}$) que dans Si / Al₂O₃ / SiN_x ($\tau_{\text{eff}} = 94\mu\text{s}$). Ce résultat est en accord avec les simulations Comsol de la Figure E. 16 qui montrent que la température atteinte à la

surface du Si est inférieure pour l'empilement Si / Al₂O₃ / SiN_x que pour Si / Al₂O₃. Lorsque la PL est mesurée avec le laser à 870 nm, les dommages induits à 1 J.cm⁻² sont équivalents dans les deux échantillons ($\tau_{\text{eff}} = 92\mu\text{s}$). Les valeurs obtenues par TRPL peuvent être comparées avec celles obtenues de la cartographie de durée de vie par $\mu\text{W-PCD}$ sur les mêmes zones ablatée (Figure E. 17). L'équipement Semilab utilise une source laser émettant à 904 nm, et le niveau d'injection est comparable à celui de la mesure TRPL. Les valeurs de durée de vie TRPL mesurées avec le laser 870 nm sont en bon accord avec les mesures $\mu\text{W-PCD}$ pour l'échantillon Si / Al₂O₃, mais plus éloignées pour la structure Si / Al₂O₃ / SiN_x, peut-être en raison du manque d'uniformité dans l'échantillon. Ainsi, après ablation avec une fluence laser de 1 J.cm⁻², τ_{eff} diminue d'environ 25% pour Si / Al₂O₃ et de 40% pour Si / Al₂O₃ / SiN_x (mesures TRPL à 850 nm).

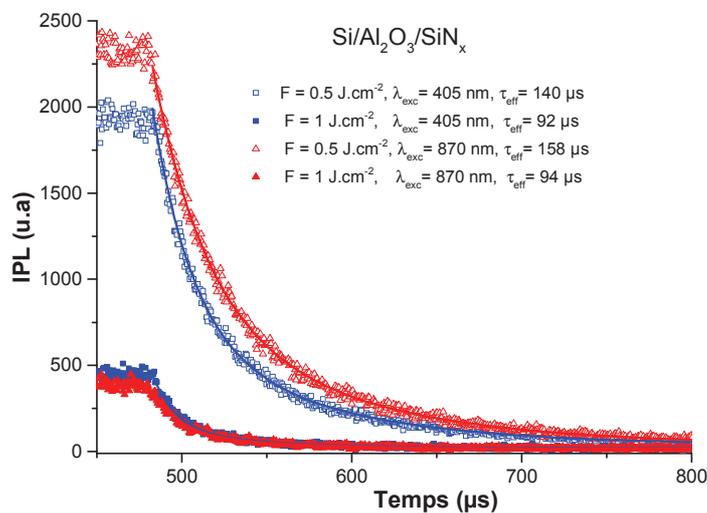


Figure E. 21 Décroissances TRPL mesurées à 870 nm et 405 nm sur un empilement Si / Al₂O₃ / SiN_x irradié à une fluence inférieure (0,5 J.cm⁻²) et supérieure (1 J.cm⁻²) au seuil d'ablation. Les lignes continues sont les ajustements exponentiels des données.

Echantillon	Fluence laser (J.cm ⁻²)	τ _{eff} (μs) TRPL@405 nm	τ _{eff} (μs) TRPL@870nm	τ _{eff} (μs) μW-PCD@904nm
Si/Al ₂ O ₃	0.5	136	122	140
Si/Al ₂ O ₃	1	36	92	95
Si/Al ₂ O ₃ /SiN _x	0.5	140	158	336
Si/Al ₂ O ₃ /SiN _x	1	94	92	144

Tableau E. 4 Durée de vie effective des porteurs minoritaires mesurée par TRPL et $\mu\text{W-PCD}$ (Semilab).

Enfin, des simulations ont été réalisées pour relier τ_{eff} au dommage induit par laser dans le substrat de silicium avec le logiciel PC1D [Clugston97]. L'effet du dommage induit par

laser est simulé en introduisant une zone affectée thermiquement (HAZ pour heat affected zone) ayant une épaisseur variable et une très faible durée de vie (0,1 μ s) à la surface du substrat de Si (Figure E. 22). Une durée de vie effective élevée (1 ms) est attribuée au volume du substrat de silicium (épaisseur 250 μ m). La vitesse de recombinaison de surface sur les deux surfaces passivées avec de l'Al₂O₃ est gardée constante et égale à 20 cm/s.

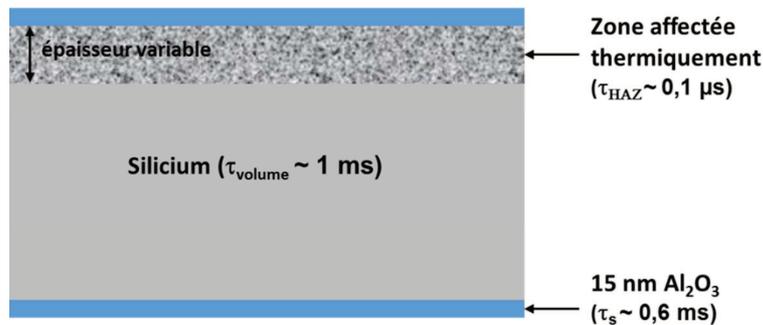


Figure E. 22 Schéma de la structure utilisée pour simuler la relation entre τ_{eff} et la zone affectée thermiquement (HAZ).

Le signal de photoluminescence simulé en fonction du temps est généré en calculant la concentration des porteurs minoritaires en excès ($\Delta p(t)$) à une profondeur donnée dans l'échantillon [Parola16]. La courbe théorique $\Delta p(t)$ est ajustée avec l'équation E. 7 et la valeur τ_{eff} extraite a été comparée à la valeur expérimentale. La Figure E. 23 montre que la variation expérimentale de τ_{eff} avec la fluence laser peut être relativement bien simulée avec une zone affectée thermiquement d'épaisseur variable.

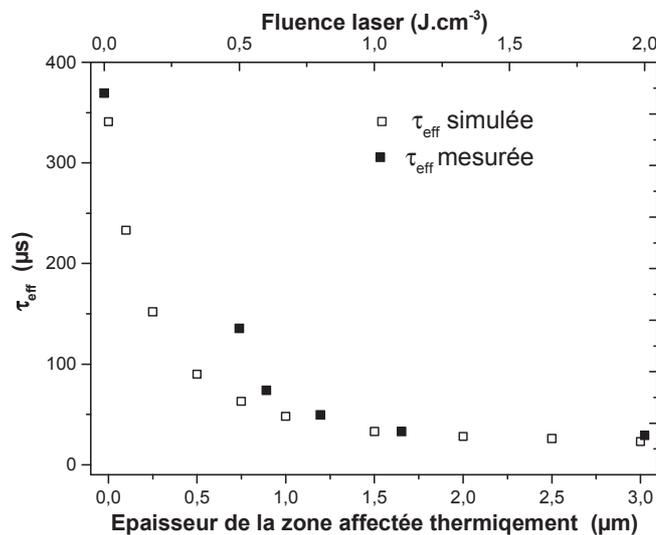


Figure E. 23 Durée de vie des porteurs minoritaires pour la structure Si / Al₂O₃ en fonction de la fluence du laser d'ablation et durée de vie des porteurs minoritaires simulée en fonction de l'épaisseur de la zone affectée thermiquement (HAZ).

Suite à l'ablation d'Al₂O₃ à 0,5 J.cm⁻², la HAZ se prolonge à peu près à 0,75 μm en dessous de la surface Si, alors qu'elle est de 1,5 μm pour une fluence du laser d'1 J.cm⁻². Ces valeurs sont en accord avec la longueur de diffusion thermique dans le silicium liquide ($L_D \sim 2 (D \times t)^{1/2} \sim 1 \mu\text{m}$) où D est le coefficient de diffusion thermique de Si liquide ($D \sim 0,29 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 1800 K) et t est la durée du pulse laser ($t \sim 10 \text{ ns}$) [Bäuerle11].

En conclusion l'ablation sélective des couches de passivations Al₂O₃ et Al₂O₃/SiN_x avec un laser UV nanoseconde résulte de la vaporisation des diélectriques due à l'échauffement du substrat de silicium absorbant. Les fluences nécessaires sont de l'ordre de 0,8 à 1 J.cm⁻². A ces fluences, il est difficile d'éviter l'endommagement partiel du substrat de silicium et la diminution de τ_{eff} (qui peut varier de 25 à 40% suivant l'empilement). Il faut noter que l'endommagement localisé du silicium est moins préjudiciable en face arrière qu'en face avant des cellules. Cet endommagement peut être évalué assez finement par des mesures de déclin de photoluminescence et être associé à une augmentation de la zone affectée thermiquement par le laser.

E.4. Applications avancées : passivation de surfaces nanostructurées

Le confinement optique du spectre solaire est une stratégie clé pour améliorer le rendement de conversion photovoltaïque, en particulier pour les cellules minces. Dans le cas du silicium, l'absorption de la lumière est limitée par deux facteurs : le fort coefficient de réflexion du matériau sur tout le spectre solaire et le gap indirect qui rend le coefficient d'absorption très faible pour les faibles énergies. La texturation de la face avant des cellules standard en silicium avec des dimensions caractéristiques de l'ordre de 5 à 10 μm permet de réduire notablement le coefficient de réflexion du silicium dans une partie du spectre solaire centrée autour de 600 nm grâce à l'ajout d'une couche diélectrique antireflet (Si poli ~ 41 % du spectre réfléchi ; SiN_x [$n=2,03$ à 605nm] ~ 70 nm et texturisation de surface au TMAH ~ 2,7% de réflexion [Lelièvre07]).

Cependant, des procédés de texturation de surface par gravure humide ou sèche (plasma ou laser) permettent de minimiser la réflexion sur quasiment tout le spectre solaire et pour une grande plage d'angles d'incidence, grâce à des micro- ou nano- structures à rapport d'aspect pouvant aller jusqu'à 10. Des coefficients de réflexion inférieurs à 1% peuvent ainsi être obtenus sur une plage spectrale allant de 300 à 1000 nm. La surface ainsi texturisée a un aspect noir (« black silicon »). Ce type de nanostructures ont été réalisées en surface de cellules solaires à homojonction en silicium [Yuan09, Yoo09, Savin15] et peuvent être intégrées également sur des structures à hétérojonction [Füchsel10], dans tous les cas, au prix d'une complexité technologique importante.

La contrepartie de cette ingénierie optique efficace est l'augmentation drastique des défauts de surface qu'il va falloir passiver pour conserver les propriétés électriques de la cellule. Un oxyde thermique est généralement utilisé pour passiver ces surfaces texturisées

[Yuan09]. Les couches minces d'Al₂O₃ déposées par Th-ALD ont également permis d'obtenir des qualités de passivation équivalentes à SiO₂, avec un budget thermique nettement inférieur. Cette technique est en effet particulièrement bien adaptée au dépôt de couche de passivation conformes sur des micro- ou nanostructures à fort rapport d'aspect [Otto12, Savin15]

Dans le cadre de notre étude, les couches d'Al₂O₃ ont été déposées sur différentes morphologies de surface avec des rapports d'aspect allant de 1 à 23 (Figure E. 24). Ces structurations de surface ont été réalisées au laboratoire, dans le cadre d'une thèse (Romain Champory) ou de projets de recherche. Sur la Figure E. 24 (a), la couche d'alumine recouvre parfaitement le nano-relief de la surface du silicium résultant d'une lithographie interférométrique et d'une gravure RIE. L'épaisseur de la couche d'Al₂O₃ a été mesurée ~ (19,8±0,2) nm sur la surface supérieure, le fond et les flancs de la structure.

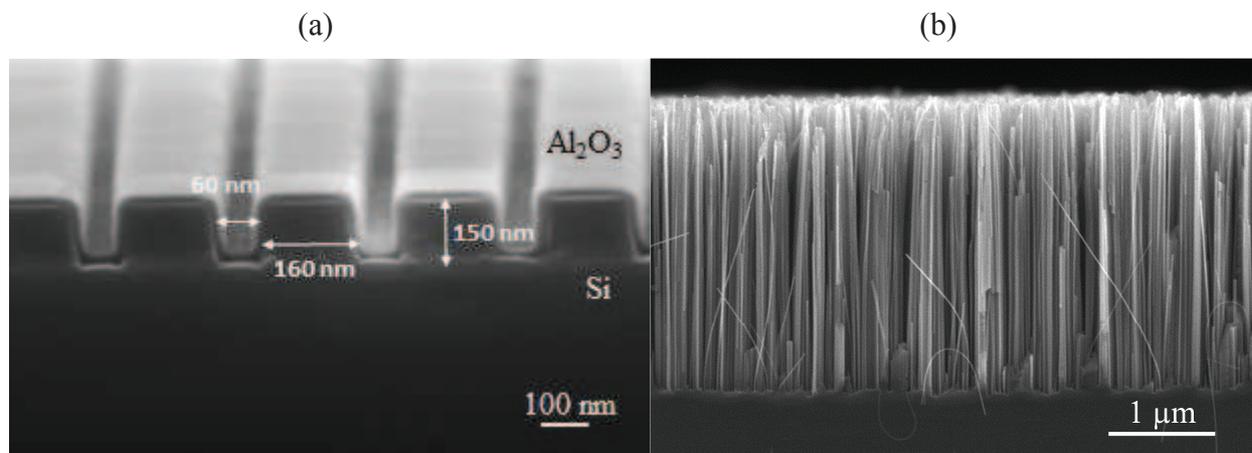


Figure E. 24 (a) avec couche conforme de 20 nm d'Al₂O₃ déposée par Th-ALD à 200° C sur une structuration périodique dissymétrique (F. Berry, C. Chevalier) ; (b) Nanofils de silicium de hauteur 2,8 µm avec rapport d'aspect ~25 (T. Nychporuk).

Dans le cadre de la thèse de Romain Champory à l'INL, différentes texturations de surface ont été réalisées sur des substrats de silicium FZ type n de résistivité 1,5 Ω.cm et passivés par Al₂O₃ déposée par Th-ALD. La Figure E. 25 montre les structurations de surface avec des ratios d'aspect ~1. Ces reliefs sont obtenus sur une seule face du substrat par gravure chimique TMAH (pyramides inversées) ou par gravure à ions réactifs (RIE, Reactive Ion Etching) avec une gravure physique SF₆/Ar (trous cylindriques) ou une gravure chimique SF₆/O₂/CHF₃ (trous hexagonaux). Suivant la configuration de la structure le rapport de surfaces Si(100)/Si(111) sera plus ou moins élevé. Les surfaces de Si(111) ont une densité d'atomes de silicium plus importante et présenteront plus de liaisons pendantes à passiver. Après un nettoyage standard piranha, une couche d'Al₂O₃ de 15 nm optimisée (Chapitre D) a été utilisée pour passiver ces différents échantillons. Afin d'évaluer les qualités de passivation de l'alumine avec d'autres matériaux, des films de SiN_x:H et a-Si:H déposés par PECVD ont également été utilisés. La durée de vie a été mesurée par IC-PCD avec l'équipement Sinton Instruments WCT-120 [Sinton06].

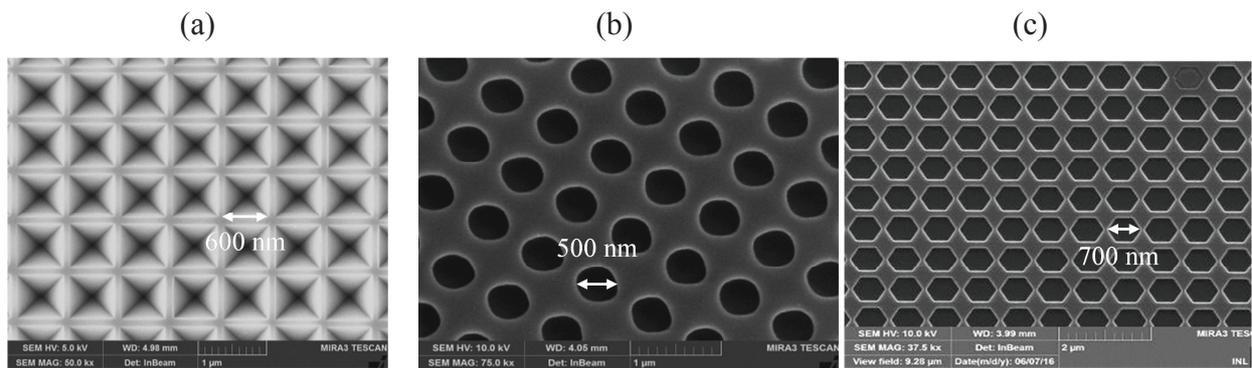


Figure E. 25 (a) Pyramides inversées fabriquées sur Si(100) par gravure chimique au TMAH, (b) trous cylindriques fabriqués par gravure RIE avec une recette physique SF₆/Ar à 15 mTorr, (c) trous hexagonaux fabriqués par gravure RIE avec une recette chimique SF₆/O₂/CHF₃ à 100 mTorr (Romain Champory).

Le Tableau E. 5 présente la durée de vie des porteurs minoritaires τ_{eff} (à $\Delta n=10^{15} \text{ cm}^{-3}$) mesurée sur les différentes morphologies de surface présentées dans la Figure E. 25 après passivation par Al₂O₃-ALD ou SiN_x-PECVD. Après une gravure chimique au TMAH qui génère des pyramides inversées et qui révèle les plans Si(111), $\tau_{\text{eff}} \sim 1914 \mu\text{s}$ avec Al₂O₃ et $\tau_{\text{eff}} \sim 1812 \mu\text{s}$ avec SiN_x:H. Les pyramides inversées présentent des flancs inclinés à 54,7 ° par rapport à la surface qui ne présentent pas de difficulté pour la passivation : par conséquent des niveaux de passivation comparables pour les couches ALD et PECVD sont obtenus pour cette morphologie de surface. Une différence plus importante entre ALD et PECVD a été mesurée (les valeurs de τ_{eff} diminuent de 30 à 50%) pour les surfaces comportant des trous cylindriques et hexagonaux (Tableau E. 5) car les flancs verticaux sont difficiles à passiver avec SiN_x:H déposé par PECVD (moins conforme que l'ALD).

Type de gravure	Passivation Al ₂ O ₃ (Th-ALD – INL)	Passivation SiN _x H (PECVD - INL)
TMAH-Pyramides	1914 μs	1812 μs
Gravure RIE recette physique – trous cylindriques	1608 μs	720 μs
Gravure RIE recette chimique – trous hexagonaux	1680 μs	1196 μs

Tableau E. 5 Durée de vie des porteurs minoritaires τ_{eff} (à $\Delta n=10^{15} \text{ cm}^{-3}$) pour différentes structures de surfaces du silicium présentés dans la Figure E. 25 et recouvertes avec différentes couches passivantes. Substrats de silicium FZ type n de résistivité 1,5 $\Omega\cdot\text{cm}$.

Les couches de passivation optimisées d'Al₂O₃ ont également été utilisées pour passiver des surfaces présentant des structures plus profondes. La Figure E. 26 présente des nanofils de silicium avec un ratio d'aspect ~ 25 . Pour une nanostructuration de ce type, la surface à passiver est environ 20 fois plus importante que pour un échantillon poli. Ces nanofils ont été élaborés par gravure chimique sur un substrat de silicium FZ type n de résistivité $\sim 3 \Omega\cdot\text{cm}$.

Une couche de 15 nm d'Al₂O₃ a été utilisée pour passiver cette structure. Un nettoyage pré dépôt standard s'est avéré incompatible avec ce type de morphologie surfacique. Ce nettoyage standard « piranha » comprend 3 étapes (HF / H₂SO₄ :H₂O₂ / HF) et résulte en une surface hydrophobe pour des substrats poli ou avec des nanostructures d'un faible ratio d'aspect. Dans le cas des nanofils de silicium qui ont une profondeur importante (2,8 μm) et un fort rapport d'aspect (25), la surface ne semble pas hydrophobe après nettoyage et nécessite une étape de séchage. Différents traitements pré-dépôt ont été étudiés car la passivation est très sensible à l'opération de nettoyage.

Le Tableau E. 6 montre les durées de vie obtenues pour différents nettoyages pré-dépôt. Un nettoyage standard (piranha) avec un séchage N₂ ou à l'air ne semble pas adapté pour le nettoyage des nanofils. L'ajout d'une étape de rinçage à l'éthanol à la fin du nettoyage semble améliorer la qualité de la passivation. Le meilleur résultat $\tau_{\text{eff}} \sim 140 \mu\text{s}$ est obtenu en modifiant le nettoyage piranha par l'ajout d'éthanol lors de chaque étape HF.

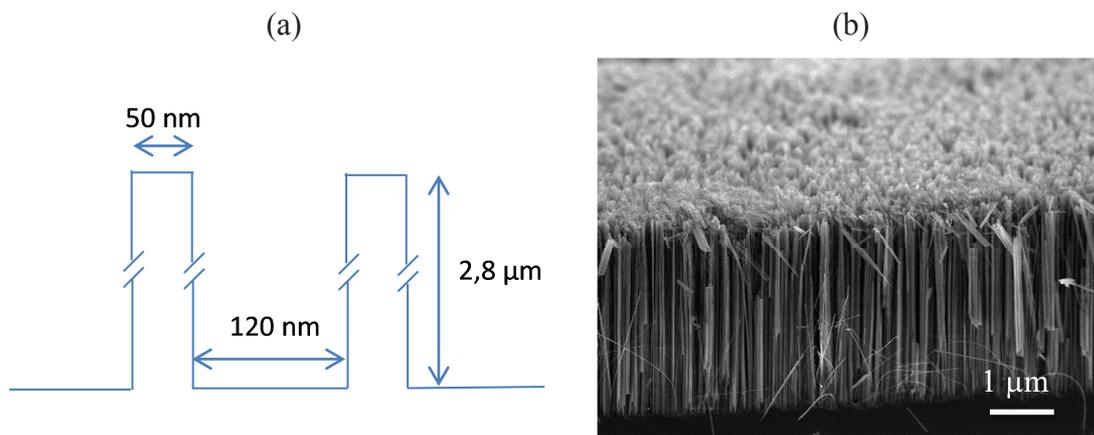


Figure E. 26 (a) Dimensions des nanofils de silicium, (b) image MEB en coupe des nanofils.

Nettoyage	$\tau_{\text{eff}} (\mu\text{s})$
Piranha/eau/séchage N ₂	50
Piranha/eau/séchage à l'air	79
Piranha/eau/éthanol	107
Piranha modifié/eau/éthanol	140

Tableau E. 6 Durée de vie des porteurs minoritaires τ_{eff} (à $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) pour un substrat de silicium FZ type n de résistivité $\sim 3 \Omega \cdot \text{cm}$ présentant des nanofils de silicium de rapport d'aspect ~ 23 , sur une face (Figure E. 26). Mesure de la passivation pour différents nettoyages pré dépôt. Piranha: HF / H₂SO₄ -H₂O₂ / HF; Piranha modifiée: HF+éthanol / H₂SO₄ -H₂O₂ / HF+éthanol.

En conclusion, les couches conformes d'Al₂O₃ déposées par Th-ALD sont adaptées pour passiver les surfaces micro- et nano-structurées pour des rapports d'aspect entre 1 et 25. Toutefois, nous avons constaté que certaines méthodes de gravure induisent des dommages à

la surface du silicium qui ne sont pas facilement enlevés par le nettoyage pré dépôt. Les surfaces avec des nanostructures très profondes sont très sensibles au traitement pré-dépôt et nécessitent un nettoyage spécifique.

E.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats des différentes briques technologiques étudiées pour l'intégration des couches d'Al₂O₃ dans les cellules photovoltaïques en silicium à haut rendement. Des émetteurs dopés au bore (p+) sur substrats de type n ont été passivés efficacement par 15 nm d'Al₂O₃. Les valeurs de la densité de courant de saturation J_{OE} (entre 40 et 60 fA/cm²), reflet des recombinaisons dans l'émetteur, sont à l'état de l'art. Les doubles couches, en particulier ZnO/Al₂O₃, peuvent être utilisées pour une double fonctionnalité passivation – antireflet en face avant des cellules de type n. Une diminution de la réflectivité de 37,8% à 14,4% a été enregistrée avec l'ajout de 60 nm de ZnO sur une surface de silicium polie présentant déjà 15 nm d'Al₂O₃ qui joue le rôle de couche passivante. L'ablation laser d'Al₂O₃ et de Al₂O₃/SiN_x:H pour réaliser des contacts localisés en face arrière des cellules de type PERCa été réalisée avec un laser UV nanoseconde. L'endommagement du substrat peut être minimisé avec une densité d'énergie laser incidente d'environ 1 J.cm⁻². Enfin, les couches d'alumine ont été utilisées pour passiver des surfaces nano-structurées. En particulier, une durée de vie effective τ_{eff} d'environ 140 μ s a été mesurée sur des nanofils de silicium présentant un rapport d'aspect ~ 23 passivé par 15 nm d'Al₂O₃.

E.6. Sources bibliographiques

- [Bäuerle11] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, 3rd edition, Springer, BerlinHeidelberg New York, 2011, pp. 20 et 697.
- [Beldarrain13] O. Beldarrain, M. Duch, M. Zabala, J.M. Rafi, M.B. González, F. Campabadal, Blistering of atomic layer deposition Al₂O₃ layers grown on silicon and its effect on metal–insulator semiconductor structures, *J. Vac. Sci. Technol. A* 31, 01A128 (2013)
- [Clugston97] D. A. Clugston, P. A. Basore, PC1D Version 5: 32-Bit solar cell modeling on personal computers, 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1997) 207–210.
- [Correia07] S.A.G.D. Correia, J. Lossen, M. Wald, K. Neckermann, M. Bähr, Selective laser ablation of dielectric layers, in: *Proceedings of 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Milan, Italy (2007) 1061-1067.
- [Dingemans10a] G. Dingemans, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, Influence of the Deposition Temperature on the c-Si Surface Passivation by Al₂O₃ Films Synthesized by ALD and PECVD, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13 (3) H76-H79 (2010)
- [Dingemans10d] G. Dingemans, W. Beyer, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, Hydrogen induced passivation of Si interfaces by Al₂O₃ films and SiO₂ /Al₂O₃ stacks, *Appl. Phys. Lett.* 97, 152106 (2010).
- [Füchsel10] K. Füchsel, U. Schulz, N. Kaiser, T. Käsebier, E.-B. Kley, and A. Tünnermann, “Nanostructured SIS Solar Cells”, *Proc SPIE* 2010; 7725:772502.
- [Geisler15] C. Geisler, S. Kluska, S. Hopman, M. Glatthaar, Passivation-Induced Cavity Defects in Laser-Doped Selective Emitter Si Solar Cells Formation Model and Recombination Analysis, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5 (2015) 792-798.
- [Glunz01] S. W. Glunz, S. Rein, J. Y. Lee, W. Warta, Minority carrier lifetime degradation in boron-doped Czochralski silicon, *J. Appl. Phys.* 90, 2397 (2001).
- [Granneman14] E. Granneman, Upscaling of ALD: Implementation of ALD Al₂O₃ films on an industrial scale, presentation ALD4PV Workshop, Eindhoven, March 20, 2014.
- [Hennen12] L. Hennen, E.H.A. Granneman, W.M.M. Kessels, Analysis of Blister Formation in Spatial ALD Al₂O₃ for Silicon Surface Passivation, *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2012 38th IEEE.
- [Hermann10] S. Hermann, T. Dezhdar, N. P. Harder, R. Brendel, M. Seibt, S. Stroj, Impact of surface topography and laser pulse duration for laser ablation of solar cell front side passivating SiN_x layers, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 114514-114521.
- [Jaffrennou11] P. Jaffrennou, A. Uruena, J. Das, J. Penaud, M. Moors, A. Rothschild, B. Lombardet, J. Szułfcik, Laser ablation of SiO₂/SiN_x and AlO_x/SiN_x back side passivation stacks for advanced cell architectures, 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (2011) 1180-1183.
- [Jin11] Y Jin, P Yoon, C Park, J Jang, J Kim, G Shim, Y Choe and J Jeong, Selective laser ablation of dielectrics on textured n-type wafers, 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (2011) 507-511.

- [Kane85] D. E. Kane and R. M. Swanson, "Measurement of the Emitter Saturation Current by a Contactless Photoconductivity Decay Method," 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas, pp. 578-585, (1985).
- [Kerr02] M.J. Kerr. Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells. PhD thesis, Australian National University, 2002.
- [Knorz09] A. Knorz, M. Peters, A. Grohe, C. Harmel, R. Preu, Selective laser ablation of SiN_x layers on textured surfaces for low temperature front side metallization, Prog. Photovolt: Res. Appl. 17 (2009) 127-136.
- [Lelièvre07] Lelièvre J.F., Elaboration de SiN_x :H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Institut des Nanotechnologies de Lyon , 2007.
- [Liang13] W. Liang, K. J. Weber, D. Suh, S. P. Phang, J. Yu, A. K. McAuley, B. R. Legg, Surface Passivation of Boron-Diffused p-Type Silicon Surfaces With (1 0 0) and (1 1 1) Orientations by ALD Al₂O₃ Layers, IEEE Journal of Photovoltaics (Volume: 3, Issue: 2, April 2013)
- [Luder12] T. Lüder, T. Lauermann, A. Zuschlag, G. Hahn, B. Terheiden, Al₂O₃/SiN_x-Stacks at Increased Temperatures: Avoiding Blistering During Contact Firing, Energy Procedia Volume 27, 2012, Pages 426-431.
- [Macdonald04] D. Macdonald, L. J. Geerligs, Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in pp- and nn-type crystalline silicon, Appl. Phys. Lett. 85, 4061 (2004)
- [Otto12] M. Otto, M. Kroll, T. Käsebier, R. Salzer, R.B. Wehrspohn, Conformal Al₂O₃ coatings on black silicon by thermal ALD for surface passivation, Energy Procedia 27 (2012) 361 – 364.
- [Parola16] S. Parola, M Daanoune, A Kaminski-Cachopo, M Lemiti, D Blanc-Pélessier, Time-resolved photoluminescence for self-calibrated injection-dependent minority carrier lifetime measurements in silicon J. Phys. D: Appl. Phys. 48 (2015) 035102-035108
- [Poulain12] G. Poulain, D. Blanc, A. Focsa, M. De Vita, B. Semmache, M. Gauthier, Y. Pellegrin, M. Lemiti, Laser ablation mechanism of silicon nitride layers in a nanosecond UV regime, Energy Procedia, 27 (2012) 516-521
- [Savin15] H Savin, P Repo, G von Gastrow, P Ortega, E Calle, M Garín, R Alcubilla, Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency, Nature Nanotechnology, 10, 624–628 (2015).
- [Saynova13] D.S. Saynova, I.G. Romijn, I. Cesar, M.W.P.E. Lamers, A. Gutjahr, G. Dingemans, H.C.M. Knoop, B. van de Loo, W.M.M. Kessels, O. Siareyeva, E.H.A. Granneman, L. Gautero, D.M. Borsa, P.R. Venema, A.H.G. Vlooswijk Dielectric passivation schemes for high efficiency n-type c-Si solar cells, Proceedings 28th EU PVSEC, 2013, p 1188 – 1193
- [Schutz14] T. Schutz-Kuchly, A. Slaoui, J. Zelgowski, A. Bahouka, M. Pawlik, J.P. Vilcot, E. Delbos, M. Bouttemy, R. Cabal, UV and IR laser induced ablation of Al₂O₃/SiN:H and a-Si:H/SiN:H, EPJ Photovoltaics, 5 (2014) 55201-55205.

[Sinton06] SINTON R.A. Mode d'emploi du dispositif de mesure de durée de vie effective. Boulder, CO, USA, Sinton Instruments, 2006-2013.

[Vermang12] B. Vermang, H.Goverde, A.Uruena, A.Lorenz, E.Cornagliotti, A.Rothschild, J.John, J. Poortmans, R.Mertens, Blistering in ALD Al₂O₃ passivation layers as rear contacting for local Al BSF Si solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 101 (2012) 204–209.

[Yoo09] J. Yoo, G. Yu, and J. Yi, “Black surface structures for crystalline silicon solar cells”, *Mater Sci Eng , B* 2009; 159-160:333–337.

[Yuan09] H.-C. Yuan, V. E. Yost, M. R. Page, P. Stradins, D. L. Meier, and H. M. Branz, Efficient black silicon solar cell with a density-graded nanoporous surface: Optical properties, performance limitations, and design rules”, *Appl Phys Lett* 2009; 95:123501.

[Zhao13] Y. Zhao, C. Zhou, X. Zhang, P. Zhang, Y. Dou, W. Wang, X. Cao, B. Wang, Y. Tang and S. Zhou Passivation mechanism of thermal atomic layerdeposited Al₂O₃ films on silicon at different annealing temperatures, *Nanoscale Research Letters* 2013, 8:114

Conclusion générale et perspectives

Une partie de ce travail de thèse a été fait dans le cadre de collaborations avec le SIMAP (pour le co-encadrement de cette thèse, certaines caractérisations et le dépôt des couches de TiO_2), le LMI (pour les dépôts de ZnO), l'IMEP LAHC (pour les mesures de doublement de fréquence et les C-V), l'IPVF (pour les mesures de durée de vie des porteurs de charge par décharge Corona), et en interne à l'INL avec les équipes Hétéroépitaxie & Nanostructures et Spectroscopies & Nanomatériaux (pour certaines caractérisations). Les industriels Photowatt-EDF-ENR et SEMCO Technologies ont participé à des discussions d'orientation de cette thèse et ont fourni des substrats.

Le travail réalisé lors de cette thèse est divisée en trois grandes parties : l'élaboration par ALD et les caractérisations physico-chimiques des couches d'alumine d'épaisseur comprise entre 2 et 100 nm (Chapitre C), l'optimisation de la passivation de surface du silicium par des couches Th-ALD (Chapitre D), le développement de briques technologiques pour l'intégration de la couche d' Al_2O_3 dans l'architecture des cellules photovoltaïques silicium (Chapitre E). Les couches d' Al_2O_3 ont été déposées à l'INL avec l'équipement Ultratech Fiji F200, essentiellement par voie thermique. Ce système et le protocole expérimental d'élaboration sont présentés dans le Chapitre B. Suite à de nombreuses caractérisations présentées dans le Chapitre C, les résultats principaux peuvent se résumer ainsi :

- Le GPC (épaisseur de dépôt par cycle) est de 0,97 Å/cycle à 250°C ; la fenêtre ALD est située entre 150 et 300°C avec une variation du GPC dans cette gamme de température de dépôt de $\pm 7\%$.
- Une couche SiO_x est présente à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$; cette couche a une épaisseur comprise entre 0,8 et 1,2 nm, un indice optique de 3,17 à 630 nm, une densité $\sim 2,29 \text{ g.cm}^{-3}$ et un rapport O/Si inférieur à 0,5.
- Les couches d' Al_2O_3 déposées à 250°C ont un indice de réfraction de 1,66 à 630 nm (épaisseur $> 10 \text{ nm}$) et une densité $\sim 3,2 \text{ g.cm}^{-3}$. Elles sont amorphes et leur température de cristallisation (pour une épaisseur de 100 nm) est autour de 825 °C où on enregistre la formation d'une phase poly-cristalline θ .
- Le rapport O/Al est autour de 1,5 pour des couches épaisses (50-100 nm) et 1,87 pour des couches d'environ 5 nm, ce qui confirme la présence d'un surplus d'oxygène à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ et donc la présence de la couche SiO_x .
- La température de dépôt joue un rôle majeur sur les propriétés des couches déposées : une diminution de 250 à 100 °C se traduit par une diminution de l'indice de réfraction (de 1,651 à 1,62) et de la masse volumique (de 3,2 à 2,7 g/cm^3), associée à une diminution de l'uniformité des couches de 1,5 à 4 % sur une surface de 200 mm de diamètre.
- L'ellipsométrie et la réflectométrie de rayons X (XRR), associées à la spectrométrie photoélectronique X (XPS) sont apparues comme des techniques incontournables pour

le contrôle de l'épaisseur, de l'indice de réfraction, de la densité des couches très minces et pour l'analyse chimique des surfaces

Le Chapitre D est consacré à la caractérisation de la passivation de la surface du silicium par Al_2O_3 . La grandeur mesurable clef est la durée de vie effective des porteurs de charge τ_{eff} . Les paramètres susceptibles d'intervenir dans la qualité de la passivation (conditions, de dépôt et de recuit, épaisseur des couches, orientation cristallographique du substrat) ont été étudiés et optimisés. Pour analyser les mécanismes de passivation, une attention particulière a été portée à l'étude de la densité de défauts à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ et de la densité de charges fixes dans la couche d' Al_2O_3 . Toutes ces études ont montré que :

- Les propriétés optimales de passivation de surface sont obtenues pour le protocole expérimental qui suit: nettoyage pré-dépôt HF (5%) / piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$) / HF (5%), dépôt Th-ALD de 15 nm à 200°C (TMA pulse 0,06 s, TMA purge 10s, H_2O pulse 0,06 s, H_2O purge 10s) et recuit de 10 minutes à 425°C sous un flux de 3L/min d' N_2 . Dans ces conditions, des durées de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff} de 1,5 ms et 4,8 ms (à $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), proches de l'état de l'art, sont obtenues pour des substrats Si(100) FZ type p ($N_A = 1,92 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et n ($N_A = 3,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) respectivement.
- Le recuit d'« activation » post-dépôt (10 min, 425°C, N_2) a comme effet de diminuer la densité de défauts (D_{it}) à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (mesure C-V) et d'activer des charges fixes négatives dans la couche d'alumine près de l'interface avec le substrat de silicium. Trois techniques ont été utilisées pour évaluer la passivation chimique et par effet de champ. Des mesures C(V) ont permis de déterminer la densité de charges fixes activées par le recuit ($Q_f \sim -5,1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). Les deux autres techniques sont sans contact et ne nécessitent pas la réalisation d'une structure de type MOS : la génération de seconde harmonique permet d'évaluer les charges fixes (après calibration) et renseigne sur les cinétiques de piégeage de charges dans les diélectriques, tandis que la mesure de durée de vie sous décharge Corona donne accès aux D_{it} et à Q_f .

Différentes briques technologiques ont été étudiées dans le Chapitre E afin d'intégrer la couche de passivation Al_2O_3 dans les architectures des cellules photovoltaïques en silicium à haut rendement présentées dans le Chapitre A (de type PERC - Passivated Emitter and Rear Contact,) ou dans des cellules plus innovantes présentant de forts reliefs de surface tels que des nanofils. Suite aux différentes études les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Des couches de 15 nm d' Al_2O_3 ont été utilisées pour passiver les émetteurs dopés au bore ($60 \Omega/\square$) : les propriétés de passivation obtenues ($\tau_{\text{eff}} \sim 150 \mu\text{s}$ ou J_{OE} entre 40 et 60 fA/cm^2) sur de telles structures sont comparables aux solutions développées par les industriels sur ce type d'émetteur.
- Les doubles couches $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiN}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ peuvent être utilisées pour une double fonctionnalité passivation – antireflet en face avant des cellules de type n.

Une diminution de la réflectivité de 37,8% à 14,4% a été enregistrée avec l'ajout de 60 nm de ZnO sur une surface de silicium polie présentant déjà 15 nm d'Al₂O₃ qui joue le rôle de couche passivante.

- L'ablation laser localisée d'Al₂O₃ (ou de l'empilement Al₂O₃ / SiN_x:H) est une étape nécessaire pour la prise des contacts électriques en face arrière des cellules de type PERC. Nous avons montré que l'ablation locale de couches d'Al₂O₃ (15 nm) et d'empilements SiN_x (80 nm)/Al₂O₃ (15 nm) est possible avec un laser UV nanoseconde. L'endommagement du substrat lors de cette étape peut être minimisé en adaptant la densité d'énergie incidente $\sim 1 \text{ J.cm}^{-2}$.
- Les couches d'alumine déposées par Th-ALD ont l'avantage de présenter des bonnes conformités même sur des morphologies de surface 3D complexes. Ces couches ont été utilisées pour passiver des surfaces avec différentes nano structurations et des rapports d'aspect (rapport profondeur/largeur) entre 1 et 25. L'ajout d'éthanol lors du nettoyage et du séchage de l'échantillon, a permis d'obtenir une durée de vie effective $\tau_{\text{eff}} \sim 140 \mu\text{s}$ sur des nanofils de silicium présentant un rapport d'aspect ~ 23 passivé par 15 nm d'Al₂O₃.

Les travaux de cette thèse ont permis de mettre en place, dans l'équipe photovoltaïque de l'INL, la technique de dépôt par ALD, de développer la compréhension des mécanismes de passivation de la surface du silicium par l'alumine et de développer des procédures de caractérisation du matériau. Il reste cependant de nombreuses études qui n'ont pas pu être menées ou complétées, faute de temps (en particulier l'exploration des dépôts assistés par plasma, les mesures de charges fixes et de densité de défauts d'interface, ou l'optimisation des doubles couches).

Après avoir confirmé que l'Al₂O₃ déposé par Th-ALD est adapté pour la passivation de surface et peut être intégré dans les architectures des cellules photovoltaïques silicium à haut rendement, il est possible d'imaginer d'autres pour ces couches sont listées par la suite :

- Passivation des contacts métalliques

Les performances des cellules standard sont en partie limitées par les recombinaisons à l'interface contacts métalliques/ silicium, qui limite le V_{co} . La passivation du silicium sous les contacts peut être réalisée par l'insertion d'une couche diélectrique d'épaisseur nanométrique, entre l'absorbeur et la zone de collecte des charges. Cet "oxyde tunnel" doit permettre le passage des charges (porteurs majoritaires) par effet tunnel, tout en évitant les recombinaisons des porteurs minoritaires. Il a été montré que 0,24 nm d'ALD-Al₂O₃ entre l'émetteur n⁺-Si et les contacts en aluminium ont permis une augmentation du V_{co} (672 mV contre 653 mV sans Al₂O₃) et un excellent FF ($\sim 80\%$) [Zielke11].

- Couches nano-laminaires pour passiver simultanément le type n et p

L'ALD est la technique idéale pour déposer des couches ultra-minces alternées (nanolaminaires) qui permettent de moduler les propriétés électriques, optiques ou de passivation. Ainsi, quelques cycles d' HfO_2 (< 1 nm) entre le silicium et la couche d'ALD- Al_2O_3 permettent d'annuler quasiment les charges fixes de surface (Q_f) tout en maintenant une très faible densité de défauts d'interface (N_{it} ou D_{it}) [Simon15]. Il en résulte une excellente passivation des surface à la fois de type p ou de type n, par exemple les faces avant et arrière du silicium. Il semble qu' HfO_2 , qui contient seulement une faible densité de charges fixes positives, inhibe la formation de charges négatives dans Al_2O_3 .

- Passivation de surfaces complexes

Le confinement optique du spectre solaire est une stratégie-clé pour améliorer le rendement de conversion photovoltaïque, en particulier pour les cellules minces. Des procédés de texturation de surface permettent de minimiser la réflexion sur quasiment tout le spectre solaire et pour une grande plage d'angles d'incidence, grâce à des micro- ou nano-structures à rapport d'aspect pouvant aller jusqu'à 10. Cependant, il est difficile de déposer des couches de passivation conformes sur ce type de surface avec les techniques de dépôt conventionnelles. L'ALD semble la technique idéale pour déposer des couches de passivation conformes sur ces micro- ou nanostructures à fort rapport d'aspect.

[Simon15] D K. Simon, P M. Jordan, M Knaut, T Chohan, T Mikolajick, I Dirnstorfer, ALD Al_2O_3 based Nanolaminates for Solar Cell Applications, 42nd Photovoltaic Specialist Conference IEEE , pp. 1-6 (2015)

[Zielke11] D Zielke, J H Petermann, F Werner, B Veith, R Brendel, J Schmidt, Contact passivation in silicon solar cells using atomic-layer-deposited aluminum oxide layers, Phys. Status Solidi RRL 5, No. 8, 298–300 (2011).

Annexe 1: Recettes

Recettes de dépôt Th-ALD à 200°C

	Instruction	#	Valeur	Unités	Commentaires
0	flow	0	20	sccm	Flux du gaz porteur précurseur à 20 sccm
1	flow	1	40	sccm	Flux du gaz plasma à 40 sccm
2	heater	12	200	C	Consigne pour la zone 12 (cône de piégeage)
3	heater	13	200	C	Consigne pour la zone 13 (murs du bâti)
4	heater	14	200	C	Consigne pour la zone 14 (murs du bâti)
5	heater	15	200	C	Consigne pour la zone 15 (port-échantillon)
6	stabilise	12			Stabilisation (atteinte de la consigne)
7	stabilise	13			Stabilisation (atteinte de la consigne)
8	stabilise	14			Stabilisation (atteinte de la consigne)
9	stabilise	15			Stabilisation (atteinte de la consigne)
10	wait		600	sec	Temps de stabilisation de la température du substrat
11	Flow	0	30	sccm	Flux du gaz (Ar) porteur précurseur à 30 sccm
12	flow	1	100	sccm	Flux du gaz (Ar) plasma à 100 sccm
13	wait		20	sec	Stabilisation des flux d'argon
14	pulse	1	0,06	sec	Début du cycle : pulse TMA (introduction TMA)
15	wait		10	sec	Purge TMA restant et produits secondaires
16	pulse	0	0,06	sec	Pulse H ₂ O (introduction H ₂ O)
17	wait		10	sec	Purge H ₂ O restant et produits secondaires
18	goto	14	X		Fin du cycle. X- nombre de cycles souhaités
19	flow	0	20	sccm	Flux du gaz porteur précurseur à 20 sccm
20	flow	1	40	sccm	Flux du gaz plasma à 40 sccm

Recettes de dépôt PE-ALD à 200°C

	Instruction	#	Valeur	Unités	Commentaires
0	flow	0	20	sccm	Flux du gaz porteur précurseur à 20 sccm
1	flow	1	40	sccm	Flux du gaz plasma à 40 sccm
2	heater	12	200	C	Consigne pour la zone 12 (cône de piégeage)
3	heater	13	200	C	Consigne pour la zone 13 (murs du bâti)
4	heater	14	200	C	Consigne pour la zone 14 (murs du bâti)
5	heater	15	200	C	Consigne pour la zone 15 (port-échantillon)
6	stabilise	12			Stabilisation (atteinte de la consigne)
7	stabilise	13			Stabilisation (atteinte de la consigne)
8	stabilise	14			Stabilisation (atteinte de la consigne)
9	stabilise	15			Stabilisation (atteinte de la consigne)
10	wait		600	sec	Temps de stabilisation de la température du substrat
11	flow	0	30	sccm	Flux du gaz (Ar) porteur précurseur à 30 sccm
12	flow	1	100	sccm	Flux du gaz (Ar) plasma à 100 sccm
13	MFCvalve	3	1		Ouverture de la vanne 3 (oxygène)
13	wait		20	sec	Stabilisation du flux d'argon
14	pulse	1	0,06	sec	Début du cycle : pulse TMA (introduction TMA)
15	wait		10	sec	Purge TMA restant et produits secondaires
16	flow	3	50	sccm	Flux d'oxygène (3) à 50 sccm
18	plasma		300	Watts	Puissance du plasma à 300 Watts (plasma on)
19	wait		20	sec	Temps d'attente avec le plasma allumé
20	plasma		0	Watts	Puissance du plasma à 0 Watts (plasma off)
21	flow	3	0	sccm	Flux d'oxygène à 0 sccm
22	wait		5	sec	Purge de l'oxygène restant
23	goto	14	X		Fin du cycle. X- nombre de cycles souhaités si GPC=1 Å/cycle (pour Al ₂ O ₃)
24	MFCvalve	3	0		Fermeture de la vanne 3 (oxygène)
25	flow	0	20	sccm	Flux du gaz porteur précurseur à 20 sccm
26	flow	1	40	sccm	Flux du gaz plasma à 40 sccm

Recettes de dépôt Th-ALD Mode Expo à 200°C

	Instruction	#	Valeur	Unités	Commentaires
0	flow	0	20	sccm	Flux du gaz porteur précurseur à 20 sccm
1	flow	1	40	sccm	Flux du gaz plasma à 40 sccm
2	heater	12	200	C	Consigne pour la zone 12 (cône de piégeage)
3	heater	13	200	C	Consigne pour la zone 13 (murs du bâti)
4	heater	14	200	C	Consigne pour la zone 14 (murs du bâti)
5	heater	15	200	C	Consigne pour la zone 15 (port-échantillon)
6	stabilise	12			Stabilisation (atteinte de la consigne)
7	stabilise	13			Stabilisation (atteinte de la consigne)
8	stabilise	14			Stabilisation (atteinte de la consigne)
9	stabilise	15			Stabilisation (atteinte de la consigne)
10	wait		600	sec	Temps de stabilisation de la température du substrat
11	flow	0	30	sccm	Début du cycle. Flux du gaz (Ar) porteur précurseur à 30 sccm
12	flow	1	100	sccm	Flux du gaz (Ar) plasma à 100 sccm
13	wait		5		Stabilisation du flux d'argon
14	stopvalve		0		Fermeture de la vanne « stop »
15	pulse	1	0,2	sec	pulse TMA (introduction TMA)
16	flow	0	20	sccm	Flux du gaz (Ar) porteur précurseur à 20 sccm
17	flow	1	75	sccm	Flux du gaz (Ar) plasma à 75 sccm
18	wait		120	sec	Temps de résidence du TMA dans le bâti
19	stopvalve		1		Ouverture de la vanne « stop »
20	wait		150	sec	Purge des pressureurs restants
21	flow	0	30	sccm	Flux du gaz (Ar) porteur précurseur à 30 sccm
22	flow	1	100	sccm	Flux du gaz (Ar) plasma à 100 sccm
23	wait		5	sec	Stabilisation du flux d'argon
24	stopvalve		0		Fermeture de la vanne « stop »
25	pulse	0	0,2	sec	pulse H ₂ O (introduction H ₂ O)
26	flow	0	20	sccm	Flux du gaz (Ar) porteur précurseur à 20 sccm
27	flow	1	75	sccm	Flux du gaz (Ar) plasma à 75 sccm
28	wait		120	sec	Temps de résidence du H ₂ O dans le bâti
30	stopvalve		1		Ouverture de la vanne « stop »
31	wait		150	sec	Purge des pressureurs restants
32	goto	11	X		Fin du cycle.
33	flow	0	20	sccm	Flux du gaz porteur précurseur à 20 sccm
34	flow	1	40	sccm	Flux du gaz plasma à 40 sccm

Annexe 2 : Techniques de caractérisation

An.2.a. Durée de vie par décroissance de photoconductivité (PCD)

La durée de vie effective est évaluée à partir d'une mesure de décroissance de photoconductivité (σ) en fonction du temps, sous l'effet d'une source extérieure (flash lumineux par exemple). La variation dans le temps de la concentration de porteurs minoritaires en excès (Δn pour les électrons par exemple) selon l'équation de continuité [Nagel99] peut s'écrire:

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = G(t, x) - U(t, x) + \frac{1}{q} \frac{dJ}{dx} \quad \text{An. 1}$$

Avec U : le taux de recombinaisons ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
 G : le taux de photogénération ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
 q : la charge élémentaire (C)
 J : la densité de courant d'électrons ($\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
 Δn : la concentration des porteurs photogénérés (cm^{-3})

Dans le cas où la photogénération est spatialement uniforme (éclairage infra-rouge) et où l'échantillon est homogène (durée de vie en volume uniforme), le champ électrique au sein de l'échantillon est nul et la concentration des porteurs est homogène en volume. Le terme décrivant le courant s'annule alors et l'équation précédente dévient (en prenant en compte $U \approx \Delta n / \tau_{\text{eff}}$):

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta n(t)}{G(t) - \frac{d\Delta n(t)}{dt}} \quad \text{An. 2}$$

La détermination de la durée de vie effective passe donc par la connaissance des variations du taux de génération ainsi que du niveau d'injection en fonction du temps. Le taux de génération peut s'écrire :

$$G(t) = \frac{f_{\text{abs}} N_{\text{ph}}(t)}{W} \quad \text{An. 3}$$

f_{abs} est la fraction de photons absorbés par l'échantillon qui prend en compte les pertes par réflexion et par transmission. On prend généralement $f_{\text{abs}} = 0,7$ pour un échantillon de silicium poli, et $f_{\text{abs}} = 0,9$ pour un échantillon recouvert d'une couche anti-reflet. N_{ph} est le nombre de photons incidents, par cm^2 par seconde dont l'énergie est supérieure celle du gap de silicium. Pour le spectre solaire standard (AM1.5G \equiv 1 sun), $N_{\text{ph}} = 2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. W est l'épaisseur de l'échantillon. L'utilisation d'une cellule de référence permet la détermination du taux de génération à chaque instant.

Comme mentionné plus haut, le calcul de la durée de vie effective selon l'équation An. 2 nécessite également la connaissance du niveau d'injection en fonction du temps. Les mesures

de variation de photoconductivité permettent de remonter au niveau d'injection à l'instant t par la relation [Sinton96] :

$$\Delta n(t) = \frac{\Delta \sigma(t)}{q(\mu_n + \mu_p)} \quad \text{An. 4}$$

La variation de photoconductivité correspond à la différence entre la photoconductivité au temps t et la conductivité sous obscurité.

$$\Delta \sigma(t) = \sigma_t - \sigma_{\text{obscurité}} \quad \text{An. 5}$$

L'évolution de la conductivité en fonction du temps est mesurée grâce à un capteur RF (pont Radio Fréquence) à chaque instant t . Ce capteur est une bobine en cuivre à couplage inductif placée sous l'échantillon qui produit une tension proportionnelle à la conductivité mesurée sur l'échantillon. μ_n et μ_p sont les mobilités des porteurs de charge.

En fonction du profil temporel de flash lumineux incident utilisé pour créer l'injection de porteurs minoritaires, on aura deux approches simplifiées qui vont ressortir de l'équation générale An. 2: le mode transitoire et le mode quasi stationnaire (Figure An. 1).

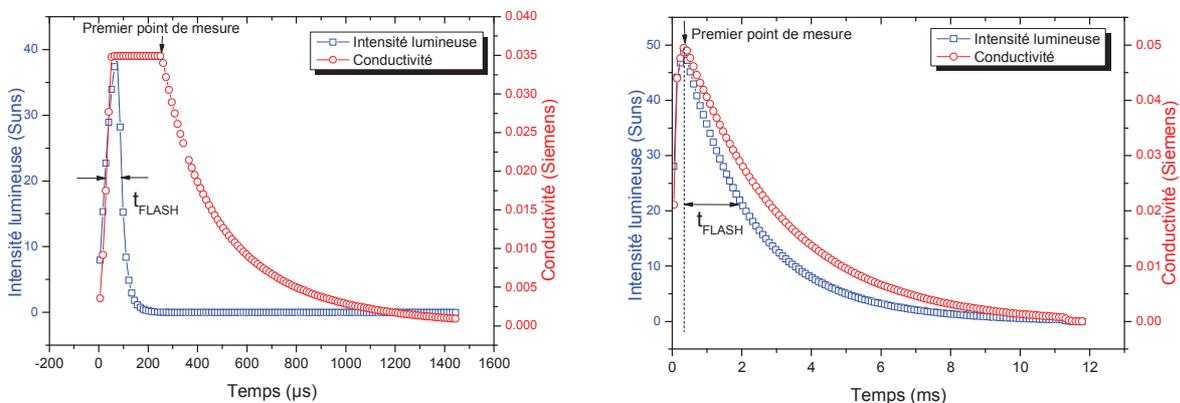


Figure An. 1 Profil de l'intensité lumineuse et de la photoconductivité en fonction du temps : à gauche- t_{FLASH} court, régime transitoire ; à droite- t_{FLASH} long, régime quasi stationnaire.

Le mode transitoire (Transient-PCD)

L'injection des porteurs est effectuée par un flash avec une courte durée ($\sim 20 \mu\text{s}$ à mi-hauteur) et une décroissance rapide (le retour à l'obscurité se fait pendant un temps de 100-200 μs (Figure An. 1). Les mesures de variation de photoconductivité débutent lorsque le flash est fini et que les porteurs se sont distribués de façon homogène dans l'échantillon. Au moment de la mesure le taux de génération est quasiment nul et l'équation An. 2 devient [Cuevas04] :

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta n(t)}{\frac{d\Delta n(t)}{dt}} \text{ car } G(t) \ll \frac{d\Delta n(t)}{dt} \quad \text{An. 6}$$

La mesure de la décroissance de conductivité dans le temps sous obscurité va permettre l'accès à l'évolution du taux d'injection dans le temps à l'aide de l'équation An. 4 et donc le calcul de la durée de vie pour chaque taux d'injection (selon l'équation An. 6). Pour avoir des résultats fiables avec cette approche, la durée de vie des porteurs doit être suffisamment élevée pour que l'on puisse encore mesurer une conductivité alors qu'on ne génère plus de porteurs. A titre indicatif, la durée de vie des porteurs doit être supérieure à 200 μs . Les mesures en transitoire ne nécessitent pas de mesure d'intensité lumineuse incidente (ou du taux de génération).

Le mode quasi-stationnaire (QSSPC)

Afin de pouvoir mesurer des durées de vie plus faibles, Sinton et Cuevas [Sinton96] ont introduit le mode quasi-stationnaire (« quasi steady-state ») où l'on peut considérer que la génération des paires électron-trou est en équilibre avec leur recombinaison pendant un petit intervalle de temps. Ainsi, la variation temporelle du niveau d'injection est nulle pendant cet intervalle de temps. Pour pouvoir faire l'approximation d'un mode stationnaire, l'éclairement et la constante de décroissance de flash lumineux doivent être longs par rapport à la durée de vie des porteurs minoritaires (t_{FLASH} au moins 10 fois plus grand que τ_{eff}) comme illustré dans la Figure An. 1 où $t_{\text{FLASH}} \sim 11$ ms. L'équation générale An. 2 devient alors pour chaque intervalle de temps:

$$\tau_{\text{eff}}(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G(t)} = \frac{\Delta n}{G} \text{ car } G(t) = \text{cte et } \frac{d\Delta n(t)}{dt} = 0 \quad \text{An. 7}$$

La mesure à chaque moment d'un taux de génération (par la mesure de l'intensité lumineuse An. 3) et d'un taux d'injection (par la mesure d'une conductivité électrique An. 4) permet de calculer la durée de vie des porteurs minoritaires en fonction du taux d'injection. Le mode Q_{SS} induit plus d'incertitudes de mesure que le mode transitoire car il dépend à la fois de la mesure du flux lumineux (la constante optique de la couche n'est pas toujours connue) et de celle de la valeur absolue du taux d'injection (et donc de la photoconductivité). Il est adapté à la mesure de durées de vie effective inférieures à 200 μs .

Le mode généralisé (Generalized-PCD)

Nagel et al. [Nagel99] ont introduit le mode "Generalized", en unifiant les deux approches précédentes. Ils ont montré qu'il existe un intervalle de durée de vie pour lequel les approximations des méthodes QSS et Transitoire entraînent des erreurs considérables. Ainsi, par exemple, le mode QSS peut surestimer τ_{eff} de 40% aux faibles taux d'injection. Pour une mesure plus rigoureuse, ils proposent donc d'utiliser l'équation générale An. 2.

Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures de durée de vie par décroissance de photoconductivité suivant le principe décrit précédemment est schématisé dans la Figure An. 2. Ce dispositif a été développé par Sinton Instruments [Sinton06]. Un filtre transmettant les longueurs d'ondes infrarouges supérieures à 700 nm est utilisé pour avoir une génération de porteurs de charges uniforme en profondeur de l'échantillon. Deux diffuseurs sont également placés de part et d'autre du filtre de manière à homogénéiser l'éclairement de l'échantillon (Figure An. 2). Le pont RF (Radio Fréquence) et la cellule de référence sont étalonnés en faisant une mesure sans échantillon avant chaque série de mesures.

L'échantillon est ensuite disposé au-dessus de la bobine du pont RF. Il doit être assez grand pour recouvrir la bobine en cuivre (diamètre ~ 3 cm). On choisit le mode de mesure (transitoire, quasi-stationnaire ou généralisé) pour définir le profil temporel du flash d'excitation. La mesure et les calculs sont faits comme décrit précédemment en fonction du mode de mesure. Pour chaque analyse une courbe de la durée de vie effective des porteurs minoritaires en fonction du niveau d'injection sera obtenue. Cette valeur est une moyenne dans l'échantillon et sur la surface mesurée (environ 7 cm^2).

Nous appellerons souvent la mesure de durée de vie par décroissance de photoconductance la mesure de durée de vie Sinton (ou IC-PCD pour Inductively Coupled PhotoConductance Decay). Cette technique ne permet pas de mesurer localement la durée de vie. Pour réaliser une cartographie de durée de vie on utilisera la mesure de décroissance de la photoconductivité par réflexion micro-ondes (μ W-PCD).

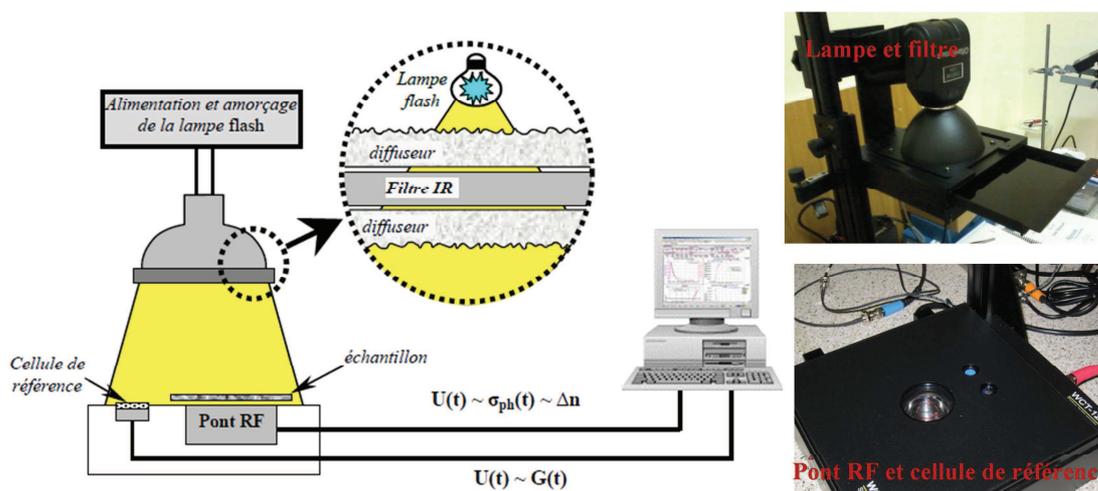


Figure An. 2 Schéma [Lelièvre07] et photos (lampe et plateau de mesure) du dispositif Sinton de mesure de durée de vie.

An.2.b. Durée de vie par réflexion de micro-ondes (μ W-PCD)

Cette technique de mesure met en jeu une excitation optique et la détection d'un signal micro-onde réfléchi. Un laser infrarouge (904 nm) va exciter localement le semi-conducteur par un pulse très court (200 ns). Des paires électron-trou sont générées dans l'échantillon et la conductivité du matériau varie. La décroissance de conductivité après l'arrêt de l'excitation laser est détectée grâce à un signal micro-onde dont l'atténuation dépend de la conductivité du matériau. La mesure de décroissance de conductivité en fonction du temps permet de remonter (comme expliqué plus haut) à la durée de vie des porteurs minoritaires. Contrairement à la technique précédente (Sinton) la durée de vie est calculée à un niveau d'injection fixe. D'autre part, la mesure Semilab est plus sensible aux recombinaisons en face avant, car la concentration maximum de porteurs générés par le pulse très court reste proche de la surface. L'avantage de cette technique est la mesure locale de la durée de vie avec un pas de mesure minimal de 62 μ m. Le dispositif utilisé est un Semilab WT-2000PV. Les mesures effectuées avec ce dernier seront souvent appelées mesures Semilab pendant l'analyse des résultats.

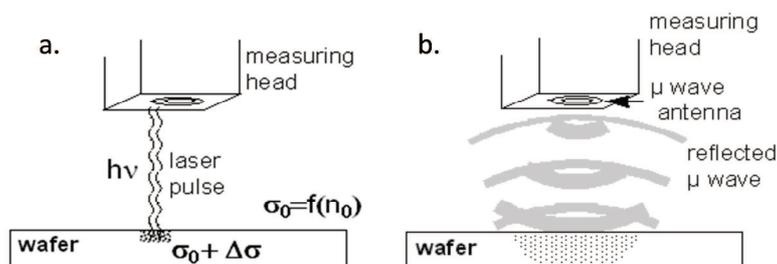


Figure An. 3 Principe de fonctionnement du μ W-PCD : a. excitation laser et variation de la conductivité ; b. détection des variations de conductivité par réflexion de micro-ondes.

An.2.c. Microscopie électronique à transmission

Le TEM est une technique permettant une imagerie par optique électronique. Un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon ultra-mince (20-100 nm), l'interaction entre les électrons et l'échantillon donne une image électronique (cliché de diffraction) qui est ensuite projetée sur un écran fluorescent qui émet de la lumière sous impact des électrons. Ainsi un cliché électronique est transformé en une image optique.

Un microscope TEM est composé de trois éléments principaux :

- **un canon à électrons**, qui produit un faisceau monochromatique d'électrons accélérés par un potentiel de 40 à 100 kilovolts (kV) ;

Il existe plusieurs types de sources à électrons selon le type d'émission des électrons : émission thermoïonique (chauffage d'un filament en métal par circulation d'un courant jusqu'à ce que les électrons présents dans le métal atteigne le travail de sortie), émission par

effet de champ (extraction des électrons d'un filament de tungstène en appliquant un champ électrique intense). Le deuxième type de source est caractérisé par une faible variabilité énergétique et donc une meilleure cohérence. Le choix du canon à électrons peut être important car plus les électrons seront en phase (cohérents) plus la résolution des images sera importante.

- **des lentilles magnétiques** qui sont utilisées pour focaliser le faisceau électronique ;

On utilise des lentilles magnétiques car par rapport aux lentilles électrostatiques elles sont plus adaptées pour les tensions élevées qui sont utilisées dans ce cas pour accélérer le faisceau d'électrons. Une lentille magnétique consiste en une bobine parcourue par un courant. Ce dispositif va générer un champ magnétique qui sera utilisé pour dévier le faisceau électronique sans varier son énergie. Ces lentilles sont utilisées pour focaliser le faisceau venant du canon et allant vers l'échantillon ainsi que le faisceau transmis par l'échantillon (résultat de diffusions élastique et inélastiques) qui constitue l'image électronique.

- **un système de détecteurs d'électrons** qui transformera le faisceau transmis en image optique ;

L'écran d'observation est un écran fluorescent ou un film photographique ou une caméra.

Si le microscope électronique en transmission était parfait, sa résolution serait de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des électrons. Pour des électrons accélérés à environ 100 kV, elle serait de l'ordre du picomètre (10^{-12} m). Cependant la résolution des TEM récents est entre 0,2-0,5 nm donc 100 fois plus faible que la valeur théorique. Cette différence est due aux aberrations géométriques (astigmatisme), chromatiques (le faisceau d'électrons n'est pas complètement monochromatique) ainsi que les aberrations de charge d'espace (répulsions coulombiennes dans le faisceau).

L'avantage de cette technique est de pouvoir combiner une résolution très importante (la résolution d'un MEB est d'environ 20 nm soit environ 100 plus faible que celle d'un TEM) avec les informations données par la diffraction. Cette combinaison donne accès à des images basiques comme la forme et les dimensions des nanomatériaux mais aussi à des informations comme : l'arrangement structural (cristallin, poly cristallin ou amorphe), la composition chimique spatialement résolue, la structure cristalline (symétrie, paramètre de maille). Cette imagerie atomiquement résolue permet de visualiser les symétries interrompues: structure de bord, surfaces, interfaces, défauts. C'est la raison pour laquelle cette technique a été choisie dans le cadre de notre étude.

L'équipement utilisé pour l'analyse est un microscope électronique JEOL JEM2100 avec une source d'électrons thermoïonique (en LaB6, hexaborure de lanthane) et équipé de pièces polaires High Tilt. Pour accélérer les électrons on utilise une différence de potentiel de 200 kV. Dans cette configuration la résolution point est de 0,27 nm et la résolution périodique

de 0,14 nm. Le microscope est équipé d'un détecteur EDX SDD (Oxford Instruments) avec un capteur 80 mm². La caméra CDD est un Bottom mount Gatan Orius SC1000, 11M pixels (4008 x 2672). En mode balayage TEM, la taille de la sonde est de 1 nm avec des réglages optimaux. Cet appareil permet également de faire une analyse dispersive en énergie (EDX) qui est une technique de caractérisation chimique. En mode balayage EDX la sonde est de taille supérieure à 10 nm sur cet appareil.

An.2.d. Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*, RBS) est une technique d'analyse radiochimique utilisée pour : déterminer la composition / épaisseur des couches fines, déterminer la concentration de zone (atomes / cm²), déterminer la densité des couches (quand l'épaisseur est connue). L'épaisseur maximale de la cible pouvant être sondée par les ions d'analyse est typiquement d'environ 5 µm.

Le principe de cette méthode (mis en évidence par Rutherford) réside dans la mesure de l'énergie de rétrodiffusion de particules accélérées à haute énergie, après une interaction coulombienne répulsive entre deux charges positives : le projectile incident et un cœur atomique (ou noyau) de l'échantillon cible.

Le faisceau d'ions accélérés à une énergie de quelques MeV par une source radioactive est dirigé sur l'échantillon à analyser. Il est composé de protons ou de noyaux d'hélium (particules α). Un ensemble de lentilles électromagnétiques focalise le faisceau au niveau de l'échantillon à un diamètre de l'ordre de quelques microns.

La méthode RBS consiste à compter le nombre d'ions projectiles qui rebondissent vers l'arrière lorsqu'ils sont repoussés par le champ électrique des noyaux cibles de l'échantillon (diffusion élastique). Des détecteurs capables de compter les projectiles rétrodiffusés et de mesurer leur énergie de recul sont disposés à un angle de diffusion choisi généralement dans la gamme 150-170° par rapport à la direction du faisceau incident. Pour un angle donné, l'énergie des ions diffusés est caractéristique de la masse du noyau cible.

La pratique de l'analyse RBS (et celle de toutes les autres analyses utilisant des faisceaux d'ions de quelques MeV) nécessite une infrastructure lourde (Figure An. 4) : accélérateur et équipements associés, personnel qualifié, normes de radioprotection à respecter etc.

En dépit de cette lourdeur expérimentale, l'acquisition des données est rapide (\approx 15 minutes par échantillon) et leur exploitation quantitative est facile à effectuer en général. Dans le cas de cibles complexes, il existe aujourd'hui des logiciels de simulation extrêmement performants qui facilitent le traitement des résultats « bruts » de l'analyse. L'analyse RBS ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon et elle est non destructive.

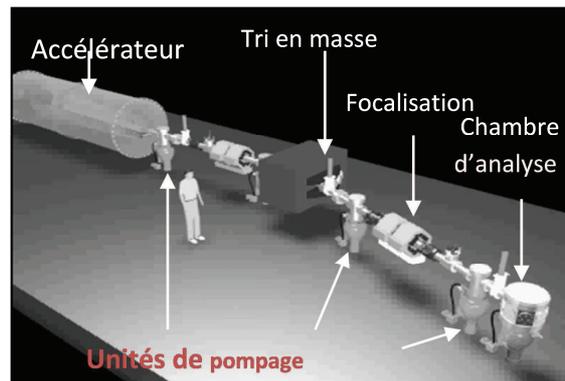


Figure An. 4 Organisation générale de l'analyse par rétrodiffusion élastique

On détermine la masse des atomes de la cible, avec une sélectivité (c'est à dire un pouvoir séparateur) qui décroît pour les fortes masses. En général, les éléments de numéros atomiques Z inférieurs à 30 environ peuvent être discriminés sans problème. La sensibilité de la méthode augmente fortement avec Z . Le cas favorable est celui d'une impureté lourde présente dans une matrice légère. Dans les cas favorables on peut déterminer des profils de répartition sur des profondeurs allant de 10 nanomètres à quelques micromètres de la surface. L'analyse RBS permet dans de nombreux cas de déterminer la composition d'un mélange de divers constituants. Par contre, elle ne fournit aucune information sur l'état chimique (états de charge, nature des liaisons) des espèces atomiques impliquées dans ce mélange.

An.2.e. Spectroscopie photoélectrique X (XPS)

L'analyse de surface par XPS implique l'irradiation d'un solide dans le vide par un faisceau mono énergétique de rayons X. Le spectre obtenu est la courbe du nombre d'électrons en fonction de leur énergie cinétique. Chaque élément a un spectre élémentaire unique et le spectre d'un composé est la somme des spectres de chaque élément le constituant. Comme le libre parcours moyen des électrons est très petit, les électrons analysés proviennent juste des premières couches atomiques de la surface de l'échantillon. Des données quantitatives peuvent être obtenues des hauteurs des pics et de leurs aires. L'état électronique de l'atome peut être déduit de la position exacte du pic (énergie de liaison).

Principe de la méthode

L'analyse de surface par XPS est réalisée par l'irradiation d'un échantillon avec un faisceau mono-énergétique de rayons X et l'analyse des électrons émis. Comme faisceau incident des rayons X on utilise $MgK\alpha$ (1253,6 eV) ou $AlK\alpha$ (1486,6 eV). Dans notre cas le faisceau de $AlK\alpha$ est utilisé. Ces photons ont des pouvoirs de pénétration dans un solide limités à 1 – 10 μm . Ils interagissent avec les atomes de la surface par l'effet photoélectrique. Les électrons émis ont une énergie de :

$$E_{\text{cinétique}} = E_{\text{incident}} - E_{\text{liaison}} - \text{Energie du spectromètre}$$

E_{liaison} est l'énergie de l'électron de l'orbitale atomique de laquelle il provient. L'énergie de liaison peut être regardée comme une énergie d'ionisation de l'atome pour un niveau d'orbitale précis.

Les électrons émis par effet photoélectrique sont des électrons de cœur ionisés par l'énergie incidente. Cette émission photoélectrique est accompagnée d'électrons Auger qui sont émis suite à la désexcitation de l'atome qui a cédé un électron de cœur. Cette émission Auger a lieu environ à 10^{-14} secondes après l'émission du photoélectron (l'émission de photons fluorescents X est aussi un phénomène qui a lieu pendant la désexcitation de l'atome mais il est négligeable ici). En conclusion normalement une photoémission donne l'émission de deux électrons : un photoélectron et un électron Auger.

Même si l'ionisation est faite sur une profondeur que quelques μm , que les électrons qui proviennent de quelques dizaines d'angströms sous la surface peuvent être extraits sans perte d'énergie. C'est ces électrons qui produisent les pics dans le spectre qui sont les plus importants et qui servent à la l'exploitation de la mesure. Ceux qui proviennent de plus en profondeur ont déjà perdu de l'énergie dans la matrice du matériau.

Comme le libre parcours moyen des électrons est très faible (Tableau An. 1) les électrons analysés proviennent juste des premières couches atomiques de la surface de l'échantillon. Généralement la profondeur maximale de provenance des électrons est 3 fois le libre parcours moyen des électrons dans un matériau.

Photoélectron	σ	λ (Å)	$e = 3.\lambda$ (nm)
Al 2p	0,0072	32,69	9,8
O 1s	0,04	24,22	7,2
C 1s	0,013	28,85	8,6
Si 2p	0,011	32,22	9,6

Tableau An. 1 Section efficace (σ) [Yeh85], libre parcours moyen (λ) [NISTa] et profondeur maximale de provenance des photoélectrons analysés.

Le spectromètre de l'INL, de type V.S.W (ESCA 150), est équipé de deux sources standard de photons X, AlK_α monochromatisées et MgK_α (respectivement à 1486,6 eV et 1253,6 eV). Nous avons toujours utilisé la source X AlK_α monochromatisée. La raie AlK_α est constituée d'une raie principale accompagnée de raies satellites. L'utilisation d'un monochromateur permet d'éliminer ces raies satellites et de minimiser la largeur de la raie X principale. L'angle entre les rayons X monochromatisés et l'analyseur est égal à 54° .

Annexe 3 : Mesure C-V

. Dans le cas d'une structure MOS idéale (différence de travaux de sortie du métal et du silicium nulle, diélectrique électriquement neutre, aucun état d'interface), le diagramme de bandes associé ne présente aucune courbure à l'équilibre ($V_g=0$). En réalité la différence des travaux de sortie ($\phi_m-\phi_{Si}\neq 0$), la présence de charges dans le diélectrique ($Q_f\neq 0$) et d'états d'interface Si/diélectrique ($D_{it}\neq 0$) font apparaître une courbure de bandes même à l'équilibre. Il est alors nécessaire d'appliquer une tension bien déterminée (V_{fb}) pour ramener le système en régime de « bandes plates » ($V_{fb}\neq 0$).

Il est possible de différencier trois régimes de fonctionnement selon la valeur de V_g par rapport à V_{fb} . Prenons le cas d'un substrat de silicium de type p (Figure An. 5).

- Régime d'accumulation ($V_g < V_{fb}$)

Les porteurs majoritaires (ici les trous) sont attirés à l'interface diélectrique/silicium. Réduire V_g revient à renforcer la présence des trous dans cette zone ($p_s \gg n_s$). Dans ce cas, seule la contribution capacitive du diélectrique est mesurée par le dispositif.

- Désertion ($V_g \geq V_{fb}$)

La polarisation est telle que les trous sont repoussés vers le volume du substrat, laissant près de l'interface une zone désertée semblable à la ZCE d'une jonction $p-n$. Cette zone présente donc une capacité couplée à celle du diélectrique. Quelle que soit la fréquence de modulation du signal, la taille de la zone de désertion - donc la capacité - est modulée par la tension de grille appliquée car les électrons majoritaires ont un temps de réponse très faible.

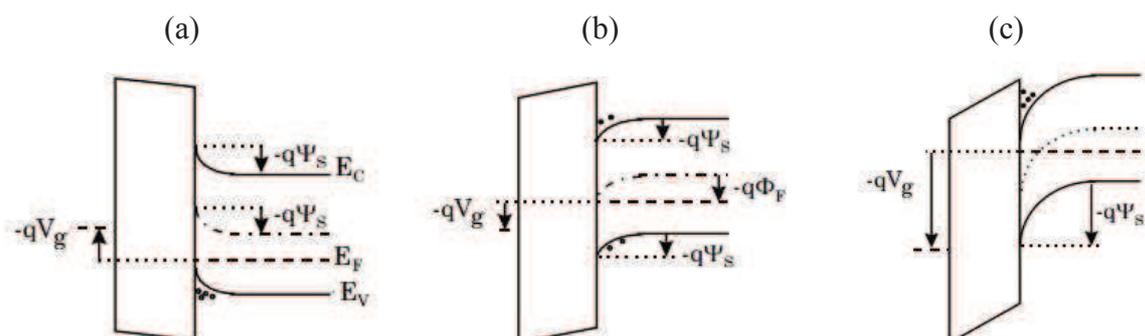


Figure An. 5 Diagrammes de bandes d'une structure MOS en régime (a) d'accumulation (b) de désertion (c) d'inversion.

- Inversion ($V_g \gg V_{fb}$)

Lorsque la tension de grille largement supérieure à V_{fb} , la concentration en électrons minoritaires attirés près de l'interface augmente si bien que ces derniers deviennent majoritaires dans cette zone ($p_s \ll n_s$). Les électrons seront alors assujettis aux variations de la

tension de grille selon le niveau de fréquence de modulation. En effet à haute fréquence, les électrons sont incapables de suivre le signal et ne compensent pas la variation de charge appliquée au métal. La capacité mesurée sera la somme des contributions de la ZCE et du diélectrique. En revanche à faible fréquence les électrons sont en mesure de suivre les variations du signal et la capacité mesurée est celle du diélectrique.

Annexe 4 : Déclin de photoluminescence à température ambiante

Un banc de mesure de photoluminescence résolue en temps (TRPL) a été utilisé pour mesurer la durée de vie dans les zones ablatées. La TRPL enregistre l'évolution temporelle de la concentration des porteurs en excès générés par une excitation optique pulsée. Elle permet d'accéder de façon directe et non destructive à la durée de vie des porteurs minoritaires. Un système de comptage de photons uniques a été développé au laboratoire pour la mesure de TRPL à température ambiante dans le silicium [Parola16].

L'émission de photons dans un semi-conducteur soumis à une excitation lumineuse est associée à la recombinaison des porteurs de charges. La photoluminescence est couramment utilisée pour caractériser le dopage, les concentrations en impuretés ou en défauts dans le silicium. Dans le cas des recombinaisons bande à bande, l'émission d'un photon résulte d'une transition électronique entre un état d'énergie E_c dans la bande de conduction et un état d'énergie E_v de la bande de valence (Figure An. 6). Le photon émis aura donc l'énergie $E_\gamma = E_g - E_{ph}$ où E_{ph} l'énergie du phonon. Dans le silicium, E_{ph} est de l'ordre de 30 meV et E_g vaut 1.12eV. L'énergie libérée durant la transition sera donc de l'ordre de 1,09 eV, soit 1137 nm.

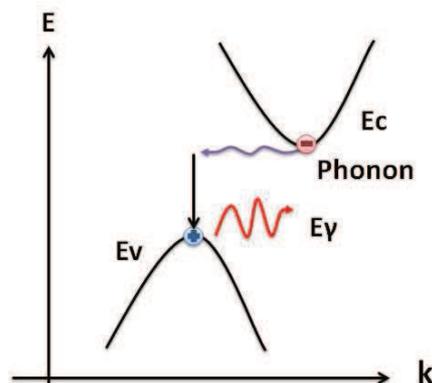


Figure An. 6 Représentation schématique d'une recombinaison radiative dans un semi-conducteur à gap indirect assistée par phonons.

L'intensité de photoluminescence (I_{PL}) est fonction du produit de porteurs libres dans la bande de conduction et dans la bande de valence. En pratique, on se place souvent dans le cas où I_{PL} peut être calculée en utilisant une approximation à une dimension (suivant l'épaisseur de l'échantillon, notée x) en considérant la génération de porteurs uniforme dans les autres directions (y et z) de l'espace. Expérimentalement cette condition est réalisée si la taille de la

source d'excitation a des dimensions (y,z) plus importantes que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires afin de négliger la diffusion latérale des porteurs. A une dimension, avec une excitation lumineuse dépendant du temps, I_{PL} s'écrit :

$$I_{PL}(t) \sim \beta \int_0^W [n_0(x,t) + \Delta n(x,t)] \times [(p_0(x,t) + \Delta p(x,t))] dx \quad \text{An. 8}$$

β est le coefficient de recombinaison radiative de l'ordre de $9,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour le silicium, W est l'épaisseur de l'échantillon, n_0 et p_0 sont respectivement la concentration d'électrons et de trous libres à l'équilibre. Δn et Δp sont respectivement la concentration d'électrons et de trous libres photogénérés, considérés égaux. Dans le cas d'un substrat de silicium de type n dopé avec N_d atomes donneurs, $n_0 \sim N_d$ et $p_0 \ll n_0$. $I_{PL}(t)$ se simplifie :

$$I_{PL}(t) \sim \beta \int_0^W (N_d \Delta p(x,t) + \Delta p^2(x,t)) dx \quad \text{An. 9}$$

Si la distribution de porteurs de charge Δp est uniforme dans le volume de l'échantillon (longueur d'onde d'excitation ayant une grande longueur de pénétration et/ou durée d'éclairement suffisamment long), $I_{PL}(t)$ s'écrit :

$$I_{PL}(t) \sim \beta [N_d \Delta p(t) + \Delta p^2(t)] \quad \text{An. 10}$$

Suivant le niveau d'injection Δp , le premier ($N_d \Delta p(t)$) ou le deuxième ($\Delta p^2(t)$) terme de l'équation ci-dessus sera prédominant.

Par ailleurs, la relation entre l'intensité de photoluminescence et la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires τ_{eff} est obtenue à partir de l'équation de continuité comme il a été décrit au chapitre A :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta p(t)}{G(t) - \frac{d\Delta p(t)}{dt}} \quad \text{An. 11}$$

$G(t)$ est le taux de génération des porteurs de charge. Si $G(t) = 0$ (excitation lumineuse coupée) :

$$\frac{d\Delta p(t)}{dt} = \frac{-\Delta p(t)}{\tau_{eff}} \quad \text{An. 12}$$

Si τ_{eff} est considéré constant dans la plage de mesure, la solution de l'équation ci-dessus peut s'exprimer :

$$\Delta p(t) \sim \Delta p_0 e^{\frac{-t}{\tau_{eff}}} \quad \text{An. 13}$$

La relation entre I_{PL} et $\Delta p(t)$ s'écrit donc :

$$I_{PL}(t) \sim AN_d \Delta p_0 e^{\frac{-t}{\tau_{eff}}} + B(\Delta p_0)^2 e^{\frac{-2t}{\tau_{eff}}} \quad \text{An. 14}$$

Le premier terme correspond à des conditions de faible injection ($\Delta p \ll N_d$) et le second terme à des conditions de forte injection ($\Delta p \gg N_d$).

Annexes: Sources bibliographiques

- [Cuevas04] CUEVAS A. and MACDONALD D. Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers. *Solar Energy*, 2004, vol. 76, n°1-3, pp. 255-262.
- [Lelièvre07] Lelièvre J.F., *Elaboration de SiNx :H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*, Thèse de doctorat, Institut des Nanotechnologies de Lyon , 2007.
- [Nagel99] NAGEL H., BERGE C. and ABERLE A.G. Generalised analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 1999, vol. 86, n° 11, pp. 6218-6221.
- [NISTa] National Institute of Standards and Technology, Standard reference Database 71, Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database
- [Sinton06] Sinton R.A. Mode d'emploi du dispositif de mesure de durée de vie effective. Boulder, CO, USA, Sinton Instruments, 2006-2013.
- [Sinton96] Sinton R.A., Cuevas A., Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data, *Applied Physics Letters*, 1996, vol. 69, n°17, pp. 2510-2512.
- [Yeh85] .J. Yeh, I. Lindau, Atomic subshell photoionization cross section and asymmetry parameters : $1 \leq Z \leq 103$, *Atomic data and nuclear data tables* 32, 1985



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : BARBOS
(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

DATE de SOUTENANCE : 14/12/2016

Prénoms : Corina

TITRE : Passivation de surface des cellules photovoltaïques en silicium cristallin : dépôt par ALD et caractérisation des couches minces d'Al₂O₃

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : AAAALYSEIXXXX

Ecole doctorale : EEA

Spécialité : Electronique, micro et nanoélectronique, optique et laser

RESUME :

La réduction des recombinaisons aux surfaces des cellules solaires est un enjeu fondamental pour l'industrie photovoltaïque. La passivation des défauts électriques en surface peut être obtenue par la formation de liaisons chimiques ou par l'apport de charges électriques capables de repousser un type de porteurs. Ces effets peuvent être obtenus grâce à des couches minces fonctionnalisées déposées sur les surfaces des matériaux qui constituent les cellules. Dans le cadre de cette thèse nous avons étudié la passivation de surface du silicium par des couches minces d'Al₂O₃ déposées par ALD. La caractérisation physique, optique, structurale et chimique des couches déposées a été réalisée. Une optimisation du procédé d'élaboration (nettoyage pré dépôt, paramètres de dépôt et de recuit) de couches d'alumine a été nécessaire pour répondre aux exigences de la réduction de recombinaisons de surface et obtenir des résultats de passivation optimisés. Enfin, différentes briques technologiques nécessaires à l'intégration de ces couches dans l'architecture d'une cellule solaire silicium ont été étudiées et développées.

MOTS-CLÉS : passivation, cellule photovoltaïque, ALD

Laboratoire (s) de recherche : Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL - UMR 5270)

Directeur de thèse: BLANC-PELISSIER Danièle

Co-Directeur de thèse : BLANQUET Elisabeth

Président de jury :

Composition du jury : MASSINES Françoise, VALLEE Christophe, Lê Quang Nam, LEMITI Mustapha, BLANC-PELISSIER Danièle, BLANQUET Elisabeth, FAVE Alain, CUMINAL Yvan