



**HAL**  
open science

# Apport de l'excitation microonde ECR à la pulvérisation réactive pour le dépôt de couches minces SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> H, étude des propriétés optiques et électriques

Abdellatif Bachar

► **To cite this version:**

Abdellatif Bachar. Apport de l'excitation microonde ECR à la pulvérisation réactive pour le dépôt de couches minces SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> H, étude des propriétés optiques et électriques. Matériaux. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2019. Français. NNT : 2019CLFAC068 . tel-02613007

**HAL Id: tel-02613007**

**<https://theses.hal.science/tel-02613007>**

Submitted on 19 May 2020

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

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

Numéro d'ordre : D. U. xxxx

# UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

xxx

## THESE

présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

*Spécialité : Chimie des Matériaux*

Par **BACHAR Abdellatif**

**APPORT DE L'EXCITATION MICROONDE ECR A LA PULVERISATION  
REACTIVE POUR LE DEPOT DE COUCHES MINCES  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ , ETUDE  
DES PROPRIETES OPTIQUES ET ELECTRIQUES**

Soutenue le 17 juillet 2019, devant la commission d'examen.

Laurent Thomas	Professeur, PROMES, Perpignan	Président du jury
Matthieu Petit	Maître de conférences HDR, CINAM, Marseille	Rapporteur
Nicolas Martin	Professeur, Femto-ST, Besançon	Rapporteur
Antoine Goullet	Professeur, IMN, Nantes	Examineur
Eric Tomasella	Professeur, ICCF	Directeur de thèse
Christine Robert-Goumet	Maître de conférences HDR, IP	Directrice de thèse
Angélique Bousquet	Maître de conférences HDR, ICCF	Encadrante scientifique
Guillaume Monier	Ingénieur d'étude HDR, IP	Encadrant scientifique







## Remerciements

Ce travail de thèse est une collaboration entre l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand et l'Institut Pascal. Il se situe dans le cadre de l'action Photoplas du défi 3- LABEX IMOBS<sup>3</sup> et dans le cadre du projet ANR HD-PLAMSA SINOCH. Je remercie donc le LABEX et l'Agence Nationale de Recherche d'avoir financé cette thèse.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres de jury. Monsieur Nicolas MARTIN, Professeur à l'institut FEMTO à Besançon et Monsieur Matthieu PETIT, Maître de conférences à l'Institut CINAM à Marseille et Monsieur Antoine GOULLET, Professeur à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes d'avoir jugé mon travail. Je remercie également Monsieur Laurent THOMAS, Professeur au laboratoire PROMES de l'Université Perpignan Via Domitia, qui a présidé ce jury.

Je remercie aussi les membres du projet ANR, Laurent THOMAS, Antoine GOULLET, Mohamed BELMAHI, Christophe CARDINAUD, Yohan GAZAL et Béatrice PLUJAT pour toutes leurs contributions dans le projet et dans mes travaux de recherche.

Je souhaite aussi adresser mes remerciements les plus profonds à Eric TOMASELLA et Angélique BOUSQUET de l'équipe MATEPP de l'ICCF et Christine ROBERT-GOUMET et Guillaume MONIER de l'équipe Surfaces et Interfaces de l'Institut Pascal d'avoir dirigé et encadré ma thèse. Je les remercie pour m'avoir aidé et facilité mes travaux de recherche et pour l'apport très enrichissant tant au niveau scientifique qu'humain grâce à la complémentarité des deux équipes. Sans oublier leurs encouragements depuis le début. Ils se sont montrés disponibles, compréhensifs et très efficaces. Leurs soutiens dans les moments difficiles m'ont encouragé et permis de réaliser mon rêve de devenir docteur.

Sans oublier le personnel technique : Nathalie GAILLARD-CAPERAA, Joël CELLIER, Rodolphe THIROUARD et Elodie PETIT. De l'Institut Pascal, un grand merci à Christelle VARENNE et Amadou NDIAYE pour les mesures C-V. Mes remerciements s'adressent ensuite aux personnels du CEMTHI d'Orléans et plus particulièrement à Thierry SAUVAGE pour la caractérisation RBS et ERDA des films. J'adresse également mes remerciements à Christine Taviot-Gueho pour la caractérisation PDF.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui ont partagé avec moi cette période : Elodie, Jérémy, Michael, Mounder, Anthony, Tomy, Paul, Sara, Sahal et Hussein, avec lesquels j'ai passé de très bons moments.

Mes derniers mots sont consacrés à ma famille : ma mère, mon père et mes sœurs, qui malgré la distance ont toujours été là. Ils ont fait de moi l'homme que je suis aujourd'hui, tous les mots du monde ne suffiront pour leur exprimer ma reconnaissance.

## Tables des matières

Introduction générale.....	21
I. Bref état de l'art sur le matériau étudié et le procédé d'élaboration .....	27
I.1 Généralités et applications concernant les matériaux de type $\text{SiC}_x\text{N}_y$ .....	29
I.2 Rappel sur l'effet photovoltaïque et les pertes fondamentales et technologiques .....	31
I.2.1 L'effet photovoltaïque.....	31
I.2.2 Les pertes fondamentales .....	33
I.2.3 Les pertes technologiques .....	33
I.3 Description d'utilisation de couches minces antireflet ou de passivation pour augmenter l'efficacité de cellules PV .....	36
I.3.1 Les couches antireflets .....	36
a. Concept de base.....	36
b. Utilisation de mono ou multicouche .....	37
c. Utilisation de couche à gradient d'indice .....	38
d. Revêtement cœur-coquille.....	39
I.4 La passivation .....	41
I.4.1 La passivation chimique.....	41
I.4.2 Passivation par effet de champ.....	42
I.5 Description de quelques matériaux permettant d'obtenir de bonnes propriétés antireflet et de passivation.....	42
I.6 Amélioration de l'interface $\text{Si}/\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$ .....	46
I.7 Dépôt de couches minces par procédés plasma.....	50
I.7.1 Plasma : définition.....	50
I.7.2 Caractéristiques de la décharge .....	53
I.7.3 La pulvérisation cathodique .....	54
I.7.4 Croissance d'une couche mince .....	62
I.7.5 Variante de la pulvérisation cathodique .....	63
a. Choix de la fréquence d'excitation.....	63

b.	Définition du potentiel d'autopolarisation .....	65
c.	Utilisation d'un champ magnétique additionnel .....	66
I.7.6	La pulvérisation réactive .....	67
I.7.7	Plasma de résonance cyclotronique électronique (ECR) .....	70
I.8	Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt des couches minces .....	72
I.8.1	Réacteur plasma ECR couplé à la pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence .....	72
I.8.2	Bâti UHV .....	74
I.8.3	Source plasma à décharge GDS (Glow Discharge Source) .....	76
I.8.4	Source de plasma à résonance cyclotronique électronique ECR .....	76
I.9	Conclusion .....	77
II.	Etude du procédé par spectroscopie d'émission optique .....	81
II.1	Les gaz réactifs .....	83
II.1.1	Réactions du méthane .....	83
II.1.2	Réactions du diazote .....	85
II.2	Etude de la pulvérisation réactive en présence d'un seul gaz réactif .....	86
II.2.1	Pulvérisation r.f en Ar/N <sub>2</sub> .....	87
II.2.2	Pulvérisation r.f en Ar/CH <sub>4</sub> .....	90
II.3	Etude du plasma ECR .....	92
II.3.1	Plasma ECR en Ar/N <sub>2</sub> .....	92
II.3.2	Plasma ECR en Ar/CH <sub>4</sub> .....	94
II.3.3	Plasma ECR en Ar/N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	96
II.4	Etude de la pulvérisation réactive r.f couplée au plasma ECR .....	99
II.4.1	Pulvérisation réactive r.f assistée par plasma ECR en Ar/N <sub>2</sub> .....	99
II.4.2	Pulvérisation réactive r.f assistée par plasma ECR en Ar/CH <sub>4</sub> .....	102
II.5	Etude du plasma en présence des deux gaz réactifs .....	104
II.5.1	Cas de la pulvérisation réactive en Ar/N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	104
II.5.2	Cas de la pulvérisation réactive RF couplée au plasma ECR en Ar/N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ...	106

II.6	Etude du plasma dans les conditions de croissance.....	110
II.7	Conclusion .....	113
III.	Etude de la composition et de la structure des films $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ .....	115
III.1	Caractérisation des films Par RBS, XPS et IRTF .....	117
III.1.1	Caractérisation des couches obtenues par pulvérisation réactive RF magnétron 117	
a.	Etude de la composition chimique .....	118
a.	Etude de l'environnement chimique par XPS .....	122
b.	Etude de l'environnement chimique par IRTF.....	127
III.1.2	Caractérisation des couches minces obtenues par pulvérisation réactive RF associée aux plasmas ECR .....	131
a.	Caractérisation par RBS, XPS et IRTF des dépôts réalisés à une puissance microonde de 400 W .....	132
b.	Caractérisation par RBS, XPS et IRTF des dépôts réalisés à une puissance microonde de 800 W .....	136
III.1.3	Discussion .....	139
III.2	Etude de l'oxydation des films de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ .....	145
III.2.1	Détermination de la source d'oxygène .....	145
III.2.2	Cinétique de l'oxydation .....	147
III.2.3	Evolution du taux d'oxygène en fonction de la composition.....	148
III.3	Etude de l'hydrogène dans les films $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ .....	149
III.3.1	Etude du taux d'hydrogène lié par IRTF .....	150
III.3.2	Etude de l'hydrogène total par ERDA .....	154
III.4	Densité des films .....	156
III.5	Morphologie des films .....	158
III.6	Conclusion .....	159
IV.	Propriétés optique et électrique des films $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ et amélioration de l'interface $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H/Si}$ .....	163
IV.1	Propriétés optiques des couches de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ .....	165

IV.1.1	Indice de réfraction.....	166
IV.1.2	Coefficient d'extinction.....	169
IV.1.3	Gap optique .....	170
IV.1.4	Paramètre d'Urbach.....	174
IV.2	Propriétés électriques des couches $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ : mesures C-V .....	176
IV.2.1	Constante diélectrique .....	177
IV.2.2	Densité de charges.....	180
IV.2.3	Etats d'interface.....	182
IV.3	Nitruration de silicium par plasma d'azote .....	184
IV.3.1	Protocole expérimental.....	184
IV.3.2	Caractérisation de la couche nitrurée par XPS .....	185
IV.3.3	Effet de la nitruration sur la croissance de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ .....	189
IV.3.4	Effet de la nitruration sur les propriétés électriques de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ .....	190
IV.4	Conclusion .....	191
	Conclusion générale et perspectives.....	195
V.	Références bibliographiques .....	203
VI.	Annexes.....	221
VI.1	Spectroscopie d'émission optique (SEO) .....	223
VI.2	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford .....	226
VI.3	La technique ERDA (Elastic Recoil detection Analysis) .....	228
VI.4	Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	228
VI.5	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	231
VI.6	Ellipsométrie spectroscopique .....	232
VI.7	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	233
VI.8	Spectroscopie UV-Visible.....	235
VI.9	Mesure Capacité-Tension C-V.....	236

## Liste des figures

Figure I.1 : Schéma des trois cas qui peuvent se produire lorsqu'un photon heurte un semi-conducteur. ....	32
Figure I.2 : Schéma d'une cellule photovoltaïque de silicium classique.....	33
Figure I.3 : Schéma comparatif des phénomènes de réflexion sur surfaces plane et texturée. I est l'intensité lumineuse incidente, R est le coefficient de réflexion et T celui de transmission [51]. ....	35
Figure I.4 : (a) Procédure de création de structures hiérarchiques sur une surface de silicium. (b) imagerie MEB en coupe transversale de pyramides en silicium créées avec une gravure KOH, (c) imagerie MEB en coupe transversale de structures hiérarchiques générées par gravure assistée par Ag [52]......	36
Figure I.5 : Propagation de la lumière à travers une monocouche (gauche) et de multicouches (droite) déposées sur un substrat ( $n_s > n_n$ , avec $n_s$ et $n_n$ les indices du substrat et de la couche respectivement [52]. ....	37
Figure I.6 : Illustration du parcours d'un faisceau lumineux dans le cas d'un film antireflet à gradient d'indice de réfraction tiré de [54]......	38
Figure I.7 : (a) Image des yeux de moustique antireflet et antibuée. (b) Une image MEB d'un seul œil de moustique. (c) Deux ommatidies voisines. (d) Nanostructure de type hexagonale couvrant une ommatidienne. [58]......	38
Figure I.8 : Schéma représentant l'évolution du gradient d'indice de réfraction d'une nanostructure de type pyramidale [53]......	39
Figure I.9 : Illustration schématique de la préparation du revêtement cœur coquille SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> avec indice de réfraction propriétés autonettoyante ajustable. ....	39
Figure I.10 : Spectre de transmittance de couches à base de nano sphères creuses de SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> de 90-HSTN14, 60-HSTN14 and 0-STN14 avec un diamètre interne des nano sphères de SiO <sub>2</sub> de 90, 60 et 0 nm respectivement.....	40
Figure I.11 : Schéma explicatif de la passivation chimique par atomes d'hydrogène.....	41
Figure I.12 : Modèle de structure en coupe transversale de la condensation de Si(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> adsorbé vers un réseau Si-N. Adapté de Smith et al. [65]......	43
Figure I.13 : Schéma de la cellule de décharge DBD [67]......	44
Figure I.14 : Indice de réfraction de SiN en fonction de R=NH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub> pour différents modes de décharge [66]......	44

Figure I.15 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaire $\tau_{eff}$ en fonction de l'excitation plasma (FZ Si de type n), avant et après RTA [66].	44
Figure I.16 : Film antireflet et de passivation de surface : (a) procédure de conception et (b) application aux cellules solaires de laboratoire en silicium.	45
Figure I.17 : réflectance et rendement quantique de plusieurs couches Antireflets et de passivation déposées sur substrats de silicium.	45
Figure I.18 : Profil de composition de la couche de nitrure formée dans le cas d'une nitruration à 1 Pa (a) et 5 Pa (b).	47
Figure I.19 : Evolution de la quantité totale d'azote implantée et sa profondeur moyenne en fonction de la tension de polarisation [75].	48
Figure I.20 : Evolution de l'épaisseur de la couche de silicium nitruré en fonction de la tension d'accélération des particules.	49
Figure I.21 : Température des électrons et des neutres en fonction de la pression.	52
Figure I.22 : Caractéristique courant-tension d'une décharge gazeuse [82].	53
Figure I.23 : Régions distinguées dans une décharge luminescente en courant continu (D.C.) et variation du potentiel, du champ électrique et de la densité de charges correspondante.	54
Figure I.24: principe général d'une enceinte de pulvérisation.	55
Figure I.25 : Pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique d'une cible de silicium bombardée par des ions argon et néon d'énergie comprise entre 50 et 1000 eV.	56
Figure I.26 : Mécanismes de pulvérisation : (a) régime de collision simple ; (b) régime de cascades collisionnelles ; (c) régime de porosité thermique.	57
Figure I.27 : Variations du coefficient de pulvérisation du cuivre en fonction de l'énergie des ions d'argon incidents.	58
Figure I.28 : Rendement de pulvérisation de Si, C et N par des ions $Ar^+$ de différentes énergies pour différents types de cibles : Si, SiC et $Si_3N_4$ .	60
Figure I.29 : Variation du rendement de pulvérisation en fonction du numéro atomique pour des ions incidents argon de 400 eV.	61
Figure I.30 : Distribution en énergie des atomes neutres pulvérisés.	61
Figure I.31 : Distribution angulaire des particules pulvérisées par bombardement d'ions de différentes énergies sous incidence oblique.	62
Figure I.32 : Modèle structural proposé par Movchan et Demchischin et repris par Thornton [66].	63
Figure I.33 : Alternances positive et négative d'une polarisation r.f.	64

Figure I.34 : Fréquence ionique en fonction de la masse de l'ion exprimée en unité de masse atomique [84].	64
Figure I.35 : Représentation du potentiel moyen entre les électrodes. $V_p$ : potentiel plasma et $V_b$ : potentiel d'auto-polarisation de la cible.	65
Figure I.36 : Trajectoire des électrons autour d'une ligne du champ magnétique $B$ .	66
Figure I.37 : Schéma de la configuration d'un module de pulvérisation réactive magnétron.	67
Figure I.38 : Représentation schématique de l'évolution de la pression en fonction du débit du gaz réactif.	68
Figure I.39 : trajectoire de l'électron dans un champ magnétique statique et un champ électrique oscillant.	71
Figure I.40 : Schéma d'une antenne de plasma ECR.	72
Figure I.41 : photo de l'extérieur et de l'intérieur du réacteur de dépôt sous vide ainsi que de l'armoire de pilotage associée de la marque Plassys.	73
Figure I.42 : Plages d'utilisation des différentes pompes ainsi que les domaines de vide correspondant.	74
Figure I.43 : Bâti ultravide et ses différentes composantes.	75
Figure I.44 : Schéma de la source de plasma GDS.	76
Figure I.45 : Schéma de la source MPS-ECR de marque SPECS.	77
Figure II.1 : Espèces produites par la décomposition du méthane par voie plasma.	84
Figure II.2 : (a) Suivi de l'intensité d'émission de $Ar^*$ (696,5 nm) et (b) évolution de la température électronique pour un mélange $Ar/N_2$ dans le cas de la pulvérisation réactive RF.	87
Figure II.3 : Suivi de l'intensité relative de (a) la raie $Si^*$ (251,4 nm) et (b) la raie $N_2^*$ (337 nm) pour un mélange $Ar/N_2$ dans le cas de la pulvérisation réactive RF.	88
Figure II.4 : Suivi de (a) la pression totale au sein du réacteur et (b) la tension d'autopolarisation de la cible pour un mélange $Ar/N_2$ dans le cas de la pulvérisation réactive RF.	89
Figure II.5 : Illustration du piégeage des radicaux d'azote aux parois par effet getter.	90
Figure II.6 : Illustration de la réaction de reformation de molécules $N_2$ par réaction de N aux parois nitrurés.	90
Figure II.7 : suivi de l'intensité de (a) la raie $Si^*$ (251,4 nm), (b) de la raie $H_\alpha$ (656,6 nm) en fonction du débit de méthane pour un mélange $Ar/CH_4$ dans le cas de la pulvérisation réactive RF.	91

Figure II.8 : Suivi de (a) l'intensité d'émission de la raie d'argon (696,6 nm) et (b) l'intensité relative de la raie d'émission de l'azote moléculaire (337 nm) et (c) la température électronique en fonction de la puissance microonde pour différents débits de N <sub>2</sub> dans un plasma ECR.....	94
Figure II.9 : Suivi de (a) l'intensité d'émission de la raie d'argon (696,6 nm) et (b) l'intensité relative de la raie d'émission H <sub>α</sub> (656 nm) et (c) la température électronique en fonction de la puissance microonde pour différents débits de CH <sub>4</sub> dans un plasma ECR.....	95
Figure II.10 : évolution de l'intensité d'émission de la raie N <sub>2</sub> * (337 nm) en fonction du débit d'azote pour (a) différents débits de CH <sub>4</sub> à une puissance microonde de 400 W et (b) pour différentes puissance microonde pour un débit de CH <sub>4</sub> de 1,5 sccm. ....	97
Figure II.11 : évolution de l'intensité d'émission de la raie H <sub>α</sub> (656 nm) en fonction du débit d'azote pour (a) différents débits de CH <sub>4</sub> à une puissance microonde de 200 W et (b) pour différentes puissance microonde pour un débit de CH <sub>4</sub> de 1,5 sccm. ....	98
Figure II.12 : Suivi de l'intensité de (a) la raie Si* (251,4 nm,) (b) Ar* et (c) N <sub>2</sub> * pour un mélange Ar/N <sub>2</sub> dans le cas de la pulvérisation réactive RF sans et avec plasma ECR à 400 et 800W en fonction du débit de N <sub>2</sub> . ....	101
Figure II.13 : Détermination de la limite entre le régime de transition et le RPC pour un mélange Ar/N <sub>2</sub> dans le cas de la pulvérisation réactive RF couplée aux plasmas ECR à 400 et 800W, échelle d'intensité modifiée.....	101
Figure II.14 : Suivi de l'intensité de (a) la raie Si* (251,4 nm,) (b) translation verticale de l'intensité de Si* pour la détermination des régimes de pulvérisation et (c) intensité de H <sub>α</sub> pour un mélange Ar/CH <sub>4</sub> dans le cas de la pulvérisation réactive RF couplée aux plasmas ECR à 400 et 800W.....	103
Figure II.15 : Suivi de l'intensité de la raie Si* (251,4 nm) pour un mélange Ar/CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> dans le cas de la pulvérisation réactive RF.....	105
Figure II.16 : Evolution de l'intensité relative de (a) la raie H <sub>α</sub> (656,3 nm) et (b) la raie N <sub>2</sub> * (337 nm) pour un mélange Ar/N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> dans le cas de la pulvérisation réactive RF. ....	106
Figure II.17 : Suivi de l'intensité de (a) la raie Si* (251,4 nm,) (b) translation verticale de l'intensité de Si* pour la détermination des régimes de pulvérisation, (c) évolution de l'intensité relative de N <sub>2</sub> * et (d) évolution de celle de H <sub>α</sub> pour un mélange Ar/N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> dans le cas de la pulvérisation réactive RF couplée aux plasmas ECR à 400 W. ....	107
Figure II.18 : Courbes d'intensité relative de (a) Si*, (b) N <sub>2</sub> * et (c) H <sub>α</sub> pour un mélange Ar, N <sub>2</sub> et CH <sub>4</sub> (1,5 sccm) dans le cas de la pulvérisation réactive RF couplée aux plasmas ECR à différentes puissances (0, 400 et 800 W). ....	109

Figure II.19 : Evolution de (a) l'intensité d'émission de Ar* et (b) de la température électronique en fonction de R pour une puissance du plasma ECR de 0, 400 et 800 W. ....	110
Figure II.20 : Evolution de (a) l'intensité relative d'émission la raie Si*, (b) la raie N <sub>2</sub> * et (c) la raie H <sub>α</sub> en fonction de R pour une puissance du plasma ECR de 0, 400 et 800 W.....	111
Figure III.1 : Spectre XPS général d'une couche SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> :H déposée à R=1. ....	118
Figure III.2 : Profil de composition d'une couche SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> :H déposée à R =0,54 réalisé par XPS.....	119
Figure III.3 : Spectre expérimentale et sa simulation d'une couche SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> :H déposée par pulvérisation réactive avec R= 0,67 sur un substrat de carbone vitreux. ....	120
Figure III.4 : Variation de la composition chimique obtenue (a) par XPS et (b) par RBS des films élaborés par pulvérisation RF réactive en fonction de R où le débit d'azote varie de 0 à 1 sccm.....	120
Figure III.5 : Décompositions des pics Si2p (a), C1s (b), N1s (c) et O1s (d) à partir du spectre XPS d'une couche déposée pour R= 0,34.....	123
Figure III.6 : Evolution des intensités relatives des différentes contributions des pics (a) Si2p, (b) C1s, (c) N1s et (d) O1s en fonction de R pour des films déposés par pulvérisation réactive RF magnétron.....	125
Figure III.7 : Spectre infrarouge brute d'un film déposé par pulvérisation réactive de silicium sous mélange de gaz d'Ar, N <sub>2</sub> et CH <sub>4</sub> déposé à R=0,67.....	127
Figure III.8 : Décomposition de la fingerprint située entre 600 et 1400 cm <sup>-1</sup> du spectre de vibration IRTF pour des films déposés par pulvérisation RF réactive avec plasma ECR à 400 W pour (a) R= 0, (b) R= 0,34, (c) R= 0,67 et (d) R= 1. ....	129
Figure III.9 : Evolution des intensités relatives des modes de vibration identifiés de la fingerprint en fonction de R pour les films déposés par pulvérisation réactive r.f. ....	130
Figure III.10 : (a) Spectres IRTF de a-SiC:H et a-SiCN:H déposés avec différents débit de N <sub>2</sub> . (b) Décomposition de la fingerprint de a-SiC:H (i) sans N <sub>2</sub> et (ii) a-SiCN:H avec un débit de N <sub>2</sub> de 20 sccm [158]. ....	131
Figure III.11 : Variation de la composition chimique des films élaborés par pulvérisation RF réactive associée à une excitation ECR microonde de 400 W en fonction de R.....	132
Figure III.12 : Evolution des intensités relatives des différentes contributions des pics (a) Si2p, (b) C1s, (c) N1s et (d) O1s en fonction de R pour des films déposés par pulvérisation réactive RF magnétron assistée par plasma ECR à une puissance de 400 W. ....	134

Figure III.13 : Evolution des intensités relatives des modes de vibration identifiés de la fingerprint en fonction de R pour les films déposés par pulvérisation réactive r.f assistée par plasma ECR à une puissance de 400 W. ....	135
Figure III.14 : Variation de la composition chimique des films élaborés par pulvérisation RF réactive associée à une excitation ECR microonde de 800 W en fonction de R.....	136
Figure III.15 : Evolution des intensités relatives des différentes contributions des pics (a) Si2p, (b) C1s, (c) N1s et (d) O1s en fonction de R pour des films déposés par pulvérisation réactive RF magnétron assistée par plasma ECR à une puissance de 800 W. ....	137
Figure III.16 : Evolution des intensités relatives des modes de vibration identifiés de la fingerprint en fonction de R pour les films déposés par pulvérisation réactive r.f assistée par plasma ECR à une puissance de 800 W. ....	138
Figure III.17 : représentation de la composition en Si, C et N des films déposés par pulvérisation réactive couplée aux plasmas ECR à 0, 400 et 800 W. ....	139
Figure III.18 : Flux de silicium et de carbone calculés à partir des mesures RBS en fonction de R pour les échantillons déposés sans et avec excitation microonde de 400 et 800 W. ....	141
Figure III.19 : Comparaison des vitesses de dépôt des films déposés par pulvérisation réactive et par pulvérisation réactive assisté par plasma ECR à 400 et 800 W. ....	142
Figure III.20 : Evolution obtenue par XPS des intensités relatives des liaisons Si-C, Si-N, C=C et Si-O en fonction de R pour les films déposés par pulvérisation réactive associée aux plasmas ECR à 0,400 et 800 W.....	144
Figure III.21 : Schéma du réacteur de dépôt de couches minces couplé à la chambre d'analyses XPS de la plateforme OPTIMIST. ....	146
Figure III.22 : Compositions chimiques de deux films déposés par pulvérisation réactive à R= 0 et R= 1 obtenues par XPS de la plateforme OPTIMIST. ....	146
Figure III.23 : Evolution de la densité des liaisons Si-O déterminée par IRTF pour un film SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> :H déposé par pulvérisation réactive avec R= 0,34. ....	147
Figure III.24 : Taux d'oxygène en fonction de R pour les séries déposées par pulvérisation réactive sans et avec plasma ECR à 400 puis 800 W.....	148
Figure III.25 : Mouillabilité de surface des films déposés pour (a) R= 0, (b) R= 0,34 et (c) R= 1. ....	149
Figure III.26 : Evolution de la densité des liaisons X-H en fonction du rapport de mélange gazeux pour les échantillons déposés à (a) 0 W, (b) 400 W et (c) 800 W. ....	152
Figure III.27 : Variation des densités de liaisons C-H, N-H et Si-H en fonction du rapport [TMS]/[NH <sub>3</sub> ] [155]. ....	153

Figure III.28 : Densité d'atomes d'hydrogène contenus dans les films de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ déposés (a) sans excitation microonde (b) avec excitation microonde de 400 W puis (c) à 800 W en fonction de R. ....	155
Figure III.29 : Evolution de la densité des films en fonction du pourcentage de carbone pour les séries déposées par pulvérisation réactive sans et avec plasma ECR à 400 puis 800 W..	157
Figure III.30 : images MEB de films de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ déposés à R= 0- 0,34 et 1 à différentes puissances microonde (0, 400 et 800 W). ....	158
Figure IV.1 : schéma du modèle géométrique utilisé pour la détermination de l'épaisseur et des indices optiques des films par ellipsométrie spectroscopique. ....	166
Figure IV.2 : Variation de l'indice de réfraction en fonction la longueur d'onde et de R pour des échantillons déposés par (a) pulvérisation réactive, (b) pulvérisation réactive assistée par plasma ECR à 400 W et (c) pulvérisation réactive assistée par plasma ECR à 800 W. ....	166
Figure IV.3 : Evolution de l'indice de réfraction (à 633 nm) pour les trois séries d'échantillons déposés à une excitation microonde de 0 W, 400 et 800 W en fonction du rapport $N/(N+C)$ . .....	167
Figure IV.4 : Spectre solaire AM1.5G, les deux lignes verticales délimitant le domaine d'énergie pour une efficacité maximale des cellules solaire de silicium [186]. ....	169
Figure IV.5 : Dispersion du coefficient d'extinction des $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ en fonction de la longueur d'onde pour (a) une série déposée par pulvérisation réactive, (b) une série déposée par pulvérisation réactive assistée par plasma ECR à 400 W et (c) à 800 W.....	170
Figure IV.6 : Spectres UV-Visible en mode transmission d'une série d'échantillons déposés à différentes valeurs de R. ....	171
Figure IV.7 : détermination du gap optique par application de la loi de Tauc [174]. ....	172
Figure IV.8 : Evolution du gap optique en fonction du rapport de composition $N/(N+C)$ pour les films déposés à 0 W, 400 W et 800 W.....	173
Figure IV.9 : Exemple de détermination du paramètre d'Urbach. ....	175
Figure IV.10 : Evolution du paramètre d'Urbach en fonction du rapport de composition $N/(N+C)$ pour les films déposés à 0 W, 400 W et 800 W.....	175
Figure IV.11 : Courbes $C(V)$ (a) une couche de $\text{SiC}_x\text{:H}$ déposée à R=0 et (b) une couche de $\text{SiN}_x$ déposée à R=1 par pulvérisation réactive assistée par plasma ECR à 400 W. ....	177
Figure IV.12 : Evolution de la constante diélectrique des films de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ en fonction de R pour les trois niveaux d'excitation microonde utilisés (0, 400 et 800 W). ....	178
Figure IV.13 : Densité de charge en fonction de R pour des films de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ déposés à 0, 400 et 800 W. ....	181

Figure IV.14 : Effet de la densité des états d'interface sur la pente de la zone de déplétion (courbe idéale en pointillé).....	182
Figure IV.15 : Evolution de la pente de la zone de déplétion des courbes C-V en fonction de R pour les échantillons déposés avec une excitation microonde de 0, 400 et 800 W.....	183
Figure IV.16 : (a) Pic Si2p avant nitruration, (b) N1s et (c) pic Si2p après nitruration obtenus par XPS. ....	186
Figure IV.17 : Evolution de l'indice de réfraction pour les échantillons nitrurés par GDS et ECR et comparaison avec un échantillon témoin (non nitruré). ....	189
Figure IV.18 : Courbes C-V des hétérostructures Al/SiN <sub>x</sub> (R=1)/Si nitruré/Si/Al à deux températures par (a) ECR et (b) GDS et comparaison avec un échantillon témoin non nitruré. Les courbes sont normalisées par rapport à la capacité maximale (accumulation).....	190
Figure VI.1 : Caractérisation du plasma par spectroscopie d'émission optique. ....	223
Figure VI.2 : Schéma du dispositif expérimental des mesures RBS.....	226
Figure VI.3 : principe de la RBS.....	227
Figure VI.4 : Spectre expérimentale et sa simulation d'une couche SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> :H déposée sur un substrat de carbone vitreux.....	227
Figure VI.5 : Schéma de la configuration du dispositif expérimental utilisé pour les analyses ERDA.....	228
Figure VI.6 : Diagramme énergétique du processus de photoémission. ....	229
Figure VI.7 : principaux modes de vibration observés par IRTF.....	232
Figure VI.8 : Illustration du principe de fonctionnement de l'ellipsométrie spectroscopique. ....	233
Figure VI.9 : Schéma du principe de fonctionnement du MEB.....	234
Figure VI.10 : Courbe C-V caractéristique d'une structure MIS idéale. ....	237
Figure VI.11 : Modification de la courbe C(V) théorique en présence de charges et d'états d'interface : (a) idéale, (b) réelle avec présence de charges à l'interface mais $Q_{interface}=0$ et (c) réelle avec présence de charges et d'états d'interface $Q_{interface}\neq 0$ .....	239
Figure VI.12 : Schéma du banc de mesure C-V.....	240

## Liste des tableaux

Tableau I-1 : Techniques de fabrication de surfaces antireflet avec détails techniques.....	40
Tableau I-2 : Seuil de pulvérisation (en eV) en fonction des particules incidentes et du matériau utilisé pour la cible. ....	59
Tableau I-3 : Résumé des principaux paramètres expérimentaux utilisés pour le dépôt de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ par PVD. ....	69
Tableau II-1 : Les espèces émissives étudiées. ....	86
Tableau III-1 : Paramètres de croissance des films de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ par pulvérisation réactive RF magnétron.....	118
Tableau III-2: Liaisons chimiques et leurs énergies de liaison ainsi que leurs largeur à mi-hauteurs utilisées pour la décomposition des spectres XPS. ....	122
Tableau III-3 : Positions des différents modes de vibration des matériaux $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ observés par IRTF. ....	128
Tableau III-4 : Positions des pics et coefficients de proportionnalités utilisés pour le calcul de la densité de liaisons [X-H]. ....	150
Tableau IV-1 : Paramètres expérimentaux utilisés pour la nitruration du silicium par les sources MPS-ECR et GDS. ....	185
Tableau IV-2 : Epaisseurs et compositions chimiques déterminées par XPS des couches nitrurées à l'aide de deux sources plasmas (GDS et MP-ECR pour deux températures de nitruration (Température ambiante et à $T=500^\circ\text{C}$ )). ....	188
Tableau IV-3 : Constantes diélectriques et densités de charge des échantillons nitrurés par ECR et GDS et pour un échantillon témoin non nitruré. ....	190
Tableau VI-1 : Raies d'argon et leurs paramètres nécessaire pour le calcul de $T_e$ [85,198]. .	225



# **Introduction générale**



La consommation mondiale d'énergie ne cesse d'augmenter. En 2017, la hausse a été estimée à 2,1%. Ceci s'accompagne par l'augmentation du niveau de pollution due à l'usage abusif des ressources fossiles, qui constituent plus de 85% de l'énergie produite dans le monde [1]. Dans ce contexte, les sources d'énergies renouvelables, notamment les cellules photovoltaïques gagnent de plus en plus de terrain.

Le rendement actuel des cellules photovoltaïques de silicium avoisine 25%. Ce rendement peut être exprimé en fonction de huit facteurs, rassemblant à la fois les limitations de type fondamentales et technologiques [2] :

$$\eta = \frac{\int_0^{\lambda_g} P(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} P(\lambda) d\lambda} \times \frac{E_G \int_0^{\lambda_g} N(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\lambda_g} P(\lambda) d\lambda} \times \frac{qV_{OC}}{E_g} \times FF \times (1 - R) \times \frac{S - S_{m\acute{e}tal}}{S} \times \eta_{\alpha} \times \eta_{col}$$

Facteurs : (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)

où (1) et (2) : respectivement les facteurs liés aux photons de grande longueur d'onde et ceux ayant une énergie excédentaire, (3) et (4) : respectivement les facteurs de tension et de forme, (5) : la transmittance, (6) : la surface absorbante, (7) : le rendement d'absorption et (8) le rendement de collecte.

Le développement de cellules plus performantes et moins coûteuses pourrait permettre de mieux concurrencer la production d'énergie issue des combustibles fossiles. L'effort de recherche en énergie solaire cible donc l'augmentation de l'efficacité de ces cellules par la réduction des pertes qu'elles peuvent avoir. Parmi les principales pertes, on distingue les pertes par réflexions lumineuses (facteur 5) à la surface des cellules et les pertes suite aux recombinaisons des porteurs de charge (facteur 8). L'une des solutions apportées pour réduire ces pertes est l'utilisation de couches minces antireflet et de passivation.

Les matériaux en films minces à base de silicium ont pris un essor considérable grâce aux progrès réalisés dans le domaine de la microélectronique. Parmi eux, la famille des  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  présente une multitude de propriétés, notamment optiques, électriques et mécaniques, qui la rendent très intéressante en tant que couches antireflet et de passivation.

Pour qu'une couche antireflet et de passivation puisse remplir sa fonction, plusieurs conditions d'ordre fonctionnel doivent être satisfaites, telles que l'indice de réfraction, la transparence, la densité de charges et l'épaisseur. De plus, face aux contraintes environnementales et économiques, beaucoup d'efforts se sont concentrés pour proposer des méthodes de production plus propres et moins onéreuses. C'est dans ce contexte que les

méthodes d'élaboration de couches minces par voies plasma représentent une alternative par rapport à la production par voies humides.

Dans ce contexte, cette thèse est consacrée à l'étude de l'apport de l'excitation microonde ECR à la pulvérisation réactive radiofréquence magnétron, utilisée pour le dépôt de couches minces  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  antireflet et de passivation, à partir d'une cible de silicium solide et un mélange de précurseurs gazeux, sans silane, qui sont l'argon, le méthane et l'azote.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'Institut Pascal et l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, qui nous a permis de synchroniser les efforts des deux équipes et mettre en commun leurs expertises en science de surfaces et interfaces et en croissance de couches minces par procédés plasma. Il a bénéficié d'une aide de l'État gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme "Investissements d'Avenir" dans le cadre du Laboratoire d'Excellence IMobS<sup>3</sup> (ANR-10-LABX-0016) et de l'Initiative d'Excellence IDEX-ISITE CAP 20-25 (ANR-16-IDEX-0001). Il émane également du programme de recherche HD-Plasm-A-SINOCHE soutenu par l'ANR et qui regroupe quatre laboratoires de recherche : l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, le laboratoire PROMES de Perpignan, l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN) et l'Institut Jean Lamour de Nancy (IJL).

Ce manuscrit s'articule de la façon suivante :

Le chapitre I sera consacré à la présentation de la familles des matériaux  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  à travers une étude bibliographique. Nous nous intéresserons ensuite à la description d'utilisation des couches minces antireflet et de passivation pour augmenter l'efficacité des cellules photovoltaïques. Ensuite, nous présenterons une étude bibliographique de la modification de la surface de silicium par plasma  $\text{N}_2$ . Nous nous intéresserons également à la présentation des techniques de dépôt de couches minces que nous utilisons, à savoir la pulvérisation réactive et le plasma ECR à excitation microonde. A la fin de ce chapitre, nous présenterons les dispositifs expérimentaux dont nous disposons avec l'appui de la complémentarité des deux laboratoires dans lesquels ces travaux ont été réalisés.

La mise au point du procédé hybride permettant la croissance de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  sera traitée dans le chapitre II. Nous réaliserons une étude de caractérisation du plasma et sa réactivité dans les différentes configurations dont nous disposons afin de déterminer l'effet du plasma ECR sur les espèces actives issues de la cible de silicium, du méthane et de l'azote. Nous commencerons par la caractérisation du plasma dans le procédé de pulvérisation réactive en fonction des différents mélanges de gaz réactifs utilisés. Nous poursuivrons par une étude du procédé de

plasma ECR en fonction du mélange de gaz et la puissance microonde utilisée. Ensuite nous nous intéresserons à la configuration hybride combinant les deux. Nous finirons ce chapitre par l'étude du procédé dans les conditions de croissance de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  choisies.

A la lumière des résultats obtenus par SEO, le chapitre III sera consacré à l'étude de la croissance de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  et son lien avec la chimie du plasma. Dans un premier temps, nous étudierons la composition et l'environnement chimique de ces films déposés par pulvérisation réactive seule, puis nous nous intéresserons à l'étude de l'apport de l'ECR à la pulvérisation et les changements de stœchiométrie qui peuvent en découler. Ensuite, une étude plus approfondie pour la quantification d'hydrogène ainsi que la détermination de l'origine d'oxygène dans les films sera présentée. A la fin de ce chapitre, nous présenterons une étude de l'effet de l'ajout de l'ECR sur la densité et la morphologie des  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  élaborés.

Enfin, et après la caractérisation chimique et structurale des films  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ , nous poursuivrons dans le chapitre IV l'étude de ces films en déterminant leurs propriétés optiques et électriques, ceci afin de mettre en évidence la possibilité d'utilisation en tant que couches antireflet et de passivation. Ensuite, une étude de la modification de l'interface  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}/\text{Si}$  par plasma  $\text{N}_2$  en utilisant deux sources (ECR et GDS) sera présentée, dans le but de diminuer le taux de défauts au niveau de cette interface. Nous déterminerons également l'effet de la nitruration des substrats de silicium sur la croissance et les propriétés optiques et électriques des  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ .



# I. Bref état de l'art sur le matériau étudié et le procédé d'élaboration



Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction générale, cette thèse a pour objectif de déposer des couches minces  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$  à l'aide d'un procédé plasma (la pulvérisation cathodique magnétron) combinant l'utilisation d'une décharge radiofréquence et microonde. Après une brève description tirée de la littérature concernant des caractéristiques structurales que ce matériau peut posséder et les domaines d'application, nous détaillerons la possibilité de l'utiliser en tant que couche antireflet et de passivation pour le photovoltaïque. Bien évidemment une large part sera dédiée à la présentation du procédé que nous avons utilisé pour mener à bien cette étude.

## I.1 Généralités et applications concernant les matériaux de type $\text{SiC}_x\text{N}_y$

**NB : ici nous ne décrirons principalement que les matériaux élaborés par voie plasma (procédé que nous utiliserons par la suite)**

Les couches minces de nitrure ou carbure de silicium de type  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiC}_y$  ou  $\text{SiN}_x\text{C}_y$ , avec  $0 < x < 1.33$  et  $0 < y < 1$ , connaissent un intérêt de recherche grandissant dans de nombreux secteurs d'application. L'attrait de ces matériaux à base de silicium est attribué à la combinaison de multiples propriétés physiques, mécaniques, électriques et optoélectronique. Ils sont ainsi utilisés dans le domaine de l'automobile, l'aérospatial, la micro-informatique, le solaire ou bien encore dans l'industrie médicale [3–8]. La littérature relative à ces familles de matériaux donne une image complexe des propriétés mais toutes sont associées à la modulation de leurs compositions, structures et morphologies en fonction du procédé employé. Ils peuvent ainsi se présenter sous formes amorphes, cristallisées, posséder un caractère céramique ou polymère [9]. A des températures inférieures à  $500^\circ\text{C}$ , ces matériaux sont essentiellement amorphes avec une variation de leurs teneurs en Si, C, N qui dépend du procédé de dépôt. Ils peuvent également posséder une forte teneur en hydrogène s'ils sont élaborés à partir de précurseur gazeux possédant cet élément [10–12]. La phase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  est à titre d'exemple révélée par Badzian et al. [13] en utilisant la MPACVD (Microwave Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition). L'emploi d' $\text{H}_2$  dans des procédés PECVD ou de catalyseurs métalliques peut également conduire à la formation de nanostructures [14,15]. Enfin des films composites où l'on retrouve des inclusions cristallines dans une matrice amorphe ont été observés par Wagner et al. [16] et Xie et al. [17]. Ces auteurs montrent la présence de phases SiC et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Bien évidemment des recuits post-élaboration permettent également la formation de nanocomposites à haute température à partir de matériaux amorphes [18].

Les  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiC}_y$  ou  $\text{SiN}_x\text{C}_y$  peuvent être employées en tant que revêtement dur protecteur résistant à des conditions sévères d'utilisation (thermiques, environnementales ou chimiques). Cela est en lien avec leur grande dureté qui peut atteindre 40 GPa, leur résistance à l'oxydation ou aux chocs thermiques mais aussi à leur grande qualité tribologique [7,8,19–21].

Les nitrures et carbures de silicium sont utilisés également sur un large spectre d'applications en microélectronique : que cela soit pour les mémoires flash, les microprocesseurs ou bien encore les systèmes intégrés 3D [22]. Plus précisément les  $\text{SiN}_x$  sont employés en tant que barrière à la diffusion pour des couches minces diélectriques de  $\text{SiO}_2$  en incluant une métallisation au cuivre. Les composés  $\text{SiC}_y$ ,  $\text{SiN}_x\text{C}_y$ , et  $\text{SiC}_y\text{O}_z$  sont quant à eux utilisés pour cette fonction barrière en combinaison avec des matériaux à faible constante diélectrique.

$\text{SiN}_x$  et  $\text{SiN}_x\text{C}_y$  peuvent être utilisés comme couches d'encapsulation ou en tant que couche d'arrêt de gravure pour les systèmes interconnectés à base de cuivre, ils sont alors employés séparément ou plus récemment, combinée avec une couche sélective composée de cobalt [23]. Pour les architectures à mémoire flash, les  $\text{SiC}_y\text{O}_z$  sont largement utilisés [22]. D'autres circuits intégrés contiennent des  $\text{SiN}_x$  en tant que diélectrique. On peut citer les condensateurs métal-isolant-métal et les transistors à couches minces (TFT). Grâce à leur constante diélectrique élevée, les nitrures permettent le dépôt de couches plus fines tout en préservant une tension de claquage plus élevée et des courants de fuites plus faibles que  $\text{SiO}_2$  [24,25].

Les  $\text{SiN}_x$  et  $\text{SiC}_y$  sont utilisés également dans les domaines de l'optique et de l'optoélectronique grâce notamment à leur grande plage de gap optique (2,3 eV pour  $\text{SiC}_y$  et 5,1 eV pour  $\text{SiN}_x$ ). Ils rentrent dans la constitution des panneaux d'affichage, ou d'éclairage, des diodes électroluminescentes [26–32], de guides d'onde ou d'autres systèmes optiques plans. Les oxycarbures de silicium hydrogéné amorphes de type  $\text{SiC}_y\text{O}_z$  sont très étudiés aujourd'hui pour leurs propriétés de photoluminescence. Un dopage à l'erbium, permet par exemple des émissions dans le bleu [33–36]. Ramirez et al. ont aussi travaillé sur les propriétés de luminescence de films  $\text{SiON}$  en co-dopant ceux-ci par du  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  et ont mis en évidence la possibilité d'émission dans le bleu et le vert en modulant les intensités avec la teneur en terre rare [37].

Les nitrures de silicium hydrogénés amorphes, ( $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ ), trouvent d'autres applications pour des transistors, ou des afficheurs à cristaux liquides [38,39].

Les  $\text{SiN}_x$  sont employés en biotechnologie et dans le domaine médical en raison de leur stabilité chimique élevée, et de leurs capacités de biocompatibilité [40]. Des études *in vivo* démontrent que les  $\text{SiN}_x$  peuvent être considérés comme biostable [41–43], non irritants et non cytotoxiques [44]. En outre, en tant que « substrats », ils ne permettent pas une prolifération de colonies bactériennes et n’inhibent pas l’ostéogénèse (processus caractérisant la constitution et le développement du tissu osseux) [45].

Comme nous pouvons le voir à travers cette brève description d’application des matériaux de types de  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiC}_y$  ou  $\text{SiN}_x\text{C}_y$ , les propriétés dépendent essentiellement de la teneur en carbone et azote. Cette fonctionnalité fait des  $\text{SiN}_x\text{C}_y$  un candidat de choix pour les applications nécessitant une modulation du système ternaire Si-N-C permettant des propriétés ajustables. C’est le cas des matériaux utilisés pour le photovoltaïque lorsqu’ils sont employés en tant que couche antireflet et de passivation, potentiel domaine d’application des  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  que nous élaborons.

## I.2 Rappel sur l’effet photovoltaïque et les pertes fondamentales et technologiques

### I.2.1 L’effet photovoltaïque

L’effet photovoltaïque présenté dans cette partie, tiré de la thèse de Poulain [46] et celle de Thibert [47], est la conversion de l’énergie lumineuse en énergie électrique. Un semi-conducteur possède une structure de bandes qui présente un écart énergétique  $E_g$  (en eV), le gap, entre le maximum  $E_v$  de sa bande de valence et le minimum  $E_c$  de sa bande de conduction:

$$E_g = E_c - E_v \quad (\text{I.1})$$

Par conséquent, lorsqu’un photon interagit avec un semi-conducteur, trois cas peuvent se produire en fonction de son énergie (voir la Figure I.1), tous sont régis par les lois de la conservation de l’énergie et de la quantité de mouvement :

a) si son énergie est inférieure à celle du gap du semi-conducteur : il ne peut pas faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Le photon traverse le semi-conducteur sans interagir.

b) si son énergie est égale à celle du gap du semi-conducteur : il peut être absorbé et faire passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. Plus précisément, l’électron est arraché de sa liaison chimique et il laisse derrière lui (dans la bande de valence) un électron manquant symbolisé par une pseudo-charge positive appelée un trou. En d’autres

termes, il y a absorption fondamentale et photo génération d'une paire électron-trou qui possède une énergie égale à celle du gap. Les porteurs de charge sont alors libres de se déplacer dans le cristal, les trous dans la bande de valence et les électrons dans la bande de conduction.

c) si l'énergie du photon est supérieure à celle du gap du semi-conducteur : il peut faire passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. Il y a photo génération d'une paire électron-trou, mais la différence entre l'énergie du photon et celle du gap est perdue par thermalisation des porteurs de charge, c'est-à-dire que les porteurs de charge migrent vers les extrema de la structure de bandes.

Il est possible de définir une énergie et une longueur d'onde de coupure  $\lambda_c$  qui correspondent à l'énergie minimale et à la longueur d'onde maximale que doit posséder un photon pour qu'il génère des paires électron-trou. Dans une cellule photovoltaïque, ces paires doivent être séparées et extraites avant qu'elles ne se recombinent.

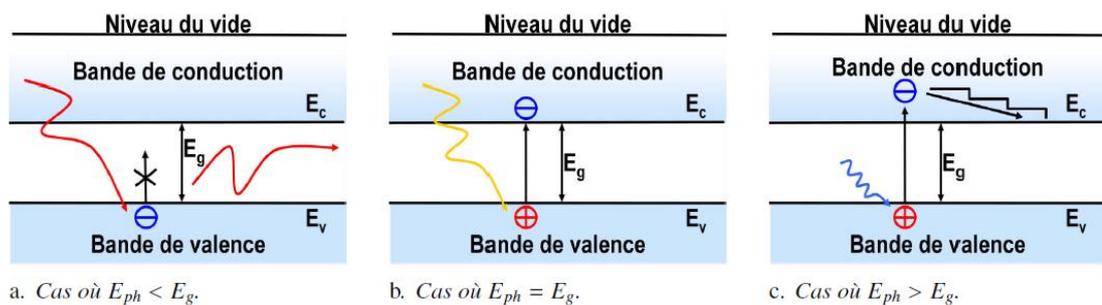


Figure I.1 : Schéma des trois cas qui peuvent se produire lorsqu'un photon heurte un semi-conducteur.

Le rendement est souvent utilisé comme paramètre pour comparer les performances de différentes cellules solaires. Il est défini comme le rapport entre la puissance fournie par la cellule soit  $I_{cc} \times V_{co} \times FF$  (qui sont le courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert et le facteur de forme respectivement) et la puissance incidente fournie par le rayonnement solaire. Le rendement dépend donc du spectre solaire et de l'intensité du rayonnement lumineux, ainsi que de la température de la cellule elle-même. Une cellule de silicium classique est décrite sur la Figure I.2. La configuration complexe de ces cellules présente des facteurs de perte limitant leur rendement. Ces facteurs sont classés en deux grandes catégories, que sont les pertes fondamentales et technologiques.

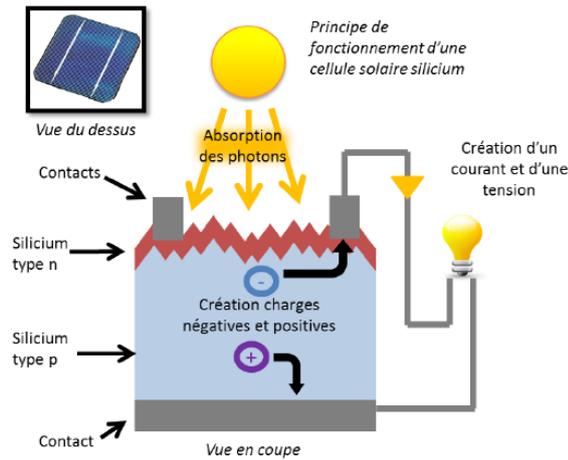


Figure I.2 : Schéma d'une cellule photovoltaïque de silicium classique

### I.2.2 Les pertes fondamentales

Plusieurs phénomènes physiques limitent le rendement maximal théorique de la cellule solaire en silicium à 29,8% [2,48]. Nous ne reviendrons pas sur l'absorption incomplète des photons ou l'excès d'énergie de ceux-ci (décrit précédemment) mais nous pouvons indiquer que ces deux premières limitations, influant sur le courant de court-circuit  $I_{cc}$  et sur la tension de circuit ouvert  $V_{co}$ , réduisent le rendement théorique de 45% [49].

Une autre perte concerne le facteur de tension : la tension de circuit ouvert de la cellule  $V_{co}$  ne peut dépasser l'énergie du gap du silicium, soit  $E_g/q$ . En pratique, la tension d'une cellule ne correspond qu'à une fraction de sa tension de gap notamment à cause des recombinaisons Auger, qui limitent le  $V_{co}$  à 0,65V pour une cellule solaire épaisse, et à 0,72V pour une cellule de 20  $\mu\text{m}$  [2,50].

Le dernier paramètre est celui concernant le facteur de forme. L'expression du courant faisant intervenir une fonction de Boltzmann, elle possède un caractère exponentiel, il lui est par conséquent impossible d'être rectangulaire. Dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme vaudrait 0,89 (contre 1 pour une caractéristique  $I(V)$  rectangulaire) [2].

### I.2.3 Les pertes technologiques

Après avoir vu les pertes fondamentales, nous allons décrire les pertes technologiques à savoir les pertes optiques, les recombinaisons et les pertes résistives [46,47].

Les pertes optiques sont les pertes technologiques dues à la non absorption d'un photon dans le matériau, elles ont un effet majoritaire sur le courant de court-circuit :

- Le taux d'ombrage : la face avant de la cellule solaire est recouverte par une grille en métal (elle recouvre environ 10 % de la surface avant dans le cas d'une cellule industrielle standard), qui empêche les photons de pénétrer dans le matériau. Celui-ci ne peut pas être réduit indéfiniment, car la métallisation en face avant doit également tenir compte des pertes résistives qui augmentent si les contacts sont trop étroits.

- Les réflexions : le silicium possède un indice de réfraction très élevé ( $n=4$  à 575 nm), ce qui entraîne une réflexion importante en surface. Le silicium monocristallin réfléchit environ 35% de la lumière incidente. Le nombre de photons disponibles pour la conversion est donc limité. Ces pertes sont généralement réduites grâce à une texturation de la surface et à l'application d'une couche antireflet.

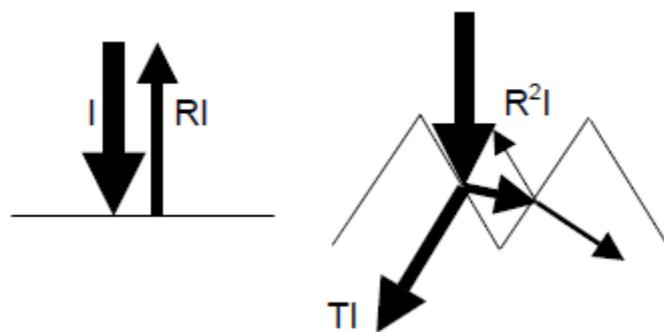
- Le rendement d'absorption : si la cellule n'est pas suffisamment épaisse, il se peut que les photons de faible énergie (ou de grande longueur d'onde) ne soient pas absorbés dans l'épaisseur du matériau. Ce phénomène devient important quand la cellule est très fine ( $<100 \mu\text{m}$ ), et peut être minimisé en utilisant une couche réfléchissante sur la face arrière de la cellule (on parle de réflecteur arrière).

- Les pertes par recombinaisons : même si un photon donne naissance à une paire de porteurs, ces derniers ne seront pas forcément collectés à cause des recombinaisons. Ces pertes sont définies par le rendement de collecte (ou efficacité quantique). Il correspond au rapport du nombre de porteurs collectés sur le nombre total de porteurs photo générés. Les recombinaisons, et plus particulièrement la durée de vie des porteurs, dépendent du silicium et du procédé de fabrication de la cellule. Plus le dopage et la concentration en défauts/impuretés augmentent, plus il y a de recombinaisons.

- Les pertes résistives : le rendement de la cellule est également affecté par les pertes résistives. Elles sont dues notamment aux résistances parallèles, telles que les courants de fuites par les bords de la cellule photovoltaïque ou lorsque le métal de la face avant court-circuite l'émetteur. Le deuxième type de perte est dû à la résistivité des différents éléments de la cellule solaire : les résistances séries.

Il existe différents moyens permettant de réduire ces pertes. D'un point de vue optique, nous pouvons citer, à titre d'exemple la texturation de surface. Cette opération vise à créer de la rugosité pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Plus précisément, lorsque la longueur d'onde de la lumière incidente est inférieure aux dimensions des structures réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique. Le procédé le plus employé pour réaliser la texturation de surface est une attaque chimique (par KOH) créant une rugosité en

forme de pyramides (de dimensions caractéristiques allant de 5 à 10  $\mu\text{m}$ ), permettant des réflexions multiples (Figure I.3). Toute rugosité de la surface réduit la réflectivité en favorisant les chances pour la lumière de se réfléchir sur le matériau. Par exemple, un rayon arrivant en incidence normale par rapport au plan de la cellule est réfléchi sur la face d'une « pyramide » adjacente, diminuant ainsi le coefficient de réflexion de  $R$  à  $R^2$ . De plus, le rayon transmis dans la cellule l'est avec un angle de réfraction différent de  $0^\circ$ , augmentant son parcours au sein du silicium par rapport au cas d'une surface plane. La probabilité d'absorption des photons en est donc améliorée. Enfin, la texturation de la face arrière entraîne un piégeage plus important de la lumière au sein de la cellule.



*Figure I.3 : Schéma comparatif des phénomènes de réflexion sur surfaces plane et texturée.  $I$  est l'intensité lumineuse incidente,  $R$  est le coefficient de réflexion et  $T$  celui de transmission [51].*

Plus récemment, Qi et al. [52] et Yao et al [53]. ont montré une méthode simple pour créer des structures pyramidales en utilisant du KOH comme indiqué précédemment et en réalisant deux étapes supplémentaires à savoir le dépôt de nanoparticules d'argent à partir d'une solution de  $\text{HF}/\text{AgNO}_3$  qui sont ensuite dissoutes par de l'acide nitrique, donnant à la structure une surface poreuse comme indiqué Figure I.4. Cette méthode est simple et économique pour réaliser des surfaces à la fois superhydrophobes et antireflets sur substrat de silicium.

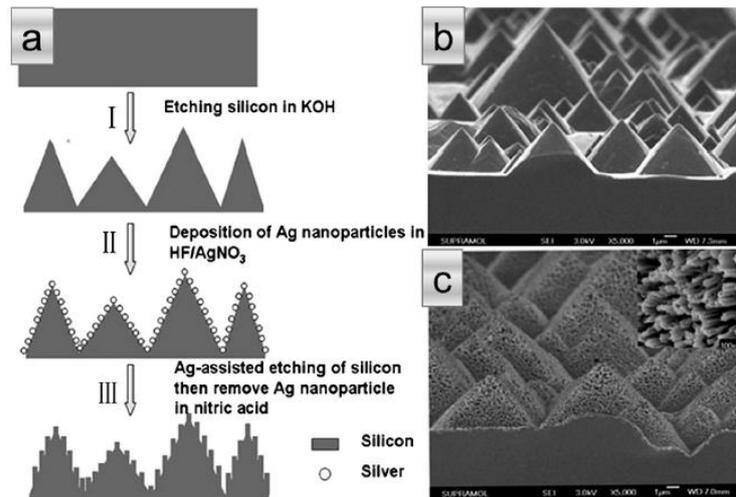


Figure I.4 : (a) Procédure de création de structures hiérarchiques sur une surface de silicium. (b) imagerie MEB en coupe transversale de pyramides en silicium créées avec une gravure KOH, (c) imagerie MEB en coupe transversale de structures hiérarchiques générées par gravure assistée par Ag [52].

Si comme nous l’avons indiqué la méthode de texturation par KOH est la plus simple à employer, nous pouvons tout de même citer d’autres travaux tirés de la littérature pour augmenter l’efficacité de cellules PV à l’aide de couches minces antireflets ou de passivation.

### I.3 Description d’utilisation de couches minces antireflet ou de passivation pour augmenter l’efficacité de cellules PV

#### I.3.1 Les couches antireflets

##### a. Concept de base

Les réflexions lumineuses ont lieu quand un rayonnement lumineux rencontre au cours de son déplacement un changement brusque de milieu, tels que le verre, l’eau, l’air. D’un point de vue optique, tout matériau est caractérisé par ce qu’on appelle l’indice de réfraction, qui représente le rapport entre la vitesse de propagation de la lumière dans le volume de ce matériau et celle de propagation dans le vide. Le rayonnement lumineux incident est alors réparti en deux faisceaux : un transmis (T) et un réfléchi (R), les phénomènes d’absorption et de diffusion du rayonnement étant non considérés dans ce cas [54].

Comme son nom l’indique, le rôle d’une couche antireflet est de limiter les réflexions de la lumière incidente et par conséquent faciliter la pénétration de la lumière dans le matériau constituant la cellule photovoltaïque. Bien évidemment, cette couche ne doit pas, sinon très faiblement, absorber cette lumière.

## b. Utilisation de mono ou multicouche

La mise en place d'une telle couche entre l'air et le silicium (cellule photovoltaïque de première génération) induit un déphasage entre le rayon réfléchi en surface de la couche et le rayon réfléchi à l'interface couche/silicium. Pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, quand ces deux rayonnements sont en opposition de phase, un maximum d'absorption est atteint (annulation totale ou partielle des deux réflexions selon le degré de déphasage), on parle donc de phénomène d'interférences destructives (Figure I.5).

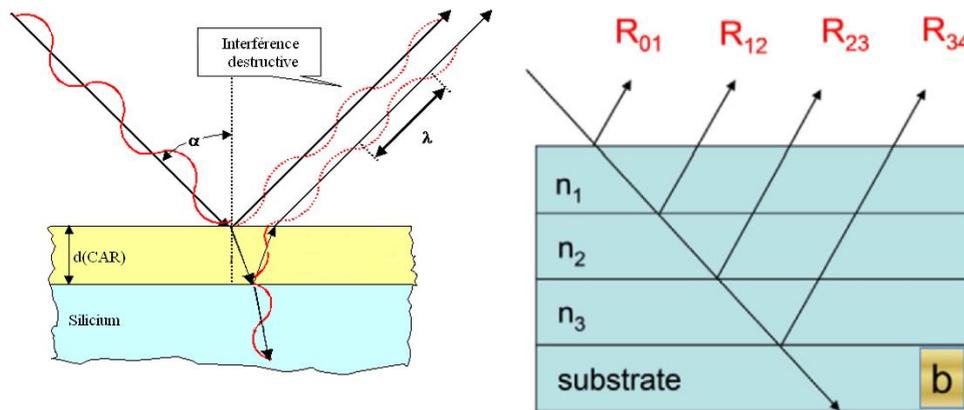


Figure I.5 : Propagation de la lumière à travers une monocouche (gauche) et de multicouches (droite) déposées sur un substrat ( $n_s > n_n$ , avec  $n_s$  et  $n_n$  les indices du substrat et de la couche respectivement [52]).

Pour que la couche antireflet joue son rôle et permette d'obtenir des interférences destructives entre les rayons réfléchis sur les deux interfaces, conduisant ainsi à l'annulation de la réflexion. Il faut que deux conditions soient satisfaites [55] :

- ✓ pour obtenir une intensité résultante nulle, il faut que les amplitudes des deux rayons soient identiques. On obtient donc l'indice de réfraction optimal  $n_{CAR}$  :

$$n_{CAR} = \sqrt{n_0 n_{Si}} \quad (I.2)$$

Avec  $n_0$  ou  $n_{air}$  : indice de l'air et  $n_{Si}$  indice du silicium.

- ✓ il faut que  $\varphi = (2m+1)\pi$ , avec  $m$  entier. De ce fait, les épaisseurs possibles  $d_{CAR}$  de la couche antireflet sont :

$$d_{CAR} = \frac{(2m+1)\lambda}{4n_{CAR}} \quad (I.3)$$

La propriété antireflet n'est obtenue pour une épaisseur  $d_{CAR}$  qu'autour de la longueur d'onde  $\lambda$  utilisée dans le calcul.

Le revêtement antireflet est considéré donc comme une couche dite quart d'onde. Les paramètres optiques d'une couche antireflet sont étudiées au voisinage du maximum d'émission du spectre solaire, ce qui correspond à une longueur d'onde  $\lambda = 633 \text{ nm}$  (1,95 eV) [56]. Pour les modules photovoltaïques à base de silicium cristallin en contact avec l'air, la couche antireflet optimale doit avoir un indice de réfraction de 2 et une épaisseur de 75 nm (avec  $n_{\text{air}}=1$  et  $n_{\text{silicium}}=3,95$ ) [56].

### c. Utilisation de couche à gradient d'indice

Une autre possibilité technologique d'obtenir cette propriété antireflet est de déposer une couche à gradient d'indice en évitant les changements brusques d'indice entre le matériau et le milieu environnant (Figure I.6) [57,58].

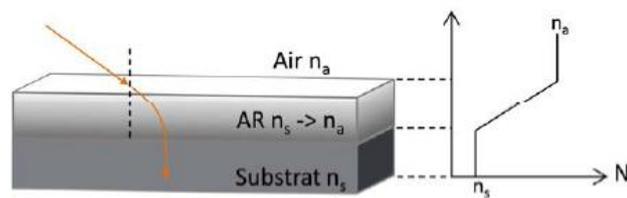


Figure I.6 : Illustration du parcours d'un faisceau lumineux dans le cas d'un film antireflet à gradient d'indice de réfraction tiré de [54].

Nous citerons aussi l'utilisation d'antireflet à gradient d'indice de réfraction par nanostructuration. De nombreux travaux se sont appuyés sur le biomimétisme en s'inspirant des organismes vivant pour répliquer des architectures antireflets ou encore anti buée. Les plus connus sont ceux imitant les yeux de mouches (Figure I.7) [59].

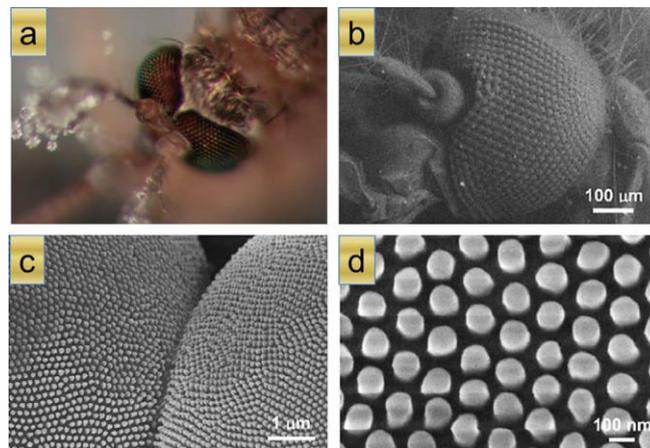


Figure I.7 : (a) Image des yeux de mouche antireflet et antibuée. (b) Une image MEB d'un seul œil de moustique. (c) Deux ommatidies voisines. (d) Nanostructure de type hexagonale couvrant une ommatidienne. [58].

Ces structures périodiques (Figure I.8) ont un effet antiréfléctif car elles génèrent un gradient d'indice de réfraction du fait de la géométrie des protubérances nanométriques et permet une augmentation progressive de l'indice de 1,54 (chitine) à  $n_{\text{air}} = 1$  (air) [54].

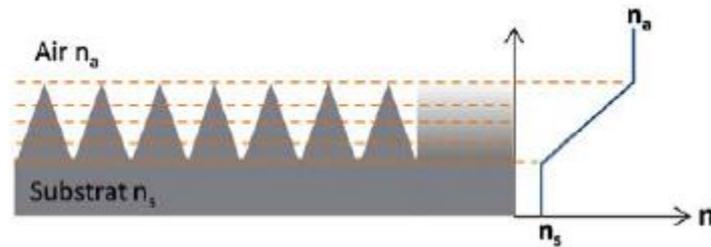


Figure I.8 : Schéma représentant l'évolution du gradient d'indice de réfraction d'une nanostructure de type pyramidale [53]

#### d. Revêtement cœur-coquille

Jian Wu et al. [60] ont réalisé des couches antireflet à base de revêtements cœur coquille  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  par voie liquide (Figure I.9). Ils ont déposé des couches de  $\text{TiO}_2$  sur des sphères creuses de  $\text{SiO}_2$  avec un diamètre interne (creux) variable. Ils montrent l'augmentation de la transmittance en fonction de la morphologie des nano sphères (Figure I.10). Ce type de revêtements s'est montré très prometteur en tant qu'antireflet puisqu'une transmittance de l'ordre de 98% peut être atteinte avec un indice de réfraction de 1,215 dans le cas de la couche 90-HSTN14. Un indice très proche de celui prévu par l'équation de Fresnel. Les auteurs combinent ici leur volonté de coupler des propriétés antireflet et autonettoyantes.

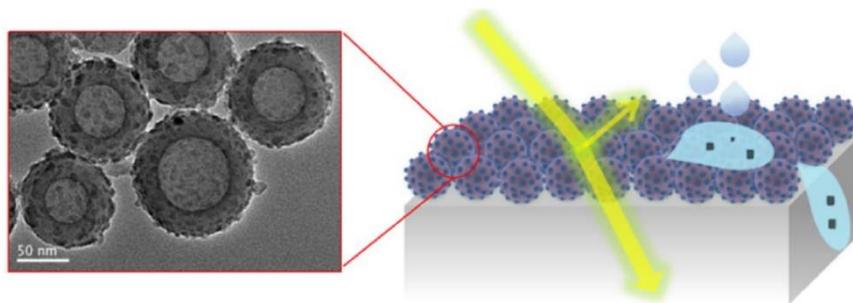


Figure I.9 : Illustration schématique de la préparation du revêtement cœur coquille  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  avec indice de réfraction propriétés autonettoyante ajustable.

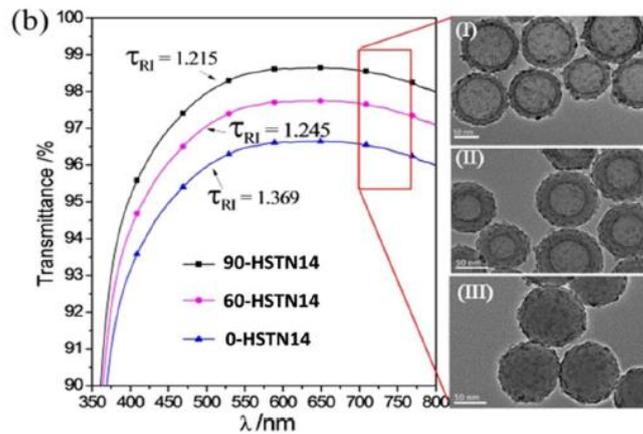


Figure I.10 : Spectre de transmittance de couches à base de nano sphères creuses de  $\text{SiO}_2@TiO_2$  de 90-HSTN14, 60-HSTN14 and 0-STN14 avec un diamètre interne des nano sphères de  $\text{SiO}_2$  de 90, 60 et 0 nm respectivement.

Tableau I-1 : Techniques de fabrication de surfaces antireflet avec détails techniques.

Substrate	Fabrication method	AR material	AR mechanism	Reflectance	Wavelength (nm)	Ref.
Glass	Dip coating	$\text{SiO}_2$ Sol-gel	Porous ARC	0.15%	480–500	[11]
	Spin coating	Aggregated $\text{SiO}_2$ particles	Porous ARC	<1%	567–573	[164]
	Electron-beam evaporation	$\text{TiO}_2$	Quarter-Wavelength ARC	~2%	550	[165]
	Magnetron sputtering	ITO	Quarter-Wavelength ARC	~10%	540–560	[166]
	Spin coating	Liquid crystal polymer	Porous ARC	0.1%	632.8	[167]
	Layer-by-Layer deposition	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	Multilayer ARC	<1%	400–700	[168]
	Wet chemical processing	$\text{SiO}_2$	Quarter-Wavelength ARC	<1%	520	[169]
	Electrostatic attraction	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	Porous ARC	<1%	530	[170]
	Nanoimprint lithography	AAO membranes	Moth-eye ARC	<1%	500–700	[171]
	Nanoimprint lithography	PVC template	Moth-eye ARC	~5%	550	[172]
	Thermal nanoimprint lithography	Perfluoropolyetherand	Moth-eye ARC	<3%	612	[173]
	Dry etching	Ag Nanomask	Moth-eye	<1%	200–500	[174]
	Quartz	Spinning or immersion and draining coating	$\text{SiO}_2$ Film deposited from Polymeric	Porous ARC	~1%	355
	Reactive ion etching	Micellar block copolymer	Moth-eye ARC	<1%	–	[175]
Polystyrene	Layer-by-Layer	PAH/PAA	Multilayer ARC	0.01%	650	[9]
PET	Roll-to-Roll UV replication	Urethane acrylate and methacrylate	Moth-eye ARC	<2%	–	[176]
Polyurethane	Soft imprint lithography	Perfluoropolyether and polyurethane	Moth-eye ARC	~0.5%	500	[177]
PMMA	Layer-by-Layer	Hollow silica Nanoparticles	Quarter-wavelength ARC	0.5%	300–650	[7]

Le Tableau I-1 tiré de Mehmood et al. [61] reprend quelques exemples de méthode de fabrication de matériaux AR avec le type de mécanismes mis en jeu et les performances pour certaines régions spectrales. Les matériaux antireflets peuvent aussi, jouer le rôle de matériaux de passivation, qui servent à réduire la quantité de défauts électriques se trouvant dans les couches composants la cellule photovoltaïque. En effet, les industriels cherchent à abaisser de plus en plus le coût de production des cellules, en passant par l'usage de silicium à bas prix ou encore par l'amincissement des cellules. Les cellules en silicium polycristallin présentent des caractéristiques moins intéressantes que le mono cristallin du fait de la multiplication des interfaces (défauts de joints de grains) et par conséquent des taux de recombinaisons des porteurs plus élevés. Dans le cas d'une cellule de faible épaisseur, ces paramètres seront beaucoup plus sensibles à l'effet des surfaces avant et arrière. Il s'avère donc d'un intérêt majeur de développer des solutions afin de diminuer les défauts responsables de ces recombinaisons.

Les couches de passivation constituent l'une de ces solutions, ces couches peuvent avoir une double fonction, qui sont le pouvoir de passiver les défauts électriques actifs dans le volume à l'aide des atomes d'hydrogène, mais aussi la passivation de surface. C'est ce que nous allons décrire dans la partie suivante.

## I.4 La passivation

On distingue deux modes de passivation que sont la passivation chimique et par effet de champ.

### I.4.1 La passivation chimique

La passivation chimique est un phénomène qui consiste à venir combler les liaisons pendantes par un élément extérieur. La passivation chimique du silicium la plus courante se fait par le  $\text{SiO}_2$  qui se forme naturellement à l'exposition à l'air ambiant mais qui peut également être finement contrôlée par un processus d'oxydation artificiel. Cependant cette passivation conserve une très grande densité de défauts d'interface. L'hydrogène peut aussi jouer le rôle d'élément de passivation (Figure I.11) et s'avère alors beaucoup plus efficace que l'oxygène en venant combler la plupart des liaisons après un recuit [62].

La réduction de la quantité de défauts responsables des recombinaisons est possible par le biais de deux moyens [56,63]:

- à la surface par le dépôt d'une couche de type  $\text{SiN:H}$  ou  $\text{SiC:H}$  permettant de saturer les liaisons pendantes du silicium de la cellule photovoltaïque par la création de liaisons Si-Si, Si-H et Si-N, ou bien Si-C.
- En volume grâce aux réactions d'hydrogénation du matériau (silicium) [64]. Ceci peut avoir lieu lorsqu'un recuit sous atmosphère riche en hydrogène ou par le recuit d'une couche antireflet ou de passivation contenant de l'hydrogène et qui est déposée en surface du silicium à passiver.

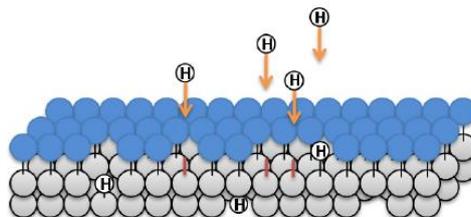


Figure I.11 : Schéma explicatif de la passivation chimique par atomes d'hydrogène.

## I.4.2 Passivation par effet de champ

L'autre type de passivation est la passivation par effet de champ. La présence de charges en surface du silicium va générer un champ électrique qui, s'il est de la bonne polarité, va repousser les porteurs minoritaires de charges de la surface. Ce processus de passivation est complémentaire du précédent, pour lequel la probabilité de recombinaison en surface est diminuée, non pas comme dans le cas de la passivation chimique par la diminution de la densité de porteurs pouvant y avoir accès, mais par la diminution de la densité des centres de recombinaison potentiels [62].

## I.5 Description de quelques matériaux permettant d'obtenir de bonnes propriétés antireflet et de passivation

Dans le cas de matériaux de type SiN :H, qui peuvent servir à la fois d'antireflet et de matériaux de passivation, la passivation chimique et par effet de champs peuvent avoir lieu simultanément. Dans le cas des applications PV, le dépôt de couches minces de SiN :H peut être obtenu en utilisant différents précurseurs gazeux mais les plus communément utilisés sont des combinaisons de SiH<sub>4</sub> avec NH<sub>3</sub> ou SiH<sub>4</sub> avec N<sub>2</sub>. Le silane agit en tant que source de silicium et d'hydrogène. Dans le cas de mélanges SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>, l'ammoniac fournit bien évidemment l'azote mais augmente également la teneur en hydrogène dans la couche mince. Dans une décharge SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>, les collisions électroniques avec SiH<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub> produisent respectivement H, SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH et des radicaux Si et H, NH<sub>2</sub> et N comme indiqué au travers les réactions suivantes :



Les espèces produites sont ensuite à la base de la croissance de la couche mince SiN :H.

Toutefois, il est difficile de résumer cette croissance qu'à l'aide de ces deux réactions. La complexité du milieu réactionnel doit être prise en compte. C'est ainsi que Smith et al. [65] ont étudié les mécanismes et la croissance de couches SiN :H déposés par PECVD à 13.56 MHz, en utilisant différentes puissances pour un ratio de composition de SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> fixé à 1/25. Par spectrométrie de masse, à faible puissance, ils démontrent que les espèces majoritaires sont le disilane et ses radicaux (Si<sub>2</sub>H<sub>n</sub>) alors qu'à plus forte puissance le disilane est éliminé au profit d'autres espèces majoritaires telles que Si(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> et Si(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. A faible puissance, l'ammoniac

joue le simple rôle de diluant ce qui n'est pas le cas à forte puissance. Cela est interprété par le fait que l'ammoniac nécessite une énergie électronique plus importante que le silane pour être activé et donc donner naissance aux amino-silanes.

Ces auteurs ont proposé un modèle de structure lors de l'adsorption de  $\text{Si}(\text{NH}_2)_3$  comme indiqué sur la Figure I.12 avec la reconstruction en cours de croissance du film.

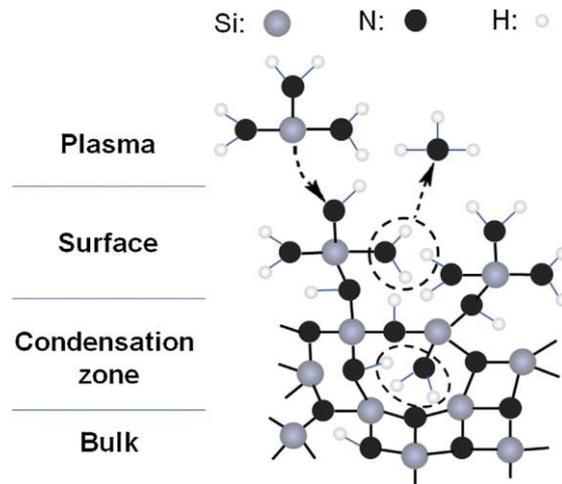


Figure I.12 : Modèle de structure en coupe transversale de la condensation de  $\text{Si}(\text{NH}_2)_3$  adsorbé vers un réseau Si-N. Adapté de Smith et al. [65].

En 2009, Lelievre et al. [66] ont étudié les propriétés de passivation de nitrures de silicium préparés par PECVD en fonction du rapport Si/N et ont obtenu les meilleurs résultats de vitesse de recombinaison en surface effective (n-type Si :  $S_{\text{eff}} = 4$  cm/s ; p-type Si :  $S_{\text{eff}} = 14$  cm/s) pour des films  $\text{SiN}_{0.35}:\text{H}$ . Pour des films riches en azote ( $\text{SiN}_{0.78}:\text{H}$ ) la vitesse la plus basse mesurée est de 33 cm/s sur n-type Si et de 68 cm/s sur p-type Si. Dans le cas de films riches en azote, la passivation par effet de champ est dominante alors que c'est le contraire pour des films riches en silicium. Ces auteurs ont donc conclu que les meilleures performances de passivation sont celles obtenues par passivation chimique que celles obtenues par passivation par effet de champ.

D'autres travaux [67] ont mis en évidence le rôle de la décharge sur les propriétés optiques et de passivation de couches minces  $\text{SiN}_x:\text{H}$  déposées par PECVD à pression atmosphérique. En effet le dispositif présenté dans la Figure I.13 a permis de choisir différents modes d'excitation pour moduler par exemple l'indice de réfraction en fonction du rapport des flux gazeux (Figure I.14) et le temps de vie des porteurs de charge (Figure I.15). Cette figure indique que les films possèdent de bonnes propriétés de passivation de surface avant recuit et

que celles-ci sont grandement améliorées après un recuit thermique rapide RTA (Rapid Thermal Annealing).

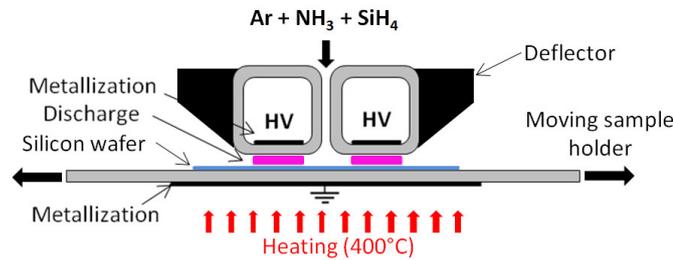


Figure I.13 : Schéma de la cellule de décharge DBD [67].

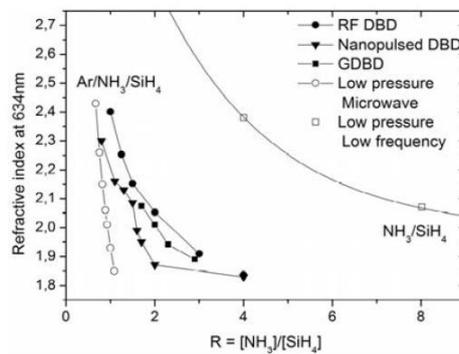


Figure I.14 : Indice de réfraction de SiN en fonction de  $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$  pour différents modes de décharge [66].

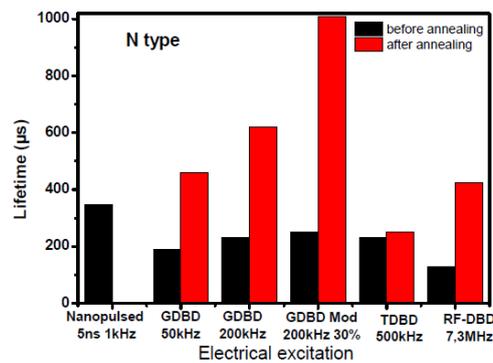


Figure I.15 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaire  $\tau_{\text{eff}}$  en fonction de l'excitation plasma (FZ Si de type n), avant et après RTA [66].

Enfin, nous pouvons montrer les travaux de Li et al. [68], qui mentionnent le très fort potentiel des couches minces SiN:H, SiN ou SiNO. En concevant un revêtement multifonctionnel passivant et antireflet (Figure I.16).

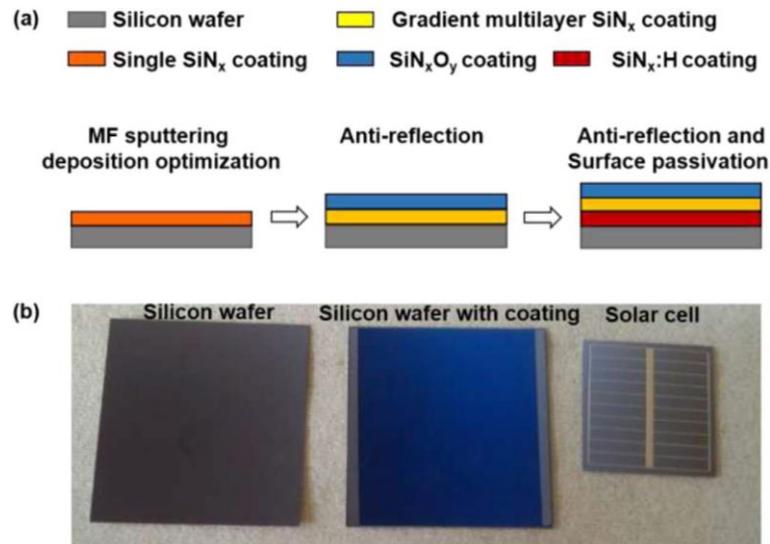


Figure I.16 : Film antireflet et de passivation de surface : (a) procédure de conception et (b) application aux cellules solaires de laboratoire en silicium.

Les qualités des couches tant sur le plan optique que sur celui de l'amélioration du rendement quantique de la cellule sont avérées sur certaines régions spectrales comme indiqué sur la Figure I.17.

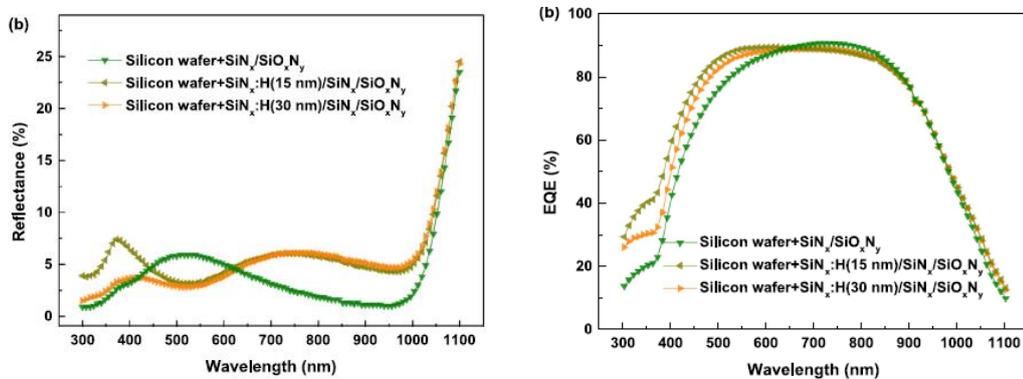


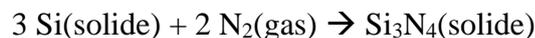
Figure I.17 : réflectance et rendement quantique de plusieurs couches Antireflets et de passivation déposées sur substrats de silicium [68].

Nous avons vu dans cette partie que les couches minces  $\text{SiN}_x$  déposées sur la surface d'une cellule PV peuvent jouer à la fois le rôle d'antireflet et de passivation afin de diminuer les centres de recombinaison au niveau de la surface et par conséquent contribuer à l'amélioration de leur efficacité en termes de rendement. Toutefois, comme nous allons nous y intéresser dans cette thèse, une autre possibilité pourrait être également d'améliorer l'interface silicium/couche antireflet, notamment par nitruration des substrats de Si [69–72].

## I.6 Amélioration de l'interface Si/SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H

A cause de l'augmentation de la durée de vie des porteurs de charges dans le volume du silicium cristallin (c-Si) utilisé dans les cellules solaires commerciales, la recombinaison à la surface des cellules et au niveau des interfaces devient la principale limitation de la performance des cellules solaires c-Si actuelles. Les couches minces de SiN<sub>x</sub> présentent un véritable atout permettant l'amélioration de l'efficacité des cellules photovoltaïques de Si via deux mécanismes fondamentaux qui permettent de minimiser les processus de recombinaison à la surface du silicium. Premièrement, le dépôt d'une telle couche induit la passivation des liaisons pendantes de Si à la surface du substrat et par conséquent la réduction de la densité d'états d'interface. D'autre part, les couches de SiN<sub>x</sub> présentent une densité de charge fixe positive élevée  $Q_f$ , ce qui permet de réduire la concentration de porteurs de charges minoritaires à la surface par passivation par effet de champ. Les valeurs des vitesses de recombinaison effective en surface ( $S_{eff}$ ) rapportées dans la littérature sont très faibles [73], ce qui indique que le SiN<sub>x</sub> peut fournir de meilleures propriétés de passivation de surface que le SiO<sub>2</sub> [66,74].

La nitruration directe du silicium est l'un des procédés les plus couramment utilisés pour la fabrication de nitrure de silicium. Ce processus repose sur la réaction entre le silicium élémentaire et l'azote à des températures élevées comprises entre 1200 et 1400 ° C [75]. Bien que le véritable mécanisme soit inconnu, la réaction globale peut être représentée par :

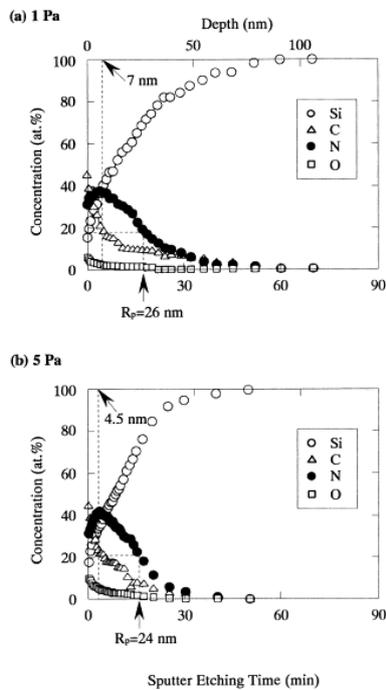


Il existe plusieurs facteurs affectant la réaction entre le silicium et l'azote, telles que la température de réaction, la composition du gaz réactif, les impuretés dans le silicium. Leurs influences sur la vitesse de réaction, la microstructure du produit et le développement de la phase ont fait l'objet de nombreuses études. Cependant, il est difficile d'identifier les influences de chaque variable sur la réaction de nitruration en silicium en raison des interactions mutuelles entre elles-mêmes.

Murarka et al. [76] ont montré que la nitruration du silicium peut être faite à des températures de l'ordre de 760 °C grâce à l'utilisation de l'ammoniac au lieu de N<sub>2</sub>. Ce changement affecte également la composition chimique de la couche créée qui peut contenir dans ce cas jusqu'à 10% d'hydrogène.

Ito et al. [77] ont rapporté la nitruration de substrats de silicium orienté (100) en les portant à des températures de l'ordre de 950 °C sous flux constant de NH<sub>3</sub>. Le nitrure de silicium

a été créé selon cette étude par diffusion des radicaux d'azote en surface des substrats de silicium. L'étude a révélé que les films ont des épaisseurs de l'ordre de 10 nm et une stoechiométrie très proche du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



*Figure I.18 : Profil de composition de la couche de nitrure formée dans le cas d'une nitruration à 1 Pa (a) et 5 Pa (b).*

Ces chercheurs ont étudié dans un premier temps le profil de composition de la couche de nitrure formé en fonction de la pression de  $\text{N}_2$  utilisée. Pour une nitruration de deux heures à une température de substrat de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  et une tension de polarisation de  $-1\text{ kV}$ , le pourcentage maximum d'azote était de 37% à une profondeur de 7 nm et de 43% à 4,5 nm pour les deux pressions. La valeur moyenne de profondeur d'implantation, notée  $R_p$  sur la Figure I.18, est quasiment identique pour les deux traitements. Ceci montre que l'effet de la pression au cours du traitement n'est pas significatif.

La deuxième partie de cette étude concerne l'effet de la tension d'auto-polarisation du substrat sur l'efficacité de la nitruration. La Figure I.19 présente la quantité d'azote implantée dans le silicium ainsi que sa profondeur moyenne en fonction de la tension de la polarisation de

Les films de nitrure de silicium peuvent être fabriqués par différentes méthodes de nitruration par plasma. Hino et al. [78] ont réalisé des essais de nitruration de substrats de silicium en utilisant un plasma à résonance cyclotronique électronique (ECR) de 2,45 GHz de fréquence. La puissance microonde lors de ces essais était de 200 W tandis que la pression variait dans une plage de 1 à 7 Pa en fonction du débit de  $\text{N}_2$  injecté dans le réacteur de nitruration. Les substrats ont été mis à différentes tensions d'auto-polarisation allant de 200 V à  $-1\text{ kV}$  et la nitruration s'est faite également à plusieurs niveaux de température allant de l'ambiante jusqu'à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

l'échantillon. Le plasma utilisé dans cette expérience fournissait une densité de particules  $N_2^+$  de  $2.10^{18}$  at.cm<sup>-2</sup> sous une pression de travail de 1 Pa et les substrats ont été chauffés à 800 °C. À une tension de 200 V, la nitruration n'était pas efficace et l'implantation n'est pas profonde. A partir de ce résultat, Hino et al. [78] ont déduit que les molécules d'azote excitées ( $N_2^*$ ) contribuent très faiblement au processus de nitruration. Par contre, cette nitruration est de plus en plus efficace quand une tension de polarisation négative est utilisée, où l'énergie des espèces  $N_2^+$  augmente.

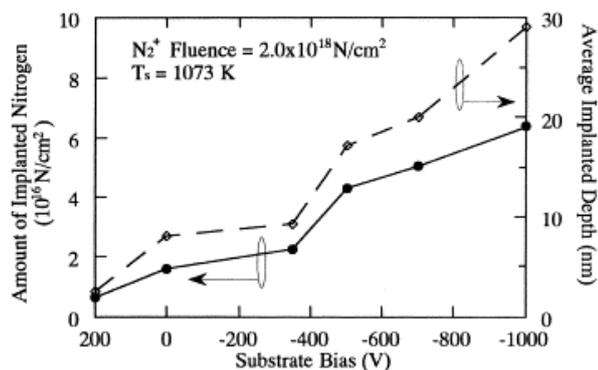
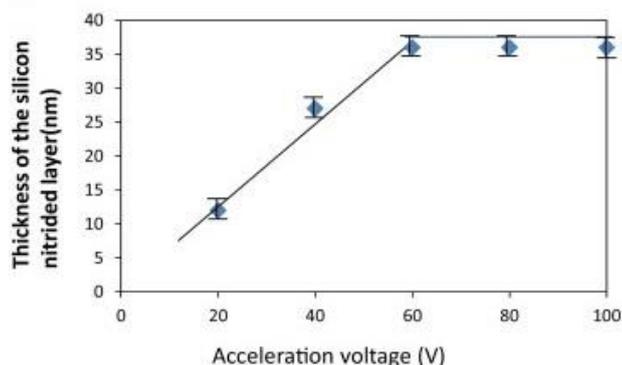


Figure I.19 : Evolution de la quantité totale d'azote implantée et sa profondeur moyenne en fonction de la tension de polarisation [78].

Dans le même contexte, Hara et al [79] ont travaillé sur la nitruration du silicium (100) par faisceau de particules neutres d'azote en utilisant une source plasma à couplage inductif (ICP). En effet, le faisceau d'ions d'azote produit au niveau de la source ICP est extrait vers une zone de réaction de neutralisation par échange de charges sans perte d'énergie. Dans ce dispositif, la neutralisation est partielle et le taux de particules neutres arrivant à la surface de l'échantillon est estimé à 27,6% de la quantité totale des espèces extraites de la source. La tension d'accélération des particules varie de 20 à 100 V tandis que le substrat de silicium est mis à un potentiel flottant.

La Figure I.20 représente l'évolution de l'épaisseur de la couche de silicium nitruré en fonction de la tension d'accélération des particules. Nous voyons la dépendance de l'épaisseur nitrurée en fonction de la tension d'accélération des espèces dans le réacteur. Cette épaisseur atteint un maximum de 36 nm à partir d'une tension de l'ordre de 60 V.



*Figure I.20 : Evolution de l'épaisseur de la couche de silicium nitruré en fonction de la tension d'accélération des particules.*

Matsumoto et al [80] ont nitruré du silicium en utilisant un plasma d'azote à 2,45 GHz. Le traitement a été réalisé à 600 °C et sous une pression de 9 Torr. L'addition d'une faible quantité d'hydrogène à hauteur de 2% a permis la réduction de l'incorporation d'oxygène et par conséquent l'obtention d'une couche proche de stœchiométrie  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Une épaisseur de 20 nm de nitrure de silicium a été obtenue après un traitement de 20 heures. Les auteurs rapportent que l'utilisation excessive d'hydrogène peut entraîner un défaut d'azote engendré par une compétition entre l'implantation d'azote et le décapage de la surface par plasma d'hydrogène. Selon les résultats de ce travail, la formation de nitrure en surface semble assez rapide après l'adsorption des radicaux  $\text{NH}^*$ . En revanche, la diffusion de l'azote dans le silicium s'est avérée très lente. Pour obtenir des épaisseurs de nitrure importantes, il a fallu des temps de l'ordre de plusieurs dizaines d'heures.

Ce que nous retenons de ces travaux c'est que la nitruration du silicium est possible via l'utilisation de plasmas d'azote. Pourtant, les mécanismes entrant en jeu et les interactions des particules d'azote avec le silicium à traiter restent ambigus. Ce qui est évident, c'est que la diffusion de l'azote dans le silicium a une cinétique très lente. Pour atteindre des épaisseurs importantes (20 nm), un temps de traitement de l'ordre de plusieurs heures est nécessaire. L'utilisation d'une tension au niveau du porte échantillon aide à accélérer les particules chargées d'azote et par conséquent améliorer la stœchiométrie ainsi que la profondeur que l'on peut atteindre de nitruration.

Nous rappelons que les travaux de cette thèse concernent l'étude de couches minces de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  déposés par procédés plasma qui pourraient servir potentiellement de couches antireflet et de passivation de cellules photovoltaïques silicium. La croissance de tels films peut engendrer des défauts au niveau de l'interface couche/substrat, induisant une éventuelle chute

des performances des cellules à cause des réactions de recombinaison au niveau de ces défauts. Dans le but de diminuer le taux de ces défauts (diminution de la densité d'états d'interface), nous allons effectuer une nitruration des substrats de silicium par deux types de sources de plasma N<sub>2</sub> que nous présentons plus tard dans ce chapitre. L'étude sera focalisée sur l'efficacité de la nitruration de surface, à savoir la composition et l'épaisseur de la couche tampon de SiN<sub>x</sub> formée, mais aussi sur la densité d'états d'interface et la densité de charges fixes de la couche (SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H) qui sera déposée par-dessus. Ces améliorations seront estimées à l'aide de mesures électriques C-V étudiées chapitre IV.

Dans cette première grande partie nous avons décrit les différents matériaux de la famille des SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H en décrivant les propriétés que nous recherchions dans cette thèse à savoir l'antireflet et la passivation. Comme nous l'avons indiqué en tout début de chapitre nous avons présenté des matériaux issus de la littérature, déposés essentiellement par des procédés plasmas, car il s'agit de la voie d'élaboration que nous avons utilisée au cours de cette thèse. Il convient donc maintenant de décrire largement celle-ci.

## I.7 Dépôt de couches minces par procédés plasma

### I.7.1 Plasma : définition

Le plasma est considéré comme étant le quatrième état de la matière. Il s'agit d'un gaz partiellement ionisé composé d'électrons, de particules ioniques de charges positives ou négatives, de radicaux, d'atomes neutres et de molécules. Électriquement parlant, l'ensemble formé par ces espèces est neutre.

La quantité de charges des espèces négatives (électrons  $n_e$  et anions  $n_{ion-}$ ) est égale à celle des espèces positives (cations  $n_{ion+}$ ) la densité des électrons et des ions est comprise entre  $10^8$  et  $10^{12}$  cm<sup>-3</sup>.

La quantité d'électrons et d'ions contenus dans un plasma définit ce qu'on appelle le degré d'ionisation noté  $\alpha$  et qui est donné par :

$$\alpha = \frac{n_{ion-} + n_{ion+}}{n_{ion-} + n_{ion+} + n_n}$$

Où  $n_n$  est la densité des espèces neutres. Dans le cas des plasmas froids, la densité des ions négatifs est largement inférieure voire négligeable devant celle des ions positifs, qui à son tour

est faible face à celle des espèces neutres. On peut donc estimer que  $n_e \approx n_{ion+}$  [81]. A partir de ces données,  $\alpha$  devient :

$$\alpha = \frac{n_{ion+}}{n_{ion+} + n_n}$$

En fonction de la valeur de  $\alpha$ , on distingue deux types de plasma, un plasma faiblement ionisé (plasma froid) quand  $\alpha$  est inférieur à  $10^{-4}$  et un fortement ionisé si  $\alpha$  est supérieur à cette valeur [82,83].

Chaque espèce (électron, ion et neutre) possède une température qui lui est propre. On parle alors de température électronique  $T_e$ , de température des ions  $T_i$ , de température du gaz (des neutres stabilisés)  $T_n$ .

Dans le cas des plasmas froids, nous pouvons utiliser le concept de Von Egel [84] à deux températures pour déterminer l'écart énergétique entre les neutres et les électrons.

Ainsi, l'expression :

$$\left(\frac{eV_i}{hT_e}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{eV_i}{hT_e}\right) = 2,06 \cdot 10^{11} (CPR)^2$$

avec  $e$  : charge de l'électron (C),

$V_i$  : potentiel d'ionisation du gaz de décharge (V),

$P$  : pression (Pa),

$C$  : constante pour le gaz de décharge considéré,

$T_e$  : température des électrons (K),

$R$  : rayon du réacteur de décharge (cm),

$h$  : constante de Planck,

permet d'exprimer cet écart énergétique et traduit l'énergie présente dans la population d'électrons ( $T_e = 10^4$  K) tandis que les neutres restent à basse température de l'ordre de quelques 100 K comme nous pouvons l'observer dans la Figure I.21.

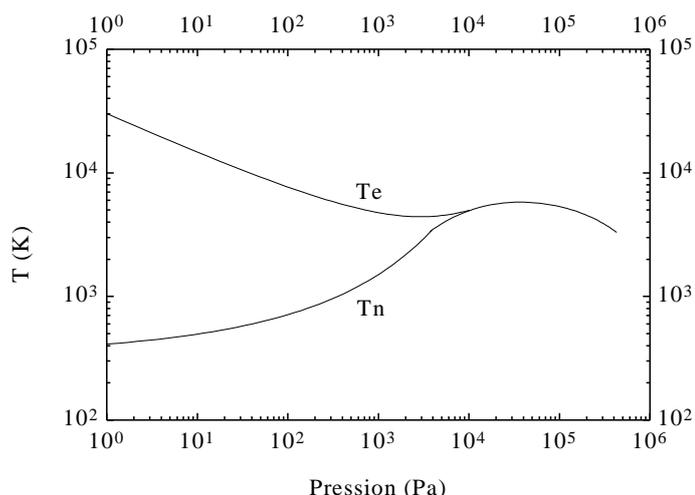
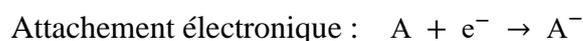


Figure I.21 : Température des électrons et des neutres en fonction de la pression.

Les collisions entre les électrons et les molécules du gaz peuvent être élastiques ou inélastiques.

Dans le cas d'une collision quasi-élastique, une faible partie de l'énergie des électrons est transférée à la molécule.

Dans le cas d'une collision inélastique, on assiste à une modification de l'énergie interne de la molécule (électronique, vibrationnelle, rotationnelle) avec éventuellement perte ou création de particules (dissociation, ionisation, attachement électronique) et émission de photons lumineux d'énergie  $h\nu$ . Ces modifications correspondent aux équations suivantes :



Il est à noter que d'autres types de réactions lors de l'utilisation de plusieurs gaz peuvent avoir lieu telles que :





### I.7.2 Caractéristiques de la décharge

L'ensemble des plasmas est défini électriquement par une caractéristique tension-courant, c'est-à-dire sa caractéristique électrique dont l'allure est représentée dans la Figure I.22.

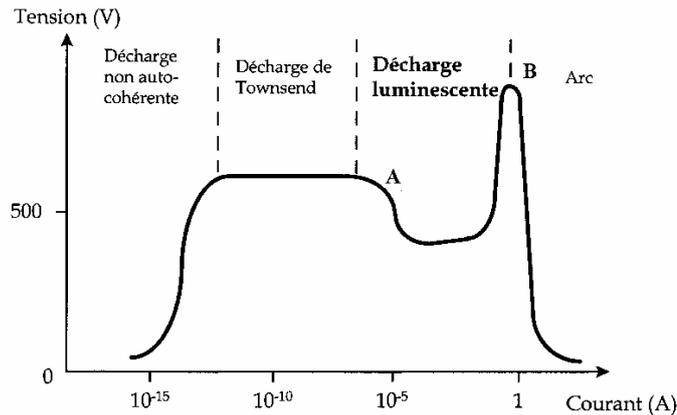


Figure I.22 : Caractéristique courant-tension d'une décharge gazeuse [85].

Aux faibles courants, la décharge est dépendante, elle ne s'entretient que lorsqu'elle est exposée à un agent d'ionisation extérieur tel que les rayons cosmiques, la lumière ultraviolette, etc. Si la différence de potentiel entre les électrodes est suffisante, les électrons vont pouvoir créer des paires ion-électron, l'électron pouvant à son tour ioniser d'autres particules de gaz, c'est l'effet d'avalanches électroniques. Le processus d'avalanche a pour conséquence d'augmenter fortement le courant de décharge, et le passage en décharge de Townsend, où la distribution de courant devient homogène. Lorsque le courant augmente, la tension entre les électrodes chute et la décharge devient luminescente sur les bords de la cathode, à cause de la désexcitation des atomes de gaz et de la neutralisation des ions. Si le courant croît jusqu'au point où la décharge devient luminescente sur toute la surface de la cathode, la tension entre les électrodes augmente et la décharge devient anormale. C'est ce mode anormal qui est utilisé en pulvérisation cathodique, d'une part en raison de la différence de potentiel élevée entre les électrodes et d'autre part à cause d'un courant de décharge important. Pour des valeurs de courant plus élevées, la cathode s'échauffe et émet spontanément des électrons qui peuvent provoquer des arcs (instabilité du plasma).

Dans les conditions de fonctionnement anormal, on constate que la décharge lumineuse se distingue des autres régimes par trois propriétés :

- l'existence d'une charge d'espace et une non-uniformité du champ électrique axial,
- une luminosité visible à l'œil nu,
- une hétérogénéité dans la décharge liée à la présence de plusieurs zones ayant des caractéristiques physiques très distinctes (champ électrique, densités d'électrons et d'ions). La Figure I.23 résume ces propriétés [22].

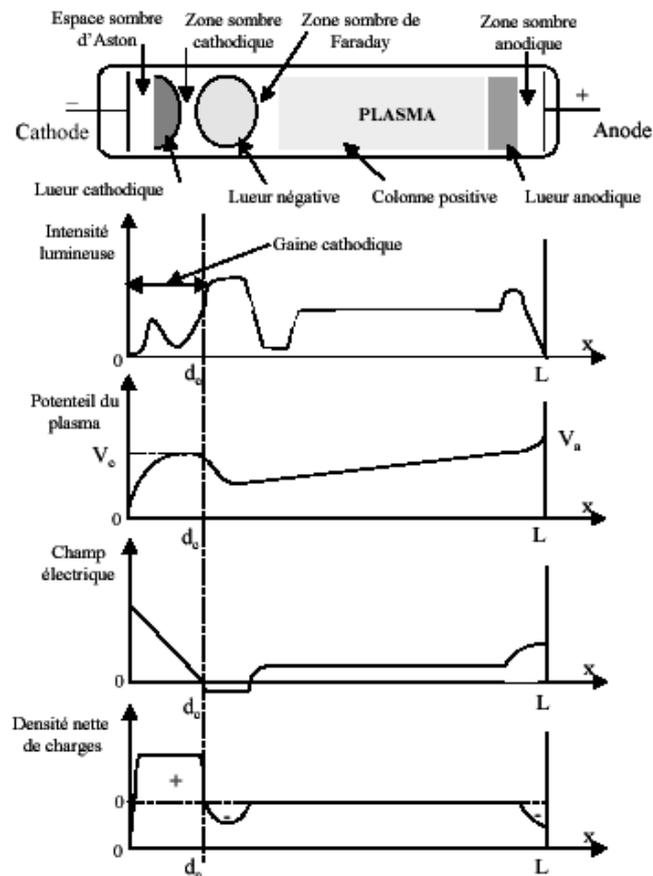


Figure I.23 : Régions distinguées dans une décharge lumineuse en courant continu (D.C.) et variation du potentiel, du champ électrique et de la densité de charges correspondante.

Après avoir décrit les plasmas, nous allons maintenant développer la pulvérisation cathodique magnétron.

### I.7.3 La pulvérisation cathodique

D'une manière générale, la pulvérisation cathodique consiste à bombarder, sous vide partiel, un solide appelé cible au moyen d'ions d'énergie suffisante, afin d'en pulvériser les

atomes qui peuvent alors se déposer sur le substrat. La pulvérisation cathodique est généralement induite par des collisions en cascade dans les couches de surface du matériau cible sous forme de transfert d'énergie entre les ions incidents et les atomes de celle-ci.

La Figure I.24 représente le principe de fonctionnement d'un réacteur de pulvérisation cathodique utilisant un plasma.

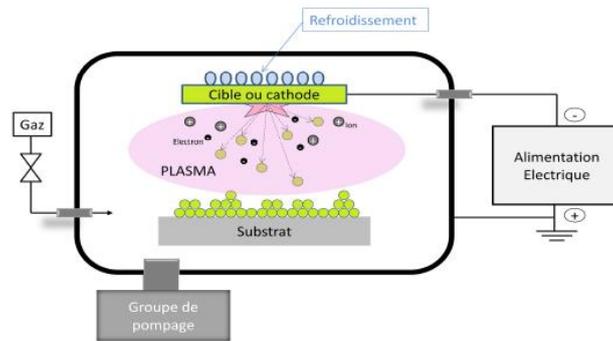


Figure I.24: principe général d'une enceinte de pulvérisation.

Le matériau cible peut être relié à un générateur radiofréquence. Il joue le rôle de cathode. Le réacteur de dépôt est initialement mis sous vide secondaire pour ensuite injecter un gaz plasmagène. La décharge électrique permet l'ionisation du gaz et engendre un plasma froid. Les ions positifs de ce plasma sous l'effet du potentiel négatif local appliqué à la cathode sont extraits et accélérés dans la gaine cathodique pour venir bombarder la cible.

Les particules éjectées de la cible sont majoritairement neutres. Elles traversent l'espace inter-électrodes et cèdent leur énergie au substrat à leur impact.

Comme elles sont d'abord adsorbées, elles sont nommées adatoms. Ces entités ont un degré de mobilité sur la surface qui est fonction de leur énergie cinétique, de la force et du type de leurs interactions avec le substrat. Ces adatoms coalescent pour former des îlots de croissance dont la densité dépend de leur interaction avec la surface. L'arrivée d'autres particules de la phase gazeuse permet la coalescence des îlots et progressivement la formation d'un dépôt continu sur la surface du substrat.

Plus précisément, lorsque qu'un ion incident d'énergie  $E$  interagit avec un atome de la cible, il lui transfère une énergie  $\tau$ . Si  $N$  est le nombre d'atomes de la cible et  $d\sigma(E, \tau)$  la section efficace différentielle de collision, la distance parcourue dans la cible par l'ion incident ayant initialement l'énergie  $E_1$  est donnée par l'expression [86] :

$$d = \int_0^E \frac{dE}{N \int_0^{\tau_m} \tau \cdot d\sigma(E, \tau)}$$

Lorsque l'ion incident pénètre dans le matériau, celui-ci peut subir, en fonction de son énergie, une interaction avec le noyau ou avec le cortège électronique de l'atome cible. Pour les faibles énergies, c'est-à-dire dans le cadre où nous travaillons ( $E_i < 1$  keV), ce sont les interactions ions-noyau qui dominent. Les interactions ions-électrons deviennent prépondérantes pour des énergies plus élevées.

Le pouvoir d'arrêt qui représente la variation d'énergie  $dE$  de la particule incidente lorsqu'elle parcourt la distance  $dx$  dans le matériau cible, est caractérisé par la grandeur  $dE/dx$ . La Figure I.25 représente une simulation du pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique, dans le cas d'une cible de silicium, bombardées par des ions argon et néon en fonction de leur énergie d'incidence [87,88]. Ces simulations ont été réalisées à l'aide du programme SRIM 2003 [89] en utilisant une incidence normale et en exécutant 10000 itérations. Dans l'intervalle d'énergie étudié, et pour les deux types d'ions, l'interaction avec les noyaux des atomes de la cible est de loin celle qui est la prédominante.

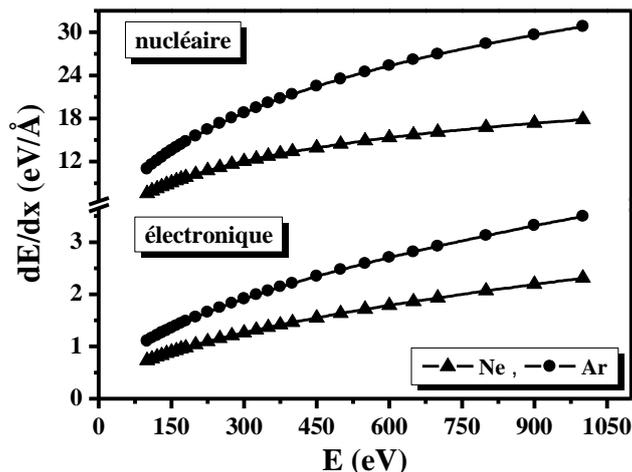


Figure I.25 : Pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique d'une cible de silicium bombardée par des ions argon et néon d'énergie comprise entre 50 et 1000 eV.

Pour des énergies d'incidence variant entre 0 et quelques keV, différents mécanismes de pulvérisation peuvent avoir lieu [90]. La Figure I.26 montre que lorsque l'énergie des ions bombardant la cible est inférieure à 100 eV. Ce mécanisme est appelé le régime de collision simple. Pour des ions incidents d'énergie comprise entre 100 eV et 1 keV, les atomes de la cible acquièrent assez d'énergie pour entrer en collision avec leurs voisins ; c'est le régime de cascades collisionnelles. Quand l'énergie d'incidence est supérieure à 1 keV, il se produit un important mouvement des atomes situés dans la zone d'interaction de l'ion incident ce qui peut provoquer une forte élévation de température locale de l'ordre de 100 K ; on parle alors de régime de porosité thermique.

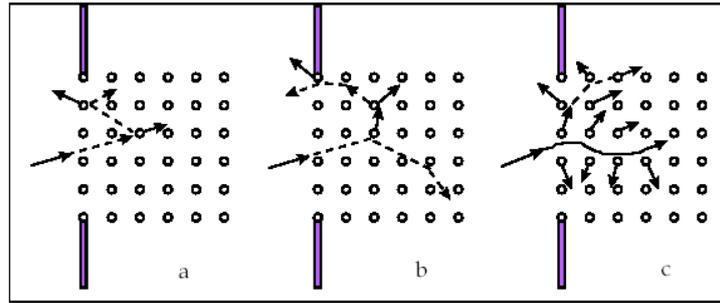


Figure I.26 : Mécanismes de pulvérisation : (a) régime de collision simple ; (b) régime de cascades collisionnelles ; (c) régime de porosité thermique.

Il est également nécessaire de définir un rendement de pulvérisation pour ce procédé surtout pour comprendre les variations de vitesse de croissance des films en fonction des conditions d'élaboration.

Le rendement de pulvérisation  $S(E)$  (nombre d'atomes éjectés par ions incidents) est proportionnel à l'énergie déposée dans une couche mince près de la surface. Cela est déterminé par le pouvoir d'arrêt nucléaire. Sigmund obtient la formule suivante pour une incidence normale [27]:

- Pour des énergies inférieures à 1 keV :

$$S(E) = \left( \frac{3}{4\pi^2} \right) \lambda \alpha \left( \frac{M_2}{M_1} \right) E / U_0$$

où  $\lambda$  est la fraction d'énergie transférée dans une collision binaire et qui est définie par :  $\lambda = 4 M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2$  avec  $M_1$  et  $M_2$  les masses atomiques des particules en interaction et  $\alpha$  une fonction tabulée par Sigmund du rapport des masses et  $U_0$  l'énergie de liaison ou de sublimation.

- Pour des énergies supérieures à 1 keV :

$$S(E) = 0,042 \alpha \left( \frac{M_2}{M_1} \right) (S_n(E) / U_0)$$

avec  $S_n(E)$  le pouvoir d'arrêt nucléaire.

#### Influence de l'énergie de l'ion incident :

C'est Maissel [91] qui en 1971 décrit cinq zones lorsqu'il représente les variations du rendement de pulvérisation du cuivre en fonction de l'énergie des ions argons incidents (Figure I.27).

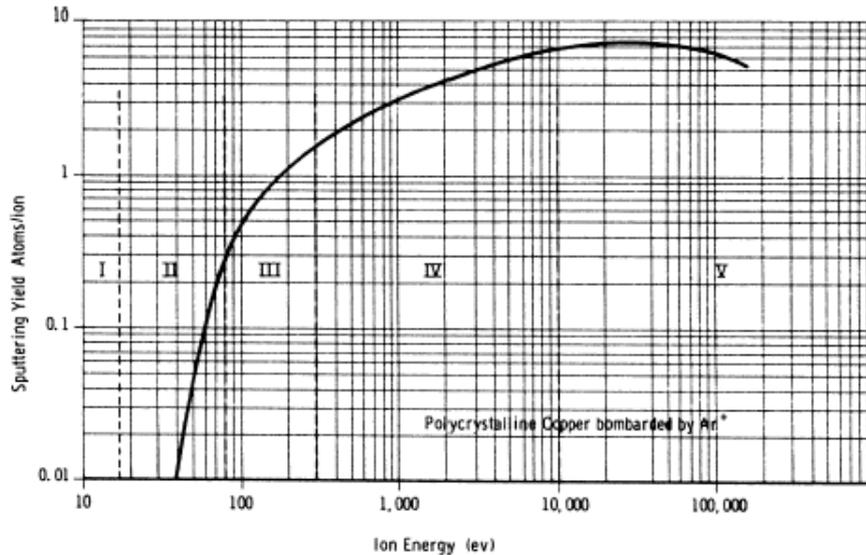


Figure I.27 : Variations du coefficient de pulvérisation du cuivre en fonction de l'énergie des ions d'argon incidents.

Tout d'abord (zone I), l'énergie est trop basse pour que la pulvérisation puisse avoir lieu. Il n'existe pas réellement de seuil de pulvérisation. L'énergie seuil correspond plus à une "valeur de coupure" introduite pour simplifier les calculs ou encore à une limite en dessous de laquelle les appareils de mesure ne sont plus capables de détecter des particules pulvérisées.

Chapman [92] donne les valeurs des énergies du seuil correspondant à un seuil de détection de l'ordre de  $10^{-5}$  atomes par particule incidente (Tableau I-2). Le matériau cible est dans la première colonne et le gaz utilisé indiqué première ligne.

Tableau I-2 : Seuil de pulvérisation (en eV) en fonction des particules incidentes et du matériau utilisé pour la cible.

	Ne	Ar	Kr	Xe	Hg
Be. ....	12	15	15	15	
Al. ....	13	13	15	18	18
Ti. ....	22	20	17	18	25
V. ....	21	23	25	28	25
Cr. ....	22	22	18	20	23
Fe. ....	22	20	25	23	25
Co. ....	20	25	22	22	
Ni. ....	23	21	25	20	
Cu. ....	17	17	16	15	20
Ge. ....	23	25	22	18	25
Zr. ....	23	22	18	25	30
Nb. ....	27	25	26	32	
Mo. ....	24	24	28	27	32
Rh. ....	25	24	25	25	
Pd. ....	20	20	20	15	20
Ag. ....	12	15	15	17	
Ta. ....	25	26	30	30	30
W. ....	35	33	30	30	30
Re. ....	35	35	25	30	35
Pt. ....	27	25	22	22	25
Au. ....	20	20	20	18	
Th. ....	20	24	25	25	
U. ....	20	23	25	22	27

Dans la zone II, la pulvérisation devient possible. Les particules incidentes ont suffisamment d'énergie pour que les atomes de recul métalliques puissent briser les liaisons qui les lient à la surface. Le coefficient augmente rapidement pour une faible variation de l'énergie.

Puis dans la zone III, le coefficient augmente de façon linéaire avec l'énergie des particules incidentes. Ces valeurs de coefficient sont suffisamment élevées pour pouvoir réaliser des dépôts.

Les particules incidentes pénètrent plus profondément dans la cible quand leur énergie augmente (zone IV) et les atomes de recul seront créés en plus grande quantité. Le coefficient de pulvérisation est supérieur à un. Il y a donc plus de particules éjectées que de particules incidentes. Par exemple, la profondeur de pénétration d'ions d'argon d'énergie de l'ordre du keV dans du cuivre est de l'ordre de 1 nm et le coefficient de pulvérisation est de l'ordre de 3.

Le coefficient de pulvérisation passe par un maximum dans la zone V. La profondeur de pénétration des particules incidentes est suffisamment grande pour provoquer la diminution du coefficient de pulvérisation. Les particules incidentes pénètrent si profondément dans la cible que les atomes de recul ne pourront s'échapper.

De manière générale, le rendement de pulvérisation  $S$  varie en fonction de la nature de la cible, du type d'ions incidents et de leurs énergies. Il dépend de divers autres paramètres tels que l'orientation de la trajectoire de l'ion incident par rapport à la cible, l'orientation cristalline du solide bombardé, et la température.

Dans le cas d'une cible multiélément et d'une composition de surface constante, le rendement de pulvérisation est différent pour chaque constituant (Figure I.28) et dépend de l'énergie de l'ion incident. Nous constatons que les rendements de pulvérisation du silicium calculés en fonction de l'énergie des ions  $\text{Ar}^+$  pour une cible de SiC et une de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont similaires. Cette similarité peut provenir des valeurs des énergies de liaisons Si-C et Si-N très proches qui sont 435 et 439 kJ/mol respectivement [93]. Ce paramètre explique également les valeurs plus élevées du rendement de pulvérisation du silicium issu d'une cible de Si élémentaire, où l'énergie des liaisons Si-Si est de 327 kJ/mol [93]. Ce qui signifie une pulvérisation plus importante en comparaison d'une cible de SiC ou de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

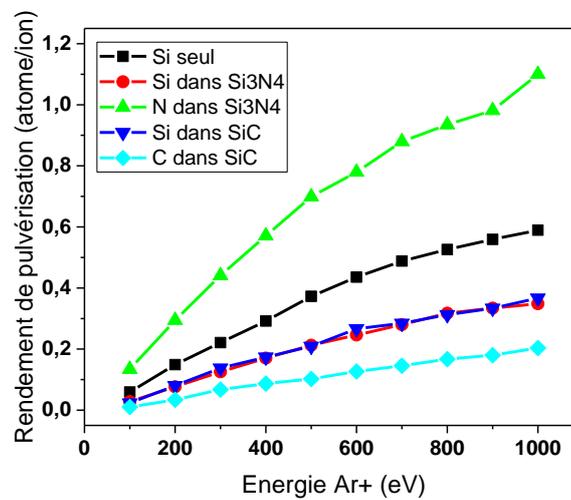


Figure I.28 : Rendement de pulvérisation de Si, C et N par des ions  $\text{Ar}^+$  de différentes énergies pour différents types de cibles : Si, SiC et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

En ce qui concerne l'influence de la nature des ions incidents, la dépendance en masse du coefficient de pulvérisation est de la forme de la fraction d'énergie transférée dans une collision binaire :  $\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}$

Le taux de pulvérisation sera d'autant plus important que les particules incidentes et le matériau pulvérisé auront des masses proches. Cette expression est maximale quand le rapport entre les deux masses est proche de l'unité. Cette remarque est importante, si on tient compte de l'auto-pulvérisation. Dans ce cas-là, le coefficient de pulvérisation des ions métalliques est plus élevé que le coefficient de pulvérisation par les ions du gaz rare. Le coefficient de pulvérisation augmente avec la masse de l'ion incident et varie de manière périodique avec le nombre atomique de l'élément comme indiqué dans la Figure I.29 [94].

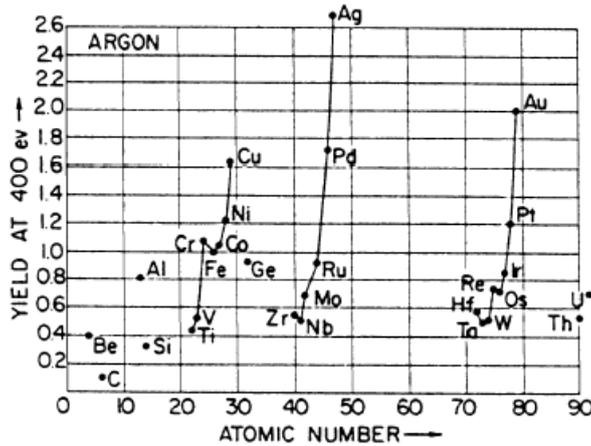


Figure I.29 : Variation du rendement de pulvérisation en fonction du numéro atomique pour des ions incidents argon de 400 eV.

Nature des particules éjectées :

En régime classique de pulvérisation, les particules éjectées sont pour la plus grande part des atomes à l'état fondamental (80-95%). Ce pourcentage peut varier en fonction de l'énergie de l'ion incident. Une très faible quantité d'ions est émise (<1%), car leur potentiel d'interaction avec la surface est plus grand que celui des atomes. Le faisceau de particules éjectées est aussi composé d'électrons secondaires - nécessaires à l'entretien de la décharge -, d'atomes excités (<1%) ou d'agrégats (5-20%).

La dispersion en énergie des particules pulvérisées ainsi que leur distribution angulaire dépendent, comme l'efficacité de pulvérisation, de plusieurs paramètres [95].

Un schéma typique de la distribution en énergie des atomes pulvérisés  $N(E)$  est présenté dans la Figure I.30.

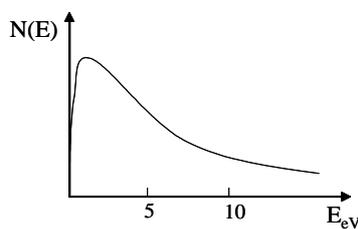
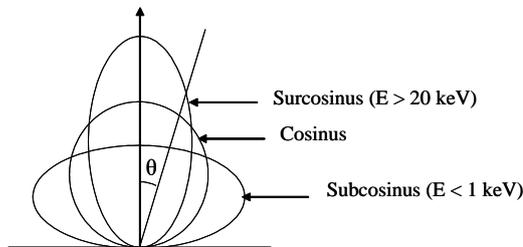


Figure I.30 : Distribution en énergie des atomes neutres pulvérisés.

Après avoir atteint un maximum pour des énergies de l'ordre de quelques eV, la distribution décroît fortement. Certains atomes peuvent être éjectés avec des énergies proches de celles des ions incidents [96]. Toutefois, Wasa et al. [97] ont rapporté que la distribution en énergie des espèces pulvérisée est assez peu sensible à l'énergie des ions incidents.

La distribution angulaire est souvent régie par une loi de Lambert en cosinus [98]. Pour une incidence normale, les résultats expérimentaux de Patterson et al. [99] sont schématisés dans la Figure I.31. Cette distribution se produit pour des énergies d'incidence de l'ordre de 1keV. Pour des énergies inférieures, l'éjection normale est défavorisée (loi en sous-cosinus) alors qu'elle est favorisée pour des énergies très importantes (loi en surcosinus).



*Figure I.31 : Distribution angulaire des particules pulvérisées par bombardement d'ions de différentes énergies sous incidence oblique.*

#### I.7.4 Croissance d'une couche mince

Les particules éjectées de la cible sont majoritairement neutres. Elles traversent l'espace inter électrodes et lorsqu'elles arrivent sur le substrat, elles lui cèdent de l'énergie. Comme elles sont d'abord adsorbées, elles sont connues sous le nom d'adatoms [64]. Ces entités ont un degré de mobilité sur la surface qui est fonction de leur énergie cinétique, de la force et du type d'interaction. Ces adatoms se regroupent pour former des îlots de croissance dont la densité dépend de leur interaction avec la surface. L'arrivée d'autres particules de la phase gazeuse permet la coalescence des îlots et progressivement la formation d'un dépôt continu sur la surface du substrat. Une première description de la morphologie de couches minces obtenues par pulvérisation cathodique a été présentée par Movchan et al. [65]. Elle permet de corréler les propriétés de la couche avec les conditions d'élaboration. En effet, en fonction du rapport  $T/T_m$  (où  $T$  et  $T_m$  sont respectivement les températures du substrat et de fusion du matériau déposé. On distingue principalement trois zones (Figure I.32) :

- Zone 1 : lorsque  $T/T_m < 0,3$ . L'énergie des adatoms est trop faible pour diffuser notablement. Les dépôts présentent une structure colonnaire et une faible compacité.
- Zone 2 : lorsque  $0,3 < T/T_m < 0,5$ . La mobilité des adatoms devient importante en surface. La taille des grains et la compacité augmentent. La structure reste colonnaire mais la surface est plus lisse.

- Zone 3 : lorsque  $0,5 < T/T_m < 1$ . La mobilité des atomes devient importante, ce qui permet la diffusion, la relaxation et la recristallisation dans le dépôt. Les couches deviennent très compactes avec des grains équiaxiaux sur toute l'épaisseur.

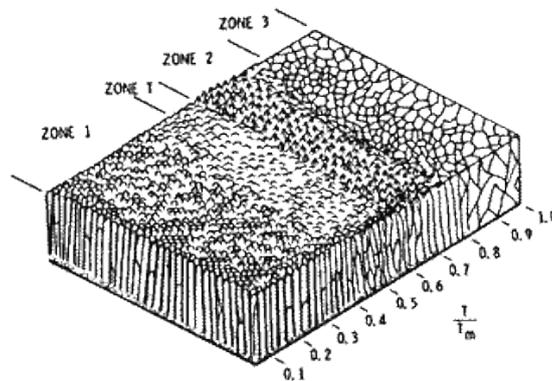


Figure I.32 : Modèle structural proposé par Movchan et Demchischin et repris par Thornton [66].

Thornton [66] a complété le modèle précédent en prenant en compte la pression d'argon. Il a mis en évidence une zone de transition, appelée zone « T », entre les zones 1 et 2. Dans cette zone, les grains ont une forme fibreuse sans microporosités.

### I.7.5 Variante de la pulvérisation cathodique

#### a. Choix de la fréquence d'excitation

L'utilisation de fréquences alternatives est apparue quand on a voulu pulvériser des matériaux diélectriques parce que ces isolants électriques ne peuvent pas écouler les charges et donc jouer le rôle de cathode. Comme le montre la Figure I.33, pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions positifs qui la pulvérisent mais la chargent positivement. L'alternance positive permet, à cette électrode, d'attirer les électrons et de se décharger.

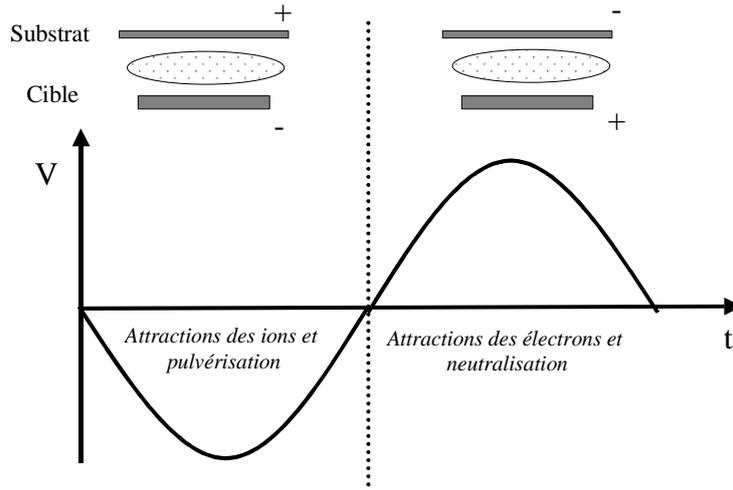


Figure I.33 : Alternances positive et négative d'une polarisation r.f.

Pour comprendre le phénomène, il convient d'introduire une grandeur physique caractéristique : la fréquence ionique ou fréquence de coupure ( $f_{pi}$ ). Cette fréquence caractérise la capacité des ions à répondre à un champ électrique alternatif. Son expression dépend de la densité des ions ( $n_i$ ) et de leur masse ( $m_i$ ) :

$$f_{pi} = \left( \frac{n_i e}{2\pi \times m_i \epsilon_0} \right)^{1/2}$$

$e$  étant la charge électrique élémentaire et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.

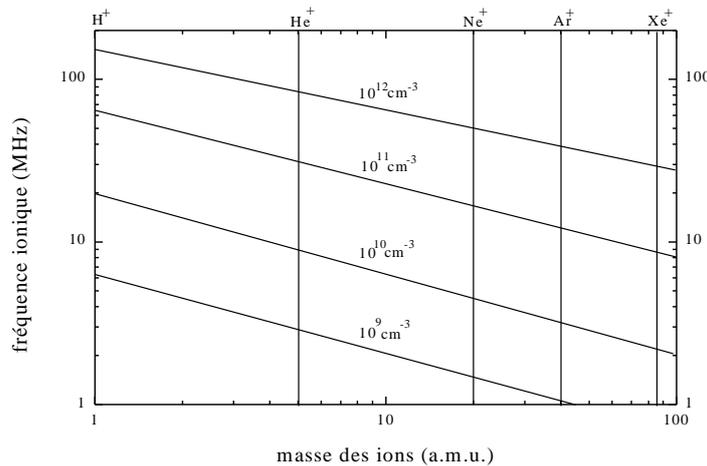


Figure I.34 : Fréquence ionique en fonction de la masse de l'ion exprimée en unité de masse atomique [87].

La Figure I.34 présente la variation de  $f_{pi}$  en fonction de la masse des ions pour une densité (nombre d'ions par unité de volume) donnée. Pour des fréquences appliquées inférieures à  $f_{pi}$ , les ions suivent les variations du champ électrique. Les décharges sont alors assimilables au phénomène en courant continu, mais avec une polarité qui s'inverse à chaque demi-période.

Pour des fréquences supérieures à  $f_{pi}$ , les ions répondent uniquement à la moyenne temporelle du champ électrique.

Pour que les électrons suivent les variations du champ électrique, il faut que la fréquence appliquée soit comprise entre  $f_{pi}$  et  $f_{pe}$  (fréquence plasma). Parmi les fréquences autorisées par les instances des télécommunications, et pour satisfaire à l'exigence précédente, on choisit, en général 13,56 MHz.

### b. Définition du potentiel d'autopolarisation

L'utilisation d'une cible isolante dissymétrise le dispositif à deux électrodes et permet la pulvérisation en raison du phénomène d'autopolarisation. Si la cible est métallique, on réalise cette dissymétrie en intercalant un condensateur entre le générateur et la cible. Le condensateur est en général toujours présent, ce qui rend l'utilisation du dispositif de pulvérisation plus polyvalent en radiofréquence (Figure I.35).

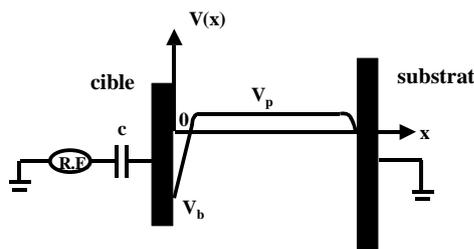


Figure I.35 : Représentation du potentiel moyen entre les électrodes.  $V_p$  : potentiel plasma et  $V_b$  : potentiel d'auto-polarisation de la cible.

En raison de leurs masses élevées, les ions sont peu mobiles et ne peuvent pas réagir aux variations rapides du champ électrique radiofréquence. Seuls les électrons changent de sens et les plus proches de la cible viennent la décharger. Il se crée de fait une différence de potentiel moyenne stable et négative par rapport au potentiel du plasma de valeur moyenne  $V_p$ . La cible se trouve alors à un potentiel  $V_b$ , dit d'autopolarisation, nettement inférieur à celui du plasma ( $V_p$ ). La valeur de ce potentiel ( $V_b$ ) dépend principalement de la puissance de la décharge, de la pression, de la nature de la cible et de la géométrie des électrodes [100].

La chute de potentiel ( $|V_b| + V_p$ ) s'établit dans la gaine cathodique c'est-à-dire sur une très courte distance au voisinage la cathode. Le champ électrique moyen intense qui règne dans cet espace communique une grande énergie cinétique aux ions situés à la lisière de la gaine cathodique et de la pré-gaine. Le flux ionique en direction de la cible reste pratiquement constant au cours des deux alternances de la tension appliquée si bien que les ions positifs

arrivent sur la cible avec une énergie cinétique  $E_i = e \times (|V_b| + V_p)$ . Au cours du choc que l'on peut qualifier d'élastique, ils transfèrent cette énergie cinétique aux atomes de la cible. Alors des atomes de la surface de la cible acquièrent une énergie supérieure à leur énergie de liaison, ils sont éjectés dans l'espace inter-électrodes.

### c. Utilisation d'un champ magnétique additionnel

Une modification du dispositif plasma établi entre deux électrodes consiste à superposer, au voisinage de la cathode, un champ magnétique au champ électrique. Cet effet est obtenu en plaçant un ou plusieurs aimants permanents qui permettent aux électrons d'avoir des trajectoires qui s'enroulent autour des lignes du champ magnétique (Figure I.36).

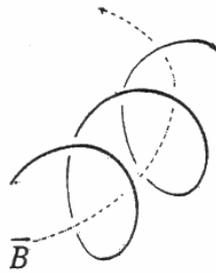


Figure I.36 : Trajectoire des électrons autour d'une ligne du champ magnétique  $\vec{B}$ .

En effet, si le champ magnétique est perpendiculaire au champ électrique, les électrons émis par la cathode (cible) avec une vitesse  $\vec{V}$ , sont soumis à une force résultante de  $\vec{E}$  et de  $\vec{B}$  appelée force de Lorentz  $\vec{F}$ :

$$\vec{F} = m_e \frac{d\vec{V}}{dt} = q (\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B})$$

où  $q$  est la charge de l'électron et  $m_e$  est la masse de l'électron.

Les électrons émis de la cathode sont initialement accélérés vers l'anode, ensuite ils subissent une déviation due au champ magnétique. Après la résolution du système d'équations différentielles, les équations du mouvement sont de la forme suivante :

$$y = \frac{qE}{m\omega^2} (1 - \cos \omega t)$$

$$x = \frac{Et}{B} \left( 1 - \frac{\sin \omega t}{\omega t} \right)$$

Avec  $x$  : la distance reportée sur la surface depuis le point d'émission de l'électron.

$y$  : la distance le long de la cible.

$$\omega = \left[ \frac{eE_0}{mL} - \left( \frac{qB}{m} \right)^2 \right]^{1/2}, L \text{ est l'épaisseur de la zone sombre proche de la cathode.}$$

Ces équations du mouvement décrivent une trajectoire cycloïdale autour des lignes du champ magnétique avec un rayon de courbure instantané (de la forme  $r = \frac{mV}{eB}$ ) qui décroît quand on s'éloigne de la cathode. La trajectoire cycloïdale décrite par l'électron augmente considérablement la longueur de son parcours au sein du plasma avant que celui-ci ne retourne à l'anode.

Ce dispositif permet d'augmenter la probabilité de collision entre un électron et une espèce neutre, ce qui augmente le nombre d'ions incidents, donc la vitesse de dépôt. Toutefois, les zones de pulvérisation intense étant très localisées sur la surface de la cible, l'érosion n'est pas uniforme comme le montre la Figure I.37.

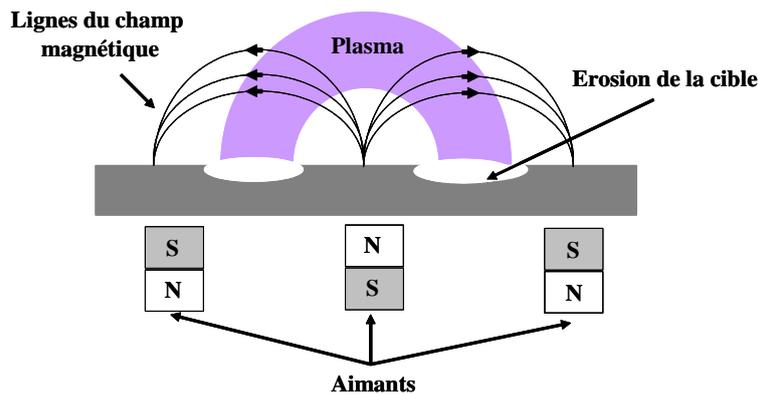


Figure I.37 : Schéma de la configuration d'un module de pulvérisation réactive magnétron.

### I.7.6 La pulvérisation réactive

La pulvérisation réactive consiste à introduire un gaz réactif dans le plasma de pulvérisation. Ce gaz réactif dépend évidemment du matériau que l'on désire déposer à partir du matériau cible utilisé. Cela peut être de l'oxygène, de l'azote, de l'ammoniac, du méthane ou une combinaison de plusieurs gaz de ce type [57,88,101–103].

L'utilisation de ces gaz peut provoquer des phénomènes d'instabilité ou d'empoisonnement de cible. Il est la conséquence d'un phénomène d'hystérésis indésirable dû à la compétition entre deux processus compétitifs :

- la pulvérisation de la surface de la cible par le bombardement des ions incidents,
- la contamination de la surface de la cible produite par les constituants du réactif.

La pollution d'une cible métallique simple est le résultat de la formation d'un composé stœchiométrique (oxyde, nitrure, carbure, sulfure ...) à sa surface. Ceci conduit à d'importantes modifications des caractéristiques de la décharge car la pulvérisation passe d'un mode simple (cible pure) ou régime de pulvérisation élémentaire (RPE) à celui d'un composé stœchiométrique ou régime de pulvérisation de composé (RPC). Lors de ce changement, on observe souvent un domaine instable qui se manifeste par une évolution non linéaire du système. Plus précisément, on obtient une boucle d'hystérésis pour certains paramètres ou certaines caractéristiques de la décharge quand le débit du gaz réactif augmente puis diminue. A titre d'exemple, la Figure I.38 montre la formation de la zone instable lors du suivi de la variation de la pression.

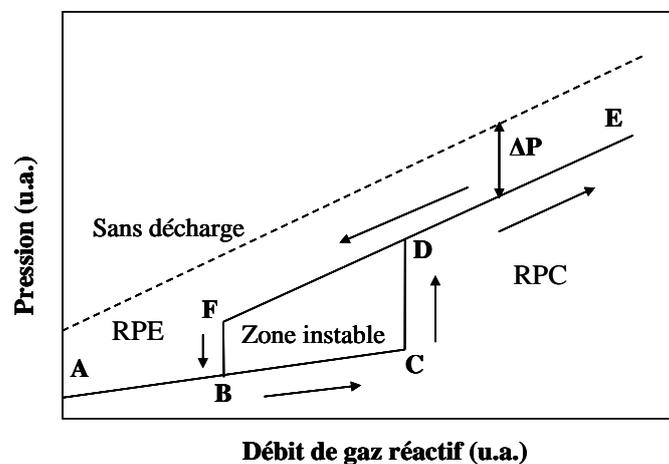


Figure I.38 : Représentation schématique de l'évolution de la pression en fonction du débit du gaz réactif.

La boucle est représentative des deux états du système avec des transitions rapides entre les deux modes. Les variations négligeables de la pression (A-C), lorsque le débit de gaz réactif introduit augmente, correspondent à une cible restée pure, le gaz réactif ne réagit pas sur la cible mais dans la phase gazeuse, sur les substrats et les parois, sa fraction éventuellement excédentaire étant évacuée par le groupe de pompage. Pour un même débit de gaz, la pression est inférieure à celle qui s'établirait en l'absence de décharge. C'est le régime de pulvérisation élémentaire. Pour des débits de gaz réactif supérieurs à un débit critique (point C dans la Figure I.37), les espèces réactives réagissent très rapidement avec la cible pour former un composé superficiel stable. Ce régime de pulvérisation du composé, se traduit par une brusque augmentation de la pression (C- D) puisque le gaz réactif ne réagit que très partiellement. Corrélativement, il y a une diminution importante de la vitesse de dépôt si le composé a un taux de pulvérisation plus faible que celui de la cible pure. La concentration du dépôt constituant de

la cible pure subit une discontinuité pour atteindre sa valeur limite qui correspond à celle du composé stœchiométrique le plus riche. La transition entre les modes de pulvérisation se produit à des débits de gaz réactif différents, selon qu'on augmente ou qu'on diminue l'apport en gaz réactif. Les parties CD et FB de la courbe définissent ainsi un domaine d'hystérésis d'autant plus large et abrupt que la différence entre les taux de pulvérisation de la cible pure et de la cible contaminée est grande. Les deux principaux phénomènes à l'origine de la pollution de la surface d'une cible : l'implantation et la chimisorption des espèces réactives.

La richesse de la littérature concernant l'élaboration de couches minces de SiCN:H est tout à fait remarquable. Dans le Tableau I-3, nous présentons un bilan bien évidemment non exhaustif mais qui rend compte des potentialités des dépôts PVD.

*Tableau I-3 : Résumé des principaux paramètres expérimentaux utilisés pour le dépôt de  $SiC_xN_y:H$  par PVD.*

<b>Equipe</b>	<b>Précurseurs</b>	<b>Conditions expérimentales</b>	<b>Type de film</b>
Hoche et al [104]	Cible de Si/ N <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Ar	Puissance : [750- 1200 W] T <sub>substrat</sub> : 250 °C	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> :H riche en H pour 2 < [CH <sub>4</sub> ] <12 sccm
Bhattacharyya et al [5]	Cible de SiC/ N <sub>2</sub> /Ar	Puissance : 400 W T <sub>substrat</sub> : 500 °C	SiCN Avec des cristallites de □-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Peng et al [105]	Cible de Si/ N <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Puissance : 150- 312 W T <sub>substrat</sub> : ambiante	Films très riches en carbone (80 %)
Sundaram et al [106]	Cible de Si/ N <sub>2</sub> /Ar	Puissance : 100 W T <sub>substrat</sub> : ambiante	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> : H avec N ∈ [10- 17%]
Li et al [107]	Cible de SiC/ N <sub>2</sub> /Ar	Puissance : 100 W T <sub>substrat</sub> : ambiante	(Si,C)N <sub>x</sub>

Afin de réduire le niveau de dangerosité et le cout de production des couches de SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> :H à l'échelle industrielle, la pulvérisation réactive RF magnétron s'avère très pratique, puisque dans ce cas, des précurseurs tel que le silane ne seront pas utilisés. Toutefois, les industriels préfèrent faire appel à la PECVD grâce aux vitesses de dépôt ainsi que

l'homogénéité des couches qu'elle offre. Dans cette vision, nous allons essayer de combiner la pulvérisation réactive r.f magnétron et un plasma microonde de type ECR, que nous présentons ci-dessous, dans le but de bénéficier de leurs avantages en réduisant les inconvénients.

### I.7.7 Plasma de résonance cyclotronique électronique (ECR)

L'utilisation du système ECR-PACVD permet le contrôle de l'énergie et le flux d'ions. Dey et al [108] ont démontré l'intérêt de cette technique pour le dépôt de films de type DLC (Diamond Like Carbon). Le plasma de haute énergie généré par cette source conduit à une dissociation plus efficace du méthane qui était le précurseur dans ce travail. Abu Samra et al [109] ont, eux aussi, rapporté que l'utilisation de l'ECR permet de bien dissocier les précurseurs organosiliciés ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  dans ce cas). Bien que le précurseur de silicium utilisé contienne du carbone sous forme de liaison Si-C, leurs expériences ont montré que le film ne retient qu'une faible quantité de carbone lorsque seul du  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  fortement dilué dans  $\text{H}_2$  était utilisé. Cela indique que les molécules de tétraméthylsilane subissent un fort degré de dissociation en phase gazeuse.

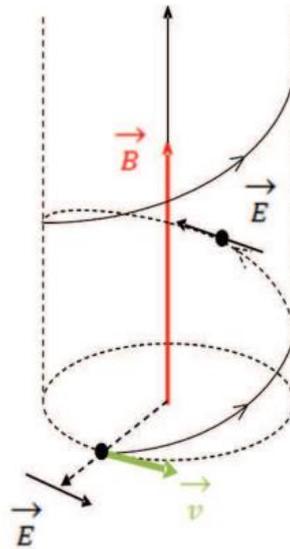
L'utilisation du plasma ECR pourrait conduire à une augmentation de la densité et/ou l'énergie des électrons dans la phase plasma et améliorer par conséquent le rendement de pulvérisation du silicium. De plus, cette densification de la population électronique contribuera aux réactions de dissociation des précurseurs gazeux, ce qui va conduire à l'augmentation de la réactivité de ces espèces.

Le confinement d'électrons à l'aide d'un champ électrique oscillant et d'un champ magnétique adapté à la fréquence de l'onde est à l'origine de la génération d'un plasma ECR. Lorsqu'un électron se trouve dans un champ magnétique statique, il se déplace selon une trajectoire hélicoïdale le long de la ligne de champ. Pour qu'un plasma ECR ait lieu, il faut que la fréquence de rotation d'un électron ( $f_e$ ) soit égale à la fréquence du champ électrique ( $f_{\text{onde}}$ ).

Les électrons primaires qui créent et entretiennent le plasma subissent deux forces (Figure I.39) :

- La force de Laplace  $\vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$ , avec  $\vec{v}$  la vitesse de la particule ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), qui leur confère une trajectoire hélicoïdale autour des lignes du champ magnétique statique. Leur fréquence de giration est  $f_e = q(B/2\pi m)$  où B est le champ magnétique en Tesla, q et m la charge et la masse de l'électron respectivement.

- Une force électromotrice égale à  $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$ . Cette force est due au champ électrique associé à l'onde électromagnétique ( $\vec{E} \perp \vec{k}$ ) de fréquence  $f_{\text{onde}}$ .



*Figure I.39 : trajectoire de l'électron dans un champ magnétique statique et un champ électrique oscillant.*

Dans le cas où la condition de résonance est respectée ( $f_e = f_{\text{onde}}$ ), les électrons, dont la giration est inscrite dans un plan perpendiculaire à  $\vec{B}$ , voient en permanence le champ  $\vec{E}$  de l'onde qui tourne à la même fréquence et dans le même plan.  $\vec{E}$  est alors colinéaire à  $\vec{v}$ . Les électrons voient un champ  $\vec{E}$  constant et sont donc continûment accélérés, tant qu'ils restent dans la région où le champ  $\vec{B}$  induit une fréquence de giration égale à la fréquence du champ micro-onde. Ce phénomène génère une zone où les électrons sont très fortement accélérés et permet à ces derniers d'acquérir des énergies élevées (quelques dizaines d'eV). Pour que le plasma ECR soit stable, il faut que le degré de collisions de ces électrons soit le plus faible possible, ce qui mène à la nécessité de travailler à des pressions très basses, généralement de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  mbar, puisque ces collisions dépendent en premier lieu de ce paramètre [9,110,111].

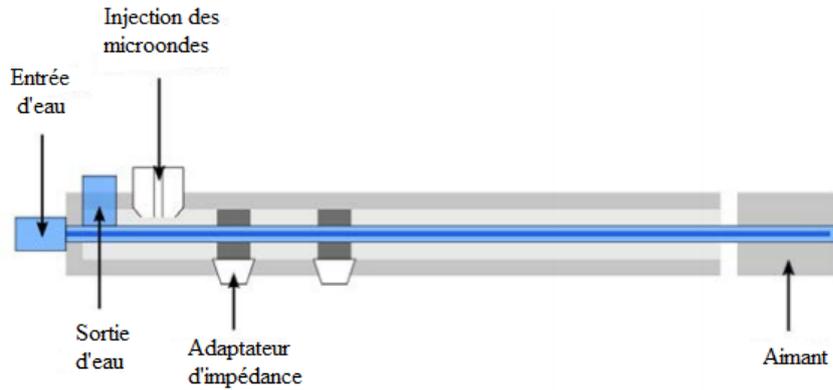


Figure I.40 : Schéma d'une antenne de plasma ECR.

Après avoir défini le principe de fonctionnement des antireflets, quelques matériaux utilisés dans ce domaine ainsi que les principales configurations du procédé plasma permettant leur élaboration, nous présentons dans la partie suivante le dispositif expérimental que nous avons utilisé pendant cette thèse.

## I.8 Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt des couches minces

### I.8.1 Réacteur plasma ECR couplé à la pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence

Dans cette thèse, nous proposons l'élaboration de couches minces de carbonitride de silicium, sans silane, par le biais d'un procédé hybride innovant, combinant à la fois la pulvérisation réactive magnétron et des plasmas microondes de type ECR.

Nous disposons d'un réacteur de dépôt sous vide de la marque Plassys, équipé de deux cathodes pour la pulvérisation radiofréquence (RF) magnétron ainsi que de quatre antennes ECR de la marque Boréal Plasmas, positionnées à mi-distance entre les cathodes et le porte substrat qui est en vis-à-vis (Figure I.41). Ce dernier étant polarisable, tournant et chauffant, il offre la possibilité d'élaborer des films denses et homogènes. Cette configuration nous permet de faire des dépôts en présence de plusieurs plasmas, un au niveau de la cathode pour la pulvérisation magnétron, et quatre autres plasmas aux niveaux des têtes des antennes ECR.

Le silicium dans nos films proviendra de la pulvérisation d'une cible de silicium polycristallin d'une pureté de 99,99%, tandis que le carbone, l'azote et l'hydrogène proviendront des deux gaz réactifs choisis pour cette étude, qui sont le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et le diazote ( $\text{N}_2$ ). Ces deux gaz vont être dilués dans l'argon. Les antennes ECR sont à leur tour, utilisées pour éventuellement densifier et apporter plus d'énergie au plasma de pulvérisation

mais aussi pour favoriser les réactions de dissociation des gaz réactifs afin d'améliorer leurs réactivités. Nous rappelons que ces précurseurs ont été choisis dans le cadre du projet ANR HD-Plasma SINOCH afin de proposer une nouvelle configuration pour le dépôt des films  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  différente des procédés conventionnels impliquant l'utilisation du silane.

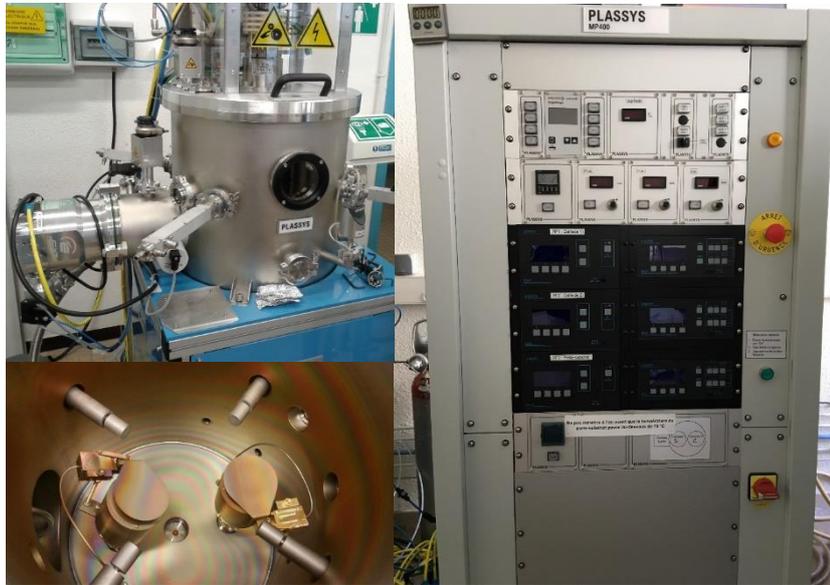


Figure 1.41 : photo de l'extérieur et de l'intérieur du réacteur de dépôt sous vide ainsi que de l'armoire de pilotage associée de la marque Plassys.

Ce dispositif est composé également d'une armoire de pilotage constitué de :

- Trois générateurs radiofréquences (13.56 MHz) qui alimentent le porte-substrat et les deux cathodes dont nous disposons, avec une puissance maximale de 300 W. Lors des expériences effectuées dans ce projet, la pulvérisation de la cible de silicium est effectuée à une puissance de 200 W ( $4,4 \text{ W.cm}^{-2}$ ).
- Un régulateur de température permettant de contrôler la résistance chauffante du porte-substrat. Ce système nous permet de réaliser des dépôts à une température allant jusqu'à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Une étude préliminaire a montré que le dépôt de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  par pulvérisation réactive r.f magnétron à une température de l'ordre de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  permettrait de réduire le taux d'oxygène dans les films. Cette température de dépôt a donc été choisie.
- Un système de mesure de la pression, constitué de deux jauges, une Baratron et une Penning qui permettent la mesure du vide primaire et secondaire respectivement. Avant chaque dépôt, un vide résiduel de l'ordre de  $10^{-7} \text{ mTorr}$  ( $1,33 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ ) est obtenu. Au cours des dépôts, la pression de travail est maintenue entre 0,5 et 0,8 Pa en fonction des débits de gaz utilisés, ce qui est compatible avec la pression requise pour l'utilisation des antennes ECR.

- Un système de contrôle de gaz, constitué de trois lignes de gaz reliées à des débitmètres massiques permettant d'introduire jusqu'à 50 sccm d'Ar, 20 sccm de CH<sub>4</sub> et 10 sccm de N<sub>2</sub>.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, avant de procéder aux dépôts, nous mettons notre réacteur à une pression résiduelle à la limite entre le vide secondaire et l'ultravide (Figure I.42). Pour atteindre ce niveau de pression, nous disposons de deux types de pompes.

- Une pompe sèche à spirales qui assure un pompage primaire de la pression atmosphérique à une pression de l'ordre de 10<sup>-1</sup> Pa.
- Une pompe turbo-moléculaire couplée à la pompe sèche à spirales. Cette pompe nous permet d'atteindre les niveaux de vide recherchés, à savoir une pression de l'ordre de 10<sup>-5</sup> Pa.

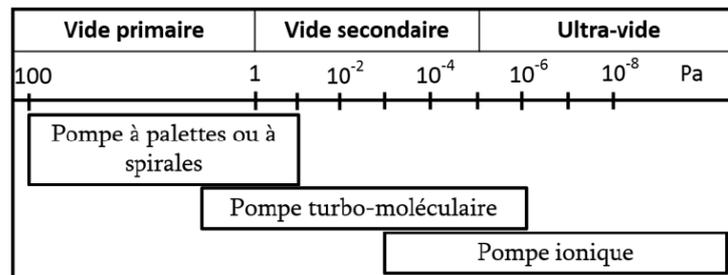


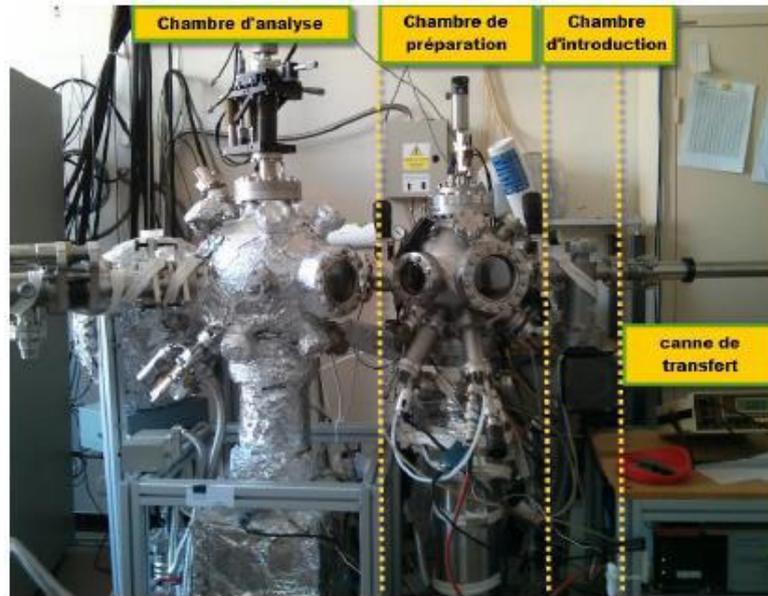
Figure I.42 : Plages d'utilisation des différentes pompes ainsi que les domaines de vide correspondant.

## I.8.2 Bâti UHV

Les défauts au niveau de l'interface cellule photovoltaïque/couche antireflet constituent des pièges de porteurs de charge et peuvent réduire l'efficacité de ces cellules. Pour que nos couches SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H remplissent leurs fonctions d'antireflet et de passivation d'une manière optimale sans que leur croissance détériore cette interface, nous allons procéder par une modification de la surface des substrats de silicium grâce à la nitruration par plasma N<sub>2</sub> dans le but de réduire au maximum la densité des états d'interface avec un suivi par analyses XPS in-situ au sein de l'Institut Pascal (IP) par le moyen du bâti ultravide dont nous disposons (Figure I.43).

Ce bâti est divisé en trois chambres, une chambre d'introduction qui nous permet une mise sous vide rapide de nos échantillons, une chambre de préparation disposant d'un porte-échantillon chauffant par rayonnement à l'aide d'un filament de tantale serpenté, ce qui nous permet de faire des expériences à des températures comprises entre la température ambiante

(TA) et 600°C, et finalement une chambre d'analyse à l'intérieur de laquelle plusieurs techniques de caractérisation sont présentes (XPS, AES, EELS, UPS, LEED). Ces différentes chambres sont fabriquées en acier inoxydable amagnétique pour éviter toutes perturbations électromagnétiques extérieures.



*Figure I.43 : Bâti ultravide et ses différentes composantes.*

Ce bâti UHV est maintenu sous ultravide grâce à un système de pompage dans le but d'éviter l'oxydation ou les contaminations des surfaces étudiées et pour permettre également aux électrons de se déplacer librement lors des études par spectroscopie électronique.

Pour atteindre ce niveau de pression, nous disposons de trois types de pompes. Les deux pompes permettant d'atteindre un vide secondaire ont déjà été présentées ci-dessus. Une troisième pompe appelée pompe ionique permet d'atteindre une pression de l'ordre de  $10^{-8}$  Pa (Figure I.42).

En ce qui concerne la partie relative à l'amélioration de l'interface silicium /films  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$ , nous avons réalisé des nitrurations de wafers de silicium (100) à l'aide de deux types de sources plasma (GDS et ECR) présentes dans la chambre de préparation du bâti UHV en utilisant du diazote  $\text{N}_2$  (pureté  $\text{N}_2 \geq 99,9999\%$ ).

### I.8.3 Source plasma à décharge GDS (Glow Discharge Source)

Dans ce type de source, la molécule de diazote est dissociée par le biais d'un plasma à décharge où une différence de potentiel de 2.5 kV entre une anode et une cathode qui fournissent un courant de décharge (DC) de 2 mA est utilisée créant ainsi un plasma contenant des espèces réactives ( $N$ ,  $N^+$ ,  $N^{2+}$ ) (Figure I.44). L'anode est constituée par un cylindre en acier inoxydable enchâssé dans un tube en Pyrex. Ce cylindre est porté à une haute tension positive. La cathode est reliée à l'enceinte ultravide qui elle-même est à la masse. La géométrie de la source permet la concentration des espèces actives vers le trou de sortie. Ce trou, de 1,5 mm de diamètre, permet aux espèces azotées créées de se déplacer vers l'échantillon grâce à la différence de pression existante entre la cellule et l'enceinte. La cathode a un deuxième trou latéral assurant l'introduction du diazote pur 5N régulée par une micro-fuite qui permet le travail à des pressions de  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  Pa [112].

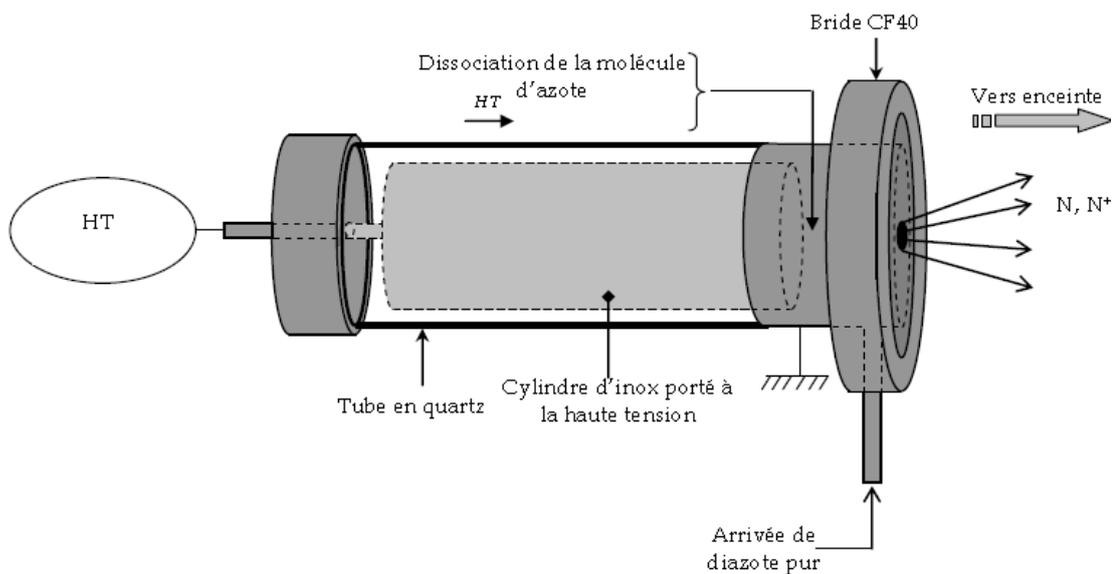


Figure I.44 : Schéma de la source de plasma GDS.

### I.8.4 Source de plasma à résonance cyclotronique électronique ECR

La source de type ECR utilisée dans ces travaux est une MPS-ECR (pour Mini-Plasma-Source Electron Cyclotron Resonance) de marque SPECS. Ces différentes composantes sont présentées sur la Figure I.45. La génération du plasma par cette source et les phénomènes physiques qui l'accompagnent sont décrits précédemment dans la partie (I.7.7). Cette source est caractérisée par sa puissance plus élevée que la précédente et qui peut atteindre jusqu'à 60

W, ceci permet de créer une quantité d'espèces actives supérieure à la source GDS. De plus, elle est équipée d'une sortie hélicoïdale en BN limitant la quantité d'espèces ioniques émises.

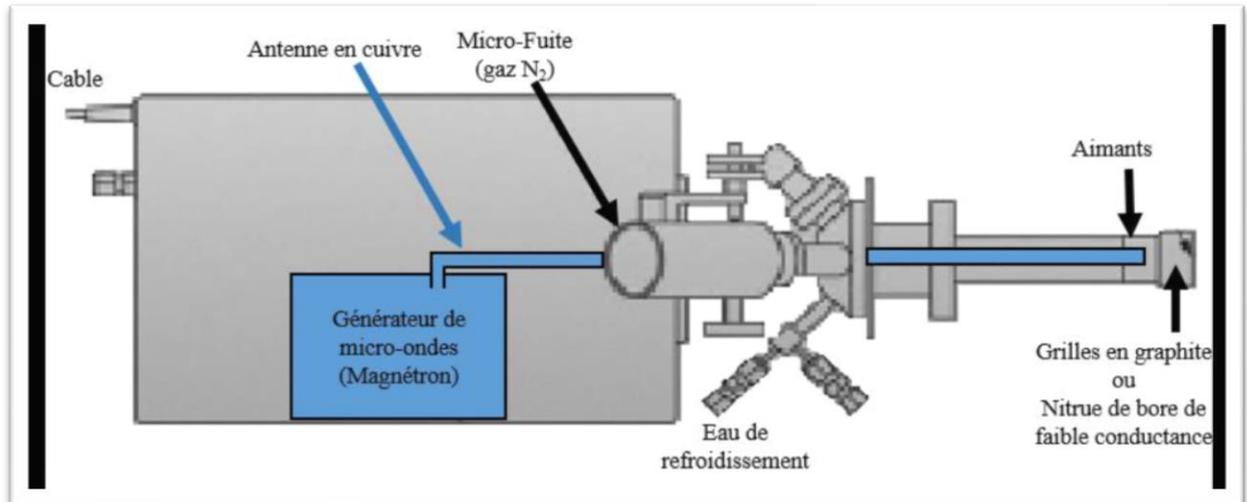


Figure I.45 : Schéma de la source MPS-ECR de marque SPECS.

Ces deux cellules ont fait l'objet d'une étude de passivation de surfaces de GaAs (100) [113] dans laquelle des différences ont été révélées sur les couches de GaN obtenues. Ces différences se traduisent par des mécanismes de pénétration différents (diffusion des radicaux et des ions) dépendant de la nature de particules d'azote mises en jeu dans les réactions de nitruration.

## I.9 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté la famille de matériaux  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$  et nous avons rappelé quelques domaines d'application où ces matériaux ont pris leur essor.

Ce chapitre a porté particulièrement sur l'application dans le domaine du photovoltaïque de silicium en tant que revêtement antireflet et de passivation. Ensuite, nous avons présenté le principe de fonction de ces systèmes antireflet et de passivation ainsi que les matériaux les plus utilisés dans ce domaine.

Ensuite, nous avons présenté le phénomène de modification de l'interface  $\text{Si}/\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$  par nitruration plasma. Ceci a pour but la diminution des états d'interface et ainsi réduire les pertes à ce niveau.

Nous avons présenté à la fin de ce chapitre le dispositif expérimental que nous utilisons pour la nitruration du silicium par plasma  $N_2$ . Nous avons présenté également le procédé hybride, combinant la pulvérisation réactive r.f et l'excitation microonde ECR, qui nous a servi pour le dépôt de films  $SiC_xN_y:H$ .

L'objectif de cette thèse est donc de déterminer l'apport du plasma ECR à ce procédé hybride et l'étude de la croissance des films  $SiC_xN_y:H$  par celui-ci. Mais aussi d'étudier les propriétés de ces films, en lien avec l'application recherchée, qui sont les propriétés optiques et électriques, en passant par une étude de la modification de l'interface par nitruration.





## II. Etude du procédé par spectroscopie d'émission optique



## Introduction

Les films de carbonitrides de silicium ( $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ ) que nous réalisons et étudions sont déposés par pulvérisation d'une cible de silicium métallique sous un mélange de gaz constitué d'argon (Ar), de méthane ( $\text{CH}_4$ ) et d'azote ( $\text{N}_2$ ) avec ou sans plasma ECR. Etant dans son état élémentaire au départ, la cible de silicium est susceptible de réagir avec les espèces réactives ( $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2$ ). La compréhension des interactions entre le silicium et la phase plasma s'avère nécessaire pour notre étude, avant de s'intéresser à la composition des dépôts eux-mêmes.

Ce chapitre concerne donc l'étude des plasmas utilisés pour le dépôt des couches minces de carbonitrides de silicium  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ . Nous avons réalisé une étude du plasma en fonction des différents mélanges gazeux, afin de comprendre le comportement des différentes espèces mises en jeu vis-à-vis des changements apportés au procédé, à savoir avec ou sans plasma ECR à différentes puissances. Ensuite, une étude du plasma dans les conditions de croissance des films  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  a été réalisée.

Pour cela, le moyen expérimental dont nous disposons est la spectroscopie d'émission optique (SEO). Cette technique d'analyse que nous décrivons en annexe VI.1, nous permet d'étudier le comportement des espèces présentes dans le plasma qui proviennent de l'argon, le méthane et l'azote mais aussi de la cible.

### II.1 Les gaz réactifs

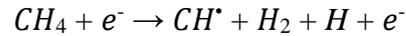
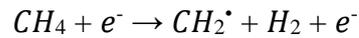
La compréhension des phénomènes de croissance de couches minces par voie plasma passe par la compréhension du comportement des gaz réactifs quand ils sont présents dans cette phase. Nous présentons dans cette partie la chimie du méthane et de l'azote dans ce type de milieux.

#### II.1.1 Réactions du méthane

Quand le méthane est en interaction avec un plasma hors équilibre, différentes réactions peuvent avoir lieu. Lee et al. [114] rapportent que le type de réaction que  $\text{CH}_4$  subit dépend principalement de l'énergie des électrons. Pour un plasma de décharge à barrière diélectrique radiofréquence avec une énergie des électrons  $T_e$  de l'ordre de 2 eV, Nozaki et al. [115] rapportent que la réaction principale qui a lieu est la production de radicaux méthyles primaires ( $\text{CH}_3$ ) qui peuvent constituer jusqu'à 80% des espèces produites. Ces radicaux résultent d'une dissociation par impact électronique, comme indiqué dans la réaction suivante [115–119] :



Pour des températures électroniques supérieures à 9 - 12 eV, la production de radicaux C et CH et CH<sub>2</sub> est favorisée par rapport à celle de CH<sub>3</sub> [114,115,119] :



En plus des réactions de dissociation que nous venons de citer, quand la pression augmente, les radicaux obtenus peuvent se recombiner entre eux pour former de nouvelles molécules voir de nouveaux radicaux plus lourds tels que C<sub>n</sub>H<sub>x</sub> avec n et x allant de 1 jusqu'à 4 [83,116,119,120].

Des réactions d'ionisation peuvent également se produire, donnant lieu à la création d'espèces cationiques telles que C<sub>n</sub>H<sub>x</sub><sup>+</sup> avec n et x allant de 1 à 4 et de 0 à 9 respectivement [83]. Pour des pressions inférieures à 0,7 Pa, les ions majoritaires dans des plasmas microondes étudiés par Erradi et al. [121] et Derkaoui et al. [122] sont CH<sub>3</sub><sup>+</sup> et CH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Quand la pression augmente, le pourcentage de ces espèces diminue en faveur de celui des ions plus lourds tels que C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> et CH<sub>5</sub><sup>+</sup> qui dépassent 50% dans certains cas tandis que les ions hydrogènes sont minoritaires (<1%) [118].

Le schéma de la Figure II.1 récapitule les différentes réactions possibles dans un plasma de méthane [83,123].

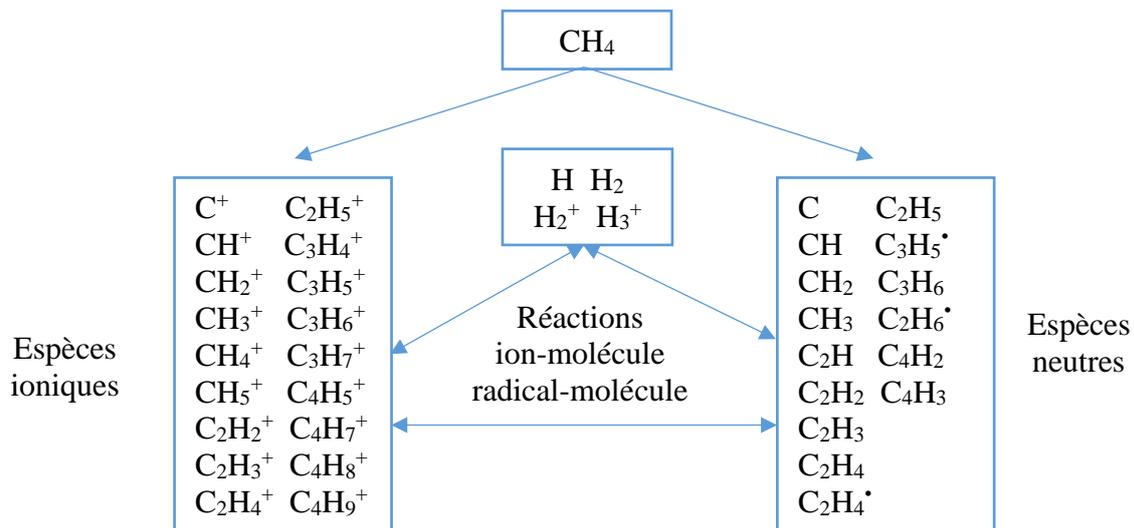
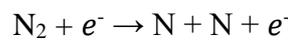
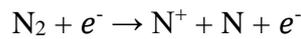


Figure II.1 : Espèces produites par la décomposition du méthane par voie plasma.

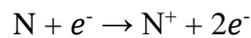
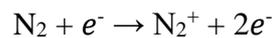
## II.1.2 Réactions du diazote

Par analogie à la chimie du méthane en phase plasma, le diazote qui est notre deuxième gaz réactif, subit lui aussi plusieurs interactions avec les électrons présents dans le plasma. Ces interactions donnent lieu à trois types de réactions, dont les produits sont moins complexes que ceux issus de la chimie du méthane.

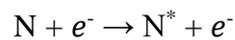
Par la dissociation de la liaison du diazote, de l'azote à l'état atomique peut avoir lieu. Ces atomes peuvent être chargés ou neutres comme le montrent les équations suivantes [88] :



Les particules d'azote peuvent aussi s'ioniser, qu'elles soient à l'état moléculaire ou atomique [88] :



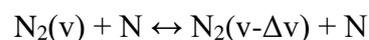
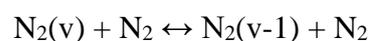
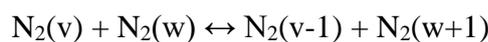
Une autre réaction que les particules d'azote peuvent subir est l'excitation. Cela concerne à la fois les molécules de diazote ( $\text{N}_2$ ) mais aussi l'azote atomique issu des réactions de dissociation mentionnées précédemment [88] :



Dans un plasma d'azote, les molécules  $\text{N}_2$  peuvent se retrouver dans des états vibrationnels par impact électronique comme le rapportent Mérel et al. [124] suivant la réaction suivante :



Ces états vibrationnels peuvent entrer en interactions avec d'autres espèces impliquant des changements de niveaux vibrationnels, tel que décrit par les modèles théoriques de Capitelli et al. [125] :



Dans le cas d'un plasma de décharge où l'atmosphère contient uniquement de l'azote, les atomes N sont créés par dissociation vibrationnelle des molécules N<sub>2</sub> excitées quand elle dépassent un niveau vibrationnel v= 45 [124].

Nous avons choisi d'étudier par spectroscopie d'émission optique (SEO) les raies présentées dans le tableau II-1, donnant chacune des indications sur le comportement des précurseurs dans la phase plasma notamment la dissociation des gaz et la pulvérisation du silicium.

*Tableau II-1 : Les espèces émissives étudiées.*

Élément	Longueur d'onde (nm)	Transition	Energie du niveau supérieur (eV)	Référence
Argon	Ar* : 696,5	1s <sub>5</sub> – 2p <sub>2</sub>	13,3	[126]
Silicium	Si* : 251,4	<sup>3</sup> P- <sup>3</sup> P <sup>0</sup>	4,9	[127]
Hydrogène	H <sub>α</sub> : 656,3	3d <sup>2</sup> D - 2p <sup>2</sup> P <sup>0</sup>	12	[127,128]
Azote	N <sub>2</sub> * : 337	C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> - B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub>	11,1	[127–129]

## II.2 Etude de la pulvérisation réactive en présence d'un seul gaz réactif

Le dépôt de couches minces par pulvérisation réactive est utilisé dans de nombreuses applications industrielles. En ajoutant simplement un gaz réactif lors de la pulvérisation d'un matériau, il est possible de former une grande variété de films minces composés. Cependant, les mécanismes de réaction entre le matériau pulvérisé et le gaz réactif peuvent présenter certains inconvénients, augmentant ainsi la complexité du procédé. Dans de nombreux cas, la principale raison de cette complication est, qu'en plus de la formation d'un dépôt, la formation du composé aura également lieu à la surface de la cible de pulvérisation (empoisonnement de la cible). Dans le cas d'une cible de Si, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre de cette thèse, le rendement de pulvérisation du matériau composé est significativement inférieur au rendement de pulvérisation de la cible élémentaire. Cela provoque une diminution de la vitesse de dépôt lorsque l'alimentation en gaz réactif augmente. La relation entre la composition du film et le débit du gaz réactif injecté est de ce fait non linéaire [130].

Dans un premier temps, et pour simplifier l'étude, nous avons décidé de suivre l'intensité d'émission des espèces en présence d'un seul gaz réactif. Nous précisons que la fibre optique permettant de recueillir la lumière émise par le plasma est placée, perpendiculairement à un hublot en quartz, à l'extérieur du réacteur. Cette fibre est orientée vers le centre du réacteur de dépôt et permet d'analyser un volume correspondant à un angle solide couvrant à la fois le plasma de la pulvérisation de la cible de silicium et ceux des antennes ECR.

### II.2.1 Pulvérisation r.f en Ar/N<sub>2</sub>

Pour suivre le comportement de la cible de silicium que nous pulvérisons vis-à-vis du débit d'azote utilisé dans le procédé, nous procédons par une augmentation progressive du débit de N<sub>2</sub> dans le réacteur avec un pas de 0,2 sccm jusqu'à atteindre un débit de 2 sccm (empoisonnement total de la cible). La même opération est réalisée ensuite en diminuant le débit. Ces mesures sont réalisées lors de la pulvérisation de la cible de silicium à une densité de puissance égale à 4,4 W.cm<sup>-2</sup> sous un débit d'argon fixé à 13 sccm. La pression au sein du réacteur était de l'ordre de 0,6 ± 0,2 Pa.

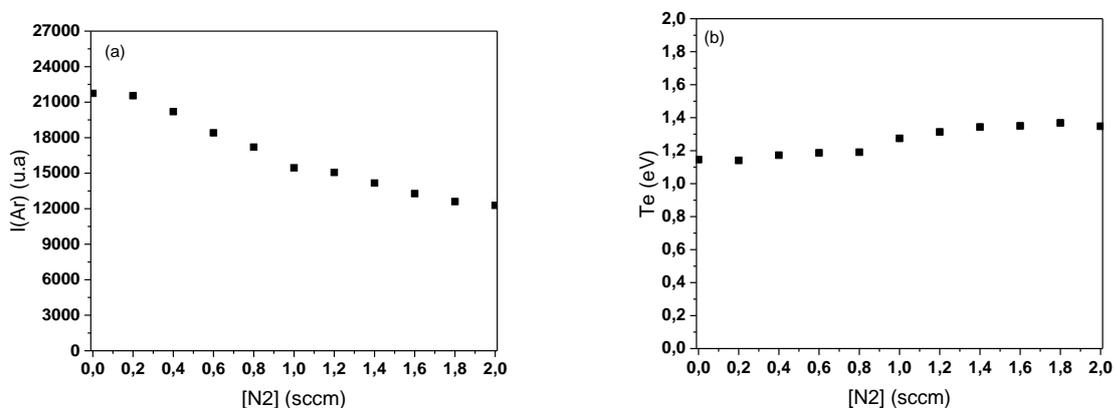
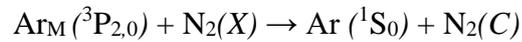


Figure II.2 : (a) Suivi de l'intensité d'émission de Ar\* (696,5 nm) et (b) évolution de la température électronique pour un mélange Ar/N<sub>2</sub> dans le cas de la pulvérisation réactive RF.

Le suivi de l'intensité d'émission de Ar\* (Figure II.2-a) a révélé une diminution de celle-ci en fonction du débit de N<sub>2</sub> injecté. Pour comprendre l'effet de l'azote sur le plasma d'argon, nous avons calculé la température électronique (voir annexe VI.1) en fonction du débit de N<sub>2</sub> (Figure II.2-b). Nous constatons sur cette figure que T<sub>e</sub> est quasiment stable dans la gamme des débits étudiés. Nous pouvons donc conclure de cela que la diminution de l'intensité d'émission de Ar\* est due à une diminution de la densité électronique dans notre plasma. Par analogie, cette diminution de la densité électronique engendrerait une diminution du taux d'ions Ar<sup>+</sup>

produits par impact électronique. Britun et al. [131] ont observé le même effet de l'ajout de N<sub>2</sub> sur les métastables d'argon dans un plasma de décharge radiofréquence. En effet, une partie de l'énergie de ces métastables est absorbée par les états vibrationnels des molécules N<sub>2</sub> comme le décrit la réaction suivante :



Où N<sub>2</sub>(X) et Ar(<sup>1</sup>S<sub>0</sub>) sont les états non excités de N<sub>2</sub> et Ar respectivement et N<sub>2</sub>(C) et Ar<sub>M</sub>(<sup>3</sup>P<sub>2,0</sub>) sont les métastables.

La Figure II.3-a montre l'intensité relative de la raie de Si\* située à 251,4 nm (rapport de l'intensité de la raie Si\* par rapport à la raie Ar\* de référence) dans le cas de la pulvérisation réactive radiofréquence magnétron seule.

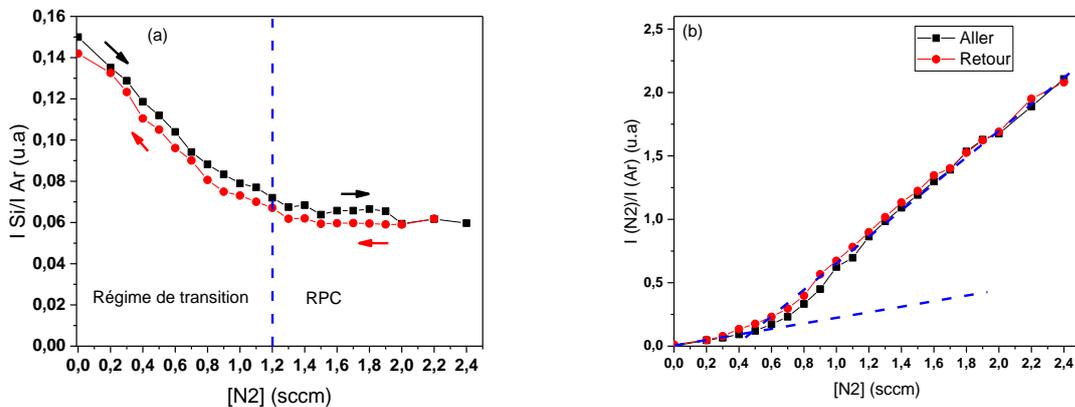


Figure II.3 : Suivi de l'intensité relative de (a) la raie Si\* (251,4 nm) et (b) la raie N<sub>2</sub>\* (337 nm) pour un mélange Ar/N<sub>2</sub> dans le cas de la pulvérisation réactive RF.

En se basant sur la pente des courbes obtenues, nous avons pu distinguer deux zones. Une première où la courbe est descendante, qui est la zone du régime de transition. Une deuxième zone où un palier est atteint, qui correspond à l'empoisonnement total de la cible, c'est-à-dire la zone du régime de pulvérisation du composé (RPC) qui commence vers un débit de 1,2 sccm.

En suivant l'évolution de l'intensité de la raie Si\*, nous sommes incapables de distinguer le palier de la zone de pulvérisation élémentaire, mais cela ne signifie pas forcément qu'elle est inexistante. La diminution de l'intensité de cette raie peut être expliquée par deux phénomènes.

D'une part, une éventuelle augmentation de la pression totale dans le réacteur peut conduire à un confinement du plasma, et dans ce cas, la diminution de l'intensité de la raie Si\*

correspond à la diminution du volume du plasma analysé. Or le tracé de l'évolution de la pression totale au sein du réacteur représenté sur la Figure II.4-a montre une très faible variation de l'ordre de 0,1 Pa sur toute la gamme des débits étudiés. Cette faible précision de nos mesures ne nous permet pas d'exploiter ce paramètre pour distinguer les différents régimes de pulvérisation, mais montre tout de même que la pression n'augmente pas suffisamment pour expliquer la diminution de l'intensité d'émission de Ar\*. De la même façon, la variation de la tension d'autopolarisation de la cible présentée sur la Figure II.4-b est aléatoire, due probablement à une imprécision de mesure de la tension au sein de notre équipement. Ceci, comme dans le cas de la pression, ne nous permet pas de distinguer les trois régimes de pulvérisation.

La deuxième explication, qui est la plus probable, est que la diminution de la densité électronique engendrée par l'augmentation du débit de N<sub>2</sub> conduit, comme nous l'avons évoqué ci-avant, à une diminution du taux d'ion Ar<sup>+</sup> bombardant la cible. Ceci diminuera la quantité de silicium dans la phase plasma.

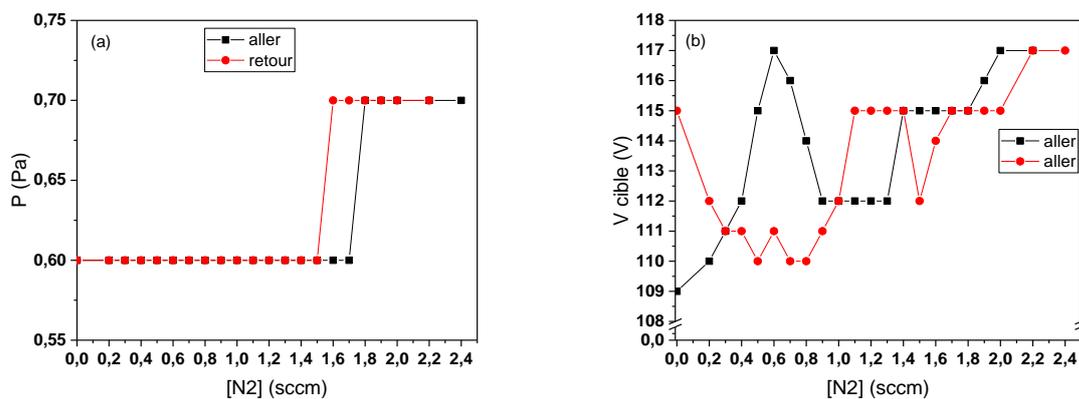


Figure II.4 : Suivi de (a) la pression totale au sein du réacteur et (b) la tension d'autopolarisation de la cible pour un mélange Ar/N<sub>2</sub> dans le cas de la pulvérisation réactive RF.

Concernant l'intensité de la raie N<sub>2</sub>\* que nous présentons sur la Figure II.3-b, nous observons une augmentation de son intensité relative en deux temps. Pour les débits faibles de N<sub>2</sub> ([N<sub>2</sub>] ≤ 0,7 sccm), l'azote issu de la dissociation de N<sub>2</sub> est consommé par les réactions avec la surface du réacteur par effet getter (Figure II.5) [132].



Figure II.5 : Illustration du piégeage des radicaux d'azote aux parois par effet getter.

Au-delà de cette valeur, les parois du réacteur se saturent et l'effet getter est atténué. Dans ce cas, l'intensité continue d'augmenter mais avec une pente plus forte, indiquant une atténuation du taux de réactions de recombinaison des atomes d'azote avec le film suite au manque de sites réactifs en surface et donc une augmentation de  $N_2$  dans le plasma (Figure II.6).

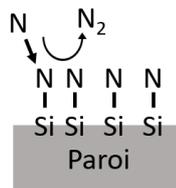


Figure II.6 : Illustration de la réaction de reformation de molécules  $N_2$  par réaction de  $N$  aux parois nitrurés.

## II.2.2 Pulvérisation r.f en Ar/ $CH_4$

Nous avons réalisé la même étude mais en remplaçant  $N_2$  par  $CH_4$ . Le but était le même, c'est-à-dire mettre en évidence les différents régimes de pulvérisation de la cible de silicium sous un mélange d'argon et de méthane.

Nous avons étudié l'évolution de l'intensité d'émission de  $Ar^*$  et nous avons constaté qu'elle diminue en fonction du débit de méthane, un comportement similaire à celui observé dans le cas du plasma Ar/ $N_2$ . La température électronique du plasma Ar/ $CH_4$  avec un débit de ce dernier gaz variable de 0 à 2 sccm s'est montrée, elle aussi, stable dans cette gamme. Ces observations nous montrent que les phénomènes ayant lieu au niveau du plasma du mélange Ar/ $N_2$  et Ar/ $CH_4$  quand le débit du gaz réactif augmente sont similaires. Quel que soit le gaz réactif, l'augmentation de son débit en gardant celui de Ar fixe conduit à une diminution de la densité électronique et une stabilité de la température électronique.

Nous observons sur la Figure II.7-a que l'évolution de l'intensité relative de la raie de  $Si^*$  en fonction du débit de méthane injecté dans le réacteur ressemble beaucoup à la tendance obtenue avec le  $N_2$ . Mais contrairement à ce que nous avons vu avant, la zone de pulvérisation du composé est obtenue dans ce cas à partir d'un débit de  $CH_4$  de 0,6 sccm. En plus des réactions des espèces réactives de la phase plasma avec les surfaces du réacteur, ici, des espèces issues

de la dissociation de la molécule  $\text{CH}_4$  peuvent former des dépôts carbonés par « polymérisation ». Un phénomène qui ne peut pas avoir lieu dans le cas du plasma  $\text{Ar}/\text{N}_2$ . En revanche, comme dans le cas précédent, nous sommes incapables de distinguer la zone de pulvérisation du silicium.

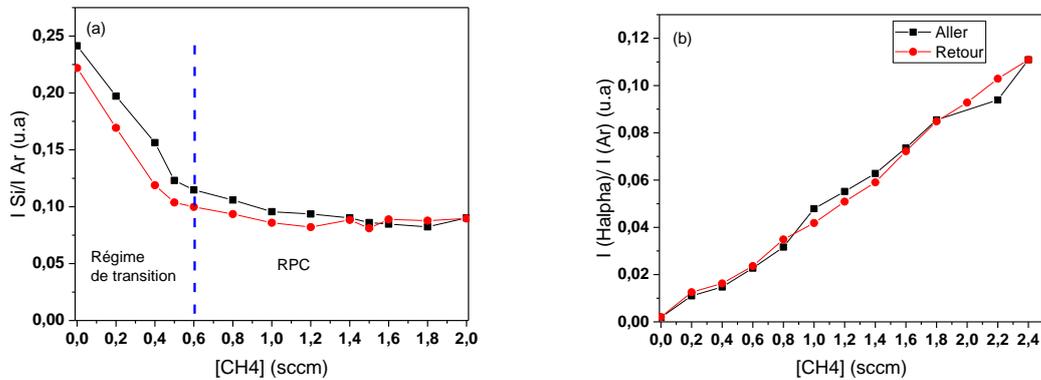


Figure II.7 : suivi de l'intensité de (a) la raie  $\text{Si}^*$  (251,4 nm), (b) de la raie  $\text{H}\alpha$  (656,6 nm) en fonction du débit de méthane pour un mélange  $\text{Ar}/\text{CH}_4$  dans le cas de la pulvérisation réactive RF.

Nous avons présenté sur la Figure II.7-b l'intensité relative de la raie  $\text{H}\alpha$  en fonction du débit de méthane injecté. Par contre, aucun changement de pente relatif à un empoisonnement total des parois n'est observé. Contrairement à un plasma  $\text{Ar}/\text{N}_2$ , les espèces réactives ne se contentent pas de réagir avec le silicium provenant de la pulvérisation de la cible. Elles peuvent également former un film, de type  $\text{CH}_x$ , par elles-mêmes. Ce dépôt sur les parois crée d'une manière continue des sites actifs sur lesquels l'hydrogène issu de la dissociation de  $\text{CH}_4$  peut réagir. Cette consommation continue de H sur les parois du réacteur est responsable d'une évolution monotone de l'intensité de  $\text{H}\alpha$ .

Nous soulignons que le fait d'avoir une hystérésis étroite représente un avantage vis-à-vis du contrôle de la composition chimique des films élaborés par ce procédé. En effet, pour un même débit de gaz réactif situé dans la zone de l'hystérésis, il existe deux points de fonctionnement, ceci se reflète par deux états de surface de la cible à pulvériser avec des degrés d'empoisonnement différents [6],[8]. Par conséquent, une hystérésis très étroite voire inexistante limite les variations non contrôlées de la composition chimique des films par la suite.

Pour résumer, lors de la pulvérisation du silicium par un plasma r.f, l'augmentation du débit du gaz réactif conduit à une diminution de la densité électronique tout en gardant l'énergie

des électrons ( $T_e$ ) constante. Ce phénomène rend la détermination des régimes de pulvérisation, surtout celui de la pulvérisation élémentaire, compliqué. Les espèces issues de la dissociation des précurseurs sont consommées par les parois du réacteurs (y compris la cible) par effet getter, c'est-à-dire par réaction avec le silicium provenant de la pulvérisation de la cible. Contrairement au plasma Ar/N<sub>2</sub>, le plasma Ar/CH<sub>4</sub> se distingue par une capacité à créer continuellement des surfaces actives (dépôt de carbone), où les atomes de H peuvent réagir.

Pour comprendre les phénomènes mis en jeu dans un procédé complexe tel que celui que nous utilisons, combinant la pulvérisation réactive magnétron et les plasmas ECR, il est très important d'évaluer le comportement de nos précurseurs en distinguant chaque configuration. Pour cela, nous poursuivons cette étude par un suivi de ces gaz (CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>) lorsqu'ils sont en présence des plasmas ECR uniquement.

## II.3 Etude du plasma ECR

### II.3.1 Plasma ECR en Ar/N<sub>2</sub>

D'une manière analogue à la configuration impliquant uniquement la pulvérisation réactive, le suivi des intensités des espèces émissives par SEO a été réalisé après avoir allumé un plasma d'argon, en gardant un débit de ce gaz fixe à 13 sccm pendant toutes les expériences (pression de 0,6 Pa). Ensuite, l'azote a été introduit progressivement et des spectres d'émission ont été enregistrés en fonction de la puissance du plasma ECR.

Nous avons présenté sur la Figure II.8-a l'évolution de l'intensité d'émission de la raie d'argon située à 696,6 nm. Nous observons que l'intensité de cette raie augmente linéairement en fonction de la puissance microonde utilisée quel que soit le débit de N<sub>2</sub> injecté. Le fait d'augmenter la puissance microonde permet d'augmenter la densité des électrons du plasma, mais contribue à la diminution de leur énergie (Figure II.8-c). En revanche, pour une même puissance, cette intensité diminue quand le débit d'azote augmente dans le réacteur (alors que  $T_e$  ne varie pas). Cette diminution est d'autant plus marquée que la puissance du plasma est grande. Ce comportement est similaire à celui que nous avons observé en pulvérisation réactive et qui est expliqué par Britun et al. [131] comme étant l'effet de l'absorption de l'énergie des atomes d'argon par les états vibrationnels des molécules N<sub>2</sub>.

L'intensité d'émission de la raie N<sub>2</sub>\* située à 337 nm est présentée sur la Figure II.8-b. Nous précisons que les molécules N<sub>2</sub>\* que nous détectons par SEO peuvent provenir d'une

excitation directe des molécules par impact électronique, mais aussi de la recombinaison des atomes d'azote, déjà produits par dissociation de ces molécules, suite aux réactions avec les parois nitrurés du réacteur comme le rapportent Kim et Boudart [134].

Nous observons que pour tous les débits d'azote étudiés, l'intensité de cette raie connaît une diminution en fonction de la puissance microonde utilisée. Cette intensité diminue fortement quand on passe d'une puissance de 200 à 400 W puis une stabilisation est obtenue à partir de cette valeur. D'une part, l'intensité relative de  $N_2^*$  diminue fortement de 200 à 400 W alors que l'intensité d' $Ar^*$  augmente (i.e. augmentation de  $N_e$ ) et  $T_e$  diminue. Nous ne pouvons pas interpréter cette baisse car elle peut être simplement liée à la diminution de la température électronique et non une diminution réelle de  $N_2$ . D'autre part, de 400 à 1000 W, l'intensité relative de  $N_2^*$  est quasiment stable alors que  $T_e$  diminue, ce qui signifie que probablement le taux de  $N_2$  reste constant. Étonnant car la densité électronique augmente par ailleurs. On s'attendait à plus de  $N_2$  dissocié. En fait,  $N_2$  observé est le résultat d'un équilibre entre  $N_2$  perdu par dissociation de molécule et  $N_2$  reformé par réaction des atomes N aux parois. En l'absence de formation de film, la principale voie de réaction de N sur une surface nitrurée est la reformation de  $N_2$ . Ainsi, une plus grande dissociation de  $N_2$  grâce à l'augmentation de la puissance ne conduira pas nécessairement à une baisse de  $N_2$  présent dans le plasma. Ce phénomène est surtout observé dans les plasmas d' $O_2$  et  $N_2$  en PECVD.

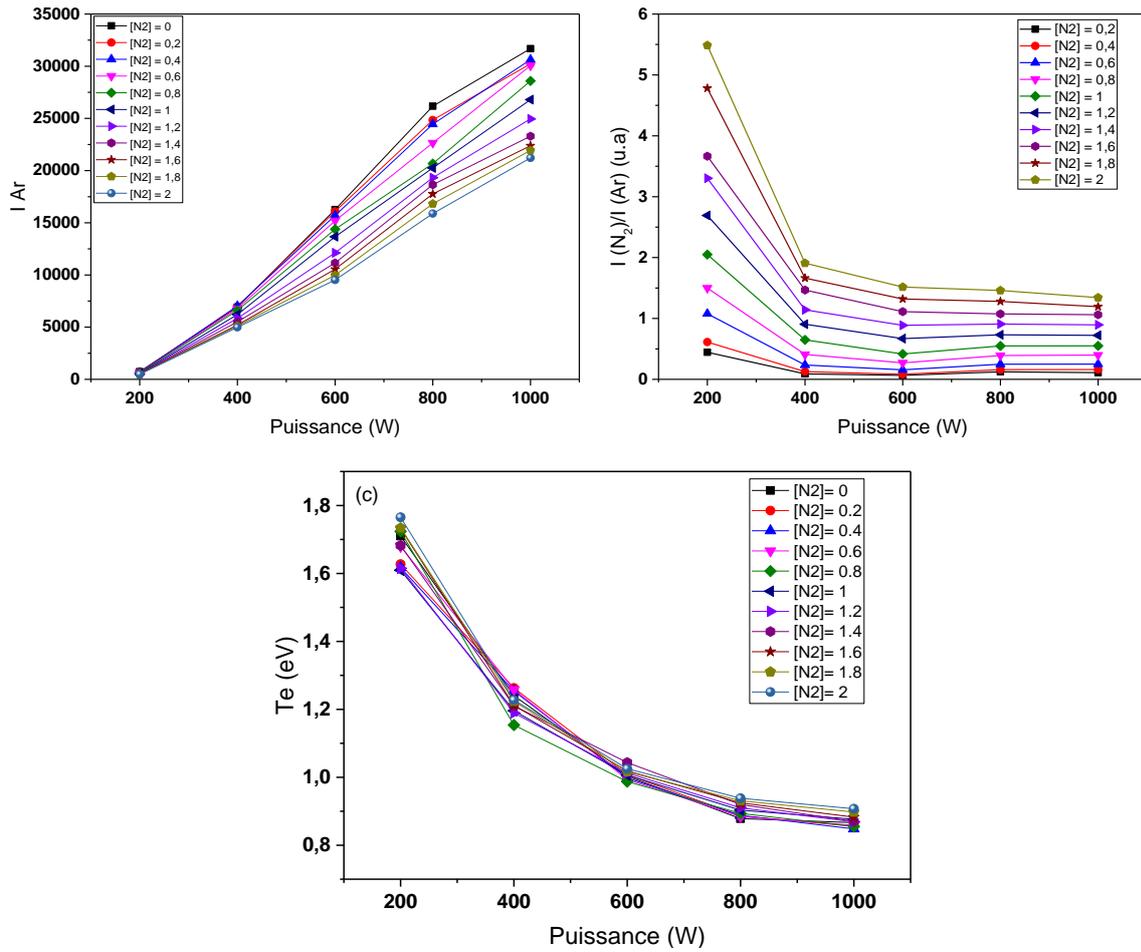


Figure II.8 : Suivi de (a) l'intensité d'émission de la raie d'argon (696,6 nm) et (b) l'intensité relative de la raie d'émission de l'azote moléculaire (337 nm) et (c) la température électronique en fonction de la puissance microonde pour différents débits de  $N_2$  dans un plasma ECR.

### II.3.2 Plasma ECR en Ar/ $CH_4$

Dans cette partie, nous avons réalisé la même étude en remplaçant  $N_2$  par  $CH_4$ . Nous avons représenté sur les Figure II.9-a et b l'évolution de l'intensité de la raie d'argon (696,6 nm) et celle de l'intensité de la raie  $H_\alpha$  (656 nm) pour différents débits de méthane en fonction de la puissance du plasma ECR respectivement.

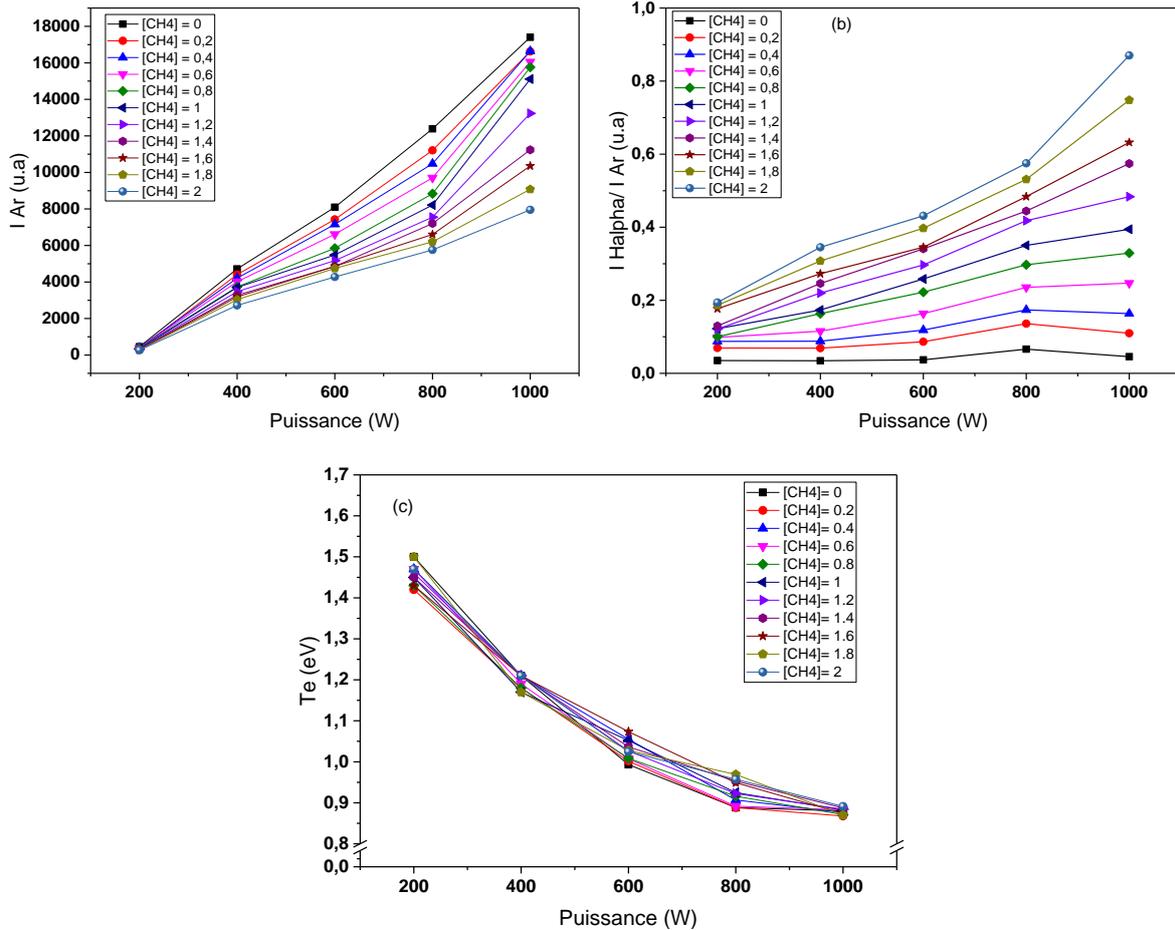


Figure II.9 : Suivi de (a) l'intensité d'émission de la raie d'argon (696,6 nm) et (b) l'intensité relative de la raie d'émission H<sub>α</sub> (656 nm) et (c) la température électronique en fonction de la puissance microonde pour différents débits de CH<sub>4</sub> dans un plasma ECR.

Nous constatons sur la Figure II.9-a que l'intensité d'émission de l'argon à 696 nm connaît une augmentation quasi linéaire en fonction de la puissance du plasma ECR utilisée, et cela pour les différents débits de méthane injecté. Dans le même temps, T<sub>e</sub> diminue quand la puissance augmente, ce n'est donc pas T<sub>e</sub> qui explique l'augmentation de I(Ar) avec la puissance. Cette augmentation s'explique donc par une augmentation de la densité des électrons participant aux réactions d'excitation des atomes d'argon.

Nous présentons sur la Figure II.9-b l'intensité de la raie H<sub>α</sub> (656 nm) qui est l'émission des atomes d'hydrogène provenant en premier lieu de la dissociation des molécules de méthane, mais qui peut également se produire par des réactions de dissociation d'espèces secondaires se trouvant dans la phase plasma tels que H<sub>2</sub>, CH<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, etc. Nous allons utiliser cette raie comme indicateur de la dissociation du précurseur CH<sub>4</sub>.

Nous constatons que l'intensité de la raie  $H_\alpha$  augmente en fonction de la puissance du plasma ECR utilisée. Cette augmentation est de plus en plus marquée pour les débits de méthane supérieurs à 1 sccm, et s'explique par l'augmentation de la densité électronique qui conduit à plus de réaction de dissociation du méthane par impact électronique.

Par ailleurs, nous n'observons pas de rupture de pentes au niveau des courbes de l'intensité de  $H_\alpha$ . L'absence de cette rupture, qui est une indication sur un changement du niveau de perte des atomes d'hydrogène par les réactions en surface, montre que pour un débit fixe de  $CH_4$ , l'augmentation de la puissance du plasma ECR ne conduit pas à la saturation des parois comme dans le cas du plasma Ar/ $N_2$ . Nous rappelons que dans un plasma Ar/ $CH_4$ , un dépôt de film C:H peut avoir lieu. Ce dépôt va constituer une source de sites actifs capables de réagir avec les atomes H provenant de la dissociation du méthane. En conséquence, une dissociation plus forte du  $CH_4$  et un taux de perte constant aux parois conduit ici à une augmentation de H dans le plasma.

Pour récapituler, quand la puissance du plasma ECR augmente en  $N_2$  et  $CH_4$ , on observe que la température électronique et que la densité des électrons augmente. On remarque également qu'à une puissance donnée,  $N_e$  diminue avec l'ajout de  $N_2$  et  $CH_4$ , de manière similaire à ce qui était déjà observé en pulvérisation réactive.

Quand la puissance augmente, cela conduit à une augmentation de la dissociation du méthane et du diazote. Cependant, dans le cas de  $CH_4$ , l'hydrogène formé est perdu de manière constante sur les parois, ce qui conduit à une augmentation de H dans le plasma ; alors que  $N_2$  a tendance à se reformer dans des réactions parois, conduisant à une saturation de sa densité dans le plasma.

### II.3.3 Plasma ECR en Ar/ $N_2$ / $CH_4$

Après avoir étudié le plasma ECR en présence d'un seul gaz réactif, nous nous intéressons maintenant à l'étude de ce plasma quand les deux gaz réactifs ( $CH_4$  et  $N_2$ ) sont utilisés.

Nous avons réalisé un suivi des intensités d'émission des raies caractéristiques de nos précurseurs, à savoir  $N_2^*$  (337 nm) et  $H_\alpha$  (656 nm) en fonction du débit de  $N_2$  lorsque celui-ci varie de 0 à 2,4 sccm dans des mélanges où le débit d'argon a été maintenu fixe (13 sccm) et celui du méthane est maintenu fixe à plusieurs niveaux de débit (0- 0,5- 1- 1,5 et 2 sccm). Nous avons choisi ensuite de suivre l'intensité relative d'émission de la raie  $H_\alpha$  en fonction du débit

d'azote en gardant un débit de méthane fixe de 1,5 sccm, ce débit est choisi en sorte d'avoir assez de gaz dans l'enceinte pour une meilleure visibilité de l'effet des excitations utilisées.

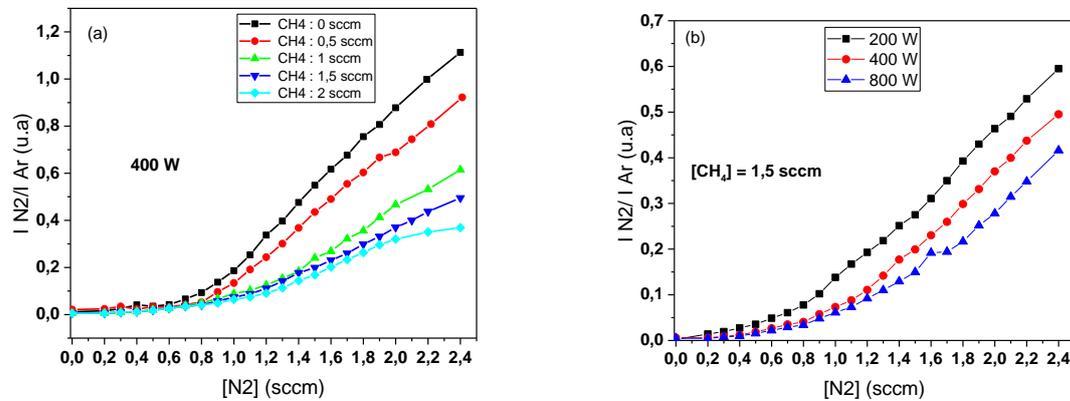


Figure II.10 : évolution de l'intensité d'émission de la raie  $N_2^*$  (337 nm) en fonction du débit d'azote pour (a) différents débits de  $CH_4$  à une puissance microonde de 400 W et (b) pour différentes puissance microonde pour un débit de  $CH_4$  de 1,5 sccm.

Nous avons tracé sur la Figure II.10-a l'évolution de l'intensité d'émission de la molécule  $N_2$  en fonction du débit d'azote pour les différents mélanges mentionnés ci-dessus dans le cas d'un plasma ECR d'une puissance de 400 W. Sans  $CH_4$ , l'intensité relative d'émission de  $N_2^*$  évolue de deux façons. Quand le débit de  $N_2$  est faible, nous avons une faible production de N et de fortes réactions aux parois. Ce qui conduit à des taux faibles de  $N_2$  dans le plasma. Pour les débits plus élevés, nous avons une saturation des parois avec l'azote, ce qui conduit à une diminution des réactions de N aux parois, donc on retrouve plus de  $N_2$  dans le plasma. Quand le débit de méthane utilisé dans le mélange augmente, la pente de la courbe de l'intensité de  $N_2^*$  diminue, suite à une consommation plus importante de N qui reste cette fois piégé par le dépôt de carbone formé.

Nous avons choisi de représenter sur la Figure II.10-b l'évolution de l'intensité d'émission de  $N_2^*$  pour un mélange de gaz constitué de  $CH_4$  fixé à 1,5 sccm et un débit d'azote variable, le tout dilué dans 13 sccm d'argon en fonction de la puissance du plasma ECR utilisée (200 – 400 et 800 W) afin de mettre en évidence l'effet de ce paramètre sur le mélange. Nous constatons que, pour un débit donné de  $N_2$ , l'intensité d'émission de la raie étudiée ( $N_2^*$ ) diminue quand la puissance augmente. Ceci s'explique par une augmentation de la densité électronique du plasma que nous avons constaté à travers l'augmentation de l'intensité d'émission de  $Ar^*$  (non présentée ici) conduisant à une amélioration de la dissociation des molécules d'azote par impact électronique. Mais ici, contrairement au cas précédent en  $Ar/N_2$ ,

les espèces telles que le radical N, issu de cette dissociation vont moins conduire à la reformation de N<sub>2</sub> mais sont davantage perdus par incorporation dans le film en croissance, lié à la présence du méthane. La présence de ce gaz explique donc que nous n'observons pas de saturation comme précédemment.

Nous précisons que l'effet de l'augmentation du débit de méthane est valable pour toutes les puissances étudiées.

Ensuite, nous avons tracé sur la Figure II.11-a l'évolution de l'intensité de la raie H<sub>α</sub> (656 nm) pour les mélanges de gaz formés par 13 sccm d'argon et un débit de méthane de 0,5, 1, 1,5 puis 2 sccm en fonction du débit d'azote pour une puissance de plasma ECR de 200 W. Cette figure nous montre l'effet de l'ajout du diazote à un plasma ECR Ar-CH<sub>4</sub>. Nous constatons que, quel que soit le débit de méthane utilisé, l'augmentation du débit d'azote dans le réacteur n'engendre qu'une très faible variation de l'intensité d'émission de l'hydrogène, ce qui est plutôt attendu. Une augmentation plus forte est seulement observée sur la Figure II.11-b pour la puissance la plus grande du plasma ECR. Une hypothèse ici est que l'augmentation du débit d'azote dans le réacteur conduit à une nitruration plus importante de ses parois, diminuant ainsi la possibilité de consommation des atomes H à ce niveau sur cette surface fortement nitrurée. Ces atomes se retrouvent donc davantage en phase plasma en l'absence de site réactifs capables de les consommer.

De plus, la Figure II.11-b, montre l'augmentation de l'intensité relative de H<sub>α</sub> avec l'augmentation de la puissance du plasma ECR, liée à une dissociation plus forte de CH<sub>4</sub>.

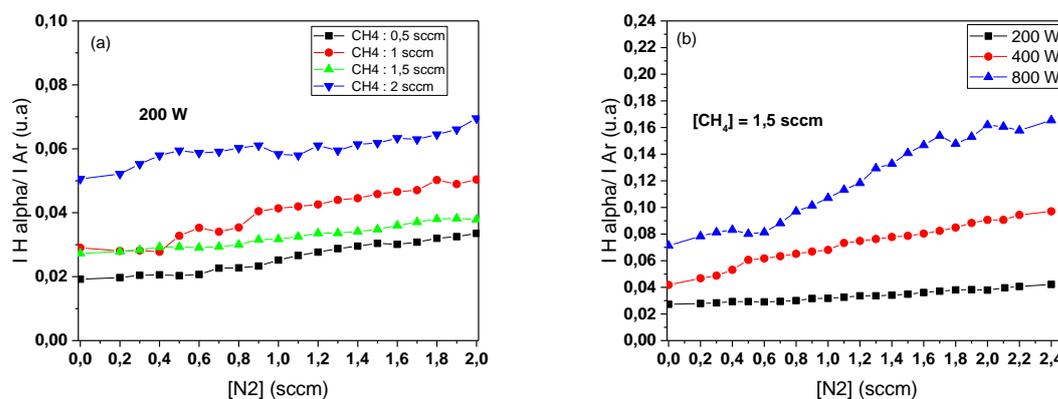


Figure II.11 : évolution de l'intensité d'émission de la raie H<sub>α</sub> (656 nm) en fonction du débit d'azote pour (a) différents débits de CH<sub>4</sub> à une puissance microonde de 200 W et (b) pour différentes puissance microonde pour un débit de CH<sub>4</sub> de 1,5 sccm.

Nous pouvons conclure de cette partie que le principal effet de l'augmentation de la puissance de l'excitation microonde est l'augmentation de la densité électronique et par conséquent la dissociation plus forte des précurseurs utilisés par impact électronique. Dans le cas du plasma Ar/CH<sub>4</sub>, l'intensité relative de H<sub>a</sub> augmente quasi linéairement avec la puissance. Pour le mélange Ar/N<sub>2</sub>, la diminution forte de I N<sub>2</sub>\*/I Ar pour les débits faible de N<sub>2</sub> est traduit par une consommation très importante des radicaux N par des réactions aux parois. L'augmentation de la puissance conduit à une saturation des parois (nituration totale) et les radicaux issus de la dissociation ne sont plus piégés aux parois mais réagissent avec celles-ci pour reformer N<sub>2</sub>. Quand les deux gaz sont mélangés, les espèces carbonées forment un film CH<sub>x</sub> sur les parois et constituent des sites actifs où les radicaux N sont davantage piégés.

## II.4 Etude de la pulvérisation réactive r.f couplée au plasma ECR

Après avoir étudié séparément la pulvérisation et le plasma ECR, nous avons étudié la combinaison des deux procédés.

### II.4.1 Pulvérisation réactive r.f assistée par plasma ECR en Ar/N<sub>2</sub>

Nous avons tracé sur la Figure II.12-a l'intensité de la raie Ar\* (696,6 nm) en fonction du débit de N<sub>2</sub> pour les trois procédés, c'est-à-dire la pulvérisation magnétron seule, le plasma ECR seul puis la combinaison des deux. Nous pouvons constater que les intensités obtenues avec le couplage des deux plasmas (triangles pleins) sont supérieures à la somme des deux intensités issues de chaque procédé à part (triangles creux). Ceci signifie que cette augmentation n'est pas uniquement due à l'augmentation du volume du plasma analysé mais à un effet de synergie entre les deux procédés. Les antennes ECR contribuent donc à une augmentation de la densité électronique du plasma. Nous précisons que la fibre optique est toujours positionnée au même endroit pour toutes nos mesures.

La Figure II.12-b représente les courbes des intensités relatives de la raie Si\* enregistrées par spectroscopie d'émission optique lors de la pulvérisation du silicium dans un mélange d'argon fixé à 13 sccm et de diazote à débit variable entre 0 et 2,4 sccm en présence de quatre plasmas ECR à deux niveaux de puissance (400 et 800 W). Nous constatons, comme dans le cas sans plasma ECR, une difficulté de distinguer la zone du régime de pulvérisation élémentaire. Par contre, on remarque une augmentation nette de l'intensité de la raie Si\*. Cette augmentation de l'intensité de Si\* peut s'expliquer par plusieurs phénomènes :

- i. Comme l'intensité de Si augmente aussi en Ar pur, donc avec une cible propre, nous pouvons penser que ce n'est pas lié à un changement de l'état de surface de la cible qui modifierait le rendement de pulvérisation.
- ii. L'augmentation de l'intensité peut être liée à l'augmentation de l'excitation des atomes Si quand ils passent dans le plasma ECR, un effet visible pour tous les débits de N<sub>2</sub> et décalant toutes les courbes vers le haut.
- iii. Nous pensons que l'effet de l'augmentation de Ne grâce à la présence du plasma ECR conduit à une augmentation de la densité de Ar<sup>+</sup> bombardant la cible, ce qui augmente le flux de silicium dans le plasma. Cet effet est également visible à plus forts débits de N<sub>2</sub> mais est moins net car les intensités mesurées sont plus faibles.

Nous avons présenté sur la Figure II.12-c l'intensité relative de la raie N<sub>2</sub>\* en fonction du débit d'azote pour les trois niveaux de puissance du plasma ECR. Pour une puissance microonde donnée, l'intensité relative de N<sub>2</sub>\* évolue d'une manière similaire au procédé de pulvérisation r.f sans ECR. Cette intensité augmente légèrement pour les débits faibles puis connaît une rupture de pente lorsque la consommation de N par effet getter est ralentie du fait du flux de Si pulvérisé depuis la cible empoisonnée plus faible. En revanche, l'augmentation de la puissance microonde conduit à une diminution de l'intensité d'émission de N<sub>2</sub>\*. Cette diminution s'explique par une dissociation plus importante de N<sub>2</sub>, et la consommation des espèces formées par un flux de Si provenant de la cible empoisonnée plus élevé du fait de l'augmentation du flux des ions.

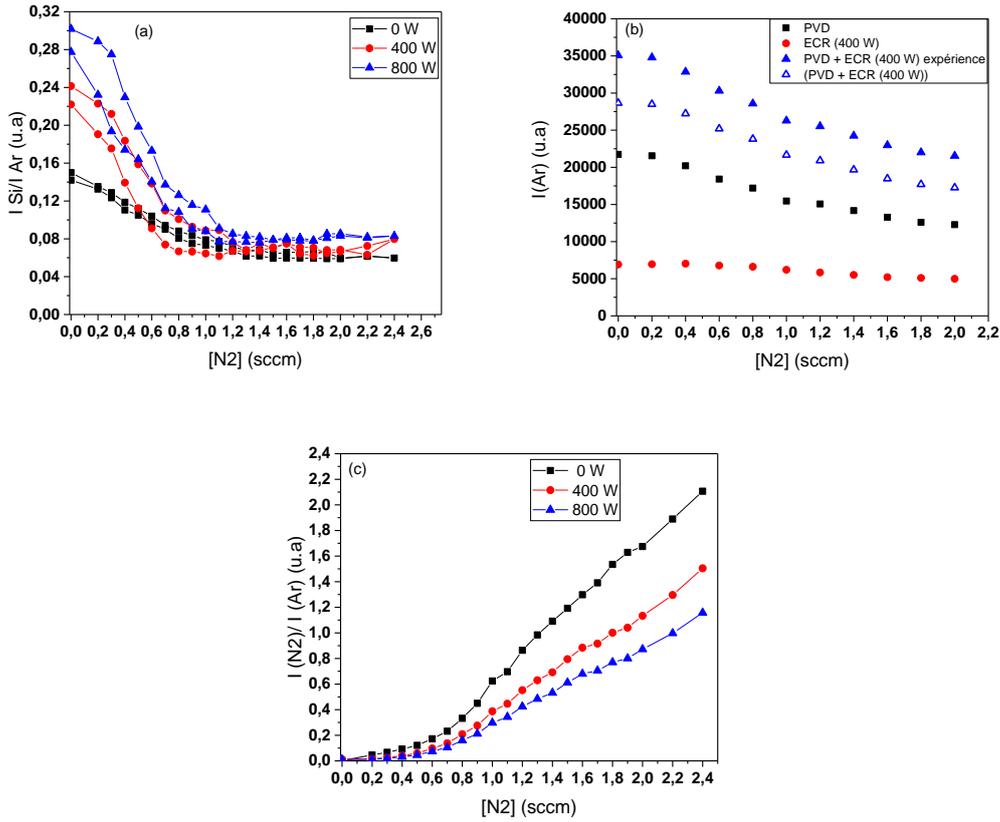


Figure II.12 : Suivi de l'intensité de (a) la raie  $Si^*$  (251,4 nm,) (b)  $Ar^*$  et (c)  $N_2^*$  pour un mélange  $Ar/N_2$  dans le cas de la pulvérisation réactive RF sans et avec plasma ECR à 400 et 800W en fonction du débit de  $N_2$ .

La détermination de la limite entre les deux régimes de transition et de pulvérisation du composé s'avère difficile à cause de la superposition des trois courbes de la Figure II.12-b. Pour cela, nous les avons représentés dans la Figure II.13 en faisant une translation verticale des courbes pour une meilleure visibilité.

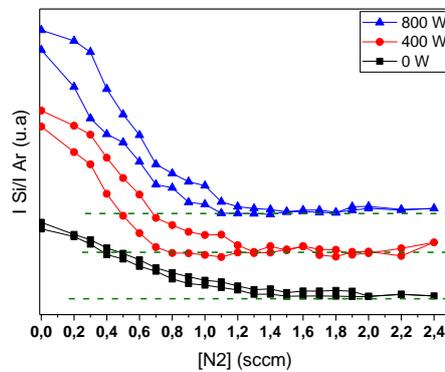


Figure II.13 : Détermination de la limite entre le régime de transition et le RPC pour un mélange  $Ar/N_2$  dans le cas de la pulvérisation réactive RF couplée aux plasmas ECR à 400 et 800W, échelle d'intensité modifiée.

Dans la partie précédente, la limite entre le régime de transition et le RPC pour le procédé de pulvérisation réactive r.f de silicium sous mélange d'argon et de N<sub>2</sub> que nous avons déterminé se situe aux alentours de 1,2 sccm. Quand les plasmas ECR sont ajoutés au procédé à une puissance de 400 W puis à 800 W, aucun effet net n'est observé et la limite entre la zone de transition et le RPC se situe toujours au même débit de N<sub>2</sub>. Ce résultat peut s'expliquer par l'augmentation à la fois du flux d'ions bombardant la cible et du flux d'espèces la nitrurant, via la dissociation de N<sub>2</sub>.

#### II.4.2 Pulvérisation réactive r.f assistée par plasma ECR en Ar/CH<sub>4</sub>

De la même façon que pour le mélange Ar/N<sub>2</sub>, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie d'émission optique pour suivre le comportement de la cible de silicium et la dissociation du gaz réactif sous un mélange Ar/CH<sub>4</sub> en fonction de la puissance de l'excitation microonde utilisée dans le procédé (Figure II.14).

De la même manière que précédemment, l'ajout de l'ECR augmente N<sub>e</sub> et donc la densité d'ions Ar<sup>+</sup>, ce qui conduit à des flux plus importants de Si pulvérisé à partir de la cible (Figure II.14-a). En parallèle, on constate que cela conduit à une plus grande dissociation du CH<sub>4</sub> avec l'augmentation de l'intensité relative de H $\alpha$  avec la puissance du plasma ECR (Figure II.14-c). Ces deux effets semblent se compenser car aucune différence de variation entre le régime de transition et le régime de pulvérisation du composé n'est observée pour une puissance microonde passant de 0 à 400 W, qui se situe vers un débit de méthane de 0,6 sccm (Figure II.14-b).

En revanche, quand la puissance microonde augmente à 800 W, cette limite est repoussée vers un débit plus élevé de l'ordre de 1,4 sccm. Ceci peut être expliqué par une augmentation de la densité électronique, conduisant à une augmentation du taux d'ions Ar<sup>+</sup> qui prend le pas sur une augmentation d'espèces réactives produites par dissociation de CH<sub>4</sub>. En plus de cela, et contrairement à ce que nous avons observé dans le cas du mélange Ar-N<sub>2</sub>, nous observons un changement de l'allure de la courbe à une puissance microonde de 800 W. Nous pouvons dans ce cas distinguer la zone de pulvérisation élémentaire jusqu'à un débit de méthane de 0,5 sccm, ce qui confirme que la pulvérisation prend le dessus face aux réactions d'empoisonnement de la cible à ce niveau de puissance du plasma ECR.

L'évolution de l'intensité relative d'émission des atomes d'hydrogène ( $H\alpha$ ) sur la Figure II.14-c nous montre que, quelle que soit la puissance du plasma ECR utilisée, cette intensité augmente linéairement en fonction du débit de méthane injecté. Ce comportement est similaire à celui observé dans le cas des deux procédés séparément. Cette linéarité confirme la régularité déjà observée au niveau de la réactivité des atomes d'hydrogène avec les parois du réacteur. La consommation de ces atomes se fait d'une manière continue au niveau des parois grâce à la création de surfaces capable de réagir avec les atomes H. Dans ce cas, c'est-à-dire la pulvérisation du silicium en présence du plasma ECR sous Ar/CH<sub>4</sub>, cette surface créée provient de deux sources : le dépôt de silicium et SiC :H provenant de la pulvérisation de la cible, mais aussi du dépôt de couches de carbone grâce au plasma ECR (dépôt de type PECVD).

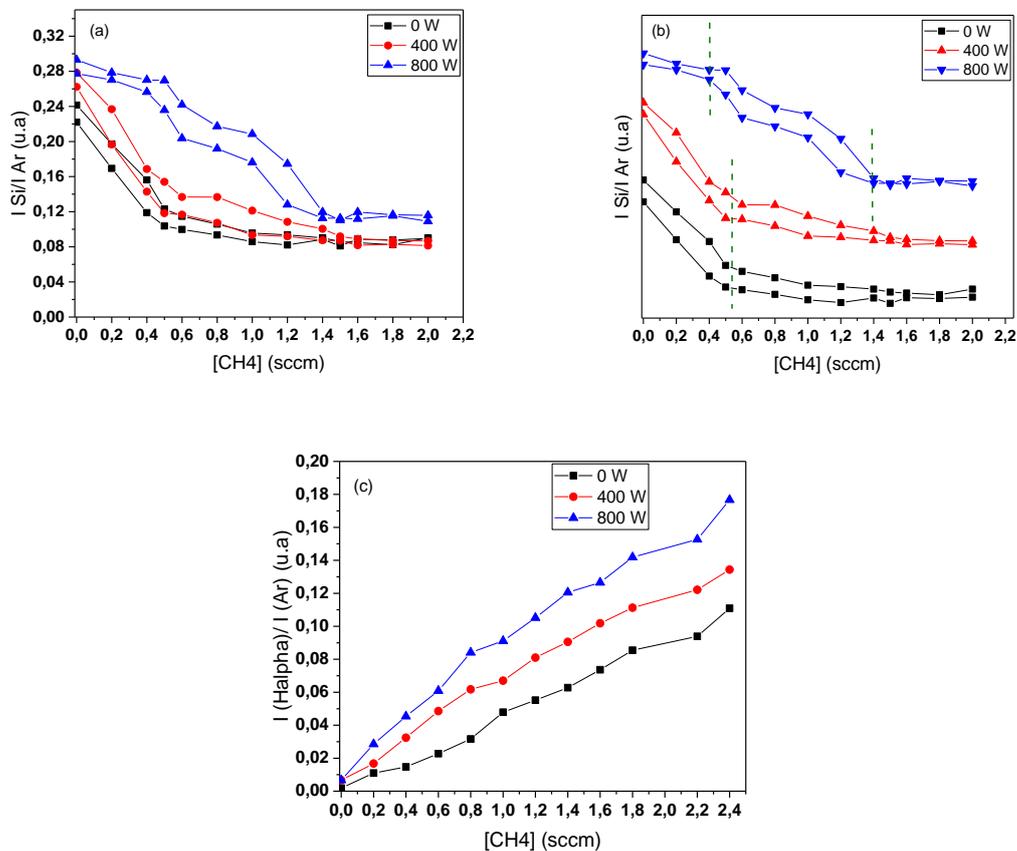


Figure II.14 : Suivi de l'intensité de (a) la raie Si\* (251,4 nm,) (b) translation verticale de l'intensité de Si\* pour la détermination des régimes de pulvérisation et (c) intensité de  $H\alpha$  pour un mélange Ar/CH<sub>4</sub> dans le cas de la pulvérisation réactive RF couplée aux plasmas ECR à 400 et 800W.

Nous pouvons conclure de cette étude que le couplage de la pulvérisation réactive r.f du silicium et le plasma ECR sous Ar/N<sub>2</sub> ou Ar/CH<sub>4</sub> conduit à une synergie entre les deux procédés.

De plus, l'augmentation de la puissance du plasma ECR conduit à un flux de Si pulvérisé de la cible plus élevé, mais aussi un flux d'espèces provenant des dissociations de gaz réactifs induisant un empoisonnement plus fort. Ainsi, à part en CH<sub>4</sub> à 800 W, les deux phénomènes semblent se compenser et le passage en régime de pulvérisation de composé ne varie pas, autour de 1,2 sccm en Ar/N<sub>2</sub> et de 0,6 sccm en Ar/CH<sub>4</sub>.

## II.5 Etude du plasma en présence des deux gaz réactifs

Après analyse du plasma en cas de la pulvérisation sous un seul gaz réactif, nous allons voir ce qui se passe en présence de deux gaz. Pour chacune des courbes présentées dans les figures suivantes, le débit de N<sub>2</sub> varie de 0 à 2,4 sccm en aller et retour tandis que le débit de méthane est gardé fixe, à cinq niveaux en fonction de l'expérience réalisée (0- 0,5- 1- 1,5 et 2 sccm).

### II.5.1 Cas de la pulvérisation réactive en Ar/N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Nous avons vu précédemment qu'en absence de méthane, le régime de pulvérisation du composé commence à partir d'un débit de diazote de 1,2 sccm dans le cas de la pulvérisation réactive RF. Comme nous le voyons sur la Figure II.15, quand nous introduisons le méthane dans le réacteur, cette limite entre le régime de transition et le RPC se décale vers les faibles valeurs de débits d'azote. Pour des débits de 0,5 sccm de CH<sub>4</sub>, cette limite se situe à 0,9 sccm de N<sub>2</sub>.

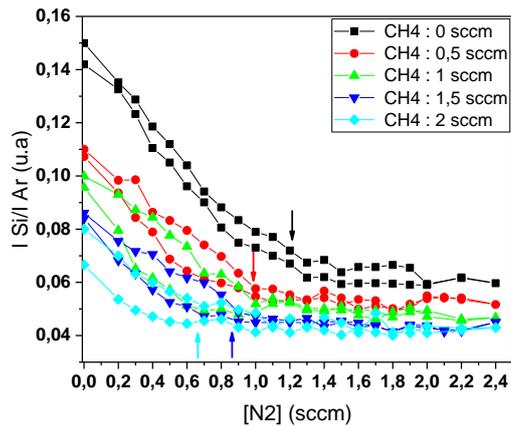


Figure II.15 : Suivi de l'intensité de la raie Si\* (251,4 nm) pour un mélange Ar/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> dans le cas de la pulvérisation réactive RF.

L'ajout d'un deuxième gaz réactif (ici le CH<sub>4</sub>) augmente la densité d'espèces réactives susceptibles d'empoisonner la cible.

Pour des débits initiaux de CH<sub>4</sub> ≥ 1 sccm, l'étude nous montre que la cible est déjà empoisonnée avant même l'ajout de N<sub>2</sub>. L'ajout de celui-ci ne fait donc que modifier la nature de l'empoisonnement de la cible qui passe de majoritairement carbonée à nitrurée. La diminution de l'intensité relative de Si qui en résulte est liée à la modification des rendements de pulvérisation selon la nature de la surface de la cible. Ce phénomène a été longuement étudié dans le cas de la pulvérisation réactive en Ar/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> lors de thèses précédentes [135–137] mais aussi d'autres groupes [138,139].

En parallèle, sur la Figure II.16-b, on observe pour des flux initiaux de CH<sub>4</sub> de 0 et de 0,5 sccm, deux zones : à bas débit de N<sub>2</sub>, l'hydrogène issu de la dissociation de CH<sub>4</sub> a une intensité constante puis augmente pour de plus forts débits de N<sub>2</sub>. Cet effet est lié au passage d'un mode RPE (forte consommation de H) à au mode RPC (consommation plus faible liée à la saturation des surfaces). A plus forts débits initiaux de CH<sub>4</sub>, l'augmentation de l'intensité de H<sub>α</sub> est constante puisque l'hydrogène est dès le début peu consommé, du fait de l'empoisonnement préalable de la cible. Là encore, ce type de phénomène avait déjà été observé en pulvérisation réactive sous O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> [140]. Notons cependant que ces augmentations restent faibles.

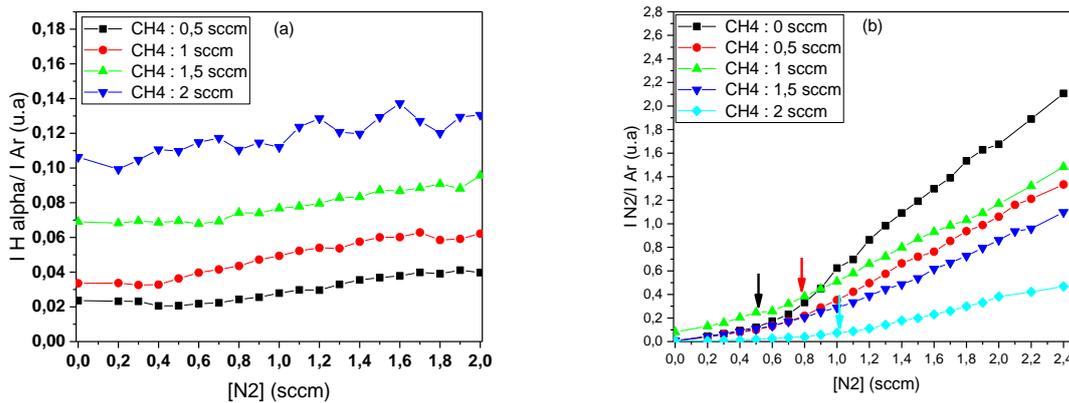


Figure II.16 : Evolution de l'intensité relative de (a) la raie  $H\alpha$  (656,3 nm) et (b) la raie  $N_2^*$  (337 nm) pour un mélange  $Ar/N_2/CH_4$  dans le cas de la pulvérisation réactive RF.

Nous constatons sur la Figure II.16-b, où nous représentons l'intensité relative d'émission de la raie  $N_2^*$  située à 337 nm, que pour un débit fixe de méthane, comme dans le cas du mélange  $Ar/N_2$  l'intensité relative d'émission de la raie  $N_2^*$  augmente de deux manières différentes en fonction du débit de  $N_2$ , marquant un changement au niveau de la consommation des atomes N qui dépend fortement de l'état de surface des parois. Cette rupture de pente est repoussée vers les valeurs élevées du débit de  $N_2$  quand le débit de méthane augmente. De plus, à l'inverse de ce qui est observé pour le passage d'une cible élémentaire à une cible empoisonnée, qui lui arrive plus tôt, cette augmentation du débit de  $CH_4$  conduit également à la diminution de l'intensité d'émission de  $N_2^*$  indiquant une consommation plus importante des atomes N. Nous pensons donc que l'augmentation du débit de  $CH_4$  permet de déposer des couches de carbone sur les parois capable de piéger les espèces atomiques issues de la dissociation de  $N_2$ . Ainsi, plus le débit de méthane est élevé, plus la vitesse de formation de ce film est élevée, ce qui permet une forte consommation de N.

## II.5.2 Cas de la pulvérisation réactive RF couplée au plasma ECR en $Ar/N_2/CH_4$

Nous continuons notre étude de la réactivité de la cible de silicium en présence des deux gaz réactifs, mais en combinant cette fois-ci le plasma ECR à la pulvérisation réactive du silicium. Les Figure II.17-a et b représentent les courbes d'intensité relative de  $Si^*$  (251,4 nm) obtenues pour le procédé combinant la pulvérisation réactive du silicium sous  $Ar$ ,  $N_2$  et  $CH_4$  en présence des quatre plasmas ECR à une puissance totale de 400 W.

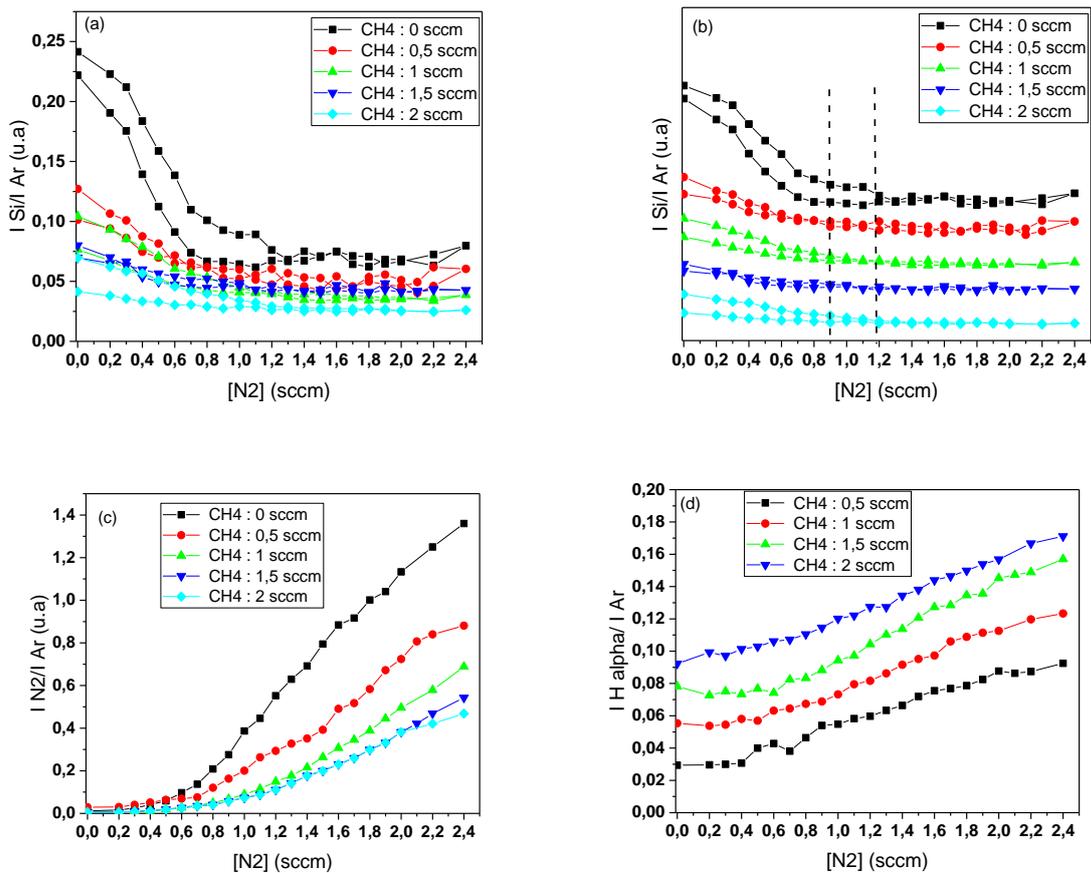


Figure II.17 : Suivi de l'intensité de (a) la raie Si\* (251,4 nm,) (b) translation verticale de l'intensité de Si\* pour la détermination des régimes de pulvérisation, (c) évolution de l'intensité relative de N<sub>2</sub>\* et (d) évolution de celle de H<sub>α</sub> pour un mélange Ar/N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dans le cas de la pulvérisation réactive RF couplée aux plasmas ECR à 400 W.

Les courbes de la Figure II.17-a ressemblent fortement à celles obtenues sans ECR. Ainsi, on remarque avec l'ajout du méthane :

- une plus grande consommation d'espèces issues de N<sub>2</sub> (diminution de l'intensité de N<sub>2</sub>\* avec le débit de CH<sub>4</sub>),
- un empoisonnement plus rapide de la cible (diminution de l'intensité de Si à faible débit de N<sub>2</sub>).

On observe cependant quelques différences notables. Premièrement, l'intensité relative de Si augmente avec la puissance du plasma ECR, notamment à bas débit de N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. Ce phénomène, qui était déjà observé avec un seul gaz réactif, peut être attribué à une augmentation de la densité électronique grâce à l'ajout de l'ECR, qui augmente le flux d'ions bombardant la cible et donc le flux de silicium pulvérisé.

En ce qui concerne l'intensité relative d'émission des molécules d'azote ( $N_2^*$ ) représentée sur la Figure II.17-c, nous observons le même comportement que nous avons eu dans le cas de la pulvérisation réactive seule. Pour les débits faibles d'azote, l'effet du méthane n'est pas visible et les atomes de N sont consommés par les réactions avec les parois. Quand ces parois commencent à se saturer, un changement de pente a lieu et l'azote se retrouve de nouveau en abondance à son état moléculaire suite aux réactions de recombinaison. L'utilisation du méthane permet de rétablir les réactions de piégeage de N par la création d'un dépôt sur les parois. De la même manière, le tracé de l'intensité relative de l'émission  $H_\alpha$  sur la Figure II.17-d confirme les phénomènes déjà observés dans le cas de la pulvérisation réactive sans plasma ECR. L'augmentation de la puissance microonde de 400 à 800 W a permis de constater le même type d'évolutions que nous venons de présenter.

On peut également noter que l'augmentation de l'intensité relative de  $H_\alpha$  avec l'ajout de  $N_2$ , qui était très légère sans ECR, et maintenant plus marquée. Cet effet était déjà observé en plasma ECR seul de mélange  $Ar/N_2/CH_4$  et de manière plus faible en pulvérisation sous  $Ar/N_2/CH_4$  sans ECR. Ce phénomène est lié à la compétition des deux gaz sur les sites de recombinaison. En atmosphère fortement nitrurée, H réagit moins aux parois et se retrouve davantage dans la phase plasma. Ici, l'augmentation de la puissance microonde conduit à une production plus importante d'espèces actives nitrurées (pour un même débit de  $N_2$ ) qui participent plus fortement à cet effet. L'hydrogène se retrouve encore plus facilement dans le plasma.

Pour davantage mettre en avant l'effet de la puissance du plasma ECR, nous présentons sur la Figure II.18 l'évolution des intensités relative de  $Si^*$ ,  $N_2^*$  et  $H_\alpha$  (figures II.18-a, II.18-b et II.18-c respectivement) en gardant le débit de méthane fixe à 1,5 sccm et celui d'argon à 13 sccm et en faisant varier celui de d'azote de 0 à 2,4 sccm. Ceci afin de mettre en évidence l'effet de la puissance microonde sur ces paramètres.

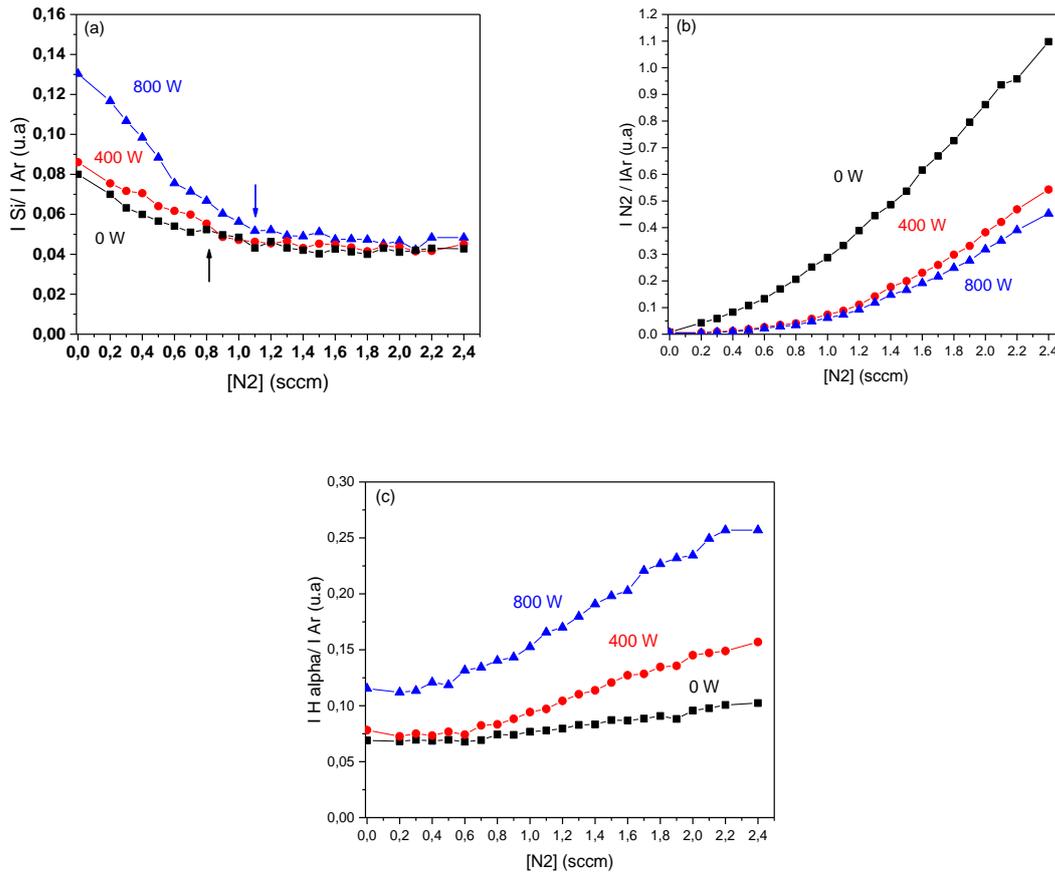


Figure II.18 : Courbes d'intensité relative de (a) Si\*, (b) N<sub>2</sub>\* et (c) H<sub>α</sub> pour un mélange Ar, N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> (1,5 sccm) dans le cas de la pulvérisation réactive RF couplée aux plasmas ECR à différentes puissances (0, 400 et 800 W).

Nous constatons que pour un débit de méthane fixe (1,5 sccm), l'augmentation de la puissance microonde permet d'augmenter la quantité de silicium pulvérisé qui est due à l'augmentation de la population des ions Ar<sup>+</sup> dans la phase plasma (augmentation de la densité électronique). Elle permet également de repousser la limite du RPC de 0,8 sccm d'azote dans le cas des puissances 0 et 400 W à une valeur de 1,1 sccm pour une puissance de 800 W.

L'augmentation de la puissance microonde nous permet de mieux dissocier les précurseurs gazeux. Ceci est confirmé par la diminution des intensités d'émissions de N<sub>2</sub>\* (Figure II.18-b) ainsi que par l'augmentation de celles de H<sub>α</sub> (Figure II.18-c) en fonction de cette puissance. Nous supposons aussi que la dissociation du méthane grâce au plasma ECR permet de déposer des films de carbone sur une échelle plus large, constituant des surfaces consommatrices d'atome N, ce qui explique le décalage de la rupture de pente des courbes de l'intensité de N<sub>2</sub>\* vers les valeurs élevées du débit de N<sub>2</sub>. Ce phénomène permet, comme nous l'avons expliqué précédemment, de rétablir l'effet getter et contrebalancer l'effet de la saturation des parois.

## II.6 Etude du plasma dans les conditions de croissance

Pour déposer des films de carbonitrides de silicium de compositions chimiques variables, il est préférable d'utiliser un débit de  $N_2$  et de  $CH_4$  de la zone du régime de pulvérisation élémentaire ou de transition. Dans notre cas, les débits des deux gaz réactifs que nous avons adopté sont 1 sccm de  $N_2$  dans le cas du dépôt de films  $SiN_x$  et 2 sccm de  $CH_4$  pour le dépôt de  $SiC_x:H$  avec une dilution dans 13 sccm d'argon chacun. Ces valeurs ne sont pas forcément en cohérence avec les résultats présentés dans le chapitre II puisque le choix des débits utilisés pour les dépôts a été fait préalablement à l'étude SEO.

La Figure II.19 représente l'évolution de l'intensité d'émission de  $Ar^*$  déterminée par SEO et de la température électronique calculée à partir de ces mesures lors du dépôt des films de carbonitride de silicium par pulvérisation de la cible de silicium avec une densité de puissance de  $4,4 \text{ W.cm}^{-2}$  couplée aux plasmas ECR à différentes puissances (0- 400- et 800 W). Les débits de ces gaz varient selon le paramètre R qui est défini par :

$$R = \frac{[N_2]}{[N_2] + [CH_4]}$$

Où  $[N_2]$  et  $[CH_4]$  sont respectivement le flux de diazote et de méthane.

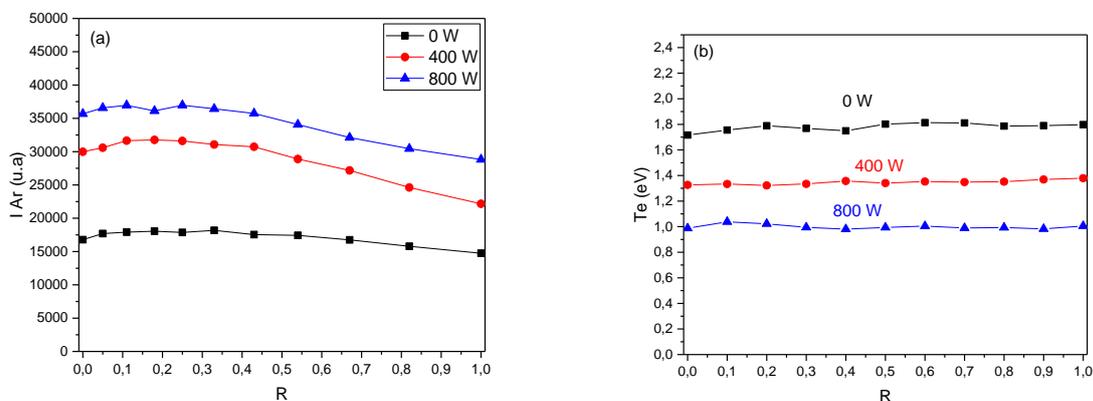


Figure II.19 : Evolution de (a) l'intensité d'émission de  $Ar^*$  et (b) de la température électronique en fonction de R pour une puissance du plasma ECR de 0, 400 et 800 W.

La première constatation que nous faisons, dans le cas des dépôts réalisés sans plasma ECR, est que quel que soit la valeur du rapport de gaz réactifs R, l'intensité d'émission de  $Ar^*$  ainsi que la température électronique ne varie pas ( $T_e \approx 1,7 \text{ eV}$ ). Quand nous augmentons la puissance du plasma ECR, la courbe de l'intensité d'émission de  $Ar^*$  (Figure II.19-a) se décale vers des valeurs d'intensité plus élevées, tandis que la température électronique (Figure II.19-

b) diminue de 1,7 à 1,4 eV quand la puissance augmente de 0 à 400 W, puis à 1 eV pour une puissance de 800 W. L'augmentation de l'intensité de Ar\*, malgré la diminution de la température des électrons, signifie une augmentation de la densité électronique en fonction de la puissance. En revanche, pour les dépôts réalisés en présence du plasma ECR à 400 puis à 800 W, l'intensité de Ar\* reste stable pour des valeurs de R comprises entre 0 et 0,45 (mélange pauvre en N<sub>2</sub>) puis diminue légèrement au-delà de cette valeur. Cette diminution est due à l'augmentation du pourcentage de N<sub>2</sub> dans le mélange de gaz. Ces molécules présentes en plus forts pourcentages absorbent une quantité de l'énergie des électrons par leurs états vibrationnels comme nous l'avons vu dans le chapitre II, conduisant à la diminution de de la densité électronique [131].

Nous avons présenté sur la Figure II.20-a l'évolution de l'intensité relative d'émission des atomes de silicium pulvérisés.

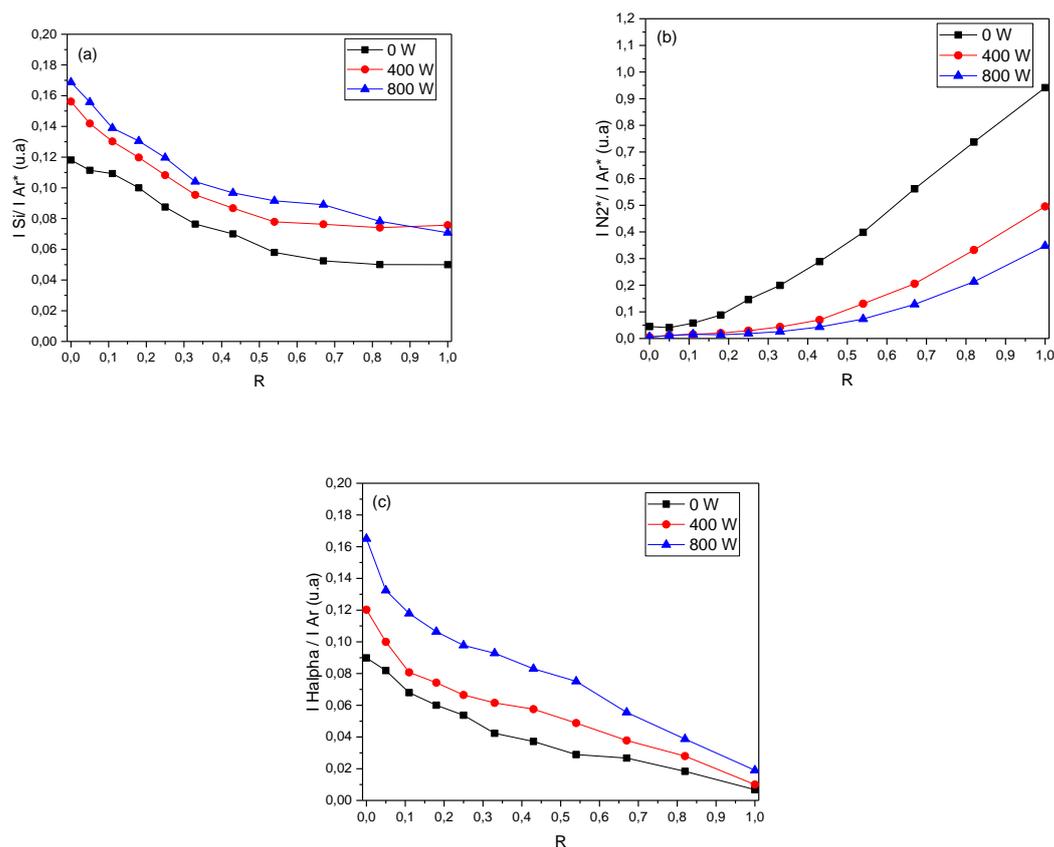


Figure II.20 : Evolution de (a) l'intensité relative d'émission la raie Si\*, (b) la raie N<sub>2</sub>\* et (c) la raie H<sub>α</sub> en fonction de R pour une puissance du plasma ECR de 0, 400 et 800 W.

Nous constatons que pour une puissance microonde donnée, cette intensité connaît une diminution en fonction de R. Pour le procédé de pulvérisation sans plasma ECR, l'intensité relative de Si\* diminue de 0,12 à 0,05. Dans le cas de la pulvérisation réactive assistée par ECR à 400 W, cette intensité diminue de 0,156 à 0,08. Tandis qu'à une puissance du plasma ECR de 800 W, elle diminue de 0,17 à 0,07. D'après les résultats de l'étude du procédé par SEO présentés précédemment, à R= 0 ([CH<sub>4</sub>] = 2 sccm) la cible est complètement empoisonnée tandis qu'à R= 1 ([N<sub>2</sub>] = 1 sccm) le procédé se trouve à la limite entre le régime de transition et le RPC. A partir de ces résultats, la diminution de la quantité de Si pulvérisé ne peut pas être expliquée que par un passage d'une cible empoisonnée par le CH<sub>4</sub> à une cible empoisonnée par N<sub>2</sub>. Nous supposons par ailleurs, que cette diminution est provoquée par la diminution de l'énergie des ions Ar<sup>+</sup> suite à l'introduction de l'azote moléculaire, cette perte peut être expliquée par un transfert d'énergie entre les particules d'argon (y compris les ions) et les états vibrationnels de N<sub>2</sub>, et non pas à l'état de surface de la cible.

Nous observons sur la Figure II.20-b que l'intensité relative d'émission de N<sub>2</sub>\* diminue en fonction de la puissance microonde signifiant une dissociation plus forte des molécules N<sub>2</sub>. Cependant, sans plasma ECR, cette intensité est stable pour des valeurs de R inférieures à 0,1, indiquant la dissociation forte des molécules injectées et la consommation des atomes de N par les réactions avec les espèces carbonées déposées sur les parois. Au-delà de R=0,1, son intensité augmente fortement indiquant la nitruration des parois. On remarque qu'à 400 et 800 W, l'augmentation de l'intensité de N<sub>2</sub>\* ne commence qu'à partir de R= 0,34. Cette tendance signifie que les atomes de N sont consommés beaucoup plus que dans le cas sans ECR via un flux de Si pulvérisé plus grand mais aussi par davantage de dépôt de radicaux de type CH<sub>x</sub>.

En parallèle, la Figure II.20-c montre la diminution quasi linéaire de l'intensité relative de H<sub>α</sub> quand R augmente, ce qui est attendu, puisque le flux de CH<sub>4</sub> diminue.

Quand la puissance microonde augmente, l'intensité relative de Si augmente. Cette augmentation du Si pulvérisé pourrait être réelle et s'explique par l'augmentation de la densité électronique avec l'ajout de l'ECR. En parallèle, cette augmentation de N<sub>e</sub> grâce au plasma ECR, conduit à une plus grande dissociation de CH<sub>4</sub>, visible sur l'augmentation de l'intensité d'émission de H<sub>α</sub>, et de N<sub>2</sub>, observée sur la diminution de l'intensité relative d'émission de la raie N<sub>2</sub>\*.

## II.7 Conclusion

Cette étude de la réactivité des espèces du plasma, issues de la cible de silicium, du CH<sub>4</sub> et de l'azote, par spectroscopie d'émission optique nous montre la complexité de procédé hybride PECVD/PVD. Néanmoins, nous avons pu en tirer de grandes tendances.

En présence d'un seul gaz réactif, nous avons vu que dans le cas de la pulvérisation r.f magnétron, la cible de silicium s'empoisonne en présence du méthane à un débit [CH<sub>4</sub>] = 0,6 sccm, tandis qu'en présence d'azote à un débit [N<sub>2</sub>] = 1,2 sccm.

Dans le cas de la pulvérisation réactive sous Ar/N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, nous avons mis en évidence un phénomène de compétition des deux gaz, qui conduit à un empoisonnement plus rapide de la cible.

Concernant le plasma ECR seul, l'augmentation de la puissance microonde permet, pour le plasma Ar/CH<sub>4</sub>, d'augmenter la dissociation de CH<sub>4</sub>. Pour le plasma Ar/N<sub>2</sub>, la dissociation de N<sub>2</sub> augmente aux faibles puissances puis une saturation est obtenue, car après la nitruration totale des parois, les radicaux N ont tendance à reformer N<sub>2</sub>.

Par contre, pour le plasma ECR sous Ar/N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, la dissociation de CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub> augmente. Ici, les radicaux d'azote sont consommés par le film CH<sub>x</sub> en formation aux parois.

Lorsqu'on combine les deux procédés, l'augmentation de la densité des espèces actives issues de la dissociation de CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub> devrait accélérer l'empoisonnement de la cible. Or ce n'est pas nécessairement le cas car l'ajout du plasma ECR permet également d'augmenter la densité électronique et donc le flux d'ions Ar<sup>+</sup> pulvérisant la cible. Ainsi, quand la puissance microonde augmente, davantage de Si est pulvérisé de celle-ci.

Les conditions de dépôt choisis préalablement à l'étude du plasma correspondent malheureusement au passage d'un régime d'empoisonnement par CH<sub>4</sub> à un régime empoisonné par N<sub>2</sub>. Nous avons pu observer que l'ajout d'un plasma ECR, s'il ne permet pas de sortir des régimes empoisonnés, permet cependant d'augmenter le nombre d'espèces réactives issues de CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub> et le flux de Si pulvérisé de la cible, ce qui devrait conduire à des films de stœchiométries différentes.

Nous consacrons le chapitre suivant à l'étude de la croissance des films SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H dans les conditions choisies.



### III. Etude de la composition et de la structure des films $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$



## Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet de la combinaison de la pulvérisation réactive r.f et l'excitation microonde ECR sur la composition et la structure de couches minces  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ . Nous consacrons la première partie de ce chapitre à l'étude de la composition chimique des films élaborés par RBS et nous faisons le lien entre cette composition et la chimie du plasma en se basant sur les résultats de la SEO présentée dans le chapitre II. Nous nous concentrerons ensuite sur l'étude approfondie des couches élaborées, à savoir la détermination de l'environnement chimique des espèces par XPS et IRTF dans le but mettre en évidence des changements au niveau des types de liaisons formées en fonction des conditions expérimentales. Dans un premier temps nous traitons la croissance des films par pulvérisation réactive seulement, puis, dans un deuxième temps, nous évoquerons celle des films obtenus par combinaison de la pulvérisation réactive et l'excitation microonde de type ECR à 400 et 800 W. Nous étudierons également le phénomène d'oxydation des films afin de déterminer l'origine d'oxygène y présent. Ensuite, nous présentons une étude quantitative d'hydrogène présent dans les films par IRTF et ERDA pour compléter la caractérisation chimique des films étudiés. Nous finirons ce chapitre par la détermination de la densité et de la morphologie.

Nous précisons que tous les films déposés et étudiés dans ce chapitre sont amorphes.

### III.1 Caractérisation des films Par RBS, XPS et IRTF

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'élaboration de couches minces  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  en se basant sur les résultats obtenus et leur caractérisation par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et spectroscopie vibrationnelle infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) que nous décrivons en annexes VI.2, VI.4 et VI.5 respectivement.

#### III.1.1 Caractérisation des couches obtenues par pulvérisation réactive RF magnétron

Nous rappelons les conditions d'élaboration des films minces  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  déjà décrites dans le chapitre I à savoir la pulvérisation d'une cible de silicium en mode radiofréquence (13,56 MHz) avec une puissance de 200 W, ce qui correspond à une densité de 4,4 W/cm<sup>2</sup>. L'apport en carbone, azote et hydrogène se fait grâce aux gaz réactifs qui sont le méthane et l'azote, dont le débit total varie de 1 à 2 sccm et où la fraction de chaque gaz est définie par le paramètre  $R = \frac{[N_2]}{[N_2]+[CH_4]}$ . Les deux gaz sont dilués dans un débit fixe d'argon de 13 sccm.

Le tableau III-1 résume les paramètres adoptés pour l'élaboration des films  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ .

Tableau III-1 : Paramètres de croissance des films de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  par pulvérisation réactive RF magnétron.

Echantillon	[N <sub>2</sub> ] (sccm)	[CH <sub>4</sub> ] (sccm)	[Ar] (sccm)	R
E <sub>0</sub>	0	2	13	0
E <sub>1</sub>	0,3	1,4	13	0,18
E <sub>2</sub>	0,5	1	13	0,34
E <sub>3</sub>	0,7	0,6	13	0,54
E <sub>4</sub>	0,8	0,4	13	0,67
E <sub>5</sub>	0,9	0,2	13	0,82
E <sub>6</sub>	1	0	13	1

#### a. Etude de la composition chimique

L'XPS est une technique de caractérisation de l'extrême surface. La Figure III.1 représente un exemple de spectre général obtenu pour une couche de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  déposée à  $R=1$ .

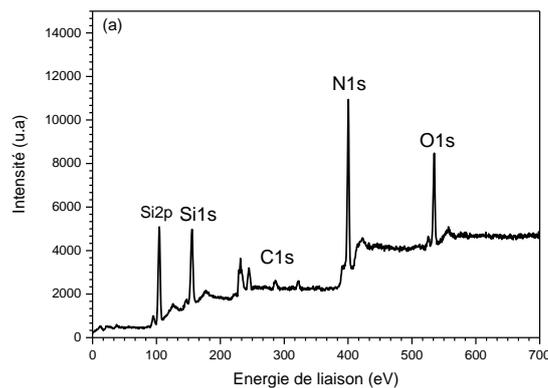


Figure III.1 : Spectre XPS général d'une couche  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  déposée à  $R=1$ .

Ce spectre nous permet de mettre en évidence, à l'exception de l'hydrogène, tous les éléments chimiques présents dans les couches élaborées, en l'occurrence : Si, C, N et O. Cependant l'XPS étant une méthode très sensible à la surface, les informations recueillies sont influencées par les contaminants de surface.

Sachant que nos films subissent une exposition à l'air ambiant après le dépôt, et que cette exposition peut durer plusieurs jours avant de réaliser la caractérisation chimique, la surface des échantillons peut présenter des contaminations soit par adsorption de molécules organiques en surface ou bien suite à l'oxydation à l'air. Nous avons réalisé un bombardement ionique ( $\text{Ar}^+$ ) pendant une heure afin d'éliminer ces contaminations de surface.

Toutefois, nous avons souhaité vérifier si le bombardement ionique que nous effectuons pour éliminer les contaminations de surface ne provoque pas d'effets indésirables supplémentaires sur la composition chimique de nos films. Pour cela, nous avons réalisé un profil de composition d'un film de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  déposé à  $R = 0,54$  en fonction du temps de bombardement des ions  $\text{Ar}^+$ . Le résultat est présenté sur la Figure III.2.

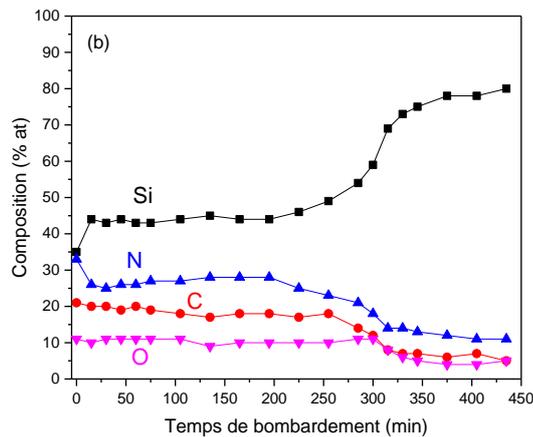


Figure III.2 : Profil de composition d'une couche  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  déposée à  $R = 0,54$  réalisé par XPS.

D'après cette figure, deux changements significatifs peuvent être observés : la composition chimique du film étudié varie après 15 minutes de bombardement puis au bout de 300 min. En effet, après 15 min de bombardement, nous observons une augmentation du taux de silicium de l'ordre de 10% et dans le même temps une diminution du même ordre de celui d'azote. Les pourcentages de carbone et d'oxygène ne sont pas modifiés, ce qui indique un départ préférentiel de l'azote lors du bombardement ionique.

Au-delà de 15 minutes de bombardement, la composition du film reste stable jusqu'à ce que nous atteignons l'interface entre la couche de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  et le substrat de Si. Cette stabilité signifie que, malgré ce départ préférentiel d'azote, la composition chimique de la couche de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  est constante sur l'ensemble de son épaisseur.

La méthode RBS est une méthode d'analyse par faisceau d'ions très utilisée en science des matériaux, elle permet de déterminer la composition chimique des échantillons en détectant tous les éléments du tableau périodique à l'exception de l'hydrogène, avec une erreur ne dépassant pas 2% at. La Figure III.3 présente un spectre expérimental (rouge) et sa simulation (bleu) d'un film obtenu pour  $R = 0,67$ .

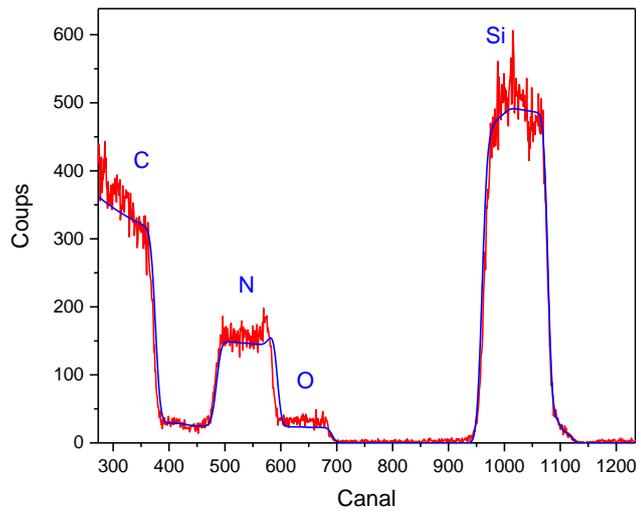


Figure III.3 : Spectre expérimentale et sa simulation d'une couche  $SiC_xN_y:H$  déposée par pulvérisation réactive avec  $R= 0,67$  sur un substrat de carbone vitreux.

Nous constatons sur cette figure que les pics correspondant aux atomes de la couche sont réguliers présentant une forme rectangulaire. Ceci indique une distribution homogène des atomes dans toute l'épaisseur du film. Nous confirmons ainsi les observations réalisées par XPS (Figure III.2).

La composition chimique des films obtenus par XPS après 60min d'érosion ionique et par RBS sont présentés dans la Figure III.4.

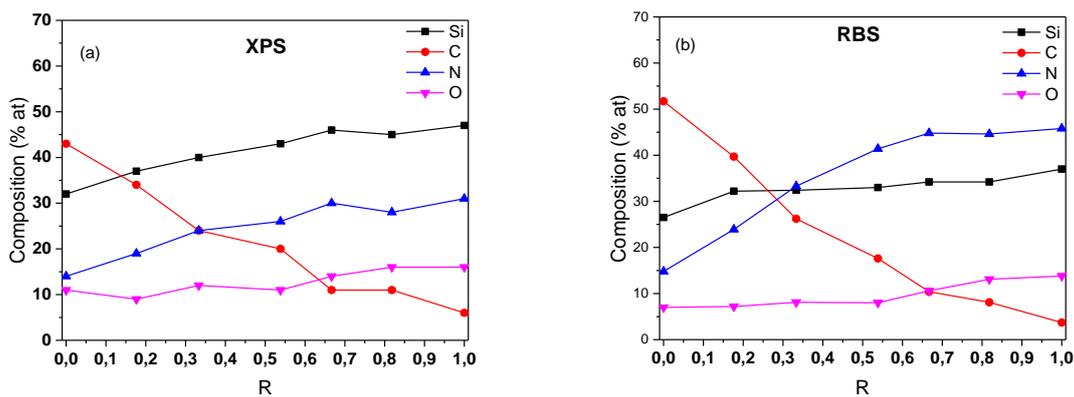


Figure III.4 : Variation de la composition chimique obtenue (a) par XPS et (b) par RBS des films élaborés par pulvérisation RF réactive en fonction de  $R$  où le débit d'azote varie de 0 à 1 sccm.

En observant la Figure III.4-a où nous présentons la composition chimique déterminée par XPS, et en la comparant avec celle obtenue par RBS qui est présentée sur la Figure III.4-b, les tendances observées par les deux techniques sont très similaires. La composition des films suit le rapport R des flux de gaz réactifs. Nous pouvons également observer l'effet du bombardement ionique précédant la caractérisation XPS à travers la sous-estimation de la quantité d'azote par rapport à celle révélée par RBS. Nous utiliserons dans la suite uniquement les résultats obtenus par RBS pour évaluer la composition des films et l'XPS pour mettre en lumière la nature des liaisons.

Ainsi, en se basant sur les résultats RBS (Figure III.4-b), nous constatons que le pourcentage de silicium reste quasiment stable autour de 30% at. en fonction du mélange de gaz utilisé. Pour  $R=0$ , le film a une composition chimique très riche en carbone qui se situe vers 52% atomique contre un pourcentage de silicium de l'ordre de 27% atomique. Ce taux de carbone diminue ensuite progressivement en fonction de R, pour atteindre sa valeur minimale de 4% atomique à  $R=1$ .

Concernant le taux d'azote, nous constatons une augmentation progressive suivant le pourcentage de diazote dans le mélange gazeux (paramètre R) pour atteindre un maximum à 45% at. à partir de  $R=0,7$  avec des rapports N/Si autour de 1,28 très proche de celui d'un nitrure de silicium stœchiométrique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Nous précisons tout de même que l'azote n'a pas été utilisé pour le dépôt à  $R=0$ , pourtant, son pourcentage dans ce film est de l'ordre de 15% at., ce taux peut être dû à une contamination des parois de l'enceinte lors d'expériences précédentes. Les parois du réacteur pourraient être contaminées par de l'azote qui se retrouve ensuite dans les couches élaborées. Entre  $R=0,3$  et  $R=0,7$ , nous observons des compositions intermédiaires de type carbonitrure de silicium.

Par ailleurs, malgré l'absence de l'oxygène dans les précurseurs de départ, nous retrouvons cet élément dans les films déposés. Pour les faibles valeurs de R, le pourcentage d'oxygène est quasiment stable autour de 7% at. Quant aux valeurs élevées de R, son pourcentage augmente pour atteindre 14 % at. (pour  $R=1$ ). Ce phénomène d'oxydation des films sera discuté dans la partie III.2 de ce chapitre.

Après avoir étudié la composition des films  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$ , nous nous sommes intéressés à l'étude de l'environnement chimique des différents éléments présents dans ces couches par XPS.

### a. Etude de l'environnement chimique par XPS

Afin de mettre en évidence les environnements chimiques correspondants à chaque type d'atomes, nous procédons à une décomposition de chacun des pics XPS obtenus à l'aide des liaisons chimiques possibles dans ce type de matériaux. Les différentes décompositions que nous avons utilisées ont été optimisées lors du stage de Master 2 de H. Mehdi et sont issues des environnements chimiques tirés de la littérature et résumés dans le Tableau III-2.

*Tableau III-2: Liaisons chimiques et leurs énergies de liaison ainsi que leurs largeur à mi-hauteurs utilisées pour la décomposition des spectres XPS.*

	Liaison chimique	Énergie de liaison (eV)	FWHM (eV)
Si2p	Si-C (sp <sup>2</sup> )	100.6 [141]	1.6
	Si-C (sp <sup>3</sup> )	101.7 [142]	
	Si-O-N/Si-O-C/Si-N	102.7 [143]	
	O-Si-O/N-Si-O	103.9 [144]	
C1s	C-Si-N	282.7 [144]	1.8
	C-Si	284.4 [142]	
	C=C	285,1 [145]	
	C-C	285.8 [146]	
	C-N/C-O	287.4 [147]	
N1s	N-Si	398.6 [143]	1.7
	N-C	399.6 [144]	
	N-N	400,2 [148]	
O1s	N-Si-O	531.3 [149]	1.7
	Si-O-N/Si-O-C	533 [150]	
	O-Si-O	534.4 [151]	

Nous avons présenté dans la Figure III.5 la décomposition des pics Si2p, C1s, N1s et O1s correspondants aux quatre éléments chimiques constituant les couches.

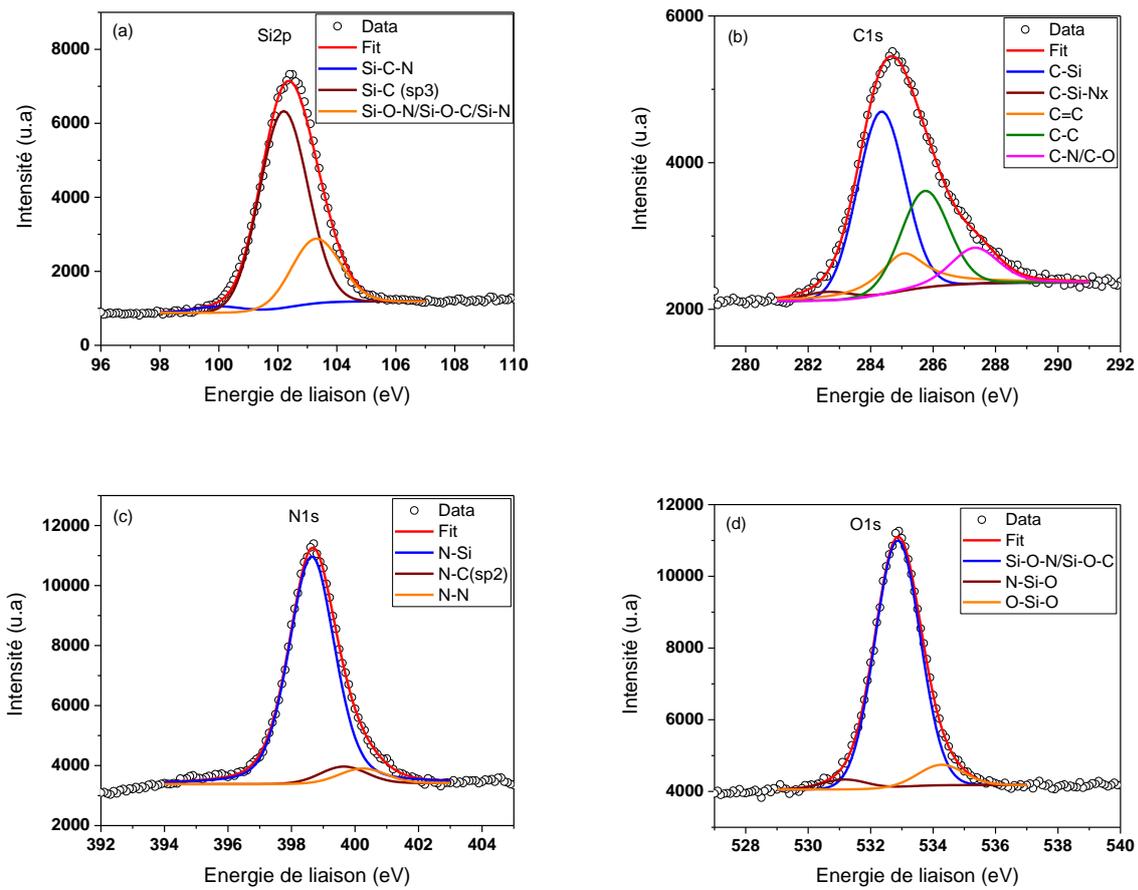


Figure III.5 : Décompositions des pics Si2p (a), C1s (b), N1s (c) et O1s (d) à partir du spectre XPS d'une couche déposée pour R= 0,34.

Les pics Si2p (Figure III.5-a) ont été décomposés en utilisant quatre composantes d'une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 1,6 eV. Les contributions situées à 100,6 et 101,7 eV sont attribuées aux liaisons Si-C hybridées  $sp^2$  [141] et  $sp^3$  [142] respectivement. Les trois différentes contributions des liaisons Si-N, Si-O-N et Si-O-C ont été rassemblées en une seule composante située à 102,7 eV [143] car leurs énergies de liaison sont très proches. La dernière contribution que nous avons utilisée correspond aux liaisons O-Si-O et/ou N-Si-O est située à 103,9 eV [144].

Les pics C1s (Figure III.5-b) ont été à leur tour, décomposés par cinq composantes en utilisant une largeur à mi-hauteur de 1,8 eV (Tableau III-2). Les contributions dominantes sont attribuées aux liaisons C-Si, C=C et C-C qui se situent respectivement à 284,4 eV, 285,1 eV et 285,8 eV [142,145,146]. La contribution située à 287,4 eV correspond aux liaisons C-N/C-O [147]. Une faible contribution est détectée à 282,7 eV attribuée aux liaisons C-Si-N<sub>x</sub> [144].

Nous avons décomposé les pics N1s (Figure III.5-c) à l'aide de trois composantes. La composante principale correspond à la liaison N-Si et se situe à 398,6 eV. Cela signifie que l'azote est lié essentiellement au silicium dans tous les films déposés. Les deux autres composantes situées à 399,6 et 400,2 eV correspondent respectivement aux liaisons N-C [144] et N-N [148].

Quant aux pics O1s (Figure III.5-d), nous avons utilisé trois contributions pour les décomposer, quel que soit le rapport de mélange de gaz utilisé. La contribution la plus importante concerne les liaisons Si-O-N et/ou Si-O-C qui se situe à 533 eV [142]. La contribution située à 531,3 eV correspond aux liaisons N-Si-O [149] tandis que la dernière située à 534,4 eV correspond aux atomes de silicium fortement oxydés O-Si-O [151].

Nous avons présenté sur la Figure III.6 l'évolution des intensités relatives des différentes contributions présentes pour tous les éléments (Si2p, C1s, N1s et O1s) en fonction du rapport des gaz réactifs R.

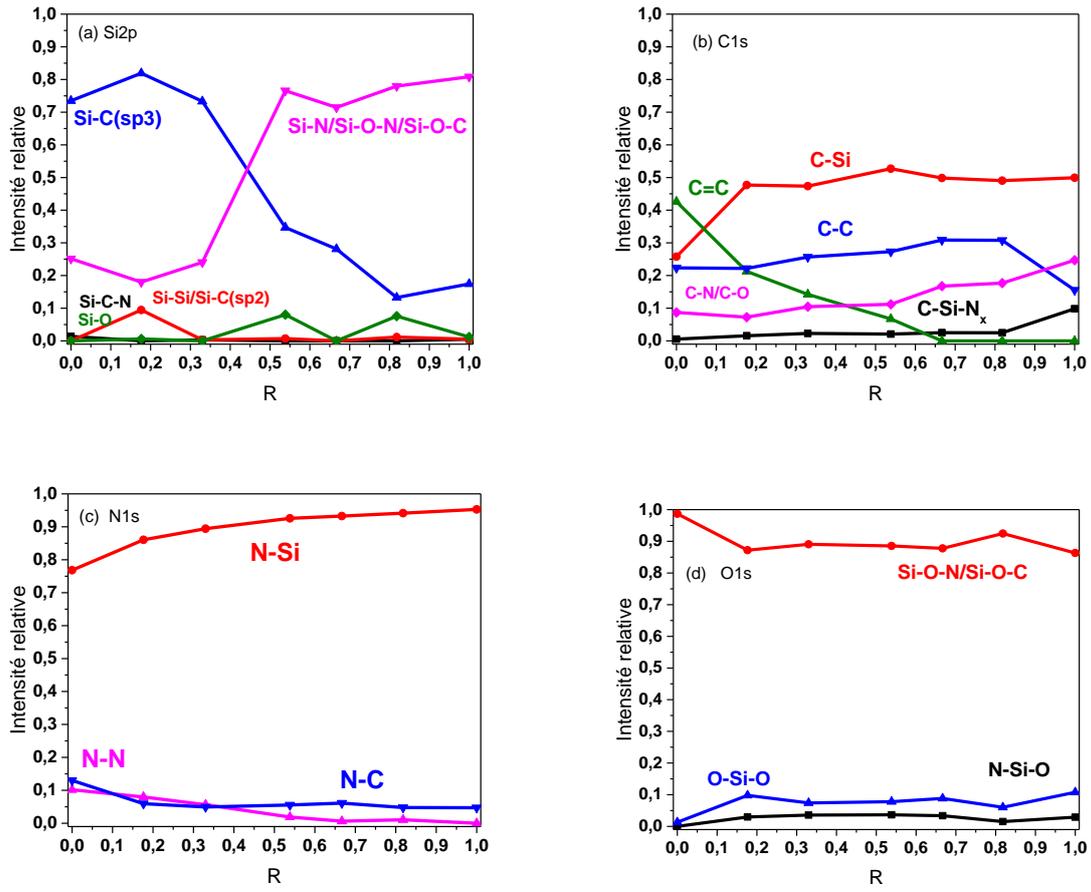


Figure III.6 : Evolution des intensités relatives des différentes contributions des pics (a) Si2p, (b) C1s, (c) N1s et (d) O1s en fonction de R pour des films déposés par pulvérisation réactive RF magnétron.

Nous observons sur la Figure III.6-a que l'environnement chimique des atomes de silicium varie fortement en fonction du rapport de gaz réactif utilisé. Pour les valeurs de R comprises entre 0 et 0,5, le silicium est majoritairement lié au carbone car la cible de silicium est pulvérisée sous une atmosphère très riche en méthane. Nous supposons que les liaisons Si-C que nous observons proviennent principalement de la cible de silicium qui est empoisonnée dans ces conditions de débits de méthane comme nous l'avons vu dans le chapitre II ( $[CH_4] \geq 0,6$  sccm). Le taux de ces liaisons diminue quand le mélange de gaz est plus riche en azote. A partir de  $R=0,5$ , les liaisons Si-N deviennent majoritaires et continuent d'augmenter jusqu'à  $R=1$ . Ce changement d'environnement chimique est dû à l'abondance de  $N_2$  dans le mélange de gaz réactifs face au méthane et correspond aux variations de la composition chimique obtenues par RBS, où l'on passe de films très riches en carbone pour les valeurs faibles de R aux films très riches en azote pour les R élevés. D'après les résultats de la SEO observés sur la Figure II.15 du chapitre II, la cible de Si ne s'empoisonne qu'à partir d'un débit d'azote de

l'ordre de 0,9 sccm en présence de méthane à un débit inférieur ou égal à 1 sccm. Ceci indique que la formation des liaisons Si-N que nous observons à ce stade se fait principalement dans la phase plasma via les réactions de recombinaison des atomes de Si et de N. Nous avons pu constater aussi la présence de liaisons minoritaires de type Si-C(sp<sup>2</sup>), Si-C-N et Si-O qui ne dépassent pas 10%.

La Figure III.6-b représente l'évolution des intensités relatives des contributions liées aux atomes de carbone. Nous constatons la présence d'une quantité conséquente de doubles liaisons C=C, à hauteur de 43% pour le film déposé à R= 0. La présence importante de ces liaisons confirme la formation de dépôts de carbone par phénomène de « polymérisation » des espèces issues de la dissociation du méthane comme nous l'avons évoqué dans partie II.2.2. Le taux de ces liaisons diminue progressivement en fonction de R jusqu'à sa disparition à partir de R= 0,67. Dans la gamme  $0,2 \leq R \leq 1$ , la contribution principale correspond aux liaisons C-Si. Nous soulignons aussi la présence de liaisons C-C qui diminue en fonction de R. Le taux des liaisons C-N/C-O ainsi que C-Si-N<sub>x</sub> sont minoritaires par rapport aux autres contributions, et augmente légèrement en fonction du mélange de gaz réactifs.

En ce qui concerne les pics N1s (Figure III.6-c), nous remarquons que la contribution correspondant aux liaisons N-Si est très majoritaire pour toutes les valeurs de R. Cela signifie que quel que soit le mélange gazeux, l'azote se lie préférentiellement au silicium. La quantité de ces liaisons dans les films augmente au fur et à mesure que N<sub>2</sub> est introduit dans le réacteur. Nous avons constaté aussi la présence de faibles quantités, généralement en dessous de 15% de liaisons de type N-N et N-C. Ces faibles pourcentages peuvent être expliqués par la formation d'espèces volatiles par recombinaison d'atomes (N<sub>2</sub>) et leur évacuation par le système de pompage.

La Figure III.6-d représente, quant à elle, l'évolution des contributions formant le pic O1s. Cet oxygène est présent principalement sous forme de liaisons du type Si-O-N et ou Si-O-C. Des liaisons de type O-Si-O et N-Si-O sont aussi présentes, avec des pourcentages faibles ne dépassant pas 10%. Ceci montre que la présence d'oxygène est principalement dû à l'oxydation du Si.

Pour conclure, le procédé de pulvérisation réactive r.f magnétron nous a permis de déposer des couches minces de SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H avec des compositions chimiques variables. Pour les mélanges de gaz riches en azote, des films de type nitrure de silicium ont été obtenus. Des films très riches en carbone (52 % at.) ont été obtenus quant à eux pour les R faibles. Ce changement

de composition est en lien avec l'évolution du type de liaisons formées en surface mais aussi en phase plasma dont la chimie varie en fonction du mélange de gaz réactifs utilisés.

En complémentarité aux analyses de surface par XPS, nous avons réalisé une étude des liaisons chimiques présentes dans les films par IRTF.

### b. Etude de l'environnement chimique par IRTF

La spectroscopie IRTF est une technique qui a l'avantage de pouvoir révéler les liaisons hydrogénées.

La Figure III.7 représente un spectre infrarouge général d'un matériau de type  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  déposé à  $R=0,67$  où l'on voit les quatre zones représentatives de cette famille de matériaux. La zone 1 qui va de  $600$  à  $1400\text{ cm}^{-1}$  constitue la bande la plus large du spectre enregistré, elle est appelée « l'empreinte » du matériau (fingerprint). Trois zones d'absorption plus petites sont aussi observées, la zone 2 correspondant aux liaisons Si-H entre  $2100$  et  $2200\text{ cm}^{-1}$ , la zone 3 où l'on trouve les liaisons de type C-H aux alentours de  $2900\text{ cm}^{-1}$  et finalement la zone 4 qui correspond aux liaisons N-H autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Nous précisons que cette position correspond également aux liaisons O-H, ceci rend l'exploitation de cette zone compliquée.

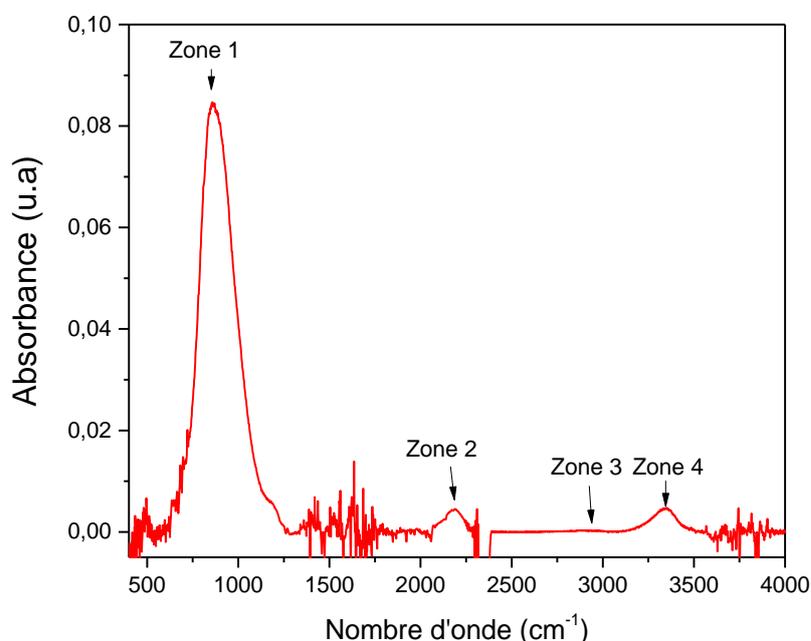


Figure III.7 : Spectre infrarouge brute d'un film déposé par pulvérisation réactive de silicium sous mélange de gaz d'Ar,  $\text{N}_2$  et  $\text{CH}_4$  déposé à  $R=0,67$ .

La fingerprint étant une somme de plusieurs contributions, il est indispensable de passer par une étape de décomposition de cette bande pour déterminer les différentes liaisons qu'elle englobe. Le Tableau III-3 récapitule les différentes liaisons constituant le spectre de vibration infrarouge général et leurs positions en nombre d'onde. Là encore les décompositions ont été optimisées par H. Mehdi lors de son stage de M2 grâce aux énergies de vibration extraites de la littérature.

*Tableau III-3 : Positions des différents modes de vibration des matériaux  $SiC_xN_y:H$  observés par IRTF.*

Zone	Vibration	Position ( $cm^{-1}$ )
1	$\nu$ Si-C/SiC(LA)	643 [152]
	$\rho_w$ Si-H <sub>x</sub>	681 [152,153]
	$\nu$ Si-C/SiC(TO)/ $\delta$ Si-CH <sub>3</sub>	781 [152,153]
	$\nu_a$ Si-N	860 [154,155]
	$\nu$ Si-C	914 [152]
	$\nu$ Si-C/SiC(LO)/ $\nu_s$ Si-N	945 [152,156]
	$\nu$ Si-O	1029 [156]
	$\rho_{w,r}$ N-H	1150 [154]
2	$\nu$ Si-H <sub>x</sub>	2141 [152,153,157]
3	$\nu$ C-H	2890 [158]
4	$\nu$ N-H (O-H)	3330 [157]

La décomposition des spectres a été réalisée à l'aide de ces données par l'intermédiaire du logiciel Fityk [159] en utilisant des fonctions gaussiennes et des largeurs à mi-hauteur ne dépassant pas  $120\text{ cm}^{-1}$ . Afin de réduire au maximum les erreurs liées au fit, la déconvolution des spectres a été réalisée à la lumière des résultats de la composition chimique obtenue par RBS et de l'environnement chimique déterminé par XPS. La Figure III.8 illustre un exemple de décomposition de quatre fingerprints correspondant à des dépôts réalisés par pulvérisation réactive r.f magnétron à différents rapports de mélange de gaz réactifs R.

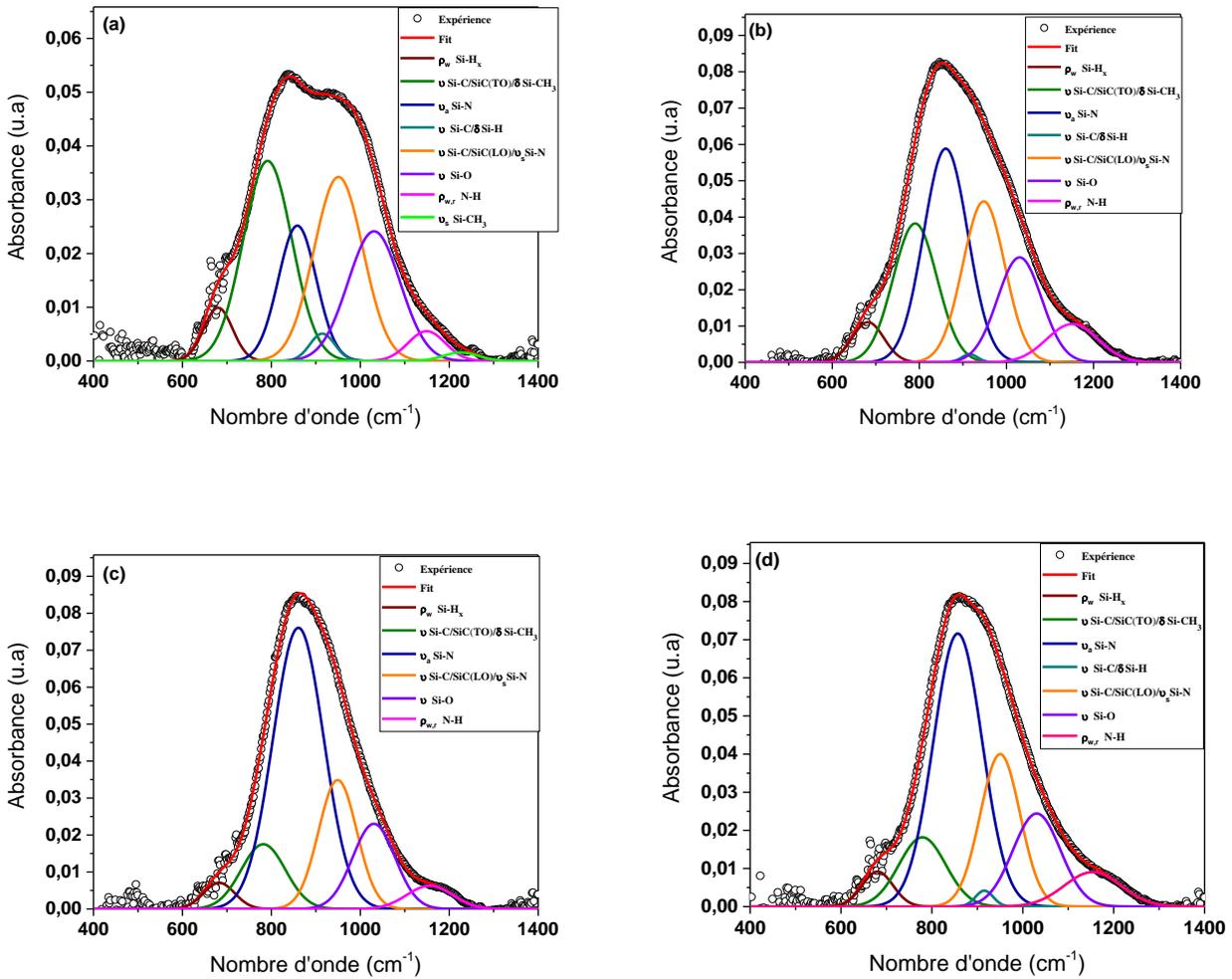


Figure III.8 : Décomposition de la fingerprint située entre 600 et 1400  $cm^{-1}$  du spectre de vibration IRTF pour des films déposés par pulvérisation RF réactive avec plasma ECR à 400 W pour (a)  $R=0$ , (b)  $R=0,34$ , (c)  $R=0,67$  et (d)  $R=1$ .

Nous observons sur ces figures que la contribution de chaque mode de vibration varie d'un film à l'autre en fonction du rapport de mélange de gaz réactifs. Les contributions les plus importantes sont le mode d'élongation des phonons optiques transversaux SiC(TO), la déformation de liaisons Si-CH<sub>3</sub> noté  $\delta$  Si-CH<sub>3</sub> [152] et l'élongation simple  $\nu$  Si-C [153] des liaisons de type Si-C située à 781  $cm^{-1}$  et la liaison Si-N située à 860  $cm^{-1}$  qui correspond à une élongation asymétrique ( $\nu_a$  Si-N) [154,155]. En ce qui concerne le reste des contributions, le mode de balancement  $\rho_w$  Si-H<sub>x</sub> est situé à 681  $cm^{-1}$  [152,153]. Puisque la bande d'élongation SiC (LO) et l'élongation symétrique  $\nu_s$  Si-N sont très proches, nous ne prenons en compte qu'une seule contribution commune située à 945  $cm^{-1}$  [152,156]. Son intensité relative reste très faiblement affectée par le mélange de gaz utilisé. Cette même tendance a été mis en évidence dans des travaux préliminaires du groupe [160].

Afin de résumer les changements d'environnement chimique, nous présentons sur la Figure III.9 l'évolution des différentes contributions au niveau de la fingerprint.

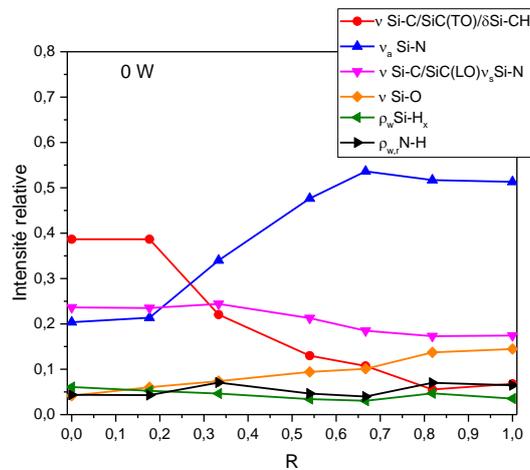


Figure III.9 : Evolution des intensités relatives des modes de vibration identifiés de la fingerprint en fonction de R pour les films déposés par pulvérisation réactive r.f.

En augmentant R, les intensités relatives du mode de vibration correspondant aux liaisons Si-C diminuent. L'intensité relative du mode de vibration principal  $\nu$  Si-C/SiC (TO)/ $\delta$  Si-CH<sub>3</sub> décroît progressivement de 0,39 et a une valeur de l'ordre de 0,05 pour R = 1.

Parallèlement, l'intensité relative de  $\nu_a$  Si-N augmente progressivement en fonction du rapport de gaz réactifs R. Son pourcentage peut atteindre des valeurs de l'ordre de 55% pour les films les plus riches en azote, ce qui correspond aux pourcentages d'azote révélés par RBS.

L'évolution de l'environnement chimique des atomes de silicium révélée par les analyses XPS confirme cette tendance. En effet, la décomposition du pic Si 2p nous a montré que le taux de liaisons Si-C diminue en fonction de R, laissant place à la formation de celles de Si-N. Rahman et al [161] ont rapporté un comportement similaire lors de l'analyse de dépôts de carbonitrure de silicium obtenus par PECVD à partir de mélanges gazeux constitués de silane, de méthane et de diazote. Dans leurs travaux, ils ont utilisé un débit de silane et de méthane fixe puis ils ont fait varier celui du diazote de 0 à 50 sccm. La Figure III.10 extraite de [161] représente les spectres IRTF des films déposés avec différents débits d'azote.

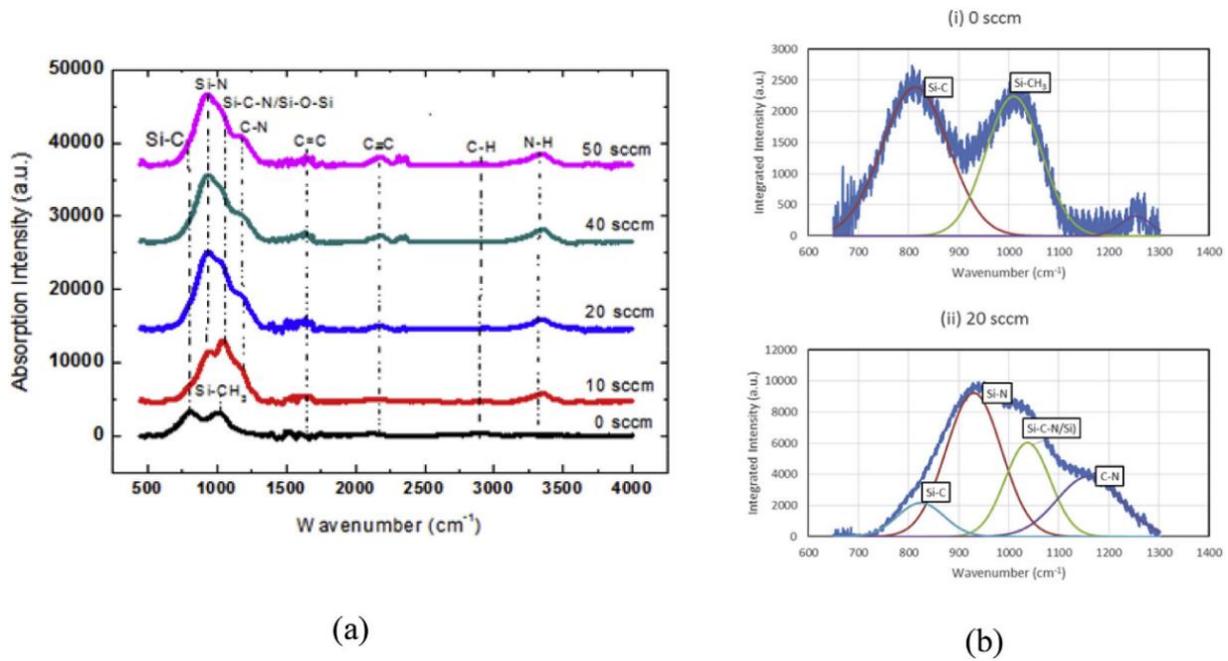


Figure III.10 : (a) Spectres IRTF de *a*-SiC:H et *a*-SiCN:H déposés avec différents débit de N<sub>2</sub>. (b) Décomposition de la fingerprint de *a*-SiC:H (i) sans N<sub>2</sub> et (ii) *a*-SiCN:H avec un débit de N<sub>2</sub> de 20 sccm [161].

Dans ce cas, et comme nous l'avons observé sur nos films, la forme de la fingerprint évolue en fonction du mélange de gaz utilisé, et la décomposition de cette zone pour deux mélanges de gaz (sans et à 20 sccm d'azote) montre que ce changement au niveau des paramètres de dépôt se reflète par un changement de domination de type de liaisons, passant d'un film constitué principalement de liaisons Si-C et Si-CH<sub>x</sub> à d'autres où les liaisons dominantes sont plutôt du type Si-N.

Concernant les liaisons v Si-O, leur taux augmente en fonction de R. Il passe de 4 à 14% quand R évolue de 0 à 1. Cette tendance va dans le même sens que celles obtenues au niveau de la composition chimique par RBS où le pourcentage d'oxygène évolue de 7 à 14 % at. en fonction de R. Le reste des liaisons étudiées dans la zone de fingerprint, à savoir Si-H<sub>x</sub> et N-H restent minoritaire avec des taux ne dépassant pas 5%.

### III.1.2 Caractérisation des couches minces obtenues par pulvérisation réactive RF associée aux plasmas ECR

Nous avons vu que les débits de gaz ainsi que leurs fractions dans le mélange réactif ont une influence notable sur la gamme de variation de compositions des films élaborés. Pourtant, cette gamme de variation de compositions reste limitée du fait que la famille des matériaux carbonitrides n'est obtenue que pour des valeurs de R comprises entre 0,3 et 0,7. Nous nous

concentrons dans cette partie du chapitre à élargir au maximum cette gamme de compositions chimiques de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  grâce à l'ajout d'excitation microonde. En effet, nous avons vu précédemment que le procédé plasma hybride associant la pulvérisation réactive r.f magnétron et la PECVD par l'utilisation des antennes ECR permet une meilleure dissociation des précurseurs gazeux ainsi qu'une pulvérisation plus effective de la cible de silicium. Nous réaliserons donc dans la partie suivante des dépôts en pulvérisant la cible de silicium sous mélange d'Ar,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2$  en présence de quatre antennes ECR à une puissance totale de 400 W puis de 800 W. Nous utilisons les gammes de variation de débits de gaz adoptés précédemment, à savoir une variation du débit de  $\text{CH}_4$  de 0 à 2 sccm et celle de  $\text{N}_2$  de 0 à 1 sccm, le tout dilué dans 13 sccm d'argon.

#### a. Caractérisation par RBS, XPS et IRTF des dépôts réalisés à une puissance microonde de 400 W

Les compositions chimiques déterminées par RBS sont présentées dans la Figure III.11.

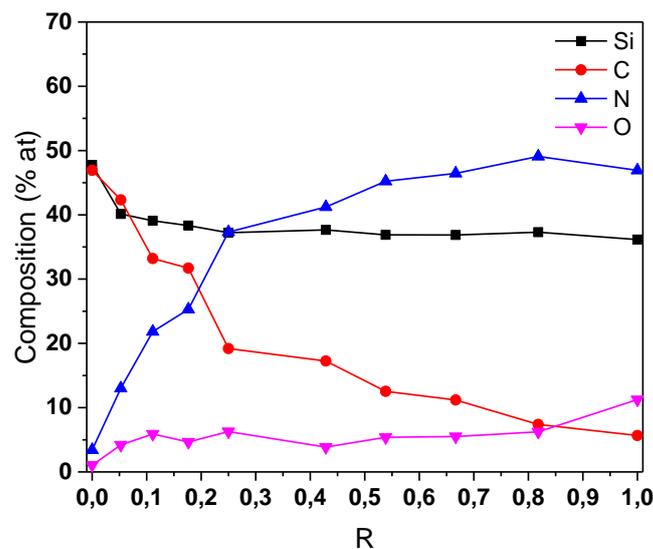


Figure III.11 : Variation de la composition chimique des films élaborés par pulvérisation RF réactive associée à une excitation ECR microonde de 400 W en fonction de R.

Le premier constat que nous pouvons faire à travers l'analyse de ces résultats est que, à l'exception du film déposé à  $R=0$ , le taux de silicium dans les films reste très faiblement affecté par le mélange de gaz utilisé lors du dépôt, ce qui est similaire au comportement observé précédemment pour la série d'échantillons déposée par la seule pulvérisation réactive. Par

contre, ce taux de silicium passe de 30% atomique à une autre aux alentours de 40% at. après l'ajout du plasma ECR à cette puissance.

L'ajout de l'excitation microonde nous a permis d'obtenir un film avec un rapport Si/C de 1,02 pour  $R=0$ . Le taux de carbone dans ce film est de 47% atomique, une valeur très proche de celle obtenue par le même rapport de gaz réactifs par l'ancien procédé (52% at.). Celui-ci diminue progressivement en fonction du rapport de gaz réactif R, tandis que celui d'azote augmente de la même façon pour atteindre un maximum à 49 % at. à partir de  $R=0,8$ , ce qui correspond à des rapports N/Si de l'ordre de 1,3 similaire à celui d'un nitrure de silicium stœchiométrique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

En ce qui concerne le taux d'oxygène dans cette série d'échantillon, nous observons une légère augmentation en fonction de R. Ce comportement est en accord avec ce que nous avons déjà observé sans ECR. Mais nous notons tout de même que ces valeurs restent plus faibles que celles obtenues par la seule pulvérisation réactive ; nous passons d'un taux d'oxygène compris dans l'intervalle de [7 → 14 % at.] à un intervalle de [1 → 11 % at.].

Après avoir présenté les résultats de la composition chimique par RBS, nous nous intéressons maintenant à l'évolution de l'environnement chimique des éléments formant les couches en fonction du mélange des gaz réactifs R par XPS. Les résultats sont présentés sur la Figure III.12.

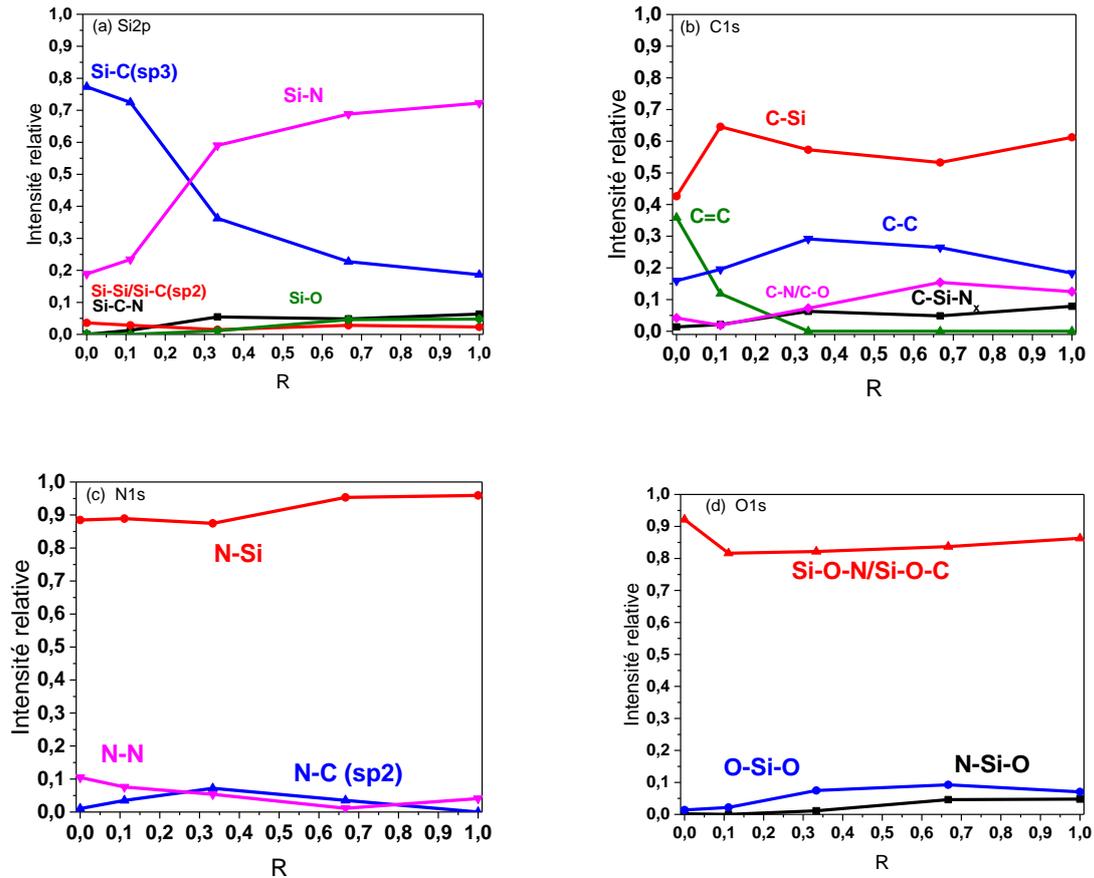


Figure III.12 : Evolution des intensités relatives des différentes contributions des pics (a) Si2p, (b) C1s, (c) N1s et (d) O1s en fonction de R pour des films déposés par pulvérisation réactive RF magnétron assistée par plasma ECR à une puissance de 400 W.

La Figure III.12-a nous montre qu'en fonction de R, comme dans le cas des dépôts réalisés par la pulvérisation réactive r.f uniquement, il existe deux environnements chimiques majoritaires. Pour  $R < 0,25$ , le silicium se lie en grande partie au carbone avec un pourcentage de Si-C allant jusqu'à 78% dans le cas de  $R = 0$ . Pour  $R > 0,25$ , les liaisons Si-C sont remplacées progressivement par Si-N qui atteint 72% de l'environnement totale des atomes de silicium pour  $R = 1$ . Même minoritaire, les liaisons Si-O connaissent une augmentation progressive en fonction de R pour atteindre un taux maximum de 5%. La Figure III.12-b, quant à elle, présente l'évolution de l'environnement chimique des atomes de carbone. Nous observons que cet élément est lié majoritairement au silicium (Si-C) avec un pourcentage autour de 60% sauf pour  $R = 0$  où ces liaisons ne dépassent pas 42%. Ceci est dû à la présence des liaisons C=C qui se trouvent à hauteur de 36%. Le taux de ces liaisons diminue progressivement pour disparaître complètement au-delà de  $R = 0,34$ . En ce qui concerne les environnements chimiques des atomes d'azote et d'oxygène, présentés sur les Figure III.12-b et 11-c respectivement, nous

avons obtenu des tendances similaires à celles observées pour la série déposée sans plasma ECR.

Nous poursuivons l'étude de l'environnement chimique des films en utilisant cette fois l'IRTF. L'évolution des intensités relatives des liaisons de la fingerprint est présentée sur la Figure III.13.

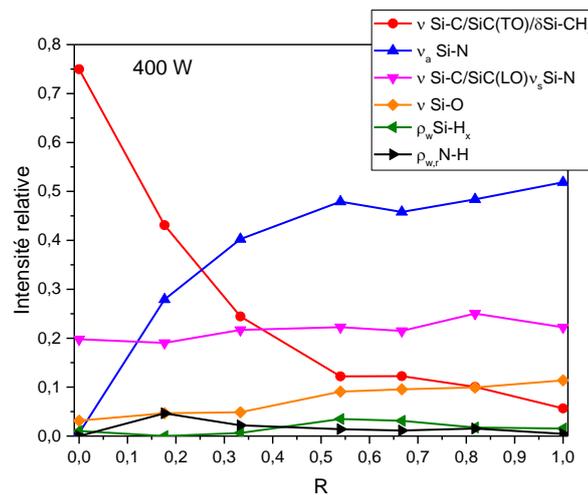


Figure III.13 : Evolution des intensités relatives des modes de vibration identifiés de la fingerprint en fonction de R pour les films déposés par pulvérisation réactive r.f assistée par plasma ECR à une puissance de 400 W.

Nous observons sur cette figure des tendances similaires à celles que nous avons obtenues sur la Figure III.9 correspondant aux dépôts réalisés sans plasma ECR. En effet, l'intensité relative de la vibration  $\nu$  Si-C/SiC (TO)/ $\delta$  Si-CH<sub>3</sub> diminue de 0,75 pour R=0 à 0,05 pour R=1, contre une diminution de 0,39 pour R=0 à 0,05 pour R=1 pour les dépôts sans plasma ECR. Cette tendance est en accord avec la diminution du taux des liaisons Si-C que nous avons observé par XPS sur la Figure III.12-a. En ce qui concerne la vibration  $\nu_a$  Si-N, elle augmente de 0 pour R=0 à un pourcentage autour de 52% pour R=1. Ceci valide également la tendance que nous avons observée par XPS pour les liaisons Si-N. L'intensité relative de la vibration  $\nu$  Si-O augmente linéairement de 3 à 11% en fonction de R, ce qui est inférieur aux taux que nous avons eu pour les films déposés sans ECR (augmentation de 4 à 14%). Ces résultats vont dans le sens des compositions chimiques obtenues par RBS (Figure III.11).

## b. Caractérisation par RBS, XPS et IRTF des dépôts réalisés à une puissance microonde de 800 W

Dans une vision plus large concernant l'optimisation de ce procédé hybride, nous avons souhaité augmenter la puissance du plasma ECR afin d'observer l'effet de celle-ci sur la croissance des films. Nous avons choisi 800 W, valeur limite afin d'éviter le phénomène de surchauffe des dispositifs microondes et toute dégradation du matériel qui peut en découler.

La caractérisation des couches obtenues par RBS a révélé des compositions variables en fonction du mélange de gaz utilisé (Figure III.14).

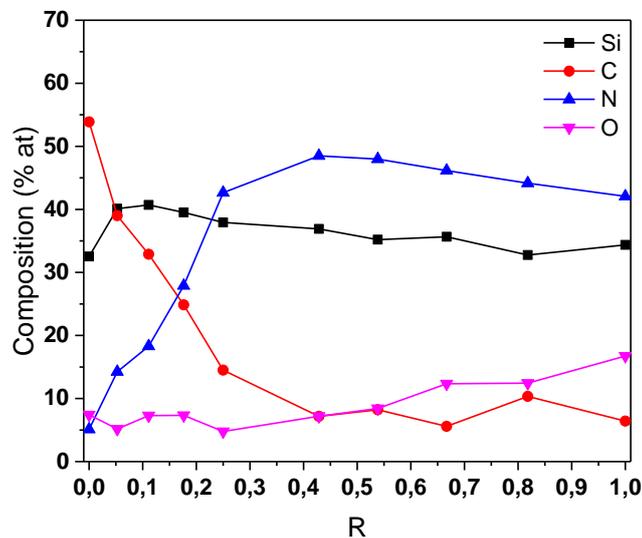


Figure III.14 : Variation de la composition chimique des films élaborés par pulvérisation RF réactive associée à une excitation ECR microonde de 800 W en fonction de R.

En ce qui concerne le taux de silicium dans cette série d'échantillons, à l'exception du dépôt à R=0, le pourcentage de cet élément dans les films reste stable autour de 40% atomique. Ces valeurs sont similaires à ce que l'on a pu observer pour la série déposée à 400 W. Par contre, quand il s'agit du carbone, pour R=0, nous obtenons une couche très riche en carbone où le rapport C/Si est de 1,67 contre un rapport de l'ordre de 1 pour le même dépôt à 400 W. Son pourcentage dans les films connaît ensuite une diminution abrupte entre R=0 et R=0,4 en passant de 54 à 7% atomique pour se stabiliser autour de cette valeur jusqu'à R= 1, contre une diminution progressive pour les dépôts réalisés à 400 W. Quant à l'azote, son pourcentage augmente rapidement de 5 à 48% atomique pour R=0 et R=0,45 respectivement, puis diminue légèrement jusqu'à 42% atomique correspondant à R=1. Ces évolutions brusques des taux de

carbone et d'azote conduisent au rétrécissement de la zone de composition de type carbonitride de silicium ( $0,05 \leq R \leq 0,43$ ), ce qui représente la gamme de compositions la plus étroite obtenue jusqu'à présent.

L'oxygène dans les films issus de cette configuration suit la même tendance observée pour les dépôts réalisés sans micro-onde en augmentant de 7 à 16% atomique en allant de  $R=0$  à  $R=1$ . Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues dans la série déposée à une puissance de 400 W.

L'étude des environnements chimiques des films déterminés par XPS est présentée sur la Figure III.15.

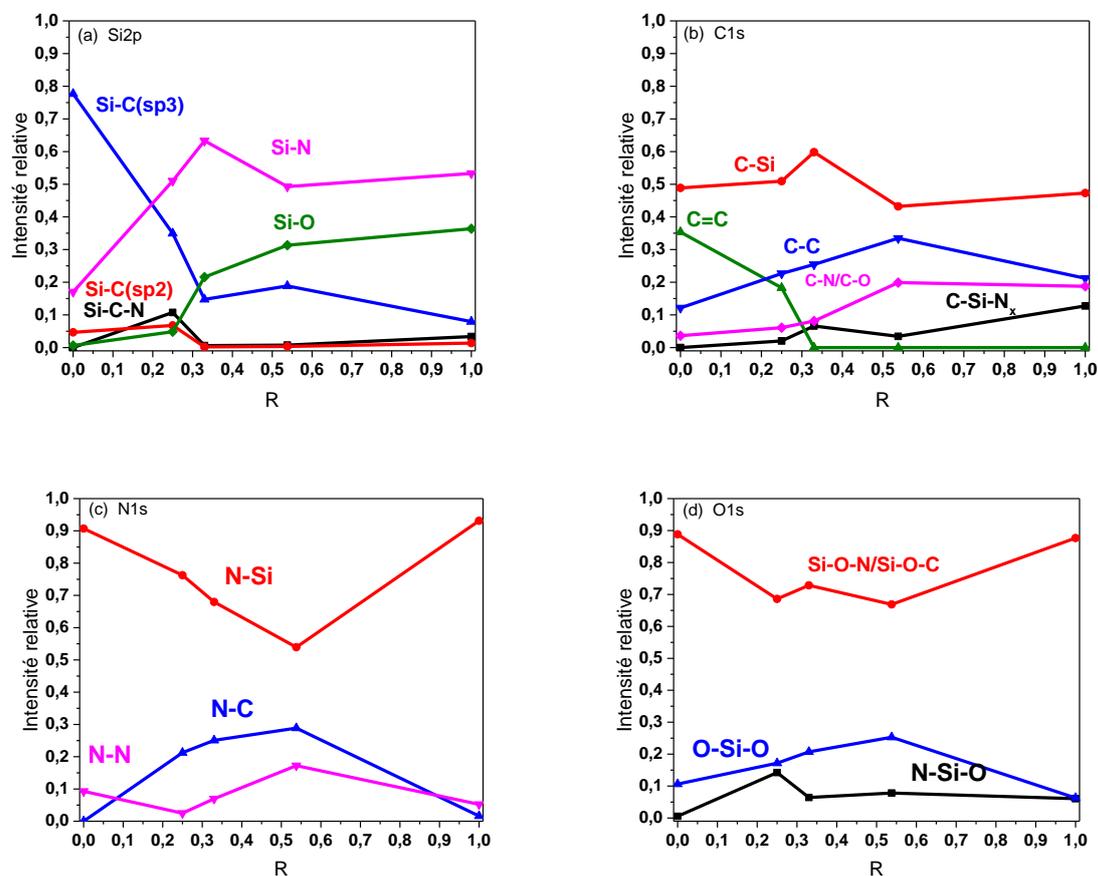


Figure III.15 : Evolution des intensités relatives des différentes contributions des pics (a) Si2p, (b) C1s, (c) N1s et (d) O1s en fonction de R pour des films déposés par pulvérisation réactive RF magnétron assistée par plasma ECR à une puissance de 800 W.

La Figure III.15-a correspond à l'évolution de l'environnement chimique des atomes de silicium. Elle nous montre qu'ils sont majoritairement liés au carbone via des liaisons Si-C ( $sp^3$ ) dans le cas de  $R \leq 0,2$  (80% pour  $R = 0$ ). Comme dans le cas des dépôts sans et avec plasma

ECR à une puissance de 400 W, le taux de ces liaisons diminue en fonction de R laissant la place à la formation des liaisons Si-N confirmant ainsi l'évolution des pourcentages de C et de N obtenus par RBS. La contribution des liaisons Si-O augmente significativement en fonction de R. Elle atteint un maximum de 36% contre des taux ne dépassant pas 10% chez les films élaborés sans et avec plasma ECR à 400 W. Cette augmentation induit une légère baisse des liaisons Si-N pour les  $R \geq 0,34$ . Concernant l'environnement chimique des atomes de carbone que nous avons présenté sur la Figure III.15-b, les tendances sont similaires à celles obtenues à 400 W. Nous notons tout de même que les liaisons C-Si restent stables autour de 50% contre une valeur autour de 60% dans le cas de la puissance microonde de 400W. En ce qui concerne l'environnement chimique des atomes d'azote (Figure III.15-c), le pourcentage des liaisons N-C augmente significativement de 0% pour  $R = 0$  à 29% pour  $R = 0,54$  puis diminue au-delà de cette valeur. Cette évolution induit un changement au niveau de la liaisons majoritaire N-Si qui diminue de 90% pour  $R = 0$  à 53% pour  $R = 0,54$  puis augmente à 93% pour  $R = 1$ .

Comme dans le cas des dépôts réalisés à une puissance microonde de 400 W, nous continuons l'étude de l'environnement chimique à l'aide de l'IRTF. L'évolution des contributions de la fingerprint est présentée sur la Figure III.16.

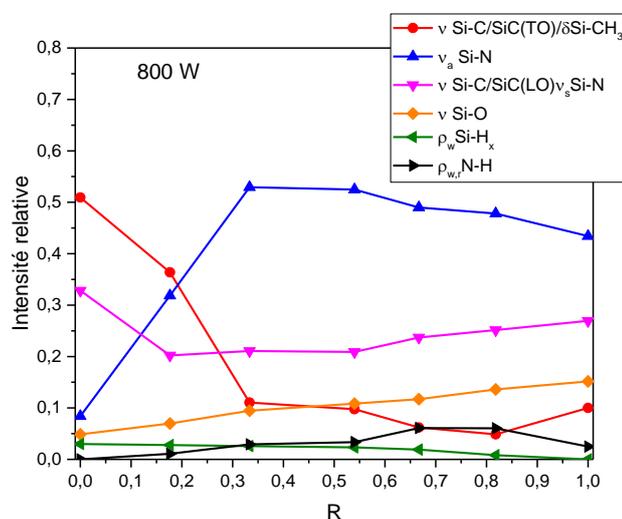


Figure III.16 : Evolution des intensités relatives des modes de vibration identifiés de la fingerprint en fonction de R pour les films déposés par pulvérisation réactive r.f assistée par plasma ECR à une puissance de 800 W.

Comme nous l'avons vu pour les deux séries d'échantillons précédents (0 et 400 W), les vibrations principales observées sont  $\nu$  Si-C/SiC (TO)/ $\delta$  Si-CH<sub>3</sub> et  $\nu_a$  Si-N qui correspondent respectivement aux liaisons Si-C et Si-N. Pour les valeurs de  $R \leq 0,34$ , Les liaisons Si-C connaissent une diminution quasi linéaire de 51 à 11% en fonction de R contre une augmentation de Si-N de 8 à 53%. Pour les valeurs de  $R \geq 0,34$ , la diminution du taux des liaisons Si-C est moins rapide. Les liaisons Si-N, quant à elles, diminuent légèrement pour atteindre 43% pour  $R = 1$ . Cette baisse s'accompagne, comme nous l'avons observé par XPS par une augmentation du taux des liaisons Si-O qui peut aller jusqu'à 15% pour  $R = 1$ . Le reste des liaisons étudiées dans la zone de fingerprint, à savoir Si-H<sub>x</sub> et N-H restent minoritaire avec des taux ne dépassant pas 5%.

### III.1.3 Discussion

Pour avoir une vision plus complète des compositions des films réalisés aux différentes puissances micro-onde et débits gazeux, nous avons synthétisé les résultats dans un diagramme ternaire (Figure III.17).

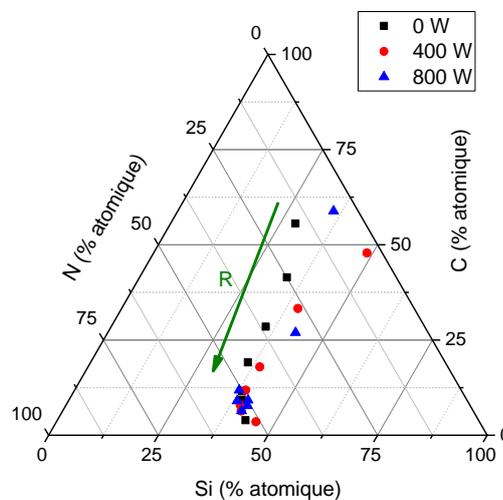


Figure III.17 : représentation de la composition en Si, C et N des films déposés par pulvérisation réactive couplée aux plasmas ECR à 0, 400 et 800 W.

L'effet de la puissance microonde sur la composition chimique des films déposés à des valeurs faibles de R est clairement visible sur cette figure. En effet, ces tendances mettent en avant la présence de deux contributions lors du dépôt des films avec des atmosphères riches en méthane où la croissance se fait avec deux phénomènes simultanés, qui sont le dépôt d'espèces

provenant du processus de pulvérisation de la cible et le dépôt d'espèces carbonées par « polymérisation » issues directement de la décomposition du méthane en phase plasma.

Nous avons vu dans la partie précédente de ce chapitre que dans le cas des dépôts sans plasma ECR, pour des  $R \leq 0,25$ , les films sont très riches en carbone, valeur pouvant atteindre 52% at. Pour  $R = 0$ . Or nous avons observé dans ces conditions (mélange Ar/CH<sub>4</sub>), que le régime de pulvérisation du composé commence à partir d'un débit de méthane de l'ordre de 0,6 sccm. Cela veut dire que pour un débit de 2 sccm ( $R = 0$ ), la cible est complètement empoisonnée. En plus de la pulvérisation d'un composé de type SiC<sub>x</sub>:H, le phénomène de « polymérisation » des espèces carbonées issues de la dissociation du méthane peut avoir lieu augmentant ainsi le taux de carbone dans le film. Cette polymérisation a pour effet la création de taux important de liaisons C-C et C=C, qui pour  $R = 0$  sont de 22 et 43% respectivement.

L'utilisation du plasma ECR à une puissance de 400 W permet d'augmenter le taux du silicium dans les films de 30 à 40% at., ce qui a conduit à l'obtention d'un film avec un rapport C/Si =1 pour  $R = 0$ . Selon les résultats de la spectroscopie d'émission optique présentés précédemment (Figure II.20, chapitre II), où l'intensité d'émission de la raie Si\* augmente en fonction de la puissance de l'excitation microonde utilisée, le plasma ECR supplémentaire contribue à l'augmentation de la densité électronique (augmentation de l'intensité d'émission de Ar\*) et par conséquent à l'ionisation d'avantage d'atomes d'argon ; ces ions, accélérés par le champ électrique, vont conduire à une pulvérisation plus efficace de la cible de silicium. L'amélioration du rendement de pulvérisation signifie un apport plus important en silicium au niveau de l'échantillon et par conséquence la formation de liaisons de type Si-C sera favorisée devant la polymérisation des espèces carbonées.

L'augmentation de la puissance du plasma ECR de 400 à 800 W a conduit, quant à elle, à un retour à une composition riche en carbone pour  $R=0$  (C/Si =1,67 contre C/Si =1 à 400 W). Pour expliquer ce phénomène, nous avons tracé sur les Figure III.18-a et b respectivement le flux des atomes de silicium et de carbone arrivant à la surface des échantillons. Le calcul a été effectué à partir des mesures RBS. Pour cela, nous avons utilisé la quantité totale d'atomes par unité de surface,  $Q_{at}$ , déterminée par la simulation des mesures RBS. Connaissant la part des atomes de silicium et de carbone sur cette quantité totale, i.e. la composition élémentaire en silicium %Si et celle en carbone %C, et la durée de dépôt,  $t_{dépôt}$ , il est possible de calculer  $V_{Si}$  et  $V_C$ , le flux de Si et C constituant le film par unité de temps et par unité de surface.

$$V_A = \frac{Q_{at}(\%A)}{t_{dépôt}}$$

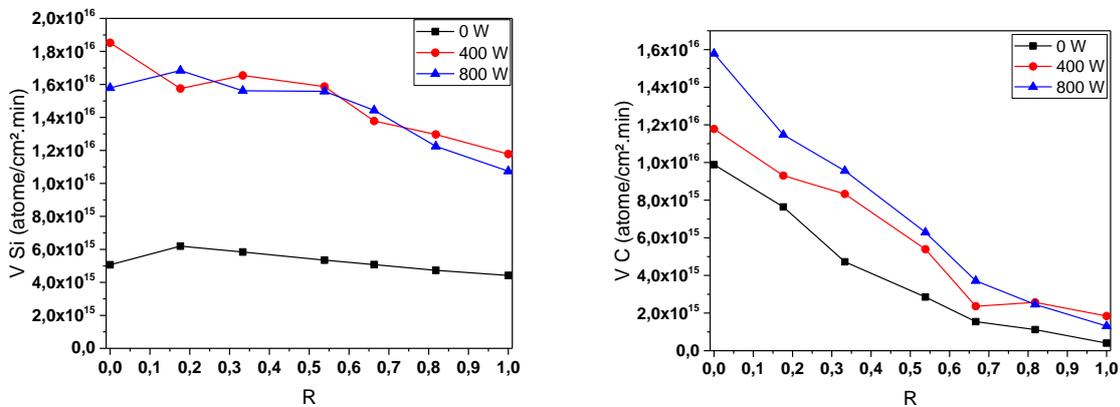


Figure III.18 : Flux de silicium et de carbone calculés à partir des mesures RBS en fonction de R pour les échantillons déposés sans et avec excitation microonde de 400 et 800 W.

En observant la courbe de variation du flux de silicium, nous constatons que pour la série déposée sans plasmas ECR, le flux de Si est compris entre  $4,4 \cdot 10^{15}$  et  $6,2 \cdot 10^{15}$  atome/cm<sup>2</sup>.minute avec une légère diminution en fonction de R. Cette diminution correspond parfaitement aux tendances que nous avons obtenues par SEO sur la Figure II.20-a. Quand les plasmas ECR sont utilisés à une puissance de 400 W, ce flux augmente considérablement et est compris dans ce cas entre  $1,18 \cdot 10^{16}$  et  $1,85 \cdot 10^{16}$  atome/cm<sup>2</sup>.minute pour R= 0 et R= 1 respectivement. Cette augmentation du flux de silicium confirme l'augmentation du pourcentage de cet élément observée par RBS. A l'exception du dépôt à R= 0, les flux de silicium pour les différents mélanges de gaz correspondant aux dépôts à 800 W sont similaires à ceux obtenus à 400 W. En revanche, le retour à des compositions très riches en carbone pour les valeurs faibles de R s'explique par l'augmentation du flux d'atomes de carbone arrivant sur l'échantillon. Nous observons que pour cette gamme de valeurs de R, c'est-à-dire pour les mélanges les plus riches en méthane, le flux des atomes de carbone augmente en fonction de la puissance microonde utilisée. En effet, l'augmentation de la puissance de l'excitation microonde permet, comme nous l'avons vu par SEO, de mieux dissocier le méthane, donnant lieu à une densité plus importante en espèces réactives carbonées dans la phase gazeuse. Ces espèces se déposent sur le substrat en coalescent avec les particules issues de la pulvérisation de la cible. Dans les travaux de Vassallo et al [11], un comportement similaire a été rapporté pour des films de carbonitride de silicium hydrogénés qui ont été déposés par PECVD en utilisant le HMDSN comme précurseur. Ils ont expliqué l'augmentation de la vitesse de dépôt

par la génération d'une quantité élevée d'espèces chimiques ayant de fortes énergies, issues de la fragmentation du précurseur.

Les évolutions abruptes du taux d'azote pour  $0,05 \leq R \leq 0,43$  dans le cas des dépôts réalisés à 800 W peuvent être expliquées par l'augmentation significative de la dissociation de l'azote. Comme nous l'avons vu par spectroscopie d'émission optique, l'intensité relative d'émission de la molécule de diazote excitée diminue drastiquement en fonction de la puissance microonde. Cela signifie que pour une même valeur de R, une quantité plus importante d'atome d'azote issu de la dissociation de  $N_2$  est consommée par les réactions en surface (dépôts) quand la puissance du plasma ECR augmente.

Ces changements des flux d'atomes arrivant à la surface des échantillons dus au plasma ECR se reflètent aussi sur les vitesses de croissance des films. Nous présentons sur la Figure III.19 ces vitesses en fonction de R pour les trois puissances du plasma ECR (0, 400 et 800 W).

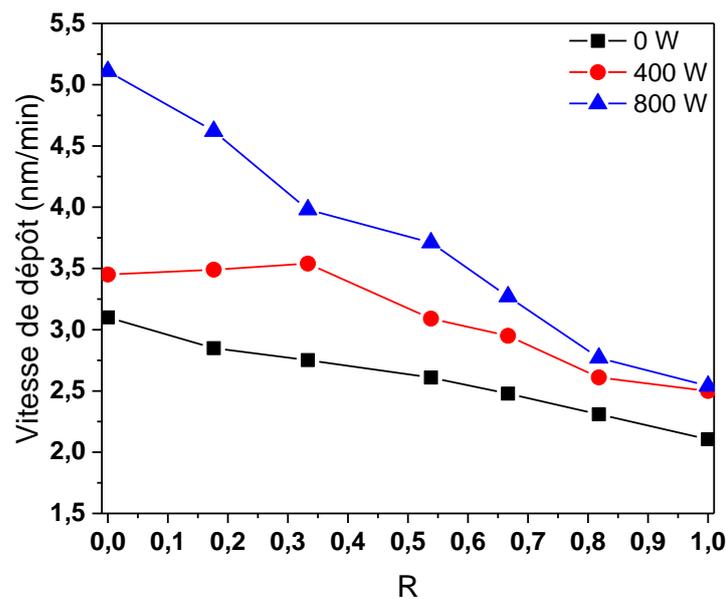


Figure III.19 : Comparaison des vitesses de dépôt des films déposés par pulvérisation réactive et par pulvérisation réactive assisté par plasma ECR à 400 et 800 W.

Nous observons sur cette figure que la vitesse de croissance des couches de  $SiC_xN_y:H$  déterminée à partir des mesures d'ellipsométrie spectroscopique (voir Annexe VI.6) diminue de 3,1 à 2,1 nm/minute quand le rapport de mélange gazeux R augmente de 0 à 1 dans le cas de la pulvérisation réactive sans plasma ECR. Cette baisse suit la diminution du débit de méthane dans le procédé de dépôt et par conséquent la diminution du pourcentage de carbone dans les

films. Nous avons observé le même phénomène dans un travail précédent [160] où la vitesse de dépôt de films de carbonitride de silicium est 1,8 fois plus petite pour un film déposé avec un mélange de gaz contenant que de l'azote avec de l'argon en comparaison avec un autre réalisé avec un mélange contenant de l'argon et du méthane.

Nous pouvons supposer que dans les conditions de dépôt où l'atmosphère réactive est riche en méthane, les espèces entrant en jeu lors de la croissance des films sont créées suivant deux contributions simultanées. La première consiste à déposer le silicium et/ou les composés de silicium ( $\text{SiC}_x\text{H}$ ,  $\text{SiN}_x$  ou bien  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$ ) par pulvérisation de la cible, tandis que la deuxième consiste à « polymériser » les espèces carbonées sur la surface du substrat. La diminution de cette deuxième contribution, quand le débit de méthane diminue, engendre une diminution de la vitesse de croissance.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'excitation microonde joue un rôle très important vis à vis du phénomène d'empoisonnement de la cible. Nous rappelons que l'intensité relative d'émission de la raie Si situé à 251 nm observée par SEO varie considérablement en fonction de la puissance microonde utilisée. Quel que soit le mélange gazeux utilisé, les intensités obtenues par le procédé hybride combinant la pulvérisation réactive et la PECVD sont supérieures à celle obtenues par la pulvérisation réactive seule. Ceci est confirmé par l'augmentation du flux d'atomes de silicium que nous avons observé sur la Figure III.18-a. Ce phénomène joue un rôle important aussi au niveau des vitesses de dépôt présentées où la croissance des films de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$  se fait plus rapidement en présence des excitations microondes. Les vitesses de dépôt obtenues pour la série réalisée à une puissance microonde de 400 W varient de 3,45 à 2,5 nm/minute avec R.

Pour une excitation microonde de 800 W, la vitesse de croissance varie de 5,1 à 2,5 nm/min en fonction de R. Par contre, nous observons que l'écart entre cette courbe et celle correspondant aux dépôts réalisés à 400 W se réduit en fonction de R jusqu'à ce qu'il devienne nul à  $R = 1$ . Ceci correspond parfaitement à l'écart observé entre les flux d'atomes de carbone de ces deux séries de dépôts (Figure III.18-b) qui lui aussi diminue en fonction de R.

Nous avons présenté sur la Figure III.20 l'évolution des intensités relatives des liaisons Si-C, Si-N, C=C et Si-O présentes dans les films déposés avec trois niveaux de puissance microonde (0, 400 et 800 W). Nous pouvons constater que la puissance du plasma ECR a un effet sur le taux de ces liaisons dans les films.

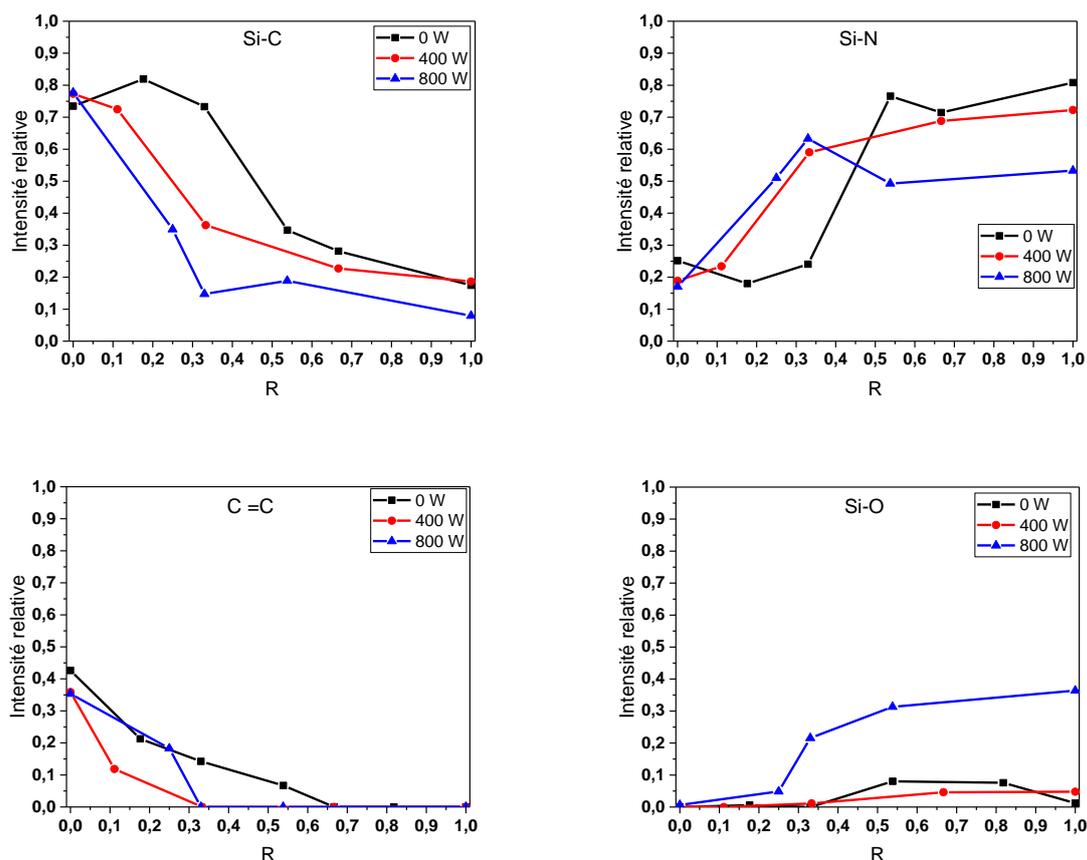


Figure III.20 : Evolution obtenue par XPS des intensités relatives des liaisons Si-C, Si-N, C=C et Si-O en fonction de R pour les films déposés par pulvérisation réactive associée aux plasmas ECR à 0,400 et 800 W.

Dans le cas des films déposés sans plasma ECR, l'environnement chimique des atomes de silicium dépend directement de la composition du mélange de gaz réactifs utilisés. Cette tendance ne change pas même si les plasmas ECR sont ajoutés au procédé quelle que soit leur puissance. L'effet de l'augmentation de la puissance du plasma ECR se manifeste par une diminution de l'intensité relative des liaisons Si-C contre une augmentation de celle des liaisons Si-N. Ce changement s'explique par l'augmentation de la dissociation des molécules N<sub>2</sub>, dont le produit (atomes N) réagit de plus en plus avec le silicium.

Pour des valeurs de  $R \geq 0,5$ , le taux des liaisons Si-N est de l'ordre de 50% pour les dépôts réalisés à une puissance microonde de 800 W contre un taux autour de 70 % dans le cas des dépôts réalisés à 0 et 400 W. Cette diminution est due à une oxydation très importante des films que nous observons sur la courbe de l'évolution des liaisons Si-O (Figure III.20). Ces liaisons passent d'un pourcentage ne dépassant pas 10% pour 0 et 400 W à un pourcentage de l'ordre de 35% à 800 W. Cette augmentation est en accord avec les résultats de la composition chimique

où nous avons observé une augmentation du taux d'atomes d'oxygène pour la série réalisée avec un plasma ECR à une puissance de 800 W. Par contre, les intensités relatives de ces liaisons pour les films déposés à 0 et 400 W sont très proches, et rendent difficile la corrélation entre ces résultats et la composition des films par RBS, où le taux d'oxygène dans les films obtenus à 400 W est inférieur à celui des films déposés à 0 W.

Nous avons constaté auparavant la présence de liaisons de type C=C dans les films déposés par pulvérisation réactive. Nous avons tracé sur la Figure III.20 l'évolution de l'intensité relative de ces liaisons en fonction de R pour les différentes puissances microonde utilisées. Nous observons que le taux de ces liaisons diminue en fonction de R, et disparaissent complètement à partir de  $R=0,67$  dans le cas de la pulvérisation réactive sans ECR. L'utilisation du plasma ECR (à 400 et 800 W) conduit à une disparition plus rapide de ces liaisons (à  $R=0,34$ ) avec une diminution de leur taux en fonction de la puissance (à l'exception de  $R=0,25$  pour une puissance de 800 W). Ce changement peut être expliqué par une augmentation de la dissociation des espèces carbonées dans la phase plasma que nous avons observé à travers l'augmentation de l'intensité relative d'émission de  $H_{\alpha}$  présentée sur Figure II.20-c du chapitre II. Cette dissociation plus importante conduit à une diminution de la probabilité de recombinaison et de polymérisation des atomes de carbone.

Lors de la caractérisation chimique des films par les différentes techniques évoquées dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la présence de quantités considérables d'oxygène qui peut aller jusqu'à plus de 16% at malgré l'absence de cet élément dans les précurseurs utilisés. Nous nous posons alors la question sur l'origine de cet oxygène.

## III.2 Etude de l'oxydation des films de $SiC_xN_y:H$

### III.2.1 Détermination de la source d'oxygène

La présence de l'oxygène, que nous avons pu constater dans la partie précédente, peut conduire à des changements indésirables au niveau des propriétés optiques et électriques recherchées. Ainsi afin de déterminer la provenance de cet élément, nous avons réalisé des analyses XPS in-situ au sein de la plateforme OPTIMIST de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes.

Cette plateforme dispose d'un réacteur de dépôt de couches minces par pulvérisation réactive r.f magnétron qui peut être assistée par un plasma microonde. Ce réacteur est lié à

une chambre d'analyses XPS par canne de transfert sous vide qui permet de réaliser une caractérisation chimique des échantillons élaborés sans devoir les exposer à l'air. Le schéma du dispositif expérimental est présenté dans la Figure III.21.

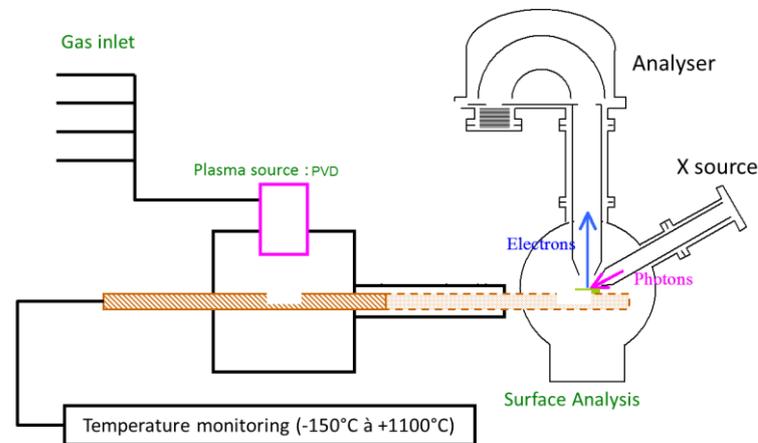


Figure III.21 : Schéma du réacteur de dépôt de couches minces couplé à la chambre d'analyses XPS de la plateforme OPTIMIST.

A l'aide de ce dispositif, nous avons déposé deux types de films ( $R=0$  et  $R=1$  avec  $R = \frac{[N_2]}{[N_2]+[CH_4]}$ ) en utilisant les mêmes paramètres de dépôt que ceux utilisés dans la première partie du chapitre II, c'est-à-dire des dépôts par pulvérisation réactive d'une cible de silicium sous mélange d'argon, de méthane et d'azote. La densité de puissance de pulvérisation est fixée à  $4,4 \text{ W.cm}^{-2}$  et les substrats sont portés à  $400 \text{ °C}$  pendant le dépôt.

La composition chimique de chaque film élaboré est présentée dans la Figure III.22.

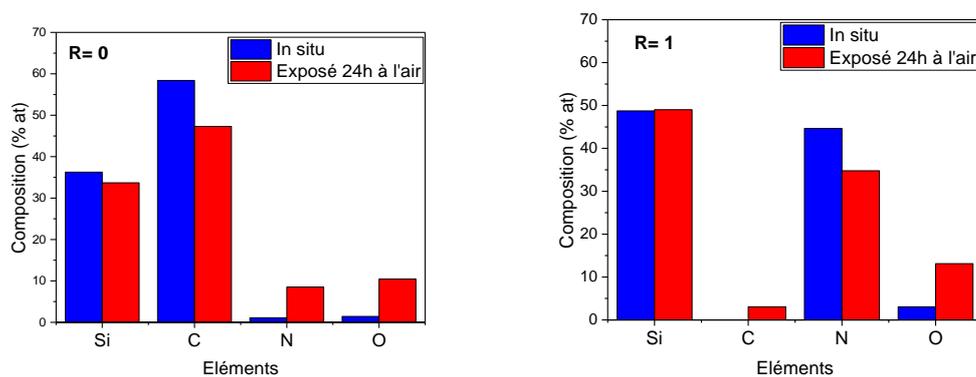


Figure III.22 : Compositions chimiques de deux films déposés par pulvérisation réactive à  $R=0$  et  $R=1$  obtenues par XPS de la plateforme OPTIMIST.

L'histogramme bleu correspond à la composition des films avant exposition à l'air obtenue par analyse XPS in-situ. L'histogramme rouge correspond à la composition des mêmes couches après avoir été exposées à l'air pendant 24 heures. Nous constatons que le pourcentage atomique en oxygène des films  $\text{SiC}_x\text{:H}$  et  $\text{SiN}_x$  analysés juste après le dépôt est de 1,4 et 3% atomique respectivement. L'oxygène contenu dans les films à ce stade provient essentiellement de l'oxygène résiduel dans le réacteur. En revanche, après une exposition à l'air pendant une durée de 24 heures, le taux d'oxygène augmente à 10,5 et 13% at. pour les films  $\text{SiC}_x\text{:H}$  et  $\text{SiN}_x$  respectivement. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues pour les films présentés dans le chapitre précédent (7% at. pour  $\text{SiC}_x\text{:H}$  et 14% at. pour  $\text{SiN}_x$ ).

Nous pouvons conclure que l'oxydation des échantillons est due à deux contributions. Une contribution mineure due aux gaz résiduels dans le réacteur de dépôt, et une plus importante qui représente plus de 80% de l'oxydation due à l'exposition à l'air après l'ouverture du réacteur.

### III.2.2 Cinétique de l'oxydation

Afin de déterminer l'évolution de l'oxydation des films en fonction du temps après avoir été exposés à l'air, nous avons réalisé une étude cinétique de la densité de liaisons Si-O par IRTF. Les résultats sont présentés sur la Figure III.23.

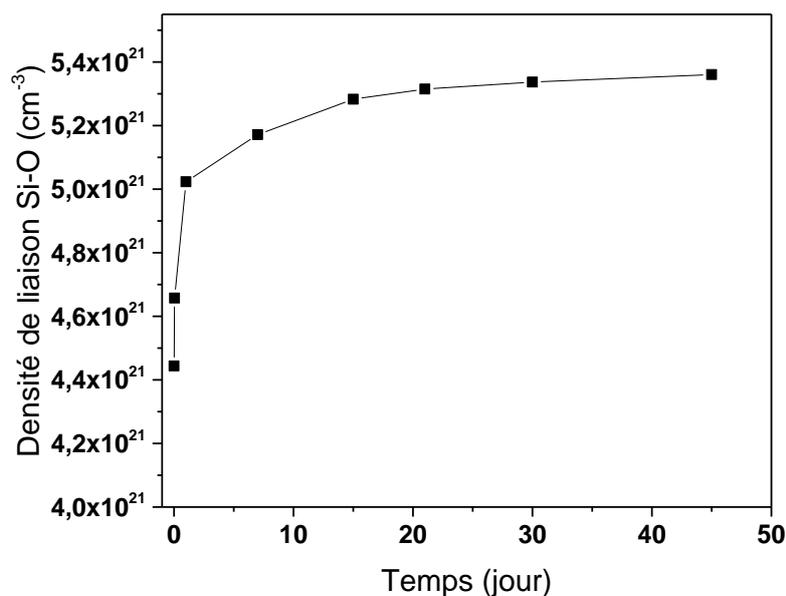


Figure III.23 : Evolution de la densité des liaisons Si-O déterminée par IRTF pour un film  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  déposé par pulvérisation réactive avec  $R = 0,34$ .

Nous observons sur cette figure que le taux des liaisons Si-O augmente en fonction du temps jusqu'à un temps d'exposition à l'air de l'ordre de 15 jours. Au-delà de ce temps, la densité des liaisons se stabilise indiquant une saturation totale de la couche par l'oxygène.

Nous rappelons que la composition est homogène dans toute l'épaisseur des films. Ceci a été démontré dans la première partie de ce chapitre où le profil de composition d'un film  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  est stable jusqu'à la gravure complète du film (Figure III.2), ce qui est confirmé également par la régularité de la forme rectangulaire des pics du spectre RBS présenté sur la Figure III.3. Sachant que les caractérisations chimiques par RBS et XPS que nous avons présentées dans la première partie de ce chapitre ont été effectuées en moyenne un mois après l'élaboration des films, les quantités présentées correspondent au maximum d'oxygène que les couches peuvent contenir.

Nous avons constaté également que le taux d'oxygène dans les films est sensible aux conditions de dépôt. Nous nous intéressons maintenant à suivre l'évolution de l'oxydation des films en fonction de la composition chimique.

### III.2.3 Evolution du taux d'oxygène en fonction de la composition

La quantité d'oxygène dans les films varie en fonction de leurs taux en carbone et en azote. Nous avons représenté cette évolution sur la Figure III.24 en fonction du rapport des gaz réactifs R et pour les trois puissances du plasma ECR (0, 400 et 800 W).

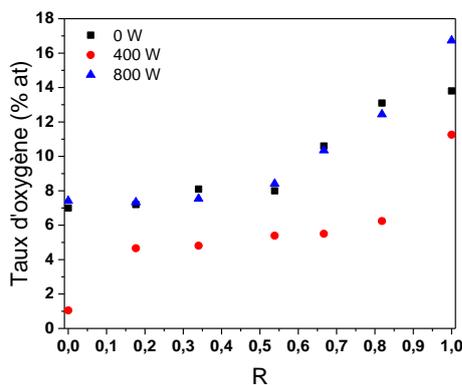


Figure III.24 : Taux d'oxygène en fonction de R pour les séries déposées par pulvérisation réactive sans et avec plasma ECR à 400 puis 800 W.

Nous observons que le taux d'oxygène augmente en fonction de R quelle que soit la puissance du plasma ECR. Les travaux de Vassallo et al [11] montrent que les groupements CH<sub>3</sub> présents dans les films riches en carbone leur accorde un caractère hydrophobe et empêche l'absorption de la vapeur d'eau de l'air. De plus, Delfino et al [162] ont indiqué que la formation de liaisons Si-H empêche l'incorporation des molécules d'eau à l'état gazeux dans les films déposés. Ces deux constats vont dans le même sens que nos observations et peuvent expliquer l'augmentation du taux d'oxygène dans les films en fonction de R par le caractère hydrophile que ceux-ci acquièrent quand ils sont élaborés à partir d'un mélange de gaz riche en méthane à un autre riche en azote comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

Pour confirmer ces hypothèses, nous avons déposé une goutte d'eau à la surface de trois dépôts réalisés sans plasma ECR pour R = 0, 0,34 et 1, et avons mesuré l'angle de contact. Les résultats obtenus sont mentionnés sur la Figure III.25.

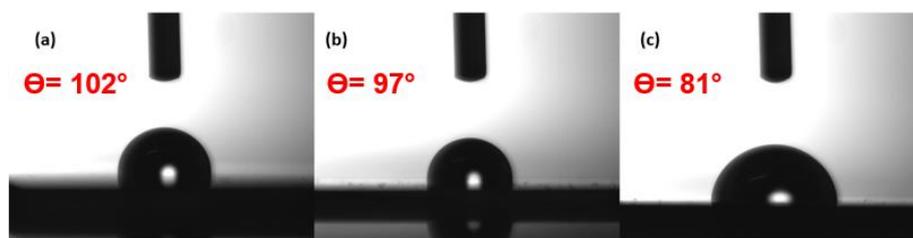


Figure III.25 : Mouillabilité de surface des films déposés pour (a) R= 0, (b) R= 0,34 et (c) R= 1.

Nous observons que cet angle passe de 102° à 81° en faisant varier R de 0 à 1 respectivement. Ceci signifie une augmentation de l'énergie de surface des films avec R. Le caractère hydrophile de la couche riche en azote est donc clairement mis en évidence.

### III.3 Etude de l'hydrogène dans les films SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H

Jusqu'à présent, nous avons consacré une grande partie de notre étude à déterminer la composition chimique des couches élaborées. Cependant, à cause des limitations des techniques de caractérisation utilisées, les informations obtenues restent insuffisantes du fait de l'absence de données quantitatives sur l'élément le plus léger des films, qui est l'hydrogène. Comme nous l'avons évoqué, nous ne sommes pas capables de détecter cet élément ni par RBS ni par XPS. C'est pourquoi l'IRTF s'est avérée une technique complémentaire et nous a permis de mettre en évidence la présence de cet élément dans les couches. Nous avons poursuivi nos investigations IRTF de manière à quantifier toutes les liaisons chimiques, y compris, celles avec l'hydrogène. Toutefois cette technique ne nous donne aucune information sur la quantité totale

d'hydrogène dans les films (lié et libre). C'est pourquoi nous avons été amenés à utiliser une technique nucléaire complémentaire à la RBS qui est l'ERDA. Le détail de cette analyse est présenté dans l'annexe VI.3.

### III.3.1 Etude du taux d'hydrogène lié par IRTF

Le calcul de la densité d'hydrogène lié aux différents atomes présents dans les couches [X-H] est possible à l'aide de la formule suivante [158,160,163] :

$$[X - H] = k \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

Où k est la constante de proportionnalité qui représente l'inverse de la section efficace de chaque pic d'absorption,  $\omega$  est la position du pic en nombre d'onde et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption qui leur correspond.

Lors de la décomposition des spectres, nous n'avons utilisé que des fonctions gaussiennes, de ce fait, l'expression précédente devient :

$$[X - H] = \frac{K}{\omega_i} \int \alpha(\omega) d\omega$$

Dans ce cas,  $\omega_i$  correspond au centre de la fonction gaussienne utilisée en nombre d'onde, l'intégrale de  $\alpha$  est l'aire de la fonction normalisée à l'épaisseur du film. La densité totale de liaisons [X-H] qui correspond à la somme des différentes liaisons hydrogène ([X-H] = [Si-H] + [C-H] + [N-H]) est obtenue en utilisant les valeurs de coefficients de proportionnalité tirées de la littérature et résumées dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 : Positions des pics et coefficients de proportionnalités utilisés pour le calcul de la densité de liaisons [X-H].

Vibration	Liaison	Position (cm <sup>-1</sup> )	K (cm <sup>-2</sup> )
Si-H Elongation	H-Si-HSi <sub>2</sub>	2060	1,10* 10 <sup>20</sup> [164]
	H-Si-NSi <sub>2</sub>	2100	1,70* 10 <sup>20</sup> [164]
	H-Si-SiN <sub>2</sub> / H-Si-HSiN	2140	1,10* 10 <sup>20</sup> [164]
	H-Si-HN <sub>2</sub>	2170	2,00* 10 <sup>20</sup> [164]
	H-Si-SiN <sub>3</sub>	2220	4,00* 10 <sup>20</sup> [164]
N-H Balancement/rotation	N-H	1150	2,00* 10 <sup>19</sup> [164]

C-H Élongation	C-H (sp <sup>3</sup> )	2870	1,35* 10 <sup>21</sup> [165]
	C-H (sp <sup>2</sup> )	2950	1,35* 10 <sup>21</sup> [165]

Comme l'illustre les courbes de la densité de liaisons X-H totale (Figure III.26-a, b et c), nous pouvons remarquer que quelle que soit la puissance du plasma ECR, le fait d'augmenter le rapport de gaz réactif R conduit à une diminution de la quantité d'atomes d'hydrogène liés aux différents éléments (Si, C et N). Ce résultat est tout à fait vraisemblable car les atomes d'hydrogène proviennent principalement du méthane utilisé dans le procédé. Nous ne constatons aucun écart significatif entre les valeurs obtenues pour la série d'échantillons déposés sans plasma ECR et celle déposée en présence du plasma ECR à une puissance de 400 W. En revanche, le taux des liaisons H-X diminue quand la puissance microonde est augmentée à 800 W. Ceci s'explique, comme nous l'avons vu à travers l'étude du procédé par SEO, par la rupture plus importante de ce type de liaisons et l'apparition d'hydrogène à l'état atomique dans la phase plasma.

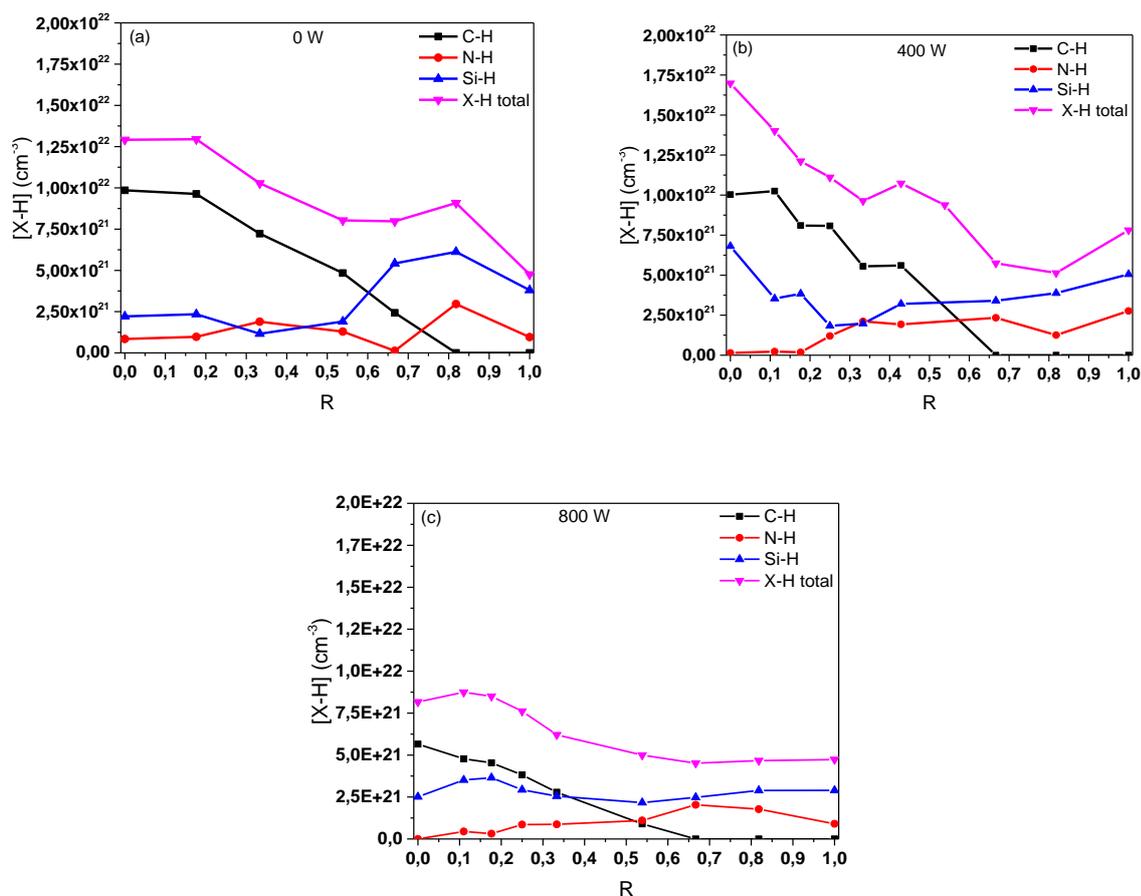


Figure III.26 : Evolution de la densité des liaisons X-H en fonction du rapport de mélange gazeux pour les échantillons déposés à (a) 0 W, (b) 400 W et (c) 800 W.

Quand l'atmosphère réactive est riche en méthane, l'hydrogène contenu dans la couche est lié en grande partie au carbone. La dissociation du méthane n'est pas complète, les espèces CH<sub>n</sub> (avec n < 4) du plasma contribuent ainsi à la croissance de la couche.

Dans le cas de la pulvérisation réactive sans ECR, la densité de ces liaisons décroît de 1,0x10<sup>22</sup> cm<sup>-3</sup> pour R=0 à des valeurs proches de zéro au-delà de R=0,8. Cette variation diffère peu lorsque l'on rajoute les micro-ondes à une puissance de 400 W puisque la disparition des liaisons C-H est obtenue pour R>0,7. La quantité de liaisons C-H est plus faible pour R=0 à 5,7x10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup> lorsque la puissance des micro-ondes est augmentée à 800 W. cette diminution s'explique par la dissociation plus forte du méthane et des espèces CH<sub>x</sub> en phase plasma.

En l'absence de micro-ondes, les liaisons Si-H sont présentes avec des densités autour de 2x10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup> pour les valeurs de R comprises entre 0 et 0,5. A partir de R= 0,5, cette densité augmente pour atteindre un maximum de 6,1x10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>. Avec l'ajout d'une puissance du plasma ECR de 400 W, elles diminuent de 7x10<sup>21</sup> à 2x10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup> en passant de R=0 à R= 0,34

respectivement, puis augmente jusqu'à une valeur de  $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  pour le dépôt à  $R=1$ . A 800 W, le taux des liaisons Si-H varie très légèrement en fonction de R et reste comprise entre  $2,5 \times 10^{21}$  et  $3,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Ainsi, la variation du taux de Si-H avec R ne suit pas le débit du méthane dans le mélange gazeux (source principale d'hydrogène atomique). Nous supposons donc que lorsque le méthane est présent en faible quantité, l'hydrogène a probablement tendance à se lier préférentiellement aux atomes de silicium.

L'évolution de la densité des liaisons N-H quant à elle, est sans surprise, puisqu'elle augmente très légèrement au fur et à mesure que le diazote est introduit dans le réacteur quelles que soient les conditions de dépôt. Nous notons tout de même que ce type de liaisons reste minoritaire par rapport aux deux précédentes et ne dépasse pas  $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

Silva et al [158] ont déposé des films de carbonitride de silicium hydrogéné par PECVD en utilisant un mélange de TMS et de  $\text{NH}_3$ , et ont également déterminé la densité des liaisons hydrogène (X-H) à partir d'analyses IRTF (Figure III.27). Ce que nous constatons quand nous comparons les valeurs qu'ils ont obtenues avec nos résultats est que malgré la différence des dispositifs expérimentaux et les précurseurs utilisés, les densités de liaisons hydrogène dans les deux cas sont du même ordre de grandeur, autour de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Ceci est en accord également avec les résultats obtenus dans notre groupe à partir d'une autre configuration de réacteur [160].

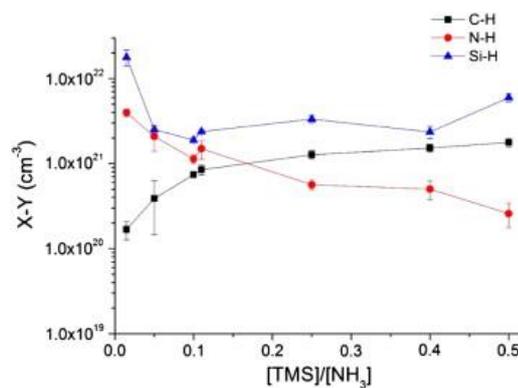


Figure III.27 : Variation des densités de liaisons C-H, N-H et Si-H en fonction du rapport  $[\text{TMS}]/[\text{NH}_3]$  [158].

### III.3.2 Etude de l'hydrogène total par ERDA

A partir de la densité atomique surfacique  $A_D$  (en at/cm<sup>2</sup>) donnée par la spectroscopie RBS, nous pouvons calculer la densité d'atomes d'hydrogène dans les films que nous notons  $[H]_{total}$  en utilisant la formule :

$$[H]_{total} = \frac{x_H \times A_D}{d}$$

Où  $x_H$  représente la fraction atomique d'hydrogène dans les films et  $d$  l'épaisseur de la couche déposée (en cm).

Une fois la densité atomique totale obtenue, nous pouvons en déduire la quantité d'hydrogène libre dans les films en faisant une simple soustraction de la densité d'hydrogène lié calculée à partir des spectres infrarouges et de la densité d'hydrogène totale obtenue par ERDA :

$$[H]_{libre} = [H]_{total} - [H]_{lié}$$

Nous présentons sur la Figure III.28 l'évolution de la densité des différents types d'hydrogène dans les films en fonction du rapport de gaz réactifs R dans le cas des dépôts sans et avec ECR à 400 et 800 W.

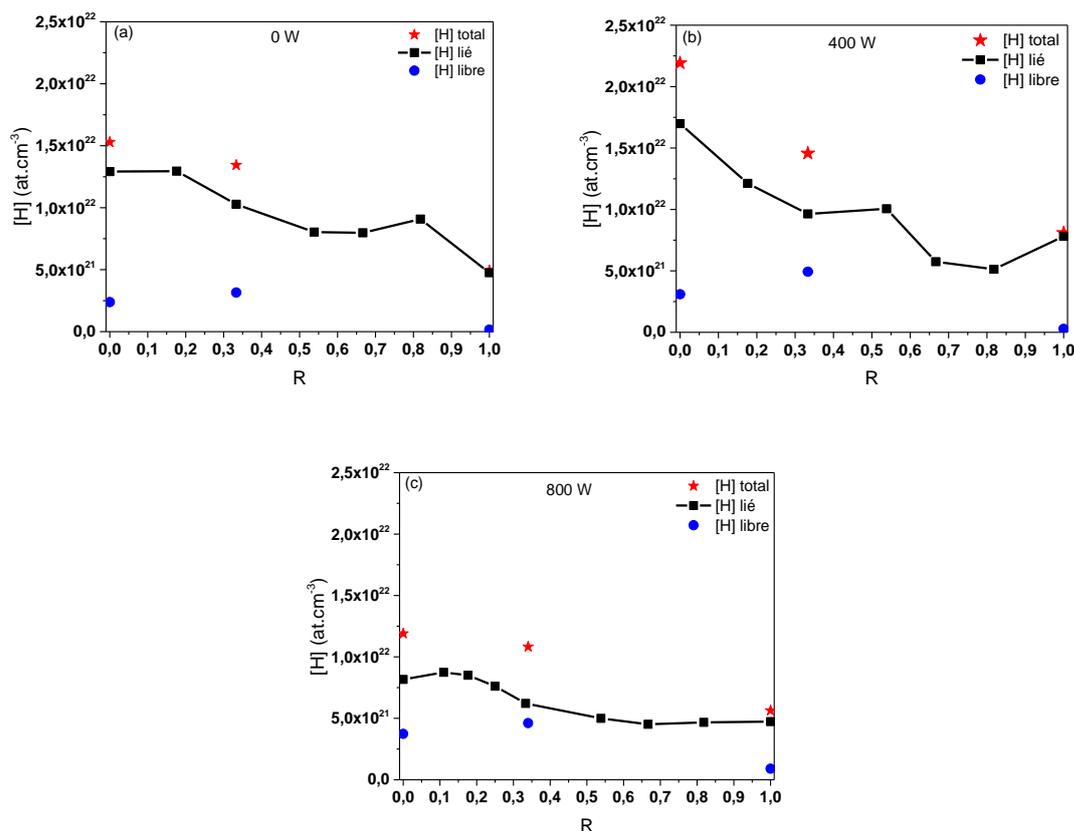


Figure III.28 : Densité d'atomes d'hydrogène contenus dans les films de  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$  déposés (a) sans excitation microonde (b) avec excitation microonde de 400 W puis (c) à 800 W en fonction de R.

Nous observons sur cette figure que la densité d'atome d'hydrogène totale dans les films augmente quand le plasma ECR à une puissance de 400 W est ajouté à la pulvérisation réactive. Cette tendance est plus marquée pour  $R=0$ . L'écart entre ces deux séries se réduit pour les valeurs élevées de R du fait que la source d'hydrogène via la dissociation du méthane diminue. En revanche, quand on augmente la puissance microonde à 800 W, la densité de cet élément diminue et nous retrouvons des valeurs inférieures à celle obtenues par pulvérisation seule.

Nous remarquons que le taux d'hydrogène libre augmente en fonction de la puissance microonde. Cette augmentation s'explique principalement par l'effet du plasma ECR sur la dissociation du méthane et par conséquent sur la quantité d'atome d'hydrogène dans la phase plasma. Ce résultat est en accord avec nos observations par SEO où l'intensité d'émission des atomes d'hydrogène ( $H_\alpha$ ) augmente avec la puissance de l'excitation microonde. Cette augmentation est plus marquée à 800 W, confirmant ainsi la tendance observée au niveau de la densité d'hydrogène lié (Figure III.28). Plus le méthane est dissocié, plus la quantité d'hydrogène atomique augmente.

Nous constatons que la quantité totale de ces atomes contenus dans les films diminue quand la fraction du méthane dans le mélange gazeux diminue (lorsque R augmente) et ceci quel que soit le mode de dépôt. Dans le cas des dépôts sans plasma ECR, les calculs que nous avons effectués ont permis de mettre en évidence la présence d'atomes d'hydrogène libres dans nos dépôts, autour de  $2,4 \times 10^{21}$  et  $3 \times 10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup> pour les films déposés à R= 0 et R= 0,34 respectivement puis cette valeur tend vers zéro pour le dépôt réalisé à R= 1.

De la même façon, nous avons calculé la densité d'atomes d'hydrogène total pour la série déposée avec plasma ECR à une puissance de 400 W. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.28-b. La densité totale des atomes d'hydrogène dans ce cas diminue de  $2,2 \times 10^{22}$  à  $8,1 \times 10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup> quand R augmente de 0 à 1 respectivement. Dans le cas des dépôts réalisés avec une excitation microonde de 800 W (Figure III.28-c), cette densité diminue de  $1,2 \times 10^{22}$  à  $5,6 \times 10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup> quand on passe de R= 0 à R= 1. L'hydrogène est aussi présent sous sa forme atomique (non lié aux autres éléments) dans les films déposés à R= 0 et R= 0,34, où la densité d'atomes est de  $3,1 \times 10^{21}$  et  $5 \times 10^{21}$  at.cm<sup>-3</sup> respectivement. Le fait que ces valeurs soient supérieures à celles obtenues pour les dépôts sans excitation ECR microonde est directement lié à l'augmentation de la dissociation du méthane en phase plasma avec le nouveau procédé hybride combinant la pulvérisation réactive et les plasmas ECR. Ceci est confirmé par l'augmentation de l'intensité relative de la raie H<sub>α</sub> en fonction de la puissance de l'excitation ECR microonde que nous avons observée par spectroscopie d'émission optique dans le deuxième chapitre.

Après avoir étudié en détail la composition des films SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H déposés, nous nous intéressons maintenant à l'étude de deux propriétés macroscopiques de ces films : leur densité et leur morphologie.

### III.4 Densité des films

La densité des films que nous présentons sur la Figure III.29 a été calculée à partir de la densité atomique surfacique donnée par la spectroscopie RBS suivant la formule suivante :

$$\rho = \frac{A_D \times M}{d \times N_A}$$

Où N<sub>A</sub> est le nombre d'Avogadro, d est l'épaisseur de la couche déposée (en cm), M est la masse molaire moyenne de la couche (en g/mol) et A<sub>D</sub> est la densité atomique surfacique (en at/cm<sup>2</sup>) obtenue par RBS.

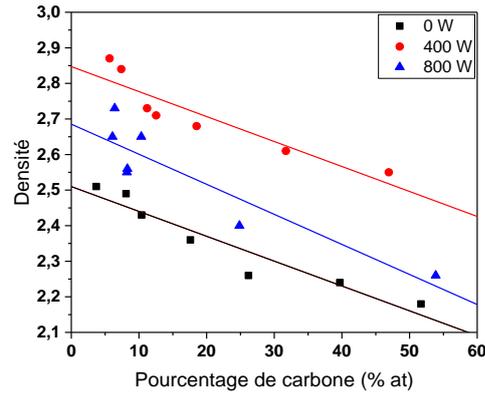


Figure III.29 : Evolution de la densité des films en fonction du pourcentage de carbone pour les séries déposées par pulvérisation réactive sans et avec plasma ECR à 400 puis 800 W.

Comme nous pouvons le voir sur cette figure, la densité est très dépendante du changement de composition des films, c'est-à-dire à la fois de la composition du mélange gazeux mais aussi de la puissance du plasma ECR. On constate que la densité des films diminue linéairement en fonction du pourcentage de carbone quel que soit le procédé de dépôt utilisé. Cette diminution peut être expliquée par la quantité d'atomes d'hydrogène que ces films contiennent. En effet, la quantité totale d'hydrogène dans les films diminue en fonction de R (Figure III.28), c'est-à-dire quand le taux de carbone diminue. Ainsi, les films les plus riches en carbone, contenant le plus d'atomes d'hydrogène seront moins denses que les plus riches en azote.

Pour  $R=0$ , nous avons obtenu, pour le film le plus riche en carbone (déposés à 0 et 800 W), une densité de l'ordre de 2,2. Le film déposé à 400 W a la valeur de densité la plus élevée qui se situe à 2,5. Ces valeurs sont plus basses que celle d'un carbure de silicium cristallin (3C-SiC) qui est de 3,2 [166]. Cet écart peut être expliqué par le caractère non stœchiométrique des films (rapport C/Si) par rapport au matériau de référence, mais aussi par la présence d'hydrogène. Pour des carbures de silicium déposés par PECVD, King et al [166] ont rapporté que des couches contenant un rapport C/Si de l'ordre de 1,32 ont une densité autour de 1,3, cette valeur est inférieure à celle que nous avons eu pour le film le plus riche en carbone du fait que cette dernière contient une quantité significative d'impuretés (azote). Pour  $R=1$ , où l'on a obtenu des compositions de type oxynitride de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ), les valeurs de densité sont comprises entre 2,51 et 2,87. Ces valeurs sont comprises entre celle du dioxyde de silicium massif [2,2 – 2,65] [57] et celle du nitrure de silicium massifs (3) [167].

En augmentant la puissance à 800 W, nous nous attendions à une augmentation encore plus importante de la densité. Les valeurs de densité obtenues à cette puissance s'avèrent plus faibles que celles obtenues à 400 W (Figure III.29). Il est très difficile de comprendre cette tendance d'une manière précise vu le manque de recul sur les mécanismes entrant en jeu dans ce type de procédés.

### III.5 Morphologie des films

Nous avons réalisé une étude de la morphologie de surface des films dans le but de déterminer la rugosité de cette surface. Cette étude a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) au sein de la structure 2Matech, à Clermont-Ferrand. La description de la technique est présentée en annexe VI.7.

La Figure III.30 représente les clichés obtenus pour neuf échantillons déposés à 0, 400 et 800 pour R=0, 0,34 et 1.

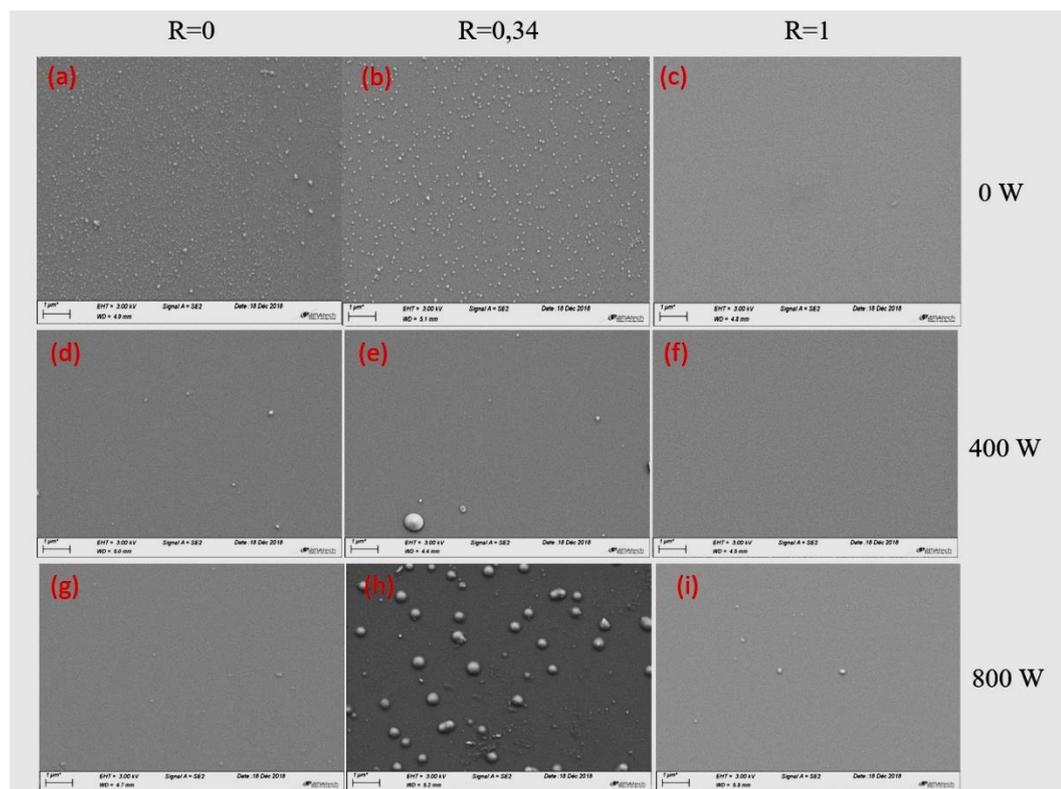


Figure III.30 : images MEB de films de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  déposés à  $R=0-0,34$  et  $1$  à différentes puissances microonde (0, 400 et 800 W).

Dans le cas des films déposés sans plasma ECR (Figure III.30-a, b et c), nous avons constaté pour l'échantillon déposé à  $R=0$ , une microstructure sous forme de grains de diamètre

variable entre 50 et 100 nm. Li et al. [168] ont rapporté le même type de morphologie pour un film de  $\text{SiC}_x$  riche en carbone où des clusters de petites sphères de diamètre compris entre 20 et 60 nm ont été observées. Quand la proportion d'azote augmente dans le mélange de gaz, à  $R=0,34$ , nous observons une densité surfacique ou un taux de recouvrement des clusters légèrement plus faibles. Nous supposons que l'apparition des grains sur ces échantillons est due à la polymérisation des espèces carbonées issues de la décomposition du méthane. Quand le pourcentage de méthane diminue dans le mélange gazeux, ces réactions de polymérisation sont de moins en moins présentes donnant lieu à des dépôts avec une plus faible rugosité. En effet, pour le film déposé à  $R=1$ , c'est-à-dire en absence de méthane dans le réacteur, ces clusters disparaissent complètement et un film totalement lisse et compact est obtenu. Cette même morphologie a été obtenue par Kishore et al. [169] pour un film de nitrure de silicium déposé par pulvérisation magnétron. L'absence de grain pour ces films peut expliquer l'augmentation de la densité observée lorsque  $R$  augmente.

Pour  $R=0$ , nous observons une disparition progressive des grains en fonction de la puissance microonde (Figure III.30-a, d et g), conduisant à une diminution de la rugosité de surface. Ceci peut également être expliqué par la diminution du phénomène de polymérisation suite à la dissociation plus forte des espèces carbonées avec la puissance, comme nous l'avons constaté par XPS où le taux de liaisons  $\text{C}=\text{C}$  diminue quand on augmente la puissance du plasma ECR (Figure III.20).

Dans le cas des dépôts à 400 W (Figure III.30-d, e et f), les surfaces obtenues sont moins rugueuses que celles à 0 W suite à la combinaison de l'effet du plasma ECR mais aussi à l'évolution du mélange de gaz réactifs.

Concernant le film déposé à  $R=0,34$  à une puissance de 800 W (Figure III.30-h), des grains de formes sphériques d'un diamètre moyen de l'ordre de 450 nm ont réapparu. Une étude plus approfondie est nécessaire pour déterminer la nature et l'origine de celles-ci.

### III.6 Conclusion

Les principales conclusions que nous pouvons indiqués par type de procédé sont les suivantes :

### ✓ **Procédé sans utilisation d'ECR**

Ce procédé nous a permis de déposer des films  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  de composition variable en fonction du mélange de gaz utilisé, allant d'un film avec un rapport  $\text{C/Si}=1,9$  pour  $R=0$  à un film avec un rapport  $\text{N/Si}= 1,3$  pour  $R=0,7$ .

Les taux importants de carbone dans les films déposés à  $R \leq 0,3$  sont dus à la formation de liaisons de type C-C et C=C révélées par XPS (22 et 43% respectivement pour  $R=0$ ).

Les films contiennent de l'oxygène qui augmente de 7 à 14% at. en fonction de R. Cet oxygène provient essentiellement de l'oxydation après exposition à l'air. Son évolution en fonction de R s'explique par le caractère hydrophile que les films acquièrent avec la diminution du taux de liaisons C-H et Si-H (diminution du taux d'hydrogène en fonction de R).

La diminution de la formation de clusters de carbone (polymérisation des espèces carbonées) en fonction de R conduit à une diminution de la rugosité des films.

### ✓ **Procédé avec ECR à une puissance de 400 W**

L'utilisation du plasma ECR à une puissance de 400 W a permis d'augmenter le taux de silicium pulvérisé, ce qui a conduit à une augmentation du taux du silicium dans les films de 30 à 40% at.

Le plasma supplémentaire a permis également d'augmenter le flux d'atomes qui arrivent à la surface des échantillons, augmentant ainsi la vitesse de croissance. Cette vitesse varie de 3,45 à 2,5 nm/min en fonction de R en présence de l'ECR à 400 W contre une variation de 3,1 à 2,1 nm/min.

Ce procédé hybride a conduit à une diminution de la quantité de liaisons C=C qui tendent vers zéro à partir de  $R=0,34$  (à partir de  $R=0,67$  sans plasma ECR). Il nous a permis également de densifier les films et réduire ainsi la quantité d'oxygène à une gamme de [1- 11% at.].

L'augmentation de la dissociation du méthane dans ces conditions permet d'augmenter le taux d'hydrogène libre dans les films.

La diminution du taux de liaisons C=C se manifeste par la formation de moins de clusters de carbone, ce qui a conduit à la disparition de la morphologie sous forme de grains dans cette configuration.

### ✓ Procédé avec ECR à une puissance de 800W

L'augmentation de la puissance microonde à 800 W nous a permis d'augmenter la dissociation des molécules  $N_2$ . Cette augmentation conduit à une saturation des films par N à partir de  $R=0,45$  et limiter ainsi la variation de la gamme de compositions de  $SiC_xN_y:H$ .

Cette configuration a permis d'augmenter davantage les vitesses de croissance. En revanche la densité des films est plus faible que celle à 400 W, expliquant l'augmentation du pourcentage d'oxygène à [7- 16% at.] très proche de celui de la série obtenue sans ECR.

La dissociation des précurseurs qui augmente avec la puissance microonde, plus particulièrement le méthane, conduit à une diminution de la densité des liaisons X-H révélé par IRTF. Le taux d'hydrogène libre augmente.

Nous rappelons que les films  $SiC_xN_y:H$  que nous étudions sont destinés au domaine photovoltaïque de première génération et plus précisément en tant que couches antireflet et de passivation. Nous nous intéressons dans le chapitre suivant à l'étude de leurs propriétés optiques et électriques ainsi que l'amélioration de l'interface  $SiC_xN_y:H$  /substrat de silicium et son effet sur ces propriétés.



## IV. Propriétés optique et électrique des films $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ et amélioration de l'interface $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H/Si}$



## Introduction

Dans ce chapitre, et afin de mettre en évidence le potentiel d'utilisation des couches minces de carbonitrides de silicium :

- dans le domaine du photovoltaïque en tant que couches antireflet où certaines conditions de transparence et d'indice de réfraction doivent être satisfaites,
- ou bien comme couches de passivation capable de réduire les défauts surfaciques,

nous nous intéressons dans ce chapitre à l'étude de leurs propriétés optiques et électriques.

Dans une première partie, nous présenterons les différentes propriétés optiques obtenues par ellipsométrie spectroscopique et par spectroscopie UV-Visible. A l'aide de ces deux techniques, nous allons déterminer les indices de réfraction et les coefficients d'extinction ainsi que les gaps optiques et les énergies d'Urbach des différents films élaborés.

La seconde partie est consacrée aux propriétés électriques des couches minces. Les constantes diélectriques et les densités de charges fixes sont déterminées à l'aide des mesures Capacité-Tension (C-V). Dans cette partie, des essais d'amélioration des propriétés électriques des films à travers la modification de la surface des substrats de silicium par nitruration sous ultravide ont également été réalisés. A la fin de ce chapitre, nous discuterons de l'effet de la modification de cette interface nitrurée sur les propriétés optiques et électriques des films de carbonitrides de silicium.

### IV.1 Propriétés optiques des couches de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique permettant d'étudier la variation de la polarisation d'une onde électromagnétique après réflexion sur un échantillon. L'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et l'épaisseur correspondant à chaque couche mince déposée sont déterminés indirectement par modélisation numérique des angles ellipsométriques  $\Delta$  et  $\Psi$  par le logiciel DeltaPsi2 où des modèles de type « New Amorphous » et « Tauc Lorentz » que nous décrivons dans l'annexe VI.6.

La Figure IV.1 présente le schéma du modèle géométrique correspondant à la structure des échantillons élaborés. Le modèle est basé sur une couche homogène de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  dont la

rugosité est modélisée par une couche ultramince de  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$  contenant 50% de vide ne dépassant pas 5 nm.

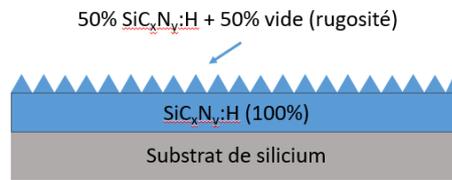


Figure IV.1 : schéma du modèle géométrique utilisé pour la détermination de l'épaisseur et des indices optiques des films par ellipsométrie spectroscopique.

#### IV.1.1 Indice de réfraction

Les dispersions des indices de réfraction  $n$  en fonction de la longueur d'onde et du rapport  $R$  de mélange gazeux utilisé sont présentées sur la figure IV.2 obtenus sur des couches élaborées à différentes puissances micro-ondes (0, 400 et 800W).

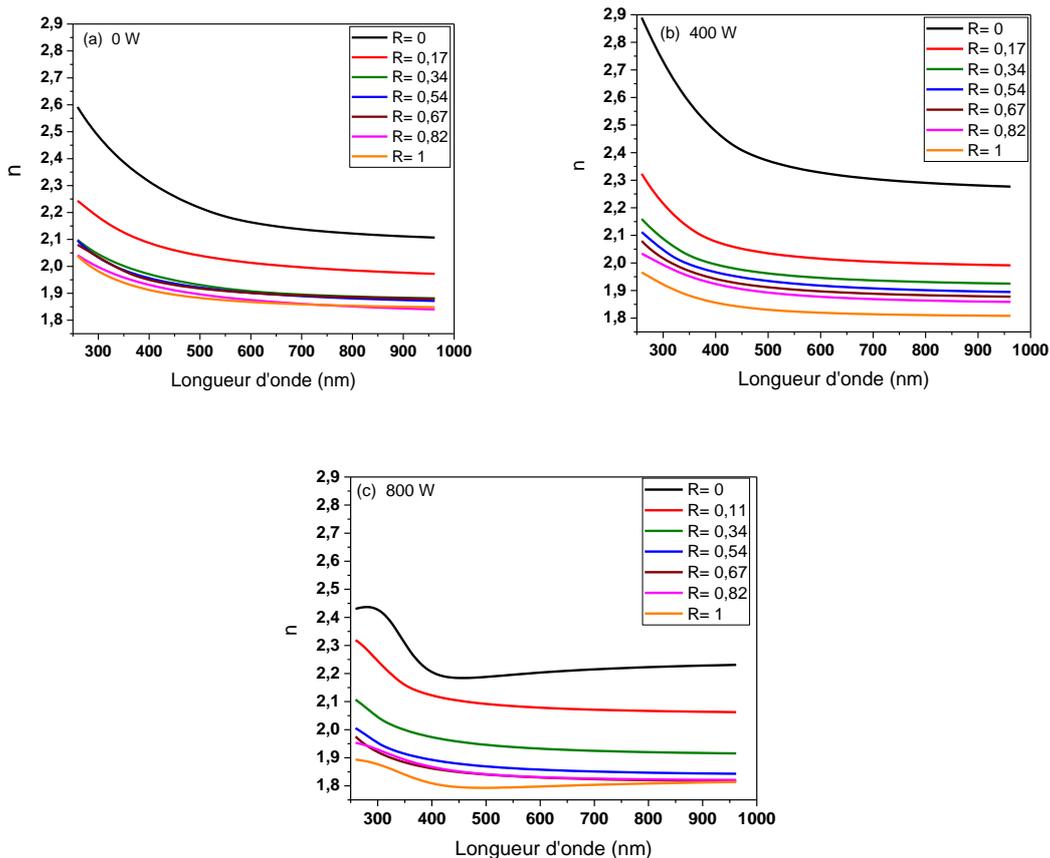


Figure IV.2 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde et de  $R$  pour des échantillons déposés par (a) pulvérisation réactive, (b) pulvérisation réactive assistée par plasma ECR à 400 W et (c) pulvérisation réactive assistée par plasma ECR à 800 W.

Nous observons que l'indice  $n$  varie sur une large gamme ( $[1,85-2,6]$  à 0W,  $[1,8-2,9]$  à 400W et  $[1,8-2,45]$  à 800W) pour des longueurs d'onde allant de 250 à 950 nm. Deux domaines peuvent être définis. Dans la gamme des énergies de l'UV-Visible ( $250 \leq \lambda \leq 750$  nm), les valeurs de  $n$  diminuent en fonction de  $\lambda$ , tandis que pour des longueurs d'onde dans l'infrarouge ( $750 \leq \lambda \leq 950$  nm), ces indices sont constants. Nous observons également que quelle que soit la puissance micro-onde utilisée pour le dépôt des couches, les valeurs de  $n$  diminuent lorsque le pourcentage d'azote augmente dans le mélange de gaz réactifs.

Nous rappelons que dans le cas d'applications antireflet pour les cellules photovoltaïques de première génération, les couches doivent avoir un indice de réfraction  $n$  de 2,1 à 633 nm, qui est une longueur d'onde de référence correspondant à 1,95 eV qui est l'énergie d'émission d'un laser He-Ne [170], et une épaisseur de couche de l'ordre de 70 nm.

Afin de faire une comparaison des propriétés optiques des films que nous avons élaborés, nous présentons les variations d'indice  $n$  à 633 nm sur la figure IV.3.

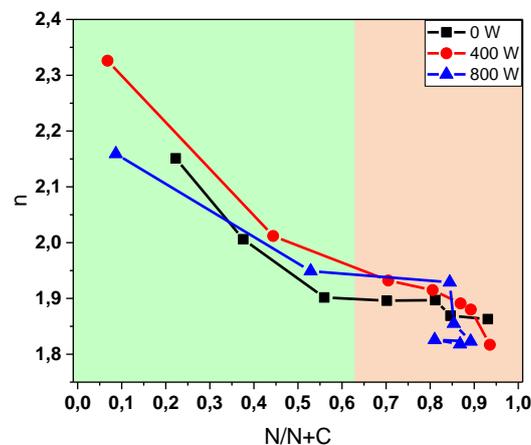


Figure IV.3 : Evolution de l'indice de réfraction (à 633 nm) pour les trois séries d'échantillons déposés à une excitation microonde de 0 W, 400 et 800 W en fonction du rapport  $N/(N+C)$ .

Cette variation de l'indice de réfraction est due essentiellement au changement de la composition des films.

Nous constatons que pour les trois séries d'échantillons,  $n$  diminue en fonction du rapport  $R$ . Il varie de 2,15 à 1,86 en allant de  $R=0$  à  $R=1$ , correspondant à un film avec un rapport C/Si de 1,95 et un film avec un rapport N/Si de 1,24 respectivement dans le cas des

dépôts réalisés sans plasma ECR. Pour une puissance de 400 W, cette gamme d'évolution de  $n$  s'étend de 2,33 à 1,82 quand  $R$  varie de 0 à 1 correspondant respectivement à un film avec un rapport C/Si de 0,98 et un film avec un rapport N/Si de 1,3. Pour une puissance de 800 W, les indices de réfraction varient de 2,16 à 1,82 quand  $R$  varie de 0 à 1 correspondant respectivement à un film avec un rapport C/Si de 1,66 et un film avec un rapport N/Si de 1,22 respectivement.

Dans le cas de la série déposée par pulvérisation réactive assistée par plasmas ECR avec une puissance de 400 W où la gamme de variation de  $n$  est la plus importante, nous constatons que les indices obtenus pour  $R=0$  et  $R=1$  sont très proches des indices des matériaux de référence qui sont le carbure de silicium et le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) qui ont respectivement des indices de l'ordre de 2,6 selon Shaffer [171] et 1,9 selon Chu et al. [172].

En revanche, les valeurs de  $n$  obtenues pour  $R$  supérieur à 0,5 sont comprises entre 1,8 et 1,9. Nous avons vu dans le chapitre III que la composition chimique des films de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  déposés varie très faiblement dans cette gamme de mélange de gaz réactifs. Cette légère variation de la composition est caractérisée par des rapports N/Si de l'ordre de  $1,3 \pm 0,3$ . Pour des rapports N/Si similaires, Helix et al. [173] ont rapporté des indices de réfractons comprises entre 1,9 et 2 pour des films des  $\text{SiN}_x$  déposés par plasma r.f. Donc l'indice dépend principalement de la composition.

A titre de comparaison, et dans le cadre du projet ANR HD-PLASMA SINOCH, Thouvenin et al. [9] ont obtenus un indice de réfraction qui varie de 2,5 à 1,6 correspondant respectivement à un film de type « carbure » et un de type « nitrure de silicium », en passant par une valeur de 1,88 correspondant à une composition intermédiaire de type « carbonitruure de silicium ». La valeur d'indice correspondant au film « SiN » obtenu par ces auteurs est très faible par rapport à celle d'un nitrure de silicium stœchiométrique du fait qu'il contient une quantité importante d'oxygène. La présence de cet élément conduit donc à une baisse de l'indice de réfraction des films  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ .

Dans le même contexte, Plujat et al. [56] ont réalisé des dépôts de carbonitruures de silicium par PECVD en utilisant différents mélanges TMS- $\text{NH}_3$ . Les indices de réfraction obtenus varient de 1,75 à 1,95 (à 600 nm), entre un film riche en azote ( $\text{N}/(\text{N}+\text{C})=0,6$ ) et un film riche en carbone ( $\text{N}/(\text{N}+\text{C})=0,36$ ). Les indices rapportés sont plus faibles que ceux que nous avons obtenus pour des films de compositions très proches (1,9 et 2 respectivement) à cause de la porosité importante dans ces films. En effet, les valeurs élevées de vitesse de dépôt

de l'ordre de 100 nm/min constatées dans cette étude [56] entraîne une porosité élevée, à l'inverse des vitesses de dépôt inférieures à 10 nm/min obtenues dans notre cas.

La valeur recherchée pour un antireflet pour les cellules photovoltaïques de Si (2,1) se situe dans la gamme de variation des indices que nous avons obtenus. Cependant, pour que les films  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  soient utilisés pour cette fin, il faut qu'ils soient transparents.

#### IV.1.2 Coefficient d'extinction

Sampaio et al. [174] et Strümpel et al. [175] ont rapporté que l'efficacité maximale d'une cellule solaire de silicium peut être atteinte si l'énergie du rayonnement incident est comprise entre le gap du silicium (1,12 eV) et son double (2,25 eV), ce qui correspond respectivement à des longueurs d'onde comprises entre 550 et 1100 nm (figure IV.4). Pour cela, la transparence de nos films dans cette gamme d'énergies sera étudiée à travers la détermination du coefficient d'extinction  $k$ .

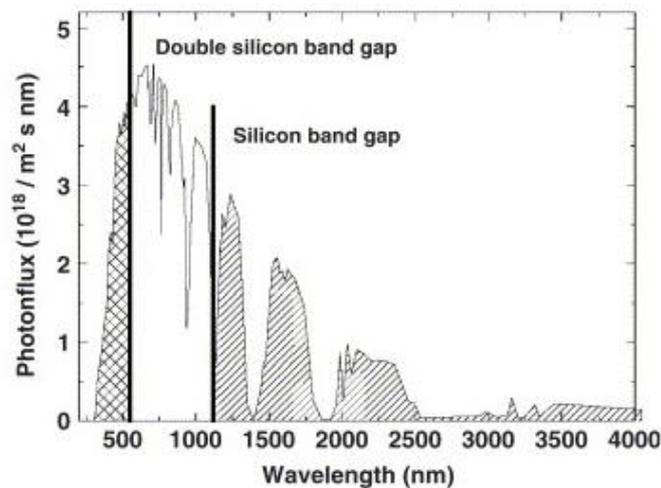


Figure IV.4 : Spectre solaire AM1.5G, les deux lignes verticales délimitant le domaine d'énergie pour une efficacité maximale des cellules solaire de silicium [186].

Nous présentons dans la figure IV.5 le coefficient d'extinction des couches de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  déposées à différents rapports R par le procédé de pulvérisation réactive conventionnelle (figure IV.5-a) et par pulvérisation réactive assistée par plasma ECR à 400 et 800 W (figure IV.5-b et IV.5-c respectivement).

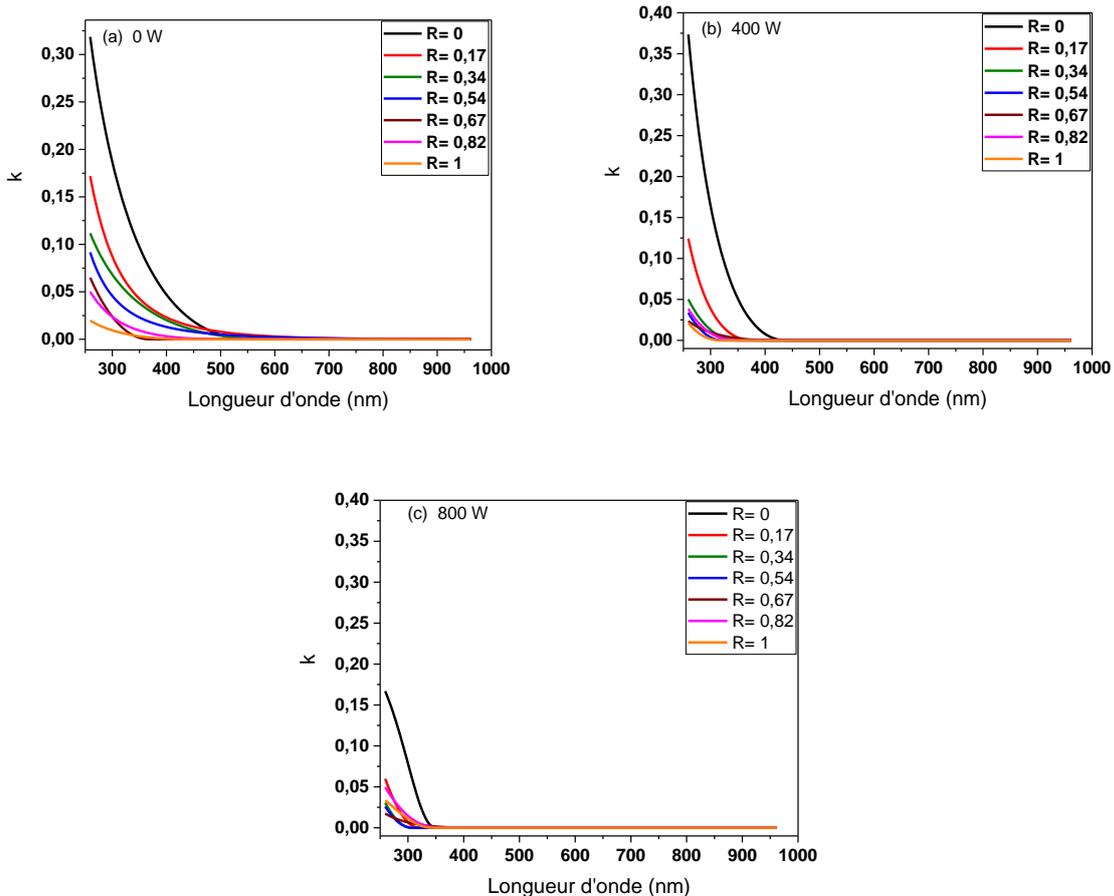


Figure IV.5 : Dispersion du coefficient d'extinction des  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  en fonction de la longueur d'onde pour (a) une série déposée par pulvérisation réactive, (b) une série déposée par pulvérisation réactive assistée par plasma ECR à 400 W et (c) à 800 W.

Nous constatons que, dans la gamme d'énergies [550 – 1100 nm], les films de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  que nous avons déposés, soit par pulvérisation réactive seule ou assistée par plasma ECR possèdent des coefficients d'extinction  $k=0$ .

Nous observons également que les valeurs de  $k$  obtenues diminuent progressivement en fonction de la longueur d'onde mais aussi en fonction du rapport  $R$ . La puissance microonde a aussi un effet sur l'évolution du coefficient d'extinction. En effet, la valeur de longueur d'onde à partir de laquelle  $k$  tend vers zéro diminue avec la puissance. A 0 W,  $k$  s'annule à partir d'une longueur d'onde de 520 nm, à partir de 430 nm à 400 W et à partir de 340 nm à 800 W.

### IV.1.3 Gap optique

Le gap optique  $E_g$  représente l'écart en énergie entre la bande de valence et la bande de conduction au sein d'un matériau. Ce paramètre, caractéristique de la capacité d'un matériau à

absorber l'énergie, peut être déterminé à partir des spectres de transmittance des couches minces élaborées par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Ceci dans le but d'étudier d'une manière plus approfondie la transparence de nos couches et de confirmer les résultats du coefficient d'extinction obtenus par ellipsométrie spectroscopique.

La figure IV.6 représente des spectres obtenus par UV-Visible en mode transmission, pour une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 1000 nm, pour une série d'échantillons déposés par pulvérisation réactive seule et pour différents R.

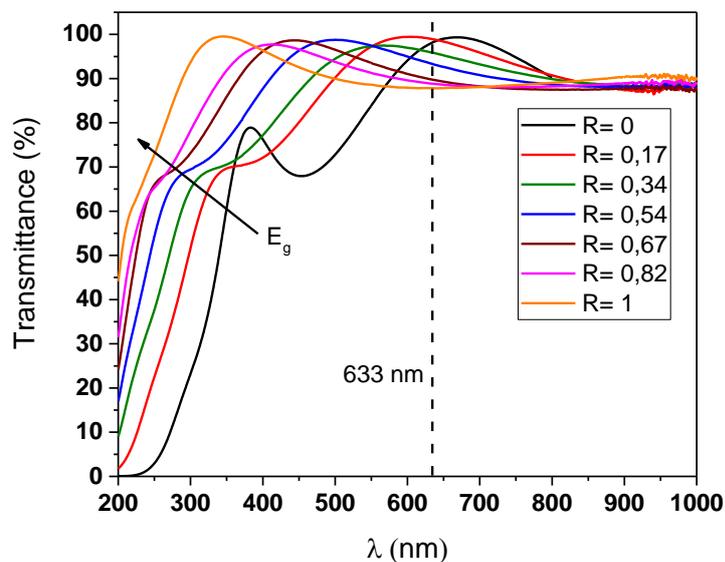


Figure IV.6 : Spectres UV-Visible en mode transmission d'une série d'échantillons déposés à différentes valeurs de R.

Nous observons la présence de fluctuations de la transmittance pour des longueurs d'onde supérieures à 350 nm (zone de transparence des films). Selon Swanepoel [176], ces fluctuations sont le produit de phénomènes d'interférences (constructives et/ou destructives) de la lumière au niveau des interfaces film/air et film/substrat. Plusieurs paramètres entrent en jeu et contribuent à la variation de la largeur et l'amplitude de ces oscillations à savoir l'indice de réfraction, la rugosité ou encore l'épaisseur de la couche. Pour une longueur d'onde de 633 nm, la transmittance est supérieure à 87%, ce qui explique les très faibles valeurs des coefficients d'extinction  $k$  obtenues. Ceci est valable quel que soit le procédé de dépôt utilisé.

Nous observons également que la transmittance augmente en fonction de R. Une évolution due à l'augmentation du gap optique des films, qui lui-même est induit par une augmentation de la concentration en azote dans les films. D'après la loi de Tauc [177], le tracé

de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $(h\nu)$  nous permet d'estimer les valeurs de  $E_g$  (gap direct) par une extrapolation de la partie linéaire de la courbe jusqu'à une valeur de  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ , un exemple est présenté dans la figure IV.7. Nous rappelons que  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  est la fréquence de l'onde électromagnétique.

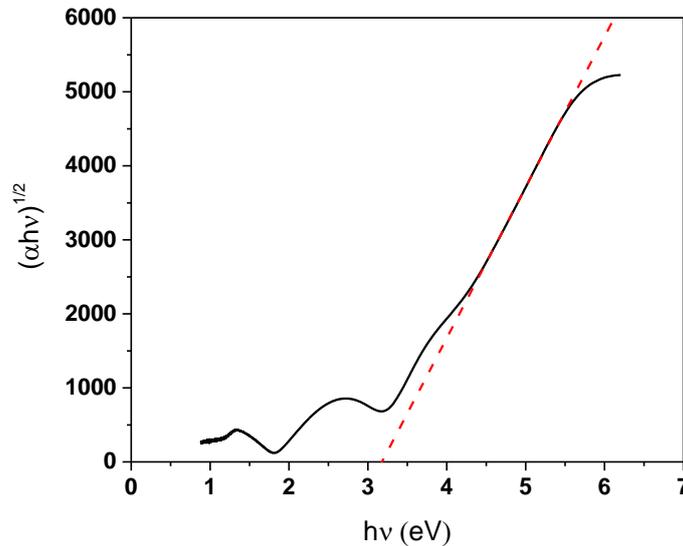


Figure IV.7 : détermination du gap optique par application de la loi de Tauc [177].

Nous rappelons que selon Sampaio et al. [174] et Strümpel et al. [175], l'efficacité maximale des cellules photovoltaïques de silicium est obtenue quand l'énergie des rayonnements incidents est comprise entre 1,12 et 2,25 eV. A partir de ce constat, la couche antireflet idéale ne doit pas absorber dans cette gamme.

Nous avons représenté sur la figure IV.8 les valeurs de  $E_g$  déterminées par la méthode mentionnée ci-dessus, correspondant aux échantillons déposés par pulvérisation réactive r.f avec et sans ajout du plasma ECR, en fonction de la composition chimique obtenue par RBS des films ( $N/(N+C)$ ). L'objectif ici est de déterminer la présence ou non d'un effet du plasma ECR sur l'énergie de gap pour une même composition.

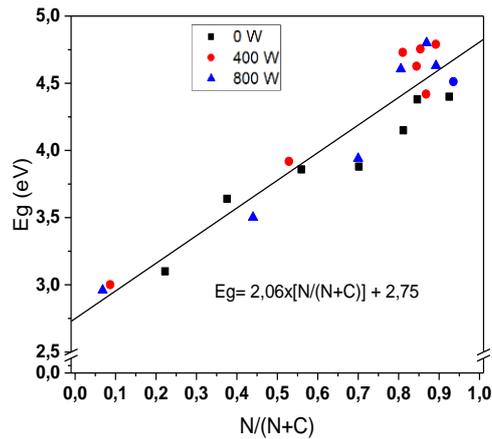


Figure IV.8 : Evolution du gap optique en fonction du rapport de composition  $N/(N+C)$  pour les films déposés à 0 W, 400 W et 800 W.

Nous observons sur cette figure que, quelle que soit la puissance microonde utilisée,  $E_g$  augmente linéairement avec le rapport  $N/(N+C)$ , marquant la transition de la composition de films de  $\text{SiC}_x\text{:H}$  à  $\text{SiN}_x$  comme nous l'avons vu par RBS et XPS. Henderson et al. [178] ont montré l'effet de l'augmentation du pourcentage d'un élément ayant une électronégativité différente sur le gap optique d'un matériau de type oxyde de tantale. Dans cette étude, l'augmentation du taux d'azote, qui est moins électronégatif que l'oxygène, dans la matrice étudiée conduit à une réduction du gap optique de cette matrice à travers la réduction de l'écart entre la bande de conduction et la bande de valence. Par analogie, nous pouvons déduire que l'augmentation de  $E_g$  dans le cas de nos échantillons est due à la diminution du pourcentage du carbone en faveur de celui de l'azote. Ce dernier étant plus électronégatif, son incorporation dans les films contribue à la diminution du niveau d'énergie de la bande de valence dans les films.

Nous constatons que le gap optique varie de 3,1 à 4,4 eV quand  $N/(N+C)$  varie de 0 à 1 pour la série déposée par pulvérisation réactive seulement, contre une variation de 3 à 4,8 eV lorsque l'on ajoute l'excitation microonde à 400 et 800 W.

Les valeurs du gap optique obtenus pour les films les plus riches en carbone ( $\approx 3$  eV) sont très proches de celles de la littérature. Dans le cas des films de carbone amorphe hydrogéné, Silva et al. ont rapporté des valeurs allant de 2 à 3 eV [179]. De plus, Yu et al. rapportent des valeurs de  $E_g$  allant de 1,9 à 3 eV pour des films de  $\text{SiC}_x$  déposés par PECVD avec des concentrations en carbone variables de 28 à 65% [180]. Dans le cas du carbure de silicium

stœchiométrique, le gap est de 2,4 et 3,02 eV correspondant aux phases 3C-SiC et 6H-SiC respectivement [181]. Quant aux films déposés à des valeurs de  $N/(N+C) \geq 0,8$ , le silicium et l'azote sont les éléments majoritaires. Les valeurs de gap optique sont également en accord avec celles de la littérature, où Palik [182] a rapporté des gaps de l'ordre de 5 eV pour des nitrures de silicium stœchiométriques ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

A partir de ces résultats, nous pouvons tirer deux conclusions. Pour une même stœchiométrie (même rapport  $N/(N+C)$ ), le gap optique des films est constant quelle que soit la puissance de l'excitation microonde. Les valeurs de  $E_g$  des films  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$  élaborés sont toujours supérieures ou égales à 3 eV, confirmant les résultats du coefficient d'extinction obtenus précédemment, et indique que ces films peuvent remplir la fonction antireflet.

#### IV.1.4 Paramètre d'Urbach

L'énergie d'Urbach ( $E_u$ ), appelée aussi paramètre d'Urbach, reflète le désordre dans les films déposés. Ce paramètre se détermine comme étant la différence d'énergie entre les extrémités des queues des bandes de valence et de conduction [183] : plus cette énergie sera faible, plus le désordre pourra être considéré comme étant important. Ce désordre peut se manifester sous forme de liaisons pendantes, discontinuités structurales ou bien atomes libres (argon, hydrogène, etc.) présents dans le volume des couches et capables de piéger les porteurs de charges dans la cellule photovoltaïque, réduisant ainsi son efficacité. Comme pour la détermination des gaps optiques, les énergies d'Urbach correspondant aux films peuvent être obtenues à partir des spectres d'absorption.

En traçant  $\ln\alpha$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ), l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe (figure IV.9) représente l'énergie d'Urbach  $E_u$  [183] :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u}$$

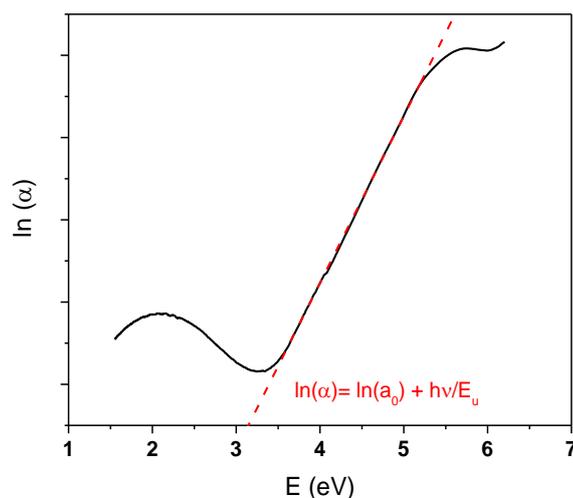


Figure IV.9 : Exemple de détermination du paramètre d'Urbach.

Nous avons tracé dans la figure IV.10 les valeurs de  $E_u$  obtenues pour les échantillons déposés par les trois différentes configurations en fonction du rapport  $N/(N+C)$  pour déterminer l'effet du plasma ECR sur ce paramètre.

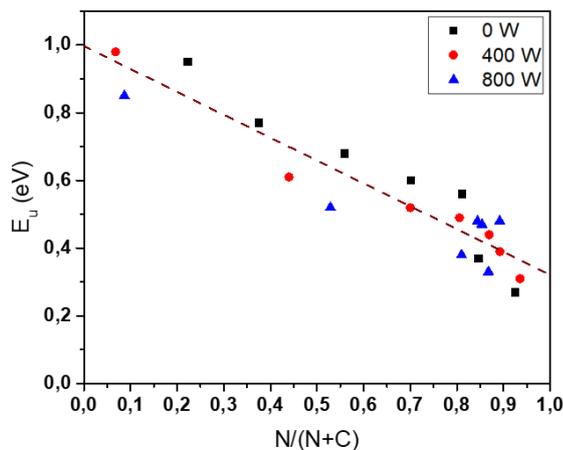


Figure IV.10 : Evolution du paramètre d'Urbach en fonction du rapport de composition  $N/(N+C)$  pour les films déposés à 0 W, 400 W et 800 W.

Nous constatons que  $E_u$  diminue linéairement en fonction du rapport  $N/(N+C)$ , comme l'indique la droite de tendance, lorsque la composition varie de  $\text{SiC}_x\text{:H}$  à  $\text{SiN}_x$ .

Pour les échantillons issus des trois séries,  $E_u$  est compris entre 0,27 et 0,98 eV en partant des films les plus riches en azote à ceux les plus riches en carbone. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues par notre équipe dans un travail précédent [184] où des films de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  ont été déposés par pulvérisation réactive r.f magnétron sans plasma ECR. Dans les cas des films

a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H, Robertson et al. [185] rapportent des valeurs de  $E_u$  qui augmentent de 0,05 à  $\approx 1$  eV en fonction du facteur x, ce qui est également en accord avec nos résultats.

D'après Lazar et al. [186] et Olley [183], le paramètre d'Urbach est régi principalement par le désordre structural. Ceci signifie que les couches les plus riches en azote contiennent le moins de désordre. Sachant que tous nos films sont amorphes, il est très compliqué d'expliquer cette évolution. Nous supposons néanmoins que cela est dû à une organisation structurale à très courtes distances ayant lieu au fur et à mesure que l'azote est incorporé dans les films. Une autre explication possible pour ce comportement a été proposée par Vassallo et al. [11], ils supposent que l'énergie d'Urbach est proportionnelle au taux de liaisons pendantes dans les couches. De ce fait, une diminution des liaisons pendantes quand la composition des films varie de SiC<sub>x</sub>:H à SiN<sub>x</sub> quand  $N/(N+C)$  varie de 0 à 1 pourrait justifier les tendances observées. En effet, cette diminution des liaisons pendantes peut être due à la diminution du taux de porosité des films, c'est-à-dire des surfaces pouvant contenir des liaisons insaturées, en fonction de  $N/(N+C)$  (diminution de la densité présentée sur la Figure III.29).

#### IV.2 Propriétés électriques des couches SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H : mesures C-V

Dans le cas des cellules photovoltaïques de silicium, une grande partie de la génération des porteurs a lieu au niveau de sa face avant, des taux de recombinaison importants au niveau de cette zone peuvent conduire à une baisse de leur performance. Une grande concentration de charges à la surface du SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H peut entraîner une passivation par effet de champ. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, il existe au sein de ces couches des défauts structuraux. Ces défauts peuvent correspondre à des liaisons pendantes au niveau des atomes de silicium (centre K par exemple), induisant une charge positive (de densité  $Q$  exprimée en  $\text{cm}^{-2}$ ). Ces charges entraînent l'existence d'un potentiel de surface permettant de réduire la concentration des porteurs de charges au niveau de la surface et donc de diminuer le taux de recombinaison en surface.

Afin de mettre en évidence et quantifier les charges présentes dans les couches de SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H élaborées, et de démontrer leur possibilité d'utilisation comme couches de passivation, nous avons effectué une étude de leurs propriétés électriques (constante diélectrique et densité de charges) par l'intermédiaire de mesures Capacité-Tension C-V. Nous avons élaboré des structures de type MIS (Métal/Isolant/Semi-conducteur) en déposant les couches SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H sur des substrats de silicium dopé n et en les recouvrant de plots d'aluminium de 2 mm de diamètre et d'une épaisseur de l'ordre de 100 nm déposés par pulvérisation réactive.

Une couche d'aluminium de la même épaisseur que ces plots a été déposée en face arrière. Afin d'assurer le contact électrique au niveau de l'interface aluminium/échantillon mais aussi de réduire la couche d'alumine qui peut se former en contact avec l'air, un recuit thermique à 400 °C sous H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> de 20 minutes a été effectué. Nous présentons sur la figure IV.11 deux exemples de courbes C(V) mesurées à une fréquence de 1 MHz, caractéristiques d'une hétérostructure de type MIS, correspondant à une couche de type carbure de silicium (R=0) et une autre de type nitrure silicium (R=1).

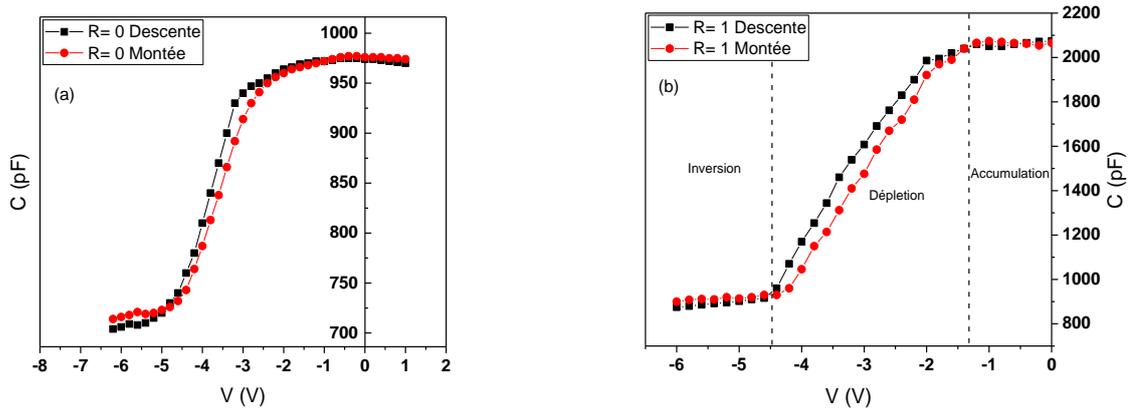


Figure IV.11 : Courbes C(V) (a) une couche de SiC<sub>x</sub>:H déposée à R=0 et (b) une couche de SiN<sub>x</sub> déposée à R=1 par pulvérisation réactive assistée par plasma ECR à 400 W.

#### IV.2.1 Constante diélectrique

A partir des courbes précédentes, nous avons calculé les constantes diélectriques correspondant à chaque dépôt réalisé. Cette constante est liée à la capacité du régime d'accumulation (capacité de la couche) par la relation :

$$C_{acc} = \frac{\epsilon_i \epsilon_0}{d_i} \times A$$

Avec C<sub>acc</sub> la capacité en régime d'accumulation (capacité maximale)

A la surface du contact métallique (A= 3,14 mm<sup>2</sup>)

ε<sub>i</sub> la constante diélectrique de la couche

ε<sub>0</sub> la permittivité du vide (ε<sub>0</sub>= 8,85.10<sup>-14</sup> F.cm<sup>-1</sup>)

Et d<sub>i</sub> l'épaisseur de l'isolant déterminée précédemment par ellipsométrie.

Nous avons tracé sur la figure IV.12 l'évolution de  $\epsilon$  en fonction du rapport de gaz réactifs et du rapport N/Si issu des mesures RBS pour les trois séries d'échantillons (puissance microonde de 0, 400 et 800 W).

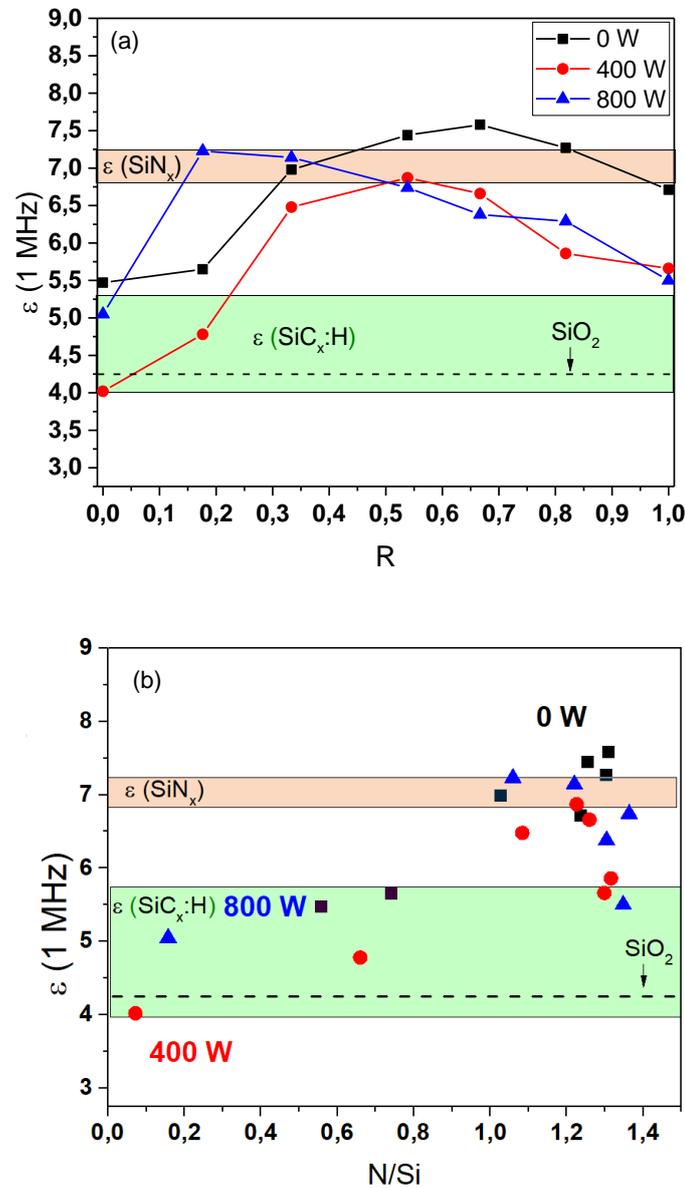


Figure IV.12 : Evolution de la constante diélectrique des films de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$  en fonction (a) de  $R$  et (b) du rapport  $N/\text{Si}$  pour les trois niveaux d'excitation microonde utilisés (0, 400 et 800 W).

Nous observons que la constante diélectrique  $\epsilon_i$  varie de manière différente en fonction du rapport de gaz réactifs et selon le procédé de dépôt utilisé. Pour les dépôts réalisés à 0 W,  $\epsilon_i$  varie de 5,5 à 7,6 quand  $R$  évolue de 0 à 0,67 respectivement, puis diminue pour atteindre une valeur de 6,7 pour  $R=1$ . Cette tendance est liée principalement aux changements de la

composition chimique des films en fonction de R comme nous l'avons vu dans le chapitre III. En effet, pour  $R=0$ , un film  $\text{SiC}_x$  très riche en carbone ( $C/Si=1,9$ ) avec un pourcentage conséquent d'impureté ( $\%N=15\%$ ) est obtenu. Malgré la présence de ces impuretés, la constante diélectrique calculée (5,5) est en accord avec les valeurs attendues correspondant à un carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ) qui se situent dans la gamme [4,0-5,3] [188,189]. Cette constante augmente au fur et à mesure que le taux d'azote augmente dans les films. La valeur maximale atteinte de 7,6 correspond au film d'un rapport N/Si de 1,31 très proche d'un nitrure de silicium stœchiométrique. Cette valeur correspond aux valeurs rapportées dans la littérature par [190,191] et est similaire aux résultats obtenus par Plujat et al. [56] qui ont rapporté une constante de l'ordre de 7,5 pour un film de type « nitrure ». Après avoir atteint un maximum, la constante diélectrique commence à diminuer même si le rapport N/Si dans les films reste relativement constant. Ceci montre l'influence d'un autre paramètre sur cette évolution.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, le rapport N/Si dans les films est quasiment constant pour  $R \geq 0,6$ , et s'accompagne d'une augmentation du pourcentage d'oxygène dans les films. Nous avons vu également dans le chapitre III que cet oxygène est présent majoritairement sous forme de liaisons Si-O. La présence de ce type de liaisons conduit en conséquence à la diminution de  $\epsilon_i$  du fait que la constante correspondant au dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) est plus faible, de l'ordre de 4,2 [192].

En ce qui concerne les séries d'échantillons déposés par pulvérisation réactive assistée par plasma ECR à 400 et 800 W (figure IV.12),  $\epsilon_i$  connaît des tendances similaires à celle observée précédemment. Pour  $R=0$ , Ce paramètre augmente de 4 à 6,9 et de 5 à 7,2 pour des puissances microondes de 400 et 800 W respectivement, puis diminuent pour atteindre une valeur de l'ordre de 5,6 dans les deux cas pour  $R=1$ . En revanche, ce qui change d'une série à l'autre est la valeur de R pour laquelle le maximum est atteint. Dans le cas de la série élaborée sans ECR, ce maximum est obtenu pour une valeur de R de 0,67. Ce maximum est atteint à  $R=0,54$  pour des films élaborés à 400 W, tandis qu'à 800 W, le maximum se situe à  $R=0,17$ . Nous supposons que cette variation de la position du maximum de  $\epsilon_i$  est en lien avec la composition chimique des films obtenus, qui elle-même dépend du procédé utilisé pour le dépôt. Nous rappelons que la valeur de R pour laquelle le maximum du pourcentage d'azote est atteint, varie en fonction de la puissance microonde utilisée. Pour la série déposée sans ECR, ce maximum est obtenu à  $R=1$ , pour celle déposée avec une puissance microonde de 400 W, le maximum de N se situe à  $R=0,82$ , quant à celui correspondant à la série déposée à 800 W se situe  $R=$

0,54. Certes, ces limites de R correspondant aux valeurs maximales de  $\epsilon_i$  et le pourcentage de N ne sont pas en parfait accord mais leurs tendances restent tout à fait cohérentes.

#### IV.2.2 Densité de charges

Nous avons vu dans le chapitre I que la passivation peut avoir lieu via deux approches. La passivation chimique consiste à saturer les centres de recombinaisons potentiels par les atomes d'hydrogène présents dans la couche de passivation (et/ou antireflet). La passivation par effet de champs, quant à elle, consiste à repousser, à l'aide des charges fixes de la couche, les porteurs de charge et ainsi diminuer leur densité au niveau de la surface. Pour que cette dernière soit le plus efficace possible, la densité de charges fixes de la couche doit être la plus élevée possible [193].

Les courbes C-V dont nous avons présenté un exemple dans la figure IV.11 nous permettent de déterminer la quantité de charge  $Q_0$  de la couche à partir du décalage de ces courbes par rapport à la courbe C-V idéale (où il n'y a pas de charges dans l'isolant), ce décalage est caractérisé par la tension de bande plate  $V_{fb}$  :

$$Q_0 = C_{is} \times (\phi_{ms} - V_{fb})$$

avec  $Q_0$  la charge globale présente dans l'isolant, c'est-à-dire dans la couche  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  rapportée à la surface du plot d'aluminium.

$\phi_{ms}$  est la différence de travaux de sortie entre le métal (Al) et le semi-conducteur (Si), cette valeur est de -0,042 eV.

$C_{is}$  est la capacité de l'isolant (capacité de la zone d'accumulation),

et  $V_{fb}$  est la tension de bande plate déterminée graphiquement par projection du point correspondant à la capacité de bande plate ( $C_{fb}$ ) :

$$C_{fb} = \frac{C_{is} \times \epsilon_{Si}}{\epsilon_{Si} + C_{is} \times L_D} \quad \text{avec } L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_{Si} \times kT}{q^2 \times N_D}} \text{ (longueur de Debye)}$$

où  $\epsilon_{Si}$  est la constante diélectrique du silicium (semi-conducteur), k est la constante de Boltzmann, T est la température, q est la charge de l'électron ( $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C) et  $N_D$  est le dopage du semi-conducteur.

Connaissant tous ces paramètres, nous pouvons calculer la densité de charges fixes :

$$N_f = \frac{Q_0}{q}$$

Les valeurs des densités de charges fixes calculées correspondant aux différents dépôts réalisés sont présentées dans la figure IV.13.

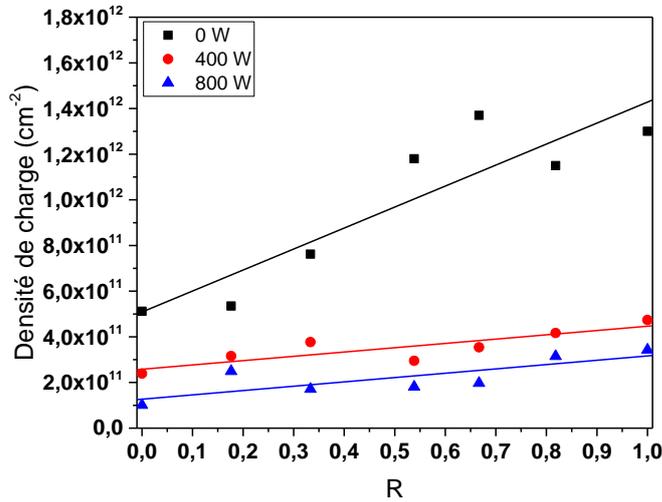


Figure IV.13 : Densité de charge en fonction de R pour des films de  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  déposés à 0, 400 et 800 W.

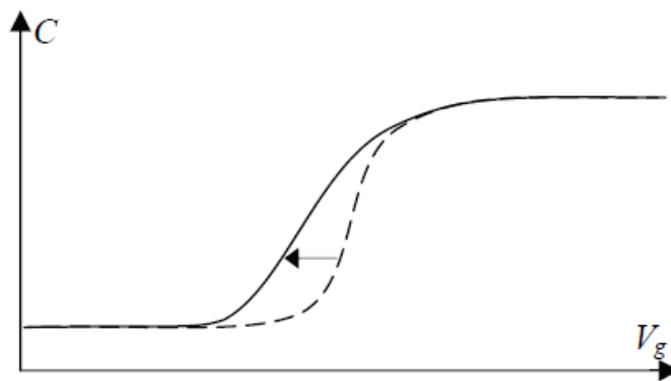
Les valeurs de densité de charges que nous avons obtenues sont comprises entre  $1,0^{11}$  et  $1,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Ces valeurs sont comprises dans la gamme des valeurs rapportées dans la littérature pour les couches de passivation les plus utilisées, à savoir l'oxyde de silicium ( $\approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) et le nitrure de silicium ( $\approx 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) [55,56,62,193,194].

Nous observons sur cette figure que la densité de charge au sein de nos couches augmente en fonction de R quel que soit le procédé de dépôt. Cette augmentation s'explique par la diminution du taux d'atomes d'hydrogène dans les films, capable de saturer les liaisons pendantes et ainsi réduire leurs densités de charges. L'hydrogène est présent dans les films à l'état atomique sous forme d'ions  $\text{H}^+$ , ce qui explique le décalage des courbes C-V vers les valeurs de tension négatives, mais aussi lié aux autres éléments. Or nos films subissent un recuit thermique à 400 °C pendant 20 minutes sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$ , les liaisons X-H peuvent se dissocier et contribuer ainsi à la réduction du taux d'insaturations dans les couches. Ce phénomène a été rapporté par Leguijt et al. [193] où des films de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  déposés par PECVD ont été recuits respectivement à 300, 400 et 500 °C. Hezel et Jaeger [195] ont aussi observé le même comportement après un traitement thermique à 500 °C après le dépôt.

En revanche, lorsqu'on augmente la puissance de l'excitation microonde, la courbe se décale vers les valeurs de densité plus faibles. Ce décalage peut être expliqué également par la quantité d'hydrogène des films. La caractérisation réalisée par ERDA et présentée dans le chapitre III nous a montré que la densité de cet élément augmente avec la puissance microonde. Les plasmas ECR ajoutés au procédé conduisent à dissocier davantage le méthane est ainsi augmenter le taux d'hydrogène incorporé dans les films. Comme nous l'avons expliqué précédemment, l'augmentation de la quantité d'atomes d'hydrogène va conduire à une baisse de la densité de charge après le recuit thermique.

### IV.2.3 Etats d'interface

Pour les cellules photovoltaïques, le rendement peut être réduit à cause du piégeage des porteurs de charges par des états d'interface. L'impact de ces défauts peut être déterminé grâce à la méthode de Terman [196] en se basant sur l'effet d'étirement qu'ils provoquent sur la courbe C-V. L'augmentation de la densité des états d'interface conduit à une diminution de la pente de la zone du régime de déplétion de la courbe C-V (Figure IV.14). La méthode consiste alors à déterminer la pente de cette courbe et de la comparer à celle, théorique et idéale.



*Figure IV.14 : Effet de la densité des états d'interface sur la pente de la zone de déplétion (courbe idéale en pointillé).*

Nous avons effectué une étude qualitative des densités des états d'interface de nos films en faisant une comparaison des pentes des zones de déplétion des courbes C-V réalisées. Les résultats sont présentés dans la figure IV.15.

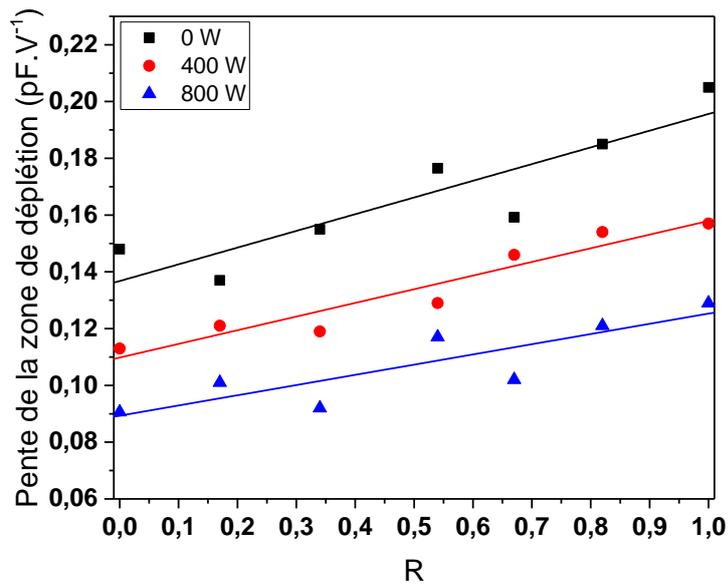


Figure IV.15 : Evolution de la pente de la zone de déplétion des courbes C-V en fonction de R pour les échantillons déposés avec une excitation microonde de 0, 400 et 800 W.

Nous observons sur cette figure que la pente de la zone de déplétion des courbes C-V obtenues augmente en fonction de R pour les trois puissances microonde. Or la densité des états d'interface est inversement proportionnelle à cette pente, nous pouvons conclure que lorsque le taux de méthane augmente dans le mélange de gaz réactifs, les films élaborés contiennent de plus en plus de défauts au niveau de l'interface Si/SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H. Nous supposons que cette modification dépend de la phase plasma utilisée pour la réalisation du dépôt. Jeng et al. [197] et Geissbühler et al. [198] rapportent que la présence de l'hydrogène dans le plasma endommage l'extrême surface d'un substrat de silicium monocristallin par effet de gravure et conduit à des densités de défauts élevées à ce niveau. Dans ce cas, une hydrogénation excessive de la surface peut conduire à la formation de composés volatiles (SiH<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, etc.) qui laissent à leurs places des sites insaturés présentant des défauts.

D'après l'étude du plasma par SEO présentée dans le chapitre II, nous pouvons conclure donc que l'ajout du plasma ECR à excitation microonde, où la population d'hydrogène atomique dans la phase plasma augmente, conduit à une gravure plus forte de la surface des substrats. Ceci conduit à la création davantage de défaut de surface et permet une diminution des pentes des zones de déplétions des courbes C-V.

### IV.3 Nitruration de silicium par plasma d'azote

Afin d'améliorer la capacité de nos couches à jouer le rôle de film de passivation sans pour autant altérer l'interface Si/SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H par l'augmentation de la densité des états d'interface, nous avons utilisé une approche consistant à modifier la surface des substrats de silicium avant le dépôt des couches SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H par nitruration à l'aide d'un plasma d'azote. L'objectif est de créer une couche ultra-mince de SiN<sub>x</sub> superficielle capable de résister à l'érosion par l'hydrogène en phase plasma et créant une zone tampon afin de diminuer les défauts à l'interface. Nous consacrons la partie suivante de ce chapitre à l'étude de la nitruration du substrat de silicium en couplant les observations structurales (liaisons chimiques) aux caractéristiques électriques des hétérojonctions des échantillons nitrurés.

#### IV.3.1 Protocole expérimental

Avant nitruration, nous avons procédé à un nettoyage chimique des substrats de silicium par une solution HF de 1% afin d'enlever les contaminations de surface mais surtout la couche d'oxyde natif qui peuvent constituer un facteur perturbant la nitruration, et qui peut induire également des densités d'états d'interface élevées à cause de son instabilité. Ce nettoyage a été réalisé suivant le protocole ci-dessous :

- ✓ Rinçage à l'eau désionisée
- ✓ Nettoyage ultrason pendant trois minutes dans une solution HF de 1%.
- ✓ Nettoyage ultrason pendant trois minutes dans un bain d'eau désionisée
- ✓ Rinçage à l'eau désionisée courante.

A l'issue de ces étapes, les substrats sont introduits rapidement dans la chambre de préparation sous ultravide que nous avons présenté dans le chapitre I (I.8.2).

Les sources plasma MPS-ECR et GDS (installées dans le bâti ultravide) se distinguent par le type d'espèces qu'elles produisent. Les espèces issues de la source MPS-ECR sont majoritairement à l'état atomique, c'est-à-dire la majorité des espèces produites sont des atomes d'azote radicalaires comme le confirme le courant échantillon ( $I_e=0,1 \mu\text{A}$ ). La source GDS produit des espèces en majorité à l'état ionique ( $\text{N}^+$  et  $\text{N}^{2+}$ ), le courant échantillon est 20 fois supérieur et est de  $2 \mu\text{A}$ . De par cette différence, l'équipe Surfaces et Interfaces a mis en évidence plusieurs mécanismes mis en jeu lors de la nitruration de surface de GaAs [199]. Nous soulignons que les espèces d'azotes actives arrivent dans une direction normale à la surface du silicium par le seul effet de la différence de pression entre la zone du plasma et la chambre de

préparation dans le cas de la source ECR. Dans le cas de la source GDS, les ions sont accélérés par une différence de potentiel de l'ordre de 2500 V. Ces deux cellules travaillent à faible puissance (5 et 40 W).

Différents paramètres expérimentaux ont été utilisés pour la nitruration du silicium par les deux sources et sont présentés dans le tableau IV-1 :

*Tableau IV-1 : Paramètres expérimentaux utilisés pour la nitruration du silicium par les sources MPS-ECR et GDS.*

Paramètre \ Source	GDS	MPS-ECR
Nature des espèces majoritaires	Ions N <sup>+</sup> , N <sup>2+</sup>	N radicalaire
Pression (mbar)	10 <sup>-4</sup>	2,5.10 <sup>-5</sup>
Puissance	5 W	40 W
Courant échantillon	2 μA	0,1 μA
Temps de nitruration	1 h	2 h
Température de nitruration	Ambiante / 500 °C	Ambiante / 500 °C

Sachant que la vitesse de nitruration de la source GDS est plus importante que celle de la source MPS-ECR due à l'accélération des espèces ioniques, nous avons choisi de travailler avec des temps de nitruration de 1h et de 2h respectivement. Au cours de la nitruration, les substrats de Si peuvent être maintenu à température ambiante ou être chauffé à 500°C qui sont les deux extrema de températures possibles dans le bâti UHV.

Après nitruration, un transfert immédiat des échantillons vers la chambre d'analyse XPS via une canne de transfert intégrée est effectué dans le but de déterminer la composition chimique et l'épaisseur de la zone nitrurée par mesures XPS.

### IV.3.2 Caractérisation de la couche nitrurée par XPS

Avant de commencer la nitruration des substrats de silicium (100), une première analyse XPS est réalisée pour déterminer la composition de surface de départ après le nettoyage chimique réalisé ex-situ. La figure IV.16-a est un exemple type du pic de silicium Si2p d'un spectre XPS réalisé juste après nettoyage HF où une seule contribution est obtenue correspondante à une surface de silicium ne présentant pas d'oxyde natif. Le pic O1s n'est pas détecté pour cet échantillon.

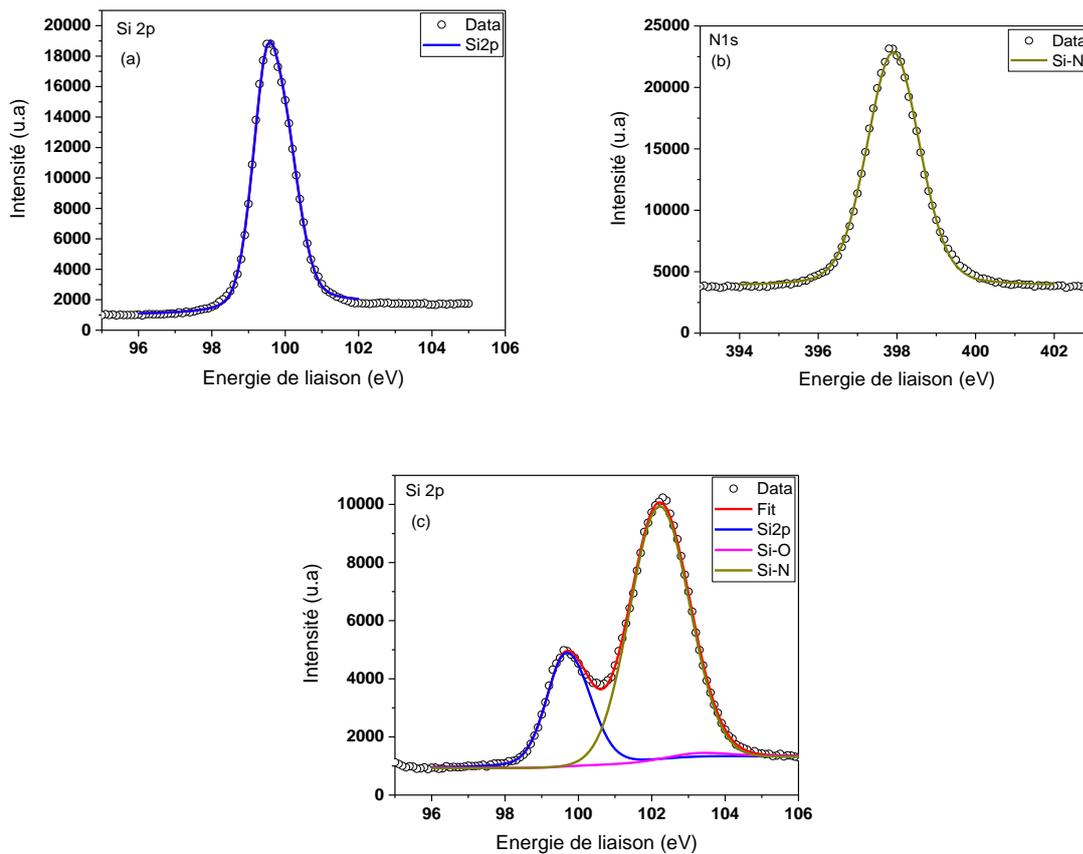


Figure IV.16 : (a) Pic Si2p avant nitruration, (b) N1s et (c) pic Si2p après nitruration obtenus par XPS.

En revanche, quel que soit la source plasma utilisée, après nitruration un pic N1s est détecté (IV.16-b), sa décomposition montre une seule contribution correspondante aux liaisons N-Si. Le signal du silicium ((figure IV.16-c), quant à lui, peut être décomposé en deux contributions principales, l'une correspondant aux liaisons Si-Si du substrat et l'autre correspondant aux liaisons Si-N de la couche de nitrure formée. Nous remarquons également l'apparition d'une faible contribution liée aux liaisons Si-O dues à l'oxygène résiduel dans la chambre de préparation.

La décomposition des pics a été effectuée avec les mêmes paramètres que ceux présentés dans le chapitre III (Tableau III-2). Les intensités des pics obtenues nous ont permis de déterminer les épaisseurs et la composition chimique des couches nitrurées.

Sachant que le flux des rayons X est constant durant toutes les analyses effectuées, l'intensité du pic Si2p mesurée (pic de référence) est constante pour tous les substrats de

silicium désoxydés que nous avons analysés, nous pouvons donc exprimer le coefficient d'atténuation par :

$$\alpha = \frac{I_{Si(\text{Substrat Si})}}{I_{Si(\text{Référence})}}$$

Avec  $I_{Si(\text{SiN}_x)}$  est l'intensité de la contribution Si2p du substrat de silicium atténué par la couche  $\text{SiN}_x$  et  $I_{Si(\text{Référence})}$  est l'intensité du pic Si2p avant nitruration.

Or l'expression théorique de ce coefficient est donnée par :

$$\alpha = \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i(E_c)}\right)$$

où  $z$  est l'épaisseur de la couche nitrurée et  $\lambda_i(E_c)$  est le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons d'énergie cinétique  $E_c$  émis l'élément dans le matériau.

Pour déterminer l'épaisseur de la couche  $\text{SiN}_x$  formée, nous traçons la variation de  $\alpha$  théorique en fonction de  $z$ . L'épaisseur de la couche est donc la valeur de  $z$  pour laquelle  $\alpha$  théorique est égale au rapport d'intensités expérimental. Il faut préciser que lors de ces calculs, la valeur du libre parcours moyen utilisée est de  $28,75 \text{ \AA}$  ce qui correspond à une moyenne du libre parcours moyen des électrons émis par les atomes de silicium dans  $\text{SiO}_2$  ( $32,45 \text{ \AA}$ ) et celui dans  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $25,05 \text{ \AA}$ ) obtenus par le logiciel Quases-IMFP TPP2M [200]. Ceci tient compte de la présence de l'oxygène dans la couche nitrurée en considérant que celle-ci a une composition homogène.

Une fois l'épaisseur nitrurée calculée, nous procédons à la détermination de la composition chimique de la couche (description détaillée en annexe VI.4) en tenant compte de la correction du signal en fonction de la valeur de la couche calculée selon l'équation suivante :

$$C_A(\%) = \frac{\left(\frac{I_A}{F_A \cdot \lambda_i^A(E_c)} \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i^A}\right)\right)\right)}{\left(\sum_i \frac{I_i}{F_i \cdot \lambda_i^i(E_i)} \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i^i}\right)\right)\right)}$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-2 :

*Tableau IV-2 : Epaisseurs et compositions chimiques déterminées par XPS des couches nitrurées à l'aide de deux sources plasmas (GDS et MP-ECR pour deux températures de nitruration (Température ambiante et à T=500°C).*

GDS (temps de nitruration 1h)	Epaisseur (nm)	Composition (% atomique)		
		Si	N	O
T ambiante	2,9	57	36	7
500 °C	3,3	59	36	5

MP-ECR (temps de nitruration 2h)	Epaisseur (nm)	Composition (% atomique)		
		Si	N	O
T ambiante	1,1	71	24	5
500 °C	1,4	68	27	5

Les résultats de cette étude de nitruration de silicium par plasma N<sub>2</sub> en utilisant la source GDS et la source MPS-ECR nous permettent de conclure que les films de nitrure élaborés avec la source GDS sont plus riches en azote : 36% contre 24-27% pour la source MP-ECR. Un faible taux d'oxygène résiduel de 5% est détecté dans les films de nitrure réalisés par les 2 sources.

Cependant, la température du substrat au cours du traitement plasma n'a pas d'effet sur la composition chimique de la couche nitrurée puisque le pourcentage élémentaire en Si, N et O ne varie que de quelques pourcents quand la température varie de l'ambiante à 500 °C, et ceci pour les deux sources. Ce paramètre a également un faible impact sur l'épaisseur de la couche créée puisque l'on constate une très faible augmentation avec l'élévation de la température.

D'autre part, l'épaisseur de nitrure créé dépend de la source utilisée, en effet nous constatons que la nitruration par GDS est plus efficace que celle par ECR. Nous pouvons voir que le processus de nitruration est beaucoup plus rapide (x5) avec la source GDS : 3nm/h pour la GDS et 0,6 nm/h pour la MP-ECR. Cette différence provient donc des espèces mises en jeu lors du processus de nitruration. En effet, la source GDS permet, de par son caractère ionique, de provoquer de l'implantation ionique N<sup>+</sup> et N<sup>2+</sup> à la surface du silicium, ce phénomène peut

conduire à des profondeurs nitrurées beaucoup plus importantes. Dans le cas d'une source ECR, le processus de nitruration se fait par diffusion des atomes d'azote neutres dans la matrice de silicium, phénomène beaucoup plus lent. Ces résultats peuvent être corrélés avec l'étude de la nitruration de surfaces GaAs(100) et GaAs(111) réalisées avec ces mêmes sources au cours de la thèse d'Hussein Medhi [199]

### IV.3.3 Effet de la nitruration sur la croissance de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$

Après la réalisation de cette couche de nitrure « tampon », les échantillons ont été utilisés comme substrats lors de la croissance de couches  $\text{SiN}_x$  « épaisses » ( $\approx 100$  nm) par pulvérisation réactive RF magnétron assistée par plasmas ECR d'une puissance de 400 W. Le but est d'étudier l'effet de cette couche « tampon » sur les propriétés électriques et optiques de ces couches.

Nous rappelons que l'objectif de la nitruration est d'apporter des modifications au niveau de la densité d'états d'interface sans que les propriétés optiques des films  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  ne soient altérées. Pour vérifier cela, nous avons procédé à des mesures par ellipsométrie spectroscopique afin de déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction de ces films. L'épaisseur obtenue est  $150 \pm 5$  nm pour tous les films réalisés, indiquant que la nature de la surface des substrats de silicium ne modifie pas la vitesse de croissance des couches et donc leur épaisseur. De plus, les indices optiques relevés que nous présentons dans la figure IV.17 sont identiques quel que soit le type d'interface confirmant ainsi que la nitruration ne perturbe pas les propriétés antireflet des films.

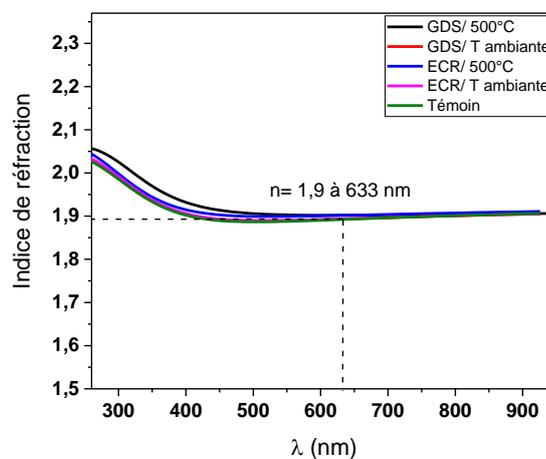


Figure IV.17 : Evolution de l'indice de réfraction pour les échantillons nitrurés par GDS et ECR et comparaison avec un échantillon témoin (non nitruré).

#### IV.3.4 Effet de la nitruration sur les propriétés électriques de SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H

L'étape suivante consiste à évaluer l'effet de la couche de nitrure « tampon » sur les propriétés électriques de nos couches et plus particulièrement sur la densité d'états d'interface.

Après avoir déposé un film SiN<sub>x</sub> (R = 1) sur les substrats de silicium nitrurés, nous avons réalisé des structures MIS en déposant une grille d'aluminium sur la face arrière des substrats de Si et des plots (en aluminium également) sur la face avant des dépôts SiN<sub>x</sub>. La figure IV.18 présente les courbes C-V, réalisées à une fréquence de 1 MHz, obtenues pour différents échantillons.

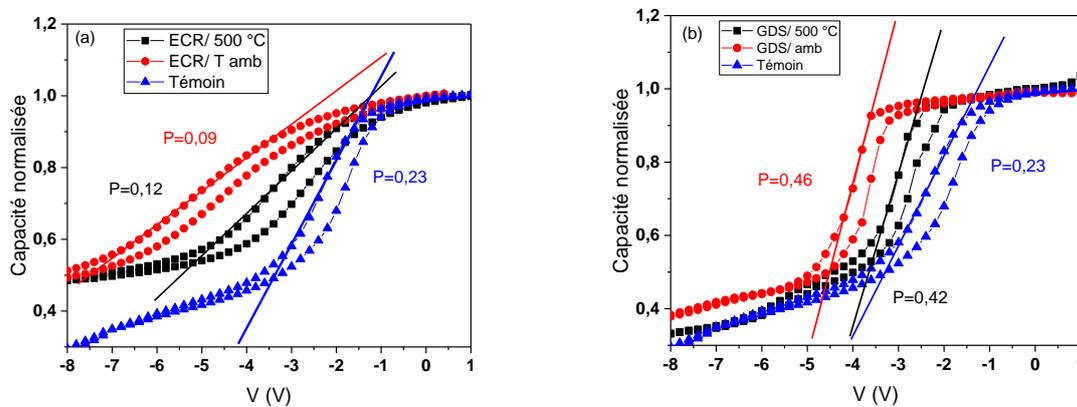


Figure IV.18 : Courbes C-V des hétérostructures Al/SiN<sub>x</sub> (R=1)/Si nitruré/Si/Al à deux températures par (a) ECR et (b) GDS et comparaison avec un échantillon témoin non nitruré. Les courbes sont normalisées par rapport à la capacité maximale (accumulation).

Nous avons exploité ces courbes pour pouvoir extraire les constantes diélectriques et les densités de charge correspondant à chaque échantillon. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-3 et comparés à l'échantillon témoin.

Tableau IV-3 : Constantes diélectriques et densités de charge des échantillons nitrurés par ECR et GDS et pour un échantillon témoin non nitruré.

	$\epsilon$ (1MHz)	Densité de charge ( $\times 10^{11}$ cm <sup>-2</sup> )
Témoin	8,3	5
ECR température ambiante	6,8	8
ECR 500 °C	6,3	4
GDS température ambiante	8,0	10
GDS 500 °C	7,6	7

Nous observons que les valeurs de constantes diélectriques et de densités de charge obtenues pour les échantillons avec l'étape de nitruration présentent des écarts faibles par rapport à l'échantillon témoin. Ces valeurs restent tout de même très proches de celles issues de la littérature correspondant au nitrure de silicium ( $\epsilon \approx 7$  et  $N_f \approx 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) [56,190,191]. Par conséquent, nous pouvons conclure que les propriétés électriques des couches  $\text{SiN}_x$  déposées sur la couche tampon (nitrurée) ne sont pas affectées par la modification de l'interface  $\text{Si/SiN}_x$ , ce qui est cohérent avec les observations réalisées dans le paragraphe.

Par contre, la figure IV.18 nous a permis de constater des changements pour la pente de la zone de déplétion des courbes C-V qui corrélés avec la densité d'états d'interface comme nous l'avons vu précédemment dans ce chapitre. En effet, la zone de déplétion est de plus en plus grande quand la densité de défauts au niveau de l'interface silicium/couche antireflets augmente. La valeur de la pente de courbe relative à notre échantillon témoin étant de l'ordre de 0,23. Cette valeur est comprise entre 0,09 et 0,12 quand le substrat de silicium est nitruré par ECR. Ceci signifie que ce traitement conduit, contrairement à nos attentes, à une augmentation de la densité d'états d'interface et peut nuire par conséquent à l'efficacité de la couche antireflet et de passivation déposée par-dessus le silicium nitruré. A l'inverse, cette pente est de l'ordre de 0,4 pour les échantillons nitrurés par GDS, ce qui traduit la diminution de la densité des défauts au niveau de l'interface grâce à ce procédé. Nous soulignons qu'en considérant les erreurs de calcul, aucun effet de la température de nitruration sur la pente de la zone de déplétion n'est observé, et ceci quel que soit le mode de nitruration, ce qui cohérent avec les faibles variations d'épaisseurs et de compositions des couches nitrurées.

Nous pouvons conclure à l'issue de cette étude que seule la nitruration par la source GDS nous permet de réduire la densité des états d'interface au niveau de nos échantillons tout en gardant intactes leurs propriétés optiques et électriques.

#### IV.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que nous sommes capables de contrôler les propriétés optiques des films  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  à l'aide des paramètres de croissance à savoir le mélange de gaz réactifs utilisé R et la configuration du procédé de dépôt (pulvérisation réactive seule ou assistée par plasmas ECR).

L'indice de réfraction obtenu à 633 nm varie de 1,82 à 2,33 correspondants à des évolutions de la composition chimique des films de type  $\text{SiC}_x\text{:H}$  aux films de type  $\text{SiN}_x$ . Pour

la même valeur de longueur d'onde, le coefficient d'extinction relevé pour tous les films est égal à zéro. En ce qui concerne les gaps optiques, ils sont compris entre 3 et 4,8 eV correspondant également à la transition de films de type  $\text{SiC}_x\text{:H}$  aux films de type  $\text{SiN}_x$ . Nous avons pu voir que le maximum de ce paramètre est obtenu pour différentes valeurs de rapport de gaz réactifs en fonction du procédé utilisé. Ce maximum se décale vers les valeurs faibles de R quand la puissance du plasma ECR augmente. La détermination du paramètre d'Urbach de nos films a révélé que ceux déposés sans excitation microonde contiennent le moins de désordre structural. Nous avons montré également que ce désordre est d'autant plus important que les films sont riches en carbone. Nous soulignons qu'à ce stade, la série d'échantillons déposée par pulvérisation réactive assistée par plasmas ECR à une excitation microonde de 400 W présente la plus large gamme de variation des propriétés optiques :  $n = [1,82-2,33]$  et  $E_g = [3-4,8 \text{ eV}]$ .

La constante diélectrique des films élaborés varie de 4 à 7,6 quand la composition des films passe d'un  $\text{SiC}_x\text{:H}$  à un  $\text{SiN}_x$ , correspondant à ceux issus de la littérature. En termes de densité de charge dans nos films, les valeurs obtenues sont comprises entre  $10^{11}$  et  $1,4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Ces valeurs sont similaires à celles des matériaux les plus utilisés pour la passivation par effet de champ. Nous avons réalisé également une étude qualitative de la densité des états d'interface à l'aide de la pente de la zone de déplétion des courbes C-V. Cette étude nous a révélé que l'augmentation de la puissance de l'excitation microonde des plasmas ECR conduit à une augmentation de la densité des états d'interface par la création de défauts au niveau de l'interface Si/ $\text{SiN}_x$ .

Une tentative d'amélioration de cette interface a été réalisée par nitruration des substrats de silicium par deux sources plasma  $\text{N}_2$ . Les résultats obtenus ont montré que la nitruration par la source GDS est plus efficace que celle réalisée par la source ECR, du fait que l'épaisseur nitrurée est plus importante. De plus, elle a permis de réduire la densité d'états d'interface de nos échantillons, tandis que la nitruration par ECR a conduit à une augmentation de celle-ci. Nous avons démontré par la suite que le traitement des substrats par nitruration n'a pas d'effet sur les propriétés optiques et électriques des  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  et que le caractère antireflet et passivant de ces couches est conservé.





## Conclusion générale et perspectives



Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier l'effet de l'ajout de l'excitation microonde ECR à la pulvérisation réactive utilisée pour le dépôt de films de carbonitride de silicium dont les caractéristiques, notamment la stœchiométrie et les propriétés optiques et électriques et l'état de l'interface dépôt/substrat, sont susceptibles d'être modifiées en fonction des paramètres expérimentaux.

Une partie de ce travail a consisté en l'étude de la réactivité de la cible de silicium avec les espèces réactives, notamment  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2$ , par spectroscopie d'émission optique pour les différentes configurations du procédé de dépôts, à savoir la pulvérisation réactive, le plasma ECR à excitation microonde puis la combinaison des deux.

L'ajout du plasma ECR à la pulvérisation réactive permet d'augmenter la densité électronique du plasma. Ceci contribue à une dissociation plus forte des précurseurs gazeux ( $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2$ ). L'excitation microonde supplémentaire conduit également à une augmentation de la pulvérisation de la cible de Si. Cette augmentation contrebalance l'effet de l'augmentation de la densité des espèces actives issues de la dissociation des précurseurs, qui augmente aussi avec la puissance. Ceci empêche l'accélération de l'empoisonnement de la cible.

La suite de ce travail a porté sur l'élaboration des films  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ , sans plasma ECR dans un premier temps, puis avec l'ajout de ce plasma à des puissances de 400 et 800 W.

Sans plasma ECR, des films  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  de stœchiométrie variable ont été obtenus en changeant le rapport de gaz réactifs R. Leur composition va d'un film avec un rapport C/Si=1,9 pour R=0 à un film avec un rapport N/Si= 1,3 pour R=0,7. Des taux importants de carbone ont été obtenus à  $R \leq 0,3$ . Ceci est dû à la formation de liaisons de type C-C et C=C que nous avons révélée par XPS (22 et 43% respectivement pour R=0).

En ce qui concerne les dépôts en présence du plasma ECR, l'excitation microonde supplémentaire a permis d'augmenter le taux de silicium dans les films suite à une pulvérisation plus forte de la cible de Si. L'augmentation de la puissance microonde conduit à l'augmentation du flux de particules qui arrivent à la surface de l'échantillon, permettant ainsi une augmentation de la vitesse de croissance. Elle a permis également de diminuer le taux des liaisons C=C dans les films. De plus, la dissociation plus forte du méthane grâce au plasma ECR permet d'augmenter la quantité d'hydrogène libre dans les films.

L'origine d'oxygène détecté dans les films a été déterminée grâce aux analyses XPS in-situ réalisées à l'IMN. Cet oxygène provient principalement de l'exposition à l'air qui suit le

dépôt. L'augmentation du taux d'oxygène en fonction du rapport de gaz réactifs R est due quant à elle au caractère hydrophile qu'acquièrent les films quand le taux de liaisons X-H diminue.

La dernière partie de cette thèse a consisté, dans un premier temps, à étudier les propriétés optiques et électriques des films déposés sans et avec plasma ECR. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la modification de la surface de silicium par nitruration par plasma N<sub>2</sub>.

L'étude de l'indice de réfraction des films déterminé à 633 nm a révélé une variation de 1,82 à 2,33 correspondant à des évolutions de la composition chimique de films de type SiC<sub>x</sub>:H aux films de type SiN<sub>x</sub>. Le coefficient d'extinction relevé pour tous les films est égal à zéro pour  $\lambda \geq 550$  nm, ce qui signifie que les films déposés par les trois configurations sont transparents dans cette gamme. Les gaps optiques des films sont compris entre 3 et 4,8 eV correspondant également à la transition de films de type SiC<sub>x</sub>:H aux films de type SiN<sub>x</sub>.

Pour être utilisés en tant qu'antireflet pour les cellules photovoltaïques de Si, la couche doit avoir un indice de réfraction de 2,1 à 633 nm et un gap optique supérieur à 3 eV (transparent). Le fait que ces valeurs se situent dans les gammes de variation de n et E<sub>g</sub> que nous avons obtenus signifie que les films SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H sont de bons candidats antireflet.

La constante diélectrique des échantillons étudiés varie de 4 à 7,6 en fonction de leur composition chimique. Quant aux valeurs de densité de charge, elles sont comprises entre 10<sup>11</sup> et 1,410<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>. De plus, nous avons mis en évidence la présence d'hydrogène dans les films, qui peut atteindre 2,2.10<sup>22</sup> at/cm<sup>3</sup>. Ces caractéristiques ressemblent à celles des films les plus utilisés pour la passivation des cellules PV de Si, à savoir SiO<sub>2</sub> et SiN:H.

Nous pouvons établir un lien indirect entre la puissance du plasma ECR et les propriétés optiques et électriques des films SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H. En effet, la variation de cette puissance conduit à des changements de la chimie du plasma, ces changements ont une répercussion directe sur la stœchiométrie des films. Ainsi, la stœchiométrie régit les propriétés fonctionnelles des couches élaborées.

Une étude qualitative de l'effet du plasma ECR sur la densité d'états d'interface a permis de mettre en évidence une augmentation de celle-ci en fonction de la puissance microonde. Nous nous sommes intéressés ensuite à l'amélioration de l'interface SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H/Si par nitruration à l'aide de deux types de plasma N<sub>2</sub> (ECR et GDS).

La nitruration par la source GDS a permis d'obtenir une couche nitrurée plus épaisse que celle obtenue par la source ECR. Elle a permis également de réduire la densité d'états d'interface tandis que la nitruration par ECR a conduit à un effet inverse.

Suite à ces travaux, des études complémentaires sont à envisager, notamment en termes d'analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique. Nous soupçonnons que la densité électronique varie en fonction de la puissance du plasma ECR et joue un rôle très important dans la réactivité des espèces. Nous poursuivrons l'étude de la phase plasma par le suivi des ions  $\text{Ar}^+$ . Ceci nous permettra d'affirmer les hypothèses émises, notamment pour expliquer la dissociation des gaz et la variation de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance microonde. L'association de la pulvérisation réactive et l'excitation microonde ECR pourrait engendrer d'autres phénomènes, tels que la gravure de surface. Nous souhaitons suivre la gravure de substrats de silicium par l'hydrogène dans le cas d'un plasma ECR de méthane, à travers l'espèce  $\text{SiH}$ , afin d'évaluer les défauts de surface qui peuvent être générés et leur effet sur les caractéristiques électriques des films que nous déposerons par-dessus. Le suivi de l'espèce  $\text{CN}$  sera effectué également dans le but d'étudier la gravure des films  $\text{SiC}_x\text{:H}$  par un plasma  $\text{N}_2$  et l'influence de ce phénomène sur la composition de ces films.

En ce qui concerne la microstructure des films, une étude par diffraction des rayons X a montré qu'ils sont tous amorphes. Nous avons entamé une étude de l'ordre à courte distance par fonctions de distribution des paires pour déterminer si un tel ordre existe dans les films déposés et son éventuelle évolution en fonction des paramètres expérimentaux. Cette étude pourrait expliquer l'évolution du paramètre d'Urbach en fonction de la composition.

L'étude des propriétés électriques des films sera complétée par une étude des liaisons pendantes par résonance paramagnétique électronique (RPE) afin de mettre en évidence leur effet sur la propriété de passivation.

Les propriétés optiques et électriques des films  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  élaborés montre leur potentiel en tant que couches antireflet et de passivation. L'évaluation de leur efficacité envisagée à travers des tests en condition d'utilisation, notamment des mesures de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires et des mesures de réflectance.

Etant dans la première phase de l'étude de la nitruration de silicium par plasma  $\text{N}_2$ , nous souhaitons l'approfondir pour comprendre les phénomènes mis en jeu lors de cette nitruration et pouvoir ainsi comprendre les différences apportées par chacune des sources plasma utilisées pour cet effet. Cette étude sera ensuite poursuivie par une caractérisation électrique complète

pour déterminer quantitativement la densité des états d'interface et comment ce paramètre évolue en fonction des différents paramètres expérimentaux.





## V. Références bibliographiques



- [1] BP Statistical Review of World Energy, 2018.
- [2] J. Szlufcik, S. Sivthatham, J.F. Nlis, Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells, in: 1997: pp. 711–729.
- [3] W. Daves, A. Krauss, N. Behnel, V. Häublein, A. Bauer, L. Frey, Amorphous silicon carbide thin films (a-SiC:H) deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition as protective coatings for harsh environment applications, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 5892–5898. doi:10.1016/j.tsf.2011.02.089.
- [4] P. Kouakou, M. Belmahi, V. Brien, V. Hody, H.-N. Migeon, J. Bougdira, Role of silicon on the growth mechanisms of CN<sub>x</sub> and SiCN thin films by N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave plasma assisted chemical vapour deposition, *Surface and Coatings Technology*. 203 (2008) 277–283. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.09.002.
- [5] A.S. Bhattacharyya, S.K. Mishra, Raman studies on nanocomposite silicon carbonitride thin film deposited by r.f. magnetron sputtering at different substrate temperatures, *Journal of Raman Spectroscopy*. 41 (2010) 1234–1239. doi:10.1002/jrs.2588.
- [6] V.I. Ivashchenko, A.O. Kozak, O.K. Porada, L.A. Ivashchenko, O.K. Sinelnichenko, O.S. Lytvyn, T.V. Tomila, V.J. Malakhov, Characterization of SiCN thin films: Experimental and theoretical investigations, *Thin Solid Films*. 569 (2014) 57–63. doi:10.1016/j.tsf.2014.08.027.
- [7] T. Lube, J. Dusza, A silicon nitride reference material—A testing program of ESIS TC6, *Journal of the European Ceramic Society*. 27 (2007) 1203–1209. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.020.
- [8] H. Matsumura, Formation of Silicon-Based Thin Films Prepared by Catalytic Chemical Vapor Deposition (Cat-CVD) Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 3175. doi:10.1143/JJAP.37.3175.
- [9] A. Thouvenin, Dépôt et caractérisation de couches minces de SiC<sub>x</sub>Ny.H par CVD assistée par plasma micro-ondes ECR avec précurseurs organosiliciés, thesis, Université de Lorraine, 2016. <http://www.theses.fr/2016LORR0196> (accessed September 17, 2018).
- [10] W. Kafrouni, Membranes a-SiC<sub>x</sub>Ny:H déposées par CVD-plasma. Tamis moléculaire pour la perméation de l'hélium, Université Montpellier 2, 2009.
- [11] E. Vassallo, A. Cremona, F. Ghezzi, F. Delleria, L. Laguardia, G. Ambrosone, U. Coscia, Structural and optical properties of amorphous hydrogenated silicon carbonitride films produced by PECVD, *Applied Surface Science*. 252 (2006) 7993–8000. doi:10.1016/j.apsusc.2005.10.017.
- [12] H.Y. Lin, Y.C. Chen, C.Y. Lin, Y.P. Tong, L.G. Hwa, K.H. Chen, L.C. Chen, Field emission of nanostructured amorphous SiCN films deposited by reactive magnetron sputtering of SiC in CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere, *Thin Solid Films*. 416 (2002) 85–91. doi:10.1016/S0040-6090(02)00712-5.
- [13] A. Badzian, T. Badzian, W.D. Drawl, R. Roy, Silicon carbonitride: a rival to cubic boron nitride, *Diamond and Related Materials*. 7 (1998) 1519–1525. doi:10.1016/S0925-9635(98)00228-3.
- [14] H.L. Chang, C.M. Hsu, C.T. Kuo, Forming silicon carbon nitride crystals and silicon carbon nitride nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 4638–4640. doi:10.1063/1.1487925.
- [15] L. Liao, Z. Xu, K.H. Liu, W.L. Wang, S. Liu, X.D. Bai, E.G. Wang, J.C. Li, C. Liu, Large-scale aligned silicon carbonitride nanotube arrays: Synthesis, characterization, and field emission property, *Journal of Applied Physics*. 101 (2007) 114306. doi:10.1063/1.2738378.

- [16] N.J. Wagner, W.W. Gerberich, J.V.R. Heberlein, Thermal plasma chemical vapor deposition of wear-resistant, hard Si–C–N coatings, *Surface and Coatings Technology*. 201 (2006) 4168–4173. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.047.
- [17] E. Xie, Z. Ma, H. Lin, Z. Zhang, D. He, Preparation and characterization of SiCN films, *Optical Materials*. 23 (2003) 151–156. doi:10.1016/S0925-3467(03)00077-6.
- [18] X.-W. Du, Y. Fu, J. Sun, P. Yao, The evolution of microstructure and photoluminescence of SiCN films with annealing temperature, *Journal of Applied Physics*. 99 (2006) 093503. doi:10.1063/1.2194208.
- [19] N.I. Fainer, V.I. Kosyakov, Phase composition of thin silicon carbonitride films obtained by plasma enhanced chemical vapour deposition using organosilicon compounds, *J Struct Chem*. 56 (2015) 163–174. doi:10.1134/S0022476615010229.
- [20] Y. Awad, M.A. El Khakani, C. Aktik, J. Mouine, N. Camiré, M. Lessard, M. Scarlete, Thermally induced interfacial interactions between various metal substrates and a-SiC thin films deposited by a polymer-source chemical vapor deposition, *Materials Chemistry and Physics*. 104 (2007) 350–355. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.03.030.
- [21] C. Zhuang, R. Fuchs, C. Schlemper, T. Staedler, X. Jiang, Mechanical behavior of hard amorphous Si–C–N thin films, *Thin Solid Films*. 592 (2015) 167–174. doi:10.1016/j.tsf.2015.09.021.
- [22] E. Graef, *International Technology Roadmap for Semiconductor 2.0*, 2015th ed. (2015).
- [23] T. Usami, T. Ide, Y. Kakuhara, Y. Ajima, K. Ueno, T. Maruyama, Y. Yu, E. Apen, K. Chattopadhyay, B. van Schravendijk, N. Oda, M. Sekine, Highly Reliable Interface of Self-aligned CuSiN process with Low-k Sic barrier dielectric (k3.5) for 65nm node and beyond, in: *2006 International Interconnect Technology Conference*, 2006: pp. 125–127. doi:10.1109/IITC.2006.1648665.
- [24] Y. Kuo, Plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride as a gate dielectric film for amorphous silicon thin film transistors—a critical review, *Vacuum*. 51 (1998) 741–745. doi:10.1016/S0042-207X(98)00282-6.
- [25] J. Yota, Effects of Deposition Method of PECVD Silicon Nitride as MIM Capacitor Dielectric for GaAs HBT Technology, *ECS Trans*. 35 (2011) 229–240. doi:10.1149/1.3572286.
- [26] Z. Khatami, P.R.J. Wilson, J. Wojcik, P. Mascher, The influence of carbon on the structure and photoluminescence of amorphous silicon carbonitride thin films, *Thin Solid Films*. 622 (2017) 1–10. doi:10.1016/j.tsf.2016.12.014.
- [27] W. Liao, X. Zeng, W. Yao, X. Wen, Photoluminescence and carrier transport mechanisms of silicon-rich silicon nitride light emitting device, *Applied Surface Science*. 351 (2015) 1053–1059. doi:10.1016/j.apsusc.2015.06.050.
- [28] T. Stapinski, B. Swatowska, a-Si:C:H and a-Si:N:H Thin Films Obtained by PECVD for Applications in Silicon Solar Cells, *Journal of Elec Materi*. 37 (2008) 905–911. doi:10.1007/s11664-008-0422-7.
- [29] S. Majee, M.F. Cerqueira, D. Tondelier, J.C. Vanel, B. Geffroy, Y. Bonnassieux, P. Alpuim, J.E. Bourée, Permeation barrier performance of Hot Wire-CVD grown silicon-nitride films treated by argon plasma, *Thin Solid Films*. 575 (2015) 72–75. doi:10.1016/j.tsf.2014.10.009.
- [30] P. Alpuim, S. Majee, M.F. Cerqueira, D. Tondelier, B. Geffroy, Y. Bonnassieux, J.E. Bourée, Effect of argon ion energy on the performance of silicon nitride multilayer permeation barriers grown by hot-wire CVD on polymers, *Thin Solid Films*. 595 (2015) 258–265. doi:10.1016/j.tsf.2015.09.048.
- [31] S. Ueno, Y. Konishi, K. Azuma, Highly water-impermeable SiN<sub>x</sub> film prepared using surface-wave-plasma chemical vapor deposition and improvement of the barrier

- performance for organic light-emitting displays, *Thin Solid Films*. 580 (2015) 116–119. doi:10.1016/j.tsf.2014.09.067.
- [32] K. Azuma, S. Ueno, Y. Konishi, K. Takahashi, Transparent silicon nitride films prepared by surface wave plasma chemical vapor deposition under low temperature conditions, *Thin Solid Films*. 580 (2015) 111–115. doi:10.1016/j.tsf.2014.09.068.
- [33] N. Tabassum, V. Nikas, B. Ford, M. Huang, A.E. Kaloyeros, S. Gallis, Time-resolved analysis of the white photoluminescence from chemically synthesized SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> thin films and nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 043104. doi:10.1063/1.4959834.
- [34] V. Nikas, N. Tabassum, B. Ford, L. Smith, A.E. Kaloyeros, S. Gallis, Strong visible light emission from silicon-oxycarbide nanowire arrays prepared by electron beam lithography and reactive ion etching, *Journal of Materials Research*. 30 (2015) 3692–3699. doi:10.1557/jmr.2015.346.
- [35] S. Gallis, V. Nikas, E. Eisenbraun, M. Huang, A.E. Kaloyeros, On the effects of thermal treatment on the composition, structure, morphology, and optical properties of hydrogenated amorphous silicon-oxycarbide, *Journal of Materials Research*. 24 (2009) 2561–2573. doi:10.1557/jmr.2009.0308.
- [36] S. Gallis, M. Huang, A.E. Kaloyeros, Efficient energy transfer from silicon oxycarbide matrix to Er ions via indirect excitation mechanisms, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 161914. doi:10.1063/1.2730583.
- [37] J.M. Ramírez, A. Ruiz-Caridad, J. Wojcik, A.M. Gutierrez, S. Estradé, F. Peiró, P. Sanchís, P. Mascher, B. Garrido, Luminescence properties of Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> co-doped SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films: Prospects for color tunability in silicon-based hosts, *Journal of Applied Physics*. 119 (2016) 113108. doi:10.1063/1.4944433.
- [38] L. Wang, H. Qin, W. Zhang, L. Zhang, D. Yan, High reliability of vanadyl-phthalocyanine thin-film transistors using silicon nitride gate insulator, *Thin Solid Films*. 545 (2013) 514–516. doi:10.1016/j.tsf.2013.07.044.
- [39] A. Ahnood, Y. Suzuki, A. Madan, A. Nathan, Pulsed-radio frequency plasma enhanced chemical vapour deposition of low temperature silicon nitride for thin film transistors, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 4831–4834. doi:10.1016/j.tsf.2012.03.010.
- [40] J. Wei, P.L. Ong, F.E.H. Tay, C. Iliescu, A new fabrication method of low stress PECVD SiN<sub>x</sub> layers for biomedical applications, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 5181–5188. doi:10.1016/j.tsf.2007.07.051.
- [41] J.M. Maloney, S.A. Lipka, S.P. Baldwin, In Vivo Biostability of CVD Silicon Oxide and Silicon Nitride Films, *MRS Online Proceedings Library Archive*. 872 (2005). doi:10.1557/PROC-872-J14.3.
- [42] G. Kotzar, M. Freas, P. Abel, A. Fleischman, S. Roy, C. Zorman, J.M. Moran, J. Melzak, Evaluation of MEMS materials of construction for implantable medical devices, *Biomaterials*. 23 (2002) 2737–2750. doi:10.1016/S0142-9612(02)00007-8.
- [43] A. Neumann, T. Reske, M. Held, K. Jahnke, C. Ragoß, H.R. Maier, Comparative investigation of the biocompatibility of various silicon nitride ceramic qualities in vitro, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 15 (2004) 1135–1140. doi:10.1023/B:JMSM.0000046396.14073.92.
- [44] C.C.G. e Silva, B. König, M.J. Carbonari, M. Yoshimoto, S. Allegrini, J.C. Bressiani, Tissue response around silicon nitride implants in rabbits, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 84A (2008) 337–343. doi:10.1002/jbm.a.31363.
- [45] T.J. Webster, A.A. Patel, M.N. Rahaman, B. Sonny Bal, Anti-infective and osteointegration properties of silicon nitride, poly(ether ether ketone), and titanium implants, *Acta Biomaterialia*. 8 (2012) 4447–4454. doi:10.1016/j.actbio.2012.07.038.

- [46] G. Poulain, Procédés laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques en silicium à haut rendement, phdthesis, INSA de Lyon, 2012. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00932583/document> (accessed February 15, 2019).
- [47] S. Thibert, Etude de la métallisation de la face avant des cellules photovoltaïques en silicium, phdthesis, Université de Grenoble, 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127018/document> (accessed February 15, 2019).
- [48] T. Tiedje, E. Yablonovitch, G.D. Cody, B.G. Brooks, Limiting efficiency of silicon solar cells, *IEEE Transactions on Electron Devices*. 31 (1984) 711–716. doi:10.1109/T-ED.1984.21594.
- [49] D. Macdonald, Recombination and Trapping in Multicrystalline Silicon Solar Cells, (2001). <https://openresearch-repository.anu.edu.au/handle/1885/47793> (accessed February 17, 2019).
- [50] M.A. Green, Limits on the open-circuit voltage and efficiency of silicon solar cells imposed by intrinsic Auger processes, *IEEE Transactions on Electron Devices*. 31 (1984) 671–678. doi:10.1109/T-ED.1984.21588.
- [51] H.K. Raut, V.A. Ganesh, A.S. Nair, S. Ramakrishna, Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3779–3804. doi:10.1039/C1EE01297E.
- [52] D. Qi, N. Lu, H. Xu, B. Yang, C. Huang, M. Xu, L. Gao, Z. Wang, L. Chi, Simple Approach to Wafer-Scale Self-Cleaning Antireflective Silicon Surfaces, *Langmuir*. 25 (2009) 7769–7772. doi:10.1021/la9013009.
- [53] L. Yao, J. He, Recent progress in antireflection and self-cleaning technology – From surface engineering to functional surfaces, *Progress in Materials Science*. 61 (2014) 94–143. doi:10.1016/j.pmatsci.2013.12.003.
- [54] M. Boudot, Elaboration et caractérisation d'un vernis antireflet sol-gel innovant pour application dans les systèmes d'écrans embarqués en aéronautique, PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- [55] J.-F. Lelievre, Elaboration de SiNx: H par PECVD: optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques, Thesis of INSA Lyon. (2007).
- [56] B. Plujat, Etude des interactions plasma/surface pour la compréhension de la croissance de couches minces SiCN : H et leur interface film/substrat : répercussions sur leurs propriétés, Université de Perpignan, 2017. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01590593/document> (accessed June 6, 2018).
- [57] A. Farhaoui, Les oxynitrides de silicium déposés par pulvérisation en gaz réactif pulsé pour des dispositifs antireflets à gradient d'indice de réfraction, Clermont-Ferrand 2, 2016. <http://www.theses.fr/2016CLF22711> (accessed September 6, 2018).
- [58] A. Bousquet, Dépôt de couches minces par plasma pulsé radiofréquence et basse pression en mélange hexaméthylsiloxane / oxygène, thesis, Nantes, 2005. <http://www.theses.fr/2005NANT2084> (accessed April 29, 2019).
- [59] X. Gao, X. Yan, X. Yao, L. Xu, K. Zhang, J. Zhang, B. Yang, L. Jiang, The Dry-Style Antifogging Properties of Mosquito Compound Eyes and Artificial Analogues Prepared by Soft Lithography, *Advanced Materials*. 19 (2007) 2213–2217. doi:10.1002/adma.200601946.
- [60] J. Wu, H. Wang, L. Bao, J. Zhong, R. Chen, L. Sun, Novel raspberry-like hollow SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanocomposites with improved photocatalytic self-cleaning properties: Towards antireflective coatings, *Thin Solid Films*. 651 (2018) 48–55. doi:10.1016/j.tsf.2018.02.009.
- [61] U. Mehmood, F.A. Al-Sulaiman, B.S. Yilbas, B. Salhi, S.H.A. Ahmed, M.K. Hossain, Superhydrophobic surfaces with antireflection properties for solar applications: A critical

- review, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 157 (2016) 604–623. doi:10.1016/j.solmat.2016.07.038.
- [62] 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, (n.d.) 209.
- [63] A. Defresne, Amélioration de la passivation de cellules solaires de silicium à hétérojonction grâce à l'implantation ionique et aux recuits thermiques, phdthesis, Université Paris-Saclay, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01580995/document> (accessed October 19, 2018).
- [64] J. Vallade, Développement d'une technique innovante pour le dépôt en continu de couches minces pour cellules photovoltaïques : couches antireflets et passivantes sur cellule silicium, thesis, Perpignan, 2013. <http://www.theses.fr/2013PERP1155> (accessed February 17, 2019).
- [65] D.L. Smith, A.S. Alimonda, C.-C. Chen, S.E. Ready, B. Wacker, Mechanism of SiN<sub>x</sub> H<sub>y</sub> Deposition from NH<sub>3</sub> - SiH<sub>4</sub> Plasma, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 614–623. doi:10.1149/1.2086517.
- [66] J.-F. Lelièvre, E. Fourmond, A. Kaminski, O. Palais, D. Ballutaud, M. Lemiti, Study of the composition of hydrogenated silicon nitride SiN<sub>x</sub>:H for efficient surface and bulk passivation of silicon, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 93 (2009) 1281–1289. doi:10.1016/j.solmat.2009.01.023.
- [67] R. Bazinette, J.-F. Lelièvre, L. Gaudy, F. Massines, Influence of the Discharge Mode on the Optical and Passivation Properties of SiN<sub>x</sub>:H Deposited by PECVD at Atmospheric Pressure, *Energy Procedia*. 92 (2016) 309–316. doi:10.1016/j.egypro.2016.07.087.
- [68] J.D. Li, G.S. Shen, W.L. Chen, Z. Li, R.J. Hong, Preparation of SiN<sub>x</sub> multilayer films by mid-frequency magnetron sputtering for crystalline silicon solar cells, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 59 (2017) 40–44. doi:10.1016/j.mssp.2016.11.039.
- [69] D.K. Rai, C.S. Solanki, B.R. Kavaipatti, Growth of silicon nitride by nitridation of amorphous silicon at low temperature in hot-wire CVD, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 67 (2017) 46–54. doi:10.1016/j.mssp.2017.05.015.
- [70] A. Markwitz, G.V. White, W.J. Trompetter, I.W.M. Brown, Influence of the Native Oxide Layer on the Silicon Surface During Initial Stages of Nitridation, *Mikrochim Acta*. 137 (2001) 49–56. doi:10.1007/s006040170027.
- [71] R.G. Pigeon, A. Varma, Quantitative kinetic analysis of silicon nitridation, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*. 28 (1993) 2999–3013. doi:10.1007/BF00354705.
- [72] G. Petzow, M. Herrmann, Silicon Nitride Ceramics, in: M. Jansen (Ed.), *High Performance Non-Oxide Ceramics II*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2002: pp. 47–167. doi:10.1007/3-540-45623-6\_2.
- [73] A. Cuevas, M.J. Kerr, J. Schmidt, Passivation of crystalline silicon using silicon nitride, in: *Proceedings of 3rd World Conference On Photovoltaic Energy Conversion*, 2003, 2003: pp. 913-918 Vol.1.
- [74] B. Sopori, Dielectric films for Si solar cell applications, *Journal of Elec Materi.* 34 (2005) 564–570. doi:10.1007/s11664-005-0066-9.
- [75] V. Pavrajarn, S. Kimura, Roles of Hydrogen and Oxygen in the Direct Nitridation of Silicon, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2434–2440. doi:10.1021/ie020547h.
- [76] S.P. Murarka, C.C. Chang, A.C. Adams, Thermal Nitridation of Silicon in Ammonia Gas: Composition and Oxidation Resistance of the Resulting Films, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 996–1003. doi:10.1149/1.2129223.
- [77] T. Ito, T. Nozaki, H. Arakawa, M. Shinoda, Thermally grown silicon nitride films for high-performance MNS devices, *Appl. Phys. Lett.* 32 (1978) 330–331. doi:10.1063/1.90039.

- [78] T. Hino, M. Harada, Y. Yamauchi, Y. Hirohata, Nitriding of silicon by using an electron cyclotron resonance nitrogen plasma, *Surface and Coatings Technology*. 108–109 (1998) 312–316. doi:10.1016/S0257-8972(98)00687-2.
- [79] Y. Hara, T. Shimizu, S. Shingubara, Nitridation of silicon by nitrogen neutral beam, *Applied Surface Science*. 363 (2016) 555–559. doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.096.
- [80] O. Matsumoto, *Proceeding of the 11th International Symposium on Plasma Chemistry*, in: 1993: p. 993.
- [81] J.I.P. Parra, *Optimisation d'un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation pour l'obtention de cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>*, phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01147252/document> (accessed October 18, 2018).
- [82] N. Mericam-Bourdet, *Recherche d'optimisation énergétique d'un réacteur plasma froid de traitement d'effluents gazeux chargés en composé organiques volatils à pression atmosphérique, centrale supélec*, 2012.
- [83] E. Tomasella, *Etude structurale de couches minces a-C:H déposées par plasma de méthane à 13,56 MHz: Influence des diluants argon et hélium*, Université de Franche-Comté, 1999.
- [84] A. von Engel, *Ionized Gases*, 2nd ed, 2nd ptg, Oxford University Press, Oxford, 1965. <https://www.biblio.com/book/ionized-gases-engel/d/570314652> (accessed February 17, 2019).
- [85] A. Fiala, L.C. Pitchford, J.P. Boeuf, Two-dimensional, hybrid model of low-pressure glow discharges, *Phys. Rev. E*. 49 (1994) 5607–5622. doi:10.1103/PhysRevE.49.5607.
- [86] R. Behrisch, ed., *Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single-Element Solids*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1981. <https://www.springer.com/gp/book/9783662308882> (accessed February 18, 2019).
- [87] A. Moustaghfir, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc : Application à la photoprotection du polycarbonate*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2004.
- [88] F. Rebib, *Etude structurale, optique et électrique de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive*, Université Blaise Pascal, 2006.
- [89] J.F. Ziegler, SRIM-2003, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 219–220 (2004) 1027–1036. doi:10.1016/j.nimb.2004.01.208.
- [90] G. Betz, K. Wien, Energy and angular distributions of sputtered particles, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. 140 (1994) 1–110. doi:10.1016/0168-1176(94)04052-4.
- [91] L.I. Maissel, The deposition of thin films by cathode sputtering, 3 (1971) 61.
- [92] G.E. Chapman, B.W. Farmery, M.W. Thompson, I.H. Wilson, The energy distribution of sputtered atoms from gold, *Radiation Effects*. 13 (1972) 121–129. doi:10.1080/00337577208231169.
- [93] T.L. Cottrell, *The strengths of chemical bonds*, Academic Press, 1958. [https://catalogue-bu.uca.fr/discovery/openurl?institution=33CLERMONT\\_BCIU&vid=33CLERMONT\\_BCIU:33CLERMONT\\_VU1&date=1958&aulast=Cottrell&genre=book&aunit=TL&title=The%20strengths%20of%20chemical%20bonds&sid=google](https://catalogue-bu.uca.fr/discovery/openurl?institution=33CLERMONT_BCIU&vid=33CLERMONT_BCIU:33CLERMONT_VU1&date=1958&aulast=Cottrell&genre=book&aunit=TL&title=The%20strengths%20of%20chemical%20bonds&sid=google) (accessed April 30, 2019).
- [94] N. Laegreid, G.K. Wehner, Sputtering Yields of Metals for Ar<sup>+</sup> and Ne<sup>+</sup> Ions with Energies from 50 to 600 eV, *Journal of Applied Physics*. 32 (1961) 365–369. doi:10.1063/1.1736012.

- [95] H. Oechsner, Sputtering—a review of some recent experimental and theoretical aspects, *Appl. Phys.* 8 (1975) 185–198. doi:10.1007/BF00896610.
- [96] G. Siddall, *Handbook of thin film technology*: Edited by Leon I. Maissel and Reinhard Glang. Published by McGraw-Hill, Maidenhead, Berks, UK, and New York, N. Y., 1970; ca. 1200 pages. Price £14.15., *Thin Solid Films.* 8 (1971) 473. doi:10.1016/0040-6090(71)90064-2.
- [97] K. Wasa, S. Hayakawa, *Handbook of sputter deposition technology*, (1992). [http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig\\_q=RN:24004571](http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:24004571) (accessed February 18, 2019).
- [98] G.K. Wehner, D. Rosenberg, Angular Distribution of Sputtered Material, *Journal of Applied Physics.* 31 (1960) 177–179. doi:10.1063/1.1735395.
- [99] Patterson H, Tomlin D. H., Massey Harrie Stewart Wilson, Experiments by radioactive tracer methods on sputtering by rare-gas ions, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences.* 265 (1962) 474–488. doi:10.1098/rspa.1962.0037.
- [100] G. Turban, *Interaction plasma froid matériaux*, Oléron 1987, Les éditions de physique, 1987.
- [101] D. Depla, A. Colpaert, K. Eufinger, A. Segers, J. Haemers, R. De Gryse, Target voltage behaviour during DC sputtering of silicon in an argon/nitrogen mixture, *Vacuum.* 66 (2002) 9–17. doi:10.1016/S0042-207X(01)00415-8.
- [102] N. Martin, *Etude des phenomenes d’instabilite en pulverisation r. F. Et d. C. Reactive : approche theorique du procede multicible pour l’elaboration de multicouches periodiques tixcryoz*, thesis, Besançon, 1997. <http://www.theses.fr/1997BESA2047> (accessed April 30, 2019).
- [103] F. Zoubian, *Couches minces d’oxynitride de tantale déposées par pulvérisation réactive. Étude du système Ta-Ar-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> et caractérisation des films*, thesis, Clermont-Ferrand 2, 2013. <http://www.theses.fr/2013CLF22367> (accessed October 19, 2018).
- [104] H. Hoche, D. Allebrandt, R. Riedel, C. Fasel, Development of Graded Low Friction SiCN Coatings with Extended High Temperature Stability above 1 200 °C, *Plasma Processes Polym.* 6 (2009) S649–S654. doi:10.1002/ppap.200931709.
- [105] Y. Peng, J. Zhou, Z. Zhang, B. Zhao, X. Tan, Influence of radiofrequency power on compositional, structural and optical properties of amorphous silicon carbonitride films, *Applied Surface Science.* 256 (2010) 2189–2192. doi:10.1016/j.apsusc.2009.09.071.
- [106] K.B. Sundaram, J. Alizadeh, Deposition and optical studies of silicon carbide nitride thin films, *Thin Solid Films.* 370 (2000) 151–154. doi:10.1016/S0040-6090(00)00956-1.
- [107] W.L. Li, Z.G. Zhang, J.L. Yang, W.D. Fei, Effect of electron beam irradiation on structure and properties of SiCN thin films prepared by plasma assisted radio frequency magnetron sputtering, *Vacuum.* 86 (2011) 457–460. doi:10.1016/j.vacuum.2011.09.013.
- [108] R.M. Dey, D. Patil, S. Kulkarni, Integrated characterization study of diamond like carbon (DLC) synthesized by 2.45GHZ microwave electron cyclotron resonance (ECR) plasma CVD, *Surface and Coatings Technology.* 328 (2017) 30–43. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.08.017.
- [109] H. Abu Samra, A. Kumar, J. Xia, T. Staedler, X. Jiang, Development of a new generation of amorphous hard coatings based on the Si–B–C–N–O system for applications in extreme conditions, *Surface and Coatings Technology.* 223 (2013) 52–67. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.02.028.
- [110] N. Majeri, *Production de rayons X par plasma ECR*, thesis, Orléans, 2009. <http://www.theses.fr/2009ORLE2077> (accessed September 17, 2018).
- [111] N. Adrouche, *Diagnostic du plasma de la source d’ions ECR SIMPA par spectroscopie X, Collision d’ions néon hydrogénéoïdes avec des agrégats d’argon*, phdthesis, Université

- Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00105774/document> (accessed September 17, 2018).
- [112] A. Kacha, Caractérisation électrique et photoélectrique des hétéros structures à base des composés III-V nitrurés, Université Djillali Liabes de Sidi-Bel-Abbes, 2017.
- [113] H. Mehdi, G. Monier, P.E. Hoggan, L. Bideux, C. Robert-Goumet, V.G. Dubrovskii, Combined angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy, density functional theory and kinetic study of nitridation of gallium arsenide, *Applied Surface Science*. 427 (2018) 662–669. doi:10.1016/j.apsusc.2017.08.002.
- [114] D.H. Lee, K.-T. Kim, Y.-H. Song, W.S. Kang, S. Jo, Mapping Plasma Chemistry in Hydrocarbon Fuel Processing Processes, *Plasma Chem Plasma Process*. 33 (2013) 249–269. doi:10.1007/s11090-012-9407-7.
- [115] T. Nozaki, A. Hattori, K. Okazaki, Partial oxidation of methane using a microscale non-equilibrium plasma reactor, *Catalysis Today*. 98 (2004) 607–616. doi:10.1016/j.cattod.2004.09.053.
- [116] M. Dries, Methane conversion in a plasma reactor, Universiteit Gent, 2016.
- [117] T. Minea, Methane activation in a microwave plasma reactor, in: Atwerp, Belgium, 2015.
- [118] H. Toyoda, H. Kojima, H. Sugai, Mass spectroscopic investigation of the CH<sub>3</sub> radicals in a methane rf discharge, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 1507–1509. doi:10.1063/1.101336.
- [119] P.B. Davies, P.M. Martineau, Diagnostics and modeling of silane and methane Plasma CVD Processes, *Advanced Materials*. 4 (1992) 729–736. doi:10.1002/adma.19920041104.
- [120] K. Hassouni, O. Leroy, S. Farhat, A. Gicquel, Modeling of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Moderate-Pressure Microwave Plasma Used for Diamond Deposition, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 18 (1998) 325–362. doi:10.1023/A:1021845402202.
- [121] A. Erradi, Etude de l'interaction de l'hydrogène avec les couches minces de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H), Université de Toulouse, 2011.
- [122] N. Derkaoui, C. Rond, K. Hassouni, A. Gicquel, Spectroscopic analysis of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave plasma and fast growth rate of diamond single crystal, *Journal of Applied Physics*. 115 (2014) 233301. doi:10.1063/1.4883955.
- [123] G. Turban, M. Zarrabian, J. Hong, Plasma Deposition of Diamond-Like Carbon and Carbon-Nitride Films in an Electron Cyclotron Resonance-Radio Frequency Discharge, *MRS Online Proceedings Library Archive*. 544 (1998). doi:10.1557/PROC-544-89.
- [124] P. Mérel, M. Tabbal, M. Chaker, M. Moisan, A. Ricard, Influence of the field frequency on the nitrogen atom yield in the remote plasma of an high frequency discharge, *Plasma Sources Sci. Technol.* 7 (1998) 550–556. doi:10.1088/0963-0252/7/4/012.
- [125] M. Capitelli, G. Colonna, G. D'Ammando, V. Laporta, A. Laricchiuta, The role of electron scattering with vibrationally excited nitrogen molecules on non-equilibrium plasma kinetics, *Physics of Plasmas*. 20 (2013) 101609. doi:10.1063/1.4824003.
- [126] D.L. Crintea, U. Czarnetzki, S. Iordanova, I. Koleva, D. Luggenhölscher, Plasma diagnostics by optical emission spectroscopy on argon and comparison with Thomson scattering, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 045208. doi:10.1088/0022-3727/42/4/045208.
- [127] F.J. Kampas, R.W. Griffith, Optical emission spectroscopy: Toward the identification of species in the plasma deposition of hydrogenated amorphous silicon alloys, *Solar Cells*. 2 (1980) 385–400. doi:10.1016/0379-6787(80)90014-9.
- [128] K.J. Clay, S.P. Speakman, G. a. J. Amaratunga, S.R.P. Silva, Characterization of a-C:H:N deposition from CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> rf plasmas using optical emission spectroscopy, *Journal of Applied Physics*. 79 (1996) 7227–7233. doi:10.1063/1.361439.

- [129] M.H. Abdallah, J.M. Mermet, The behavior of nitrogen excited in an inductively coupled argon plasma, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 19 (1978) 83–91. doi:10.1016/0022-4073(78)90042-0.
- [130] S. Berg, T. Nyberg, Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes, *Thin Solid Films*. 476 (2005) 215–230. doi:10.1016/j.tsf.2004.10.051.
- [131] N. Britun, M. Gaillard, A. Ricard, Y.M. Kim, K.S. Kim, J.G. Han, Determination of the vibrational, rotational and electron temperatures in N<sub>2</sub> and Ar–N<sub>2</sub> rf discharge, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 1022–1029. doi:10.1088/0022-3727/40/4/016.
- [132] L. Holland, R.E.L. Cox, Getter sputtering—a review, *Vacuum*. 24 (1974) 107–116. doi:10.1016/0042-207X(74)92453-1.
- [133] D. Depla, R. De Gryse, Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation, *Surface and Coatings Technology*. 183 (2004) 184–189. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.006.
- [134] Y.C. Kim, Michel. Boudart, Recombination of oxygen, nitrogen, and hydrogen atoms on silica: kinetics and mechanism, *Langmuir*. 7 (1991) 2999–3005. doi:10.1021/la00060a016.
- [135] A. Farhaoui, A. Bousquet, R. Smaali, A. Moreau, E. Centeno, J. Cellier, C. Bernard, R. Rapegno, F. Réveret, E. Tomasella, Reactive gas pulsing sputtering process, a promising technique to elaborate silicon oxynitride multilayer nanometric antireflective coatings, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (2017) 015306. doi:10.1088/1361-6463/50/1/015306.
- [136] F. Rebib, E. Tomasella, M. Dubois, J. Cellier, T. Sauvage, M. Jacquet, SiO<sub>x</sub>Ny thin films deposited by reactive sputtering: Process study and structural characterisation, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 3480–3487. doi:10.1016/j.tsf.2006.10.125.
- [137] F. Rebib, E. Tomasella, M. Dubois, J. Cellier, T. Sauvage, M. Jacquet, Structural and optical investigations of SiO<sub>x</sub>Ny thin films deposited by R.F. sputtering, *Surface and Coatings Technology*. 200 (2005) 330–333. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.02.088.
- [138] V. Stranak, M. Quaas, R. Bogdanowicz, H. Steffen, H. Wulff, Z. Hubicka, M. Tichy, R. Hippler, Effect of nitrogen doping on TiO<sub>x</sub>Ny thin film formation at reactive high-power pulsed magnetron sputtering, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 285203. doi:10.1088/0022-3727/43/28/285203.
- [139] J. Guillot, A. Jouaiti, L. Imhoff, B. Domenichini, O. Heintz, S. Zerkout, A. Mosser, S. Bourgeois, Nitrogen plasma pressure influence on the composition of TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> sputtered films, *Surface and Interface Analysis*. 33 (2002) 577–582. doi:10.1002/sia.1423.
- [140] A. Bousquet, F. Zoubian, J. Cellier, C. Taviot-Gueho, T. Sauvage, E. Tomasella, Structural and ellipsometric study on tailored optical properties of tantalum oxynitride films deposited by reactive sputtering, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 475201. doi:10.1088/0022-3727/47/47/475201.
- [141] K. Yamamoto, Y. Koga, S. Fujiwara, XPS studies of amorphous SiCN thin films prepared by nitrogen ion-assisted pulsed-laser deposition of SiC target, *Diamond and Related Materials*. 10 (2001) 1921–1926. doi:10.1016/S0925-9635(01)00422-8.
- [142] H.S. Medeiros, R.S. Pessoa, J.C. Sagás, M. a Fraga, L. V Santos, H.S. Maciel, M. Massi, a S.D.S. Sobrinho, M.E.H.M. da Costa, Effect of nitrogen content in amorphous SiC<sub>x</sub>NyO<sub>z</sub> thin films deposited by low temperature reactive magnetron co-sputtering technique, *Surface and Coatings Technology*. 206 (2011) 1787–1795. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.062.
- [143] Z. Ma, J. Zhou, Z. Chen, E. Xie, Luminescence properties of terbium-doped SiCN thin films by rf magnetron reactive sputtering, *Diamond and Related Materials*. 20 (2011) 475–479. doi:10.1016/j.diamond.2011.01.041.

- [144] H. Lutz, M. Bruns, F. Link, H. Baumann, Synthesis of silicon carbonitride thin films by means of r.f.-sputtering and ion implantation, *Surface and Coatings Technology*. 119 (1999) 419–423. doi:10.1016/S0257-8972(99)00311-4.
- [145] A. Zebda, H. Sabbah, S. Ababou-Girard, F. Solal, C. Godet, Surface energy and hybridization studies of amorphous carbon surfaces, *Applied Surface Science*. 254 (2008) 4980–4991. doi:10.1016/j.apsusc.2008.01.147.
- [146] S. Bulou, L. Le Brizoual, P. Miska, L. de Poucques, R. Hugon, M. Belmahi, J. Bougdira, Structural and optical properties of a-SiCN thin film synthesised in a microwave plasma at constant temperature and different flow of CH<sub>4</sub> added to HMDSN/N<sub>2</sub>/Ar mixture, *Surface and Coatings Technology*. 205 (2011) S214–S217. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.02.014.
- [147] F. Tenegal, a. G.D. La Rocque, G. Dufour, C. Senemaud, B. Doucey, D. Bahloul-Hourlier, P. Goursat, M. Mayne, M. Cauchetier, Structural determination of sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC nanocomposite using the XPS differential charge effect, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 109 (2000) 241–248. doi:10.1016/S0368-2048(00)00180-8.
- [148] B.P. Swain, B.S. Swain, N.M. Hwang, Investigation of local order of a-SiN:H films deposited by hot wire chemical vapour deposition (HWCVD), *Applied Surface Science*. 255 (2008) 2557–2560. doi:10.1016/j.apsusc.2008.07.151.
- [149] C. Zou, C. Zhang, B. Li, S. Wang, Z. Xie, Y. Song, Fabrication and properties of borazine derived boron nitride matrix wave-transparent composites reinforced by 2.5 dimensional fabric of Si–N–O fibers, *Materials Science and Engineering: A*. 620 (2015) 420–427. doi:10.1016/j.msea.2014.10.046.
- [150] X.W. Du, Y. Fu, J. Sun, P. Yao, L. Cui, Intensive light emission from SiCN films by reactive RF magnetron sputtering, *Materials Chemistry and Physics*. 103 (2007) 456–460. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.02.053.
- [151] R.K. Vempati, R.H. Loeppert, D.C. Dufner, D.L. Cocke, X-ray Photoelectron Spectroscopy as a Tool to Differentiate Silicon-Bonding State in Amorphous Iron Oxides, *Soil Science Society of America Journal*. 54 (1990) 695–698. doi:10.2136/sssaj1990.03615995005400030010x.
- [152] S.W. King, M. French, J. Bielefeld, W.A. Lanford, Fourier transform infrared spectroscopy investigation of chemical bonding in low-k a-SiC:H thin films, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 357 (2011) 2970–2983. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.04.001.
- [153] B.P. Swain, The analysis of carbon bonding environment in HWCVD deposited a-SiC:H films by XPS and Raman spectroscopy, *Surface and Coatings Technology*. 201 (2006) 1589–1593. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.02.029.
- [154] E. Bustarret, M. Bensouda, M.C. Habrard, J.C. Bruyère, S. Poulin, S.C. Gujrathi, Configurational statistics in a-Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub> alloys: A quantitative bonding analysis, *Phys. Rev. B*. 38 (1988) 8171–8184. doi:10.1103/PhysRevB.38.8171.
- [155] Z. Ma, J. Zhou, Z. Chen, E. Xie, Luminescence properties of terbium-doped SiCN thin films by rf magnetron reactive sputtering, *Diamond and Related Materials*. 20 (2011) 475–479. doi:10.1016/j.diamond.2011.01.041.
- [156] O. Baake, N.I. Fainer, P.S. Hoffmann, M.L. Kosinova, Y.M. Rumyantsev, V.A. Trunova, A. Klein, W. Ensinger, B. Pollakowski, B. Beckhoff, G. Ulm, Chemical characterization of SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> nanolayers by FTIR-and Raman spectroscopy, XPS and TXRF-NEXAFS, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 603 (2009) 174–177.
- [157] P.S. Hoffmann, N.I. Fainer, O. Baake, M.L. Kosinova, Y.M. Rumyantsev, V.A. Trunova, A. Klein, B. Pollakowski, B. Beckhoff, W. Ensinger, Silicon carbonitride nanolayers —

- Synthesis and chemical characterization, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 5906–5913. doi:10.1016/j.tsf.2012.04.082.
- [158] J.A. Silva, S. Quiozola, E. Hernandez, L. Thomas, F. Massines, Silicon carbon nitride films as passivation and antireflective coatings for silicon solar cells, *Surface and Coatings Technology*. 242 (2014) 157–163. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.01.037.
- [159] M. Wojdyr, Fityk: a general-purpose peak fitting program, *J Appl Cryst*. 43 (2010) 1126–1128. doi:10.1107/S0021889810030499.
- [160] A. Bachar, A. Bousquet, H. Mehdi, G. Monier, C. Robert-Goumet, L. Thomas, M. Belmahi, A. Goullet, T. Sauvage, E. Tomasella, Composition and optical properties tunability of hydrogenated silicon carbonitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *Applied Surface Science*. 444 (2018) 293–302. doi:10.1016/j.apsusc.2018.03.040.
- [161] M.A. Abdul Rahman, W.S. Chiu, C.Y. Haw, R. Badaruddin, F.S. Tehrani, M. Rusop, P. Khiew, S.A. Rahman, Multi-phase structured hydrogenated amorphous silicon carbon nitride thin films grown by plasma enhanced chemical vapour deposition, *Journal of Alloys and Compounds*. 721 (2017) 70–79. doi:10.1016/j.jallcom.2017.05.289.
- [162] M. Delfino, W. Tsai, G. Reynolds, M.E. Day, Hydrogenating silicon dioxide in an electron cyclotron plasma, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3426–3428. doi:10.1063/1.110134.
- [163] T. Masuda, A. Iwasaka, H. Takagishi, T. Shimoda, Preparation and characterization of polymer-derived amorphous silicon carbide with silicon-rich stoichiometry, *Thin Solid Films*. 612 (2016) 284–289. doi:10.1016/j.tsf.2016.06.024.
- [164] F. Giorgis, F. Giuliani, C.F. Pirri, E. Tresso, C. Summonte, R. Rizzoli, R. Galloni, A. Desalvo, P. Rava, Optical, structural and electrical properties of device-quality hydrogenated amorphous silicon-nitrogen films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition, *Philosophical Magazine B*. 77 (1998) 925–944. doi:10.1080/13642819808206395.
- [165] M. Tanaka, Y. Iwata, F. Fujimoto, K. Komaki, K. Kobayashi, H. Yamashita, M. Haba, Determination of the infrared proportionality coefficient of the CH<sub>n</sub> stretching mode for a-C:H and a-SiC:H films using ERD methods, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 45 (1990) 223–226. doi:10.1016/0168-583X(90)90822-C.
- [166] S.W. King, J. Bielefeld, M. French, W.A. Lanford, Mass and bond density measurements for PECVD a-SiC<sub>x</sub>:H thin films using Fourier transform-infrared spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 357 (2011) 3602–3615. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.07.004.
- [167] J.A. Taylor, The mechanical properties and microstructure of plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride thin films, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 9 (1991) 2464–2468. doi:10.1116/1.577257.
- [168] M. Li, L. Jiang, Y. Sun, T. Xiao, P. Xiang, X. Tan, Silicon content influence on structure and photoluminescence properties of carbon rich hydrogenated amorphous silicon carbide thin films, *Journal of Alloys and Compounds*. 753 (2018) 320–328. doi:10.1016/j.jallcom.2018.04.226.
- [169] P.R. Kishore Kumar, V.N. Manikandan, P. Deepak Raj, M. Sridharan, Characterization of magnetron sputtered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films deposited on Aluminum alloy substrates, *Materials Today: Proceedings*. 3 (2016) 1536–1540. doi:10.1016/j.matpr.2016.04.039.
- [170] J. Hall, The laser absolute wavelength standard problem, *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 4 (1968) 638–641. doi:10.1109/JQE.1968.1074946.
- [171] P.T.B. Shaffer, Refractive Index, Dispersion, and Birefringence of Silicon Carbide Polytypes, *Appl. Opt.*, AO. 10 (1971) 1034–1036. doi:10.1364/AO.10.001034.

- [172] T.L. Chu, C.H. Lee, G.A. Gruber, The Preparation and Properties of Amorphous Silicon Nitride Films, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 717–722. doi:10.1149/1.2426715.
- [173] M.J. Helix, K.V. Vaidyanathan, B.G. Streetman, H.B. Dietrich, P.K. Chatterjee, R.F. plasma deposition of silicon nitride layers, *Thin Solid Films.* 55 (1978) 143–148. doi:10.1016/0040-6090(78)90082-2.
- [174] P.G.V. Sampaio, M.O.A. González, Photovoltaic solar energy: Conceptual framework, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 74 (2017) 590–601. doi:10.1016/j.rser.2017.02.081.
- [175] C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Švrček, C. del Cañizo, I. Tobias, Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency—An overview of available materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 91 (2007) 238–249. doi:10.1016/j.solmat.2006.09.003.
- [176] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214–1222. doi:10.1088/0022-3735/16/12/023.
- [177] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Phys. Stat. Sol. (b).* 15 (1966) 627–637. doi:10.1002/pssb.19660150224.
- [178] S.J. Henderson, A.L. Hector, Structural and compositional variations in Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> produced by high-temperature ammonolysis of tantalum oxide, *Journal of Solid State Chemistry.* 179 (2006) 3518–3524. doi:10.1016/j.jssc.2006.07.021.
- [179] S.R.P. Silvaf, J. Robertson, Rusli, G.A.J. Amaratunga, J. Schwan, Structure and luminescence properties of an amorphous hydrogenated carbon, *Philosophical Magazine B.* 74 (1996) 369–386. doi:10.1080/01418639608240341.
- [180] W. Yu, W. Lu, L. Han, G. Fu, Structural and optical properties of hydrogenated amorphous silicon carbide films by helicon wave plasma-enhanced chemical vapour deposition, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 3304–3308. doi:10.1088/0022-3727/37/23/012.
- [181] J.B. Casady, R.W. Johnson, Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review, *Solid State Electronics.* 39 (1996) 1409–1422. doi:10.1016/0038-1101(96)00045-7.
- [182] E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, 1998.
- [183] F. Urbach, The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324–1324. doi:10.1103/PhysRev.92.1324.
- [184] E. Tomasella, L. Spinelle, A. Bousquet, F. Rebib, M. Dubois, C. Eypert, J.P. Gaston, J. Cellier, T. Sauvage, Structural and Optical Investigations of Silicon Carbon Nitride Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering, *Plasma Processes Polym.* 6 (2009) S11–S16. doi:10.1002/ppap.200930103.
- [185] J. Robertson, Recombination and photoluminescence mechanism in hydrogenated amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 53 (1996) 16302–16305. doi:10.1103/PhysRevB.53.16302.
- [186] G. Lazar, I. Vascan, I. Lazar, M. Stamate, Some properties of sputtered a-C:H, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 299 (2002) 835–839. doi:10.1016/S0022-3093(01)00987-5.
- [187] J.A. Olley, Structural disorder and the urbach edge, *Solid State Communications.* 13 (1973) 1437–1440. doi:10.1016/0038-1098(73)90184-1.
- [188] Y.-L. Cheng, C.-Y. Lee, W.-J. Hung, G.-S. Chen, J.-S. Fang, Electrical and reliability characteristics of dielectric stack with low dielectric constant SiCOH and capping SiCNH films, *Surface and Coatings Technology.* 350 (2018) 57–63. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.06.071.

- [189] M.J. Loboda, New solutions for intermetal dielectrics using trimethylsilane-based PECVD processes, *Microelectronic Engineering*. 50 (2000) 15–23. doi:10.1016/S0167-9317(99)00259-2.
- [190] S. Bécu, Etude des non-linéarités de permittivité de diélectriques utilisés en microélectronique. Application aux capacités MIM., phdthesis, Université de Provence - Aix-Marseille I, 2006. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00131164/document> (accessed September 3, 2018).
- [191] Y.-L. Cheng, S.-A. Chen, T.-J. Chiu, J. Wu, B.-J. Wei, H.-J. Chang, Electrical and reliability performances of nitrogen-incorporated silicon carbide dielectric by chemical vapor deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 28 (2010) 573–576. doi:10.1116/1.3425633.
- [192] A.C. Adams, Plasma deposition of inorganic films, *Solid State Technology*, 1983.
- [193] C. Leguijt, P. Lölgen, J.A. Eikelboom, A.W. Weeber, F.M. Schuurmans, W.C. Sinke, P.F.A. Alkemade, P.M. Sarro, C.H.M. Marée, L.A. Verhoef, Low temperature surface passivation for silicon solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 40 (1996) 297–345. doi:10.1016/0927-0248(95)00155-7.
- [194] A.G. Aberle, Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 8 (2000) 473–487. doi:10.1002/1099-159X(200009/10)8:5<473::AID-PIP337>3.0.CO;2-D.
- [195] R. Hezel, K. Jaeger, Low-Temperature Surface Passivation of Silicon for Solar Cells, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 518–523. doi:10.1149/1.2096673.
- [196] L.M. Terman, An investigation of surface states at a silicon/silicon oxide interface employing metal-oxide-silicon diodes, *Solid-State Electronics*. 5 (1962) 285–299. doi:10.1016/0038-1101(62)90111-9.
- [197] S.J. Jeng, G.S. Oehrlein, G.J. Scilla, Hydrogen plasma induced defects in silicon, *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 1735–1737. doi:10.1063/1.99810.
- [198] J. Geissbühler, S. De Wolf, B. Demareux, J.P. Seif, D.T.L. Alexander, L. Barraud, C. Ballif, Amorphous/crystalline silicon interface defects induced by hydrogen plasma treatments, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 231604. doi:10.1063/1.4811253.
- [199] H. Mehdi, Étude de la passivation du GaAs(100) par nitruration par plasma N<sub>2</sub> sous ultra-vide, Université Clermont Auvergne, 2018.
- [200] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range, *Surface and Interface Analysis*. 21 (1994) 165–176. doi:10.1002/sia.740210302.
- [201] E. Tomasella, *Cold Plasma for Thin Film Deposition: Processes, Characterizations and Applications*, Research Signpost, 2010.
- [202] M. Mayer, SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA, *AIP Conference Proceedings*. 475 (1999) 541–544. doi:10.1063/1.59188.
- [203] J.F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [204] A. Naumkin, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database., (2012). doi:10.18434/T4T88K.
- [205] C.S. Fadley, Instrumentation for surface studies: XPS angular distributions, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 5 pp. 725–754 (1974). [http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig\\_q=RN:7249466](http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:7249466) (accessed March 2, 2019).
- [206] F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn, Quantitative analysis of XPS intensities for supported catalysts, *The Journal of Physical Chemistry*. 83 (1979) 1612–1619. doi:10.1021/j100475a011.

- [207] M.A. Mahjoub, G. Monier, C. Robert-Goumet, L. Bideux, B. Gruzza, New method for the determination of the correction function of a hemispherical electron analyser based on elastic electron images, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 197 (2014) 80–87. doi:10.1016/j.elspec.2014.09.010.
- [208] A.R. Forouhi, I. Bloomer, Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics, *Phys. Rev. B*. 34 (1986) 7018–7026. doi:10.1103/PhysRevB.34.7018.
- [209] A.R. Forouhi, I. Bloomer, Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics, *Phys. Rev. B*. 38 (1988) 1865–1874. doi:10.1103/PhysRevB.38.1865.
- [210] G.E. Jellison, F.A. Modine, Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 371–373. doi:10.1063/1.118064.
- [211] H. Tompkins, E.A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew, 2005.
- [212] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, OUP Oxford, 2012.
- [213] S. Kohli, J.A. Theil, P.R. McCurdy, P.C. Dippo, R.K. Ahrenkiel, C.D. Rithner, P.K. Dorhout, Spectroscopic ellipsometry and photoluminescence measurements of as-deposited and annealed silicon rich oxynitride films, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 4342–4350. doi:10.1016/j.tsf.2007.12.119.





## VI. Annexes



## VI.1 Spectroscopie d'émission optique (SEO)

Cette technique est basée sur l'étude de la lumière émise par le plasma. A basse pression, ce rayonnement provient principalement de la désexcitation radiative des espèces excitées, qui peuvent être des atomes, des molécules ou des ions. La longueur d'onde émise étant définie par la différence d'énergie des niveaux de cette transition, elle est caractéristique de l'espèce émettrice. Le rayonnement émis par le plasma est récupéré grâce à une fibre optique collectant la lumière émise par l'ensemble du plasma (de la cible au porte-substrat) via une fenêtre en quartz se trouvant à mi-hauteur de l'enceinte. Les différentes longueurs d'onde sont ensuite séparées par un monochromateur 270M relié à une caméra CCD Sincerity, tous deux de la marque HORIBA Scientific. L'ensemble est piloté grâce au système d'acquisition Sincerity. Tous ces éléments sont illustrés dans la Figure VI.1.

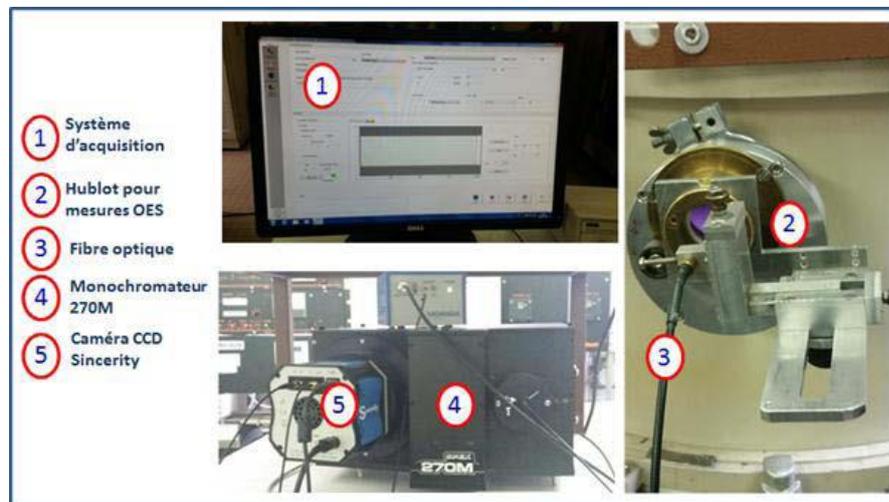


Figure VI.1 : Caractérisation du plasma par spectroscopie d'émission optique.

### Principe de la technique

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

$$I(\lambda_M) = C_{ex} \times C(\lambda_M) \times A_{ij} \times [M_j^*] \quad (A.1)$$

Avec :

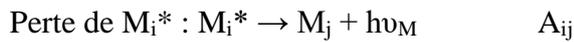
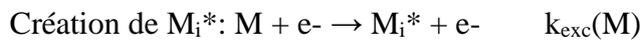
- $C_{ex}$  : un facteur géométrique tenant compte du volume observé et de l'angle solide utile d'émission.
- $C(\lambda_M)$  : la réponse spectrale en longueur d'onde de l'ensemble du système optique.

- $A_{ij}$  : la probabilité de transition radiative entre les niveaux  $i$  et  $j$ .
- $[M_i^*]$  : la concentration de l'espèce excitée  $M_i^*$ .

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

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

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



D'où :

$$\frac{\delta[M_i^*]}{\delta t} = K_{exc}(M) \times N_e \times [M] - A_{ij} \times [M_i^*] \quad (A.2)$$

Avec :

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

En régime permanent,

$$\frac{\delta[M_i^*]}{\delta t} = 0 \rightarrow K_{exc}(M) \times N_e \times [M] = A_{ij} \times [M_i^*] \quad (A.3)$$

L'intensité du rayonnement s'écrit alors :

$$I(\lambda_M) = C_{ex} \times C(\lambda_M) \times K_{exc}(M) \times N_e \times [M] \quad (A.4)$$

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

Sous réserve de certaines hypothèses, il est possible de s'affranchir des paramètres du plasma  $N_e$  et  $T_e$  en divisant les intensités des raies de émission que l'on désire étudier par celle d'un gaz que l'on nomme actinomètre. C'est ce que l'on appelle l'actinométrie. Pour cela, un gaz, généralement l'argon, est introduit avec une concentration faible, mais connue. Ce gaz doit

posséder un état excité radiatif, atteint par impact électronique direct à partir de son état fondamental et dont la section efficace d'excitation à un seuil proche de celle de l'espèce étudiée. Dans ce cas, l'intensité de l'actinomètre A est considérée comme suivant une équation analogue à l'équation A.4, c'est-à-dire :

$$I(\lambda_A) = C_{ex} \times C(\lambda_A) \times K_{exc}(A) \times N_e \times [A] \quad (A.5)$$

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

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

Calcul de la température électronique  $T_e$  :

La température électronique est l'un des paramètres les plus importants pour la caractérisation des plasmas hors équilibre thermodynamique (plasmas froids). Nous utilisons ce paramètre dans le but de déterminer l'effet des paramètres expérimentaux, notamment la puissance microonde sur la facilité à maintenir le plasma. Sa détermination peut être effectuée à l'aide de la spectroscopie d'émission optique. Ceci à travers le rapport des intensités de deux raies d'émission de l'atome d'argon correspondant à des transitions d'un niveau énergétique m à un autre niveau p suivant la relation [88,201] :

$$T_e = \frac{E_m - E_p}{k \times \ln \frac{I_{pn} A_{ms} g_m v_{ms}}{I_{ms} A_{pn} g_p v_{pn}}} \quad (A.7)$$

Avec  $E_m$  et  $E_p$  les énergies des niveaux émetteurs,  $g_m$  et  $g_p$  les poids statistiques et  $k$  la constante de Boltzmann.

La condition pour que cette relation soit valable est que les deux raies utilisées doivent provenir du même état d'ionisation de la même espèce chimique. Dans le cas des plasmas d'argon, les raies d'émission de l'argon neutre situées à 703,0 et 706,6 nm sont les plus utilisées. Le Tableau VI-1 résume les paramètres relatifs à ces deux raies et nécessaires pour le calcul de  $T_e$ .

Tableau VI-1 : Raies d'argon et leurs paramètres nécessaires pour le calcul de  $T_e$  [88,201].

$\lambda$ (nm)	$E$ (cm <sup>-1</sup> )	$g$	$A$ (10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )
$\lambda_1$ : 706,7	107290	5	3,95
$\lambda_2$ : 703,0	119683	5	2,78

A l'aide de ces paramètres, nous pouvons simplifier la relation précédente qui devient :

$$T_e(eV) = \frac{1,53}{\ln\left[0,703 \times \left(\frac{\lambda_2 I_2}{\lambda_1 I_1}\right)\right]} \quad (\text{A.8})$$

## VI.2 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS pour Rutherford Backscattering Spectroscopy) est une technique non destructive qui permet l'analyse élémentaire des couches minces. C'est une méthode quantitative ayant une précision de 1 à 2% atomique qui permet des analyses en volume pour des couches d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres.

Le principe de cette technique repose sur le phénomène de la diffusion élastique des particules incidentes lorsqu'elles pénètrent le champ coulombien des noyaux de la cible. Les particules incidentes sont des particules alpha ( ${}^4\text{He}^+$ ). Leur énergie est amplifiée (entre 1 et 5 MeV) dans un accélérateur de type Van de Graff. Après avoir traversé une chaîne où elles seront focalisées et filtrées, les particules alpha arrivent dans la chambre de rétrodiffusion maintenue sous vide poussé, où est placé l'échantillon sur un goniomètre permettant de régler l'angle entre les particules incidentes et l'échantillon. Les particules rétrodiffusées sont collectées par un détecteur qui les compte en fonction de leurs énergies. Le signal obtenu est envoyé, après être traité et amplifié par un système électronique analogique, vers un ordinateur d'acquisition de données (Figure VI.2).

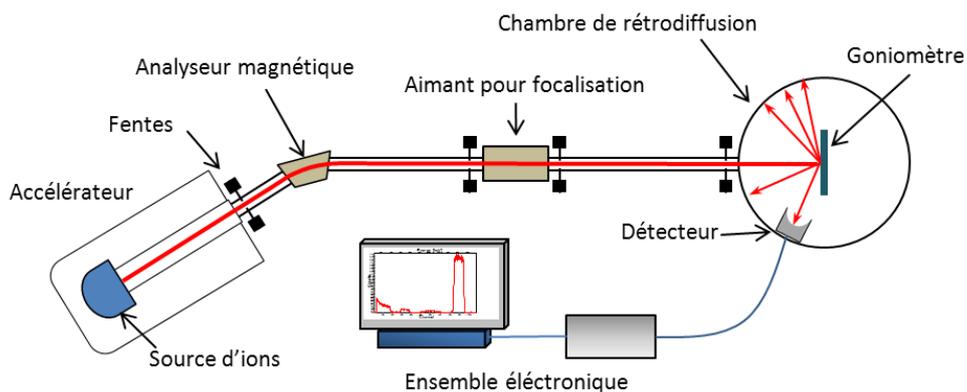


Figure VI.2 : Schéma du dispositif expérimental des mesures RBS.

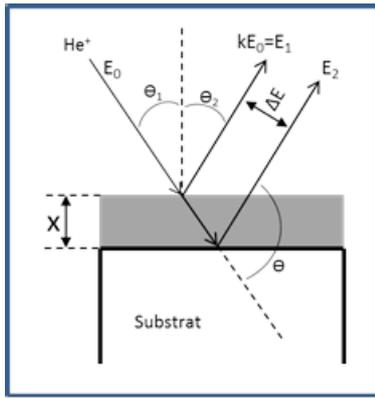


Figure VI.3 : principe de la RBS.

L'énergie des particules incidentes  $E_0$  étant connue, on mesure l'énergie des particules rétrodiffusées  $E_1 = k.E_0$ , comme présenté sur la Figure VI.3. Le facteur cinématique  $k$  permet de déterminer la nature de l'élément sondé. L'écart d'énergie  $\Delta E$  entre l'énergie  $E_1$  des particules rétrodiffusées à la surface de l'échantillon et celle des particules rétrodiffusées sur la surface du substrat,  $E_2$ , permet de déterminer l'épaisseur  $x$  de la couche étudiée.

Le spectre expérimental représente pour chaque élément détecté un pic dont la largeur est proportionnelle à l'épaisseur de la couche (Figure VI.4). L'aire des pics est proportionnelle au nombre d'atomes détectés par unité de surface, ce qui permet d'accéder à la composition de la couche.

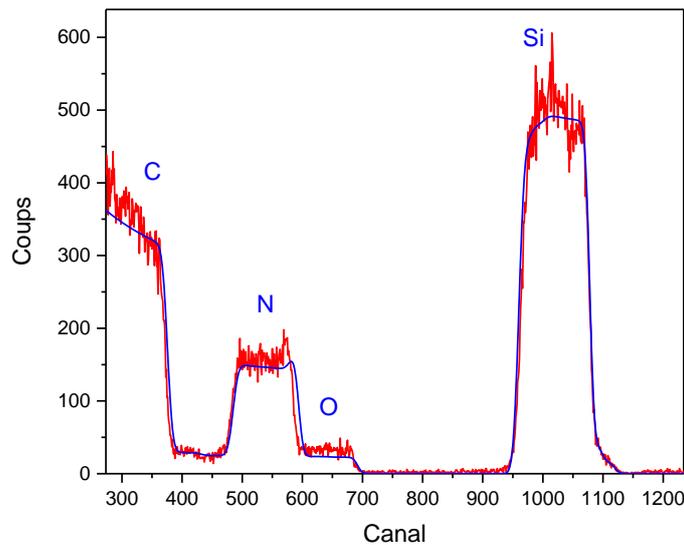


Figure VI.4 : Spectre expérimentale et sa simulation d'une couche  $SiC_xN_y:H$  déposée sur un substrat de carbone vitreux.

Dans notre cas, nous avons déposé nos couches minces de carbonitride de silicium sur du carbone vitreux. Les particules alpha incidentes normalement à la surface de l'échantillon ( $\theta_1=0$ ) ont une énergie de 2 MeV. Un détecteur en silicium dispersif est placé à  $165^\circ$  de cette direction. Il détecte et compte les particules rétrodiffusées et attribue celles qui sont de même énergie à un canal donné. La chaîne de détection est calibrée en mesurant quatre étalons (C, Si,

Au, Co) et chaque canal est corrélé à l'énergie de la particule diffusée. Les spectres expérimentaux sont ensuite simulés par le programme SIMNRA [202]. Nous présentons dans la figure un exemple de mesure RBS et de modélisation par SIMNRA du résultat d'une analyse d'une couche  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$ .

### VI.3 La technique ERDA (Elastic Recoil detection Analysis)

Lors du phénomène de diffusion Rutherford décrit précédemment, si le noyau incident est plus lourd que l'atome cible avec lequel il interagit, c'est ce dernier qui est projeté vers l'avant. Ainsi lorsqu'on utilise un flux incident d'ions Hélium, les atomes d'hydrogène avec lesquels ils interagissent pourront être détectés si on place l'échantillon en incidence rasante par rapport au faisceau de façon à ce qu'ils puissent s'en échapper. Le schéma expérimental est reporté ci-dessous (Figure VI.5). Cette technique permet d'obtenir un dosage absolu de l'hydrogène en surface d'un matériau.

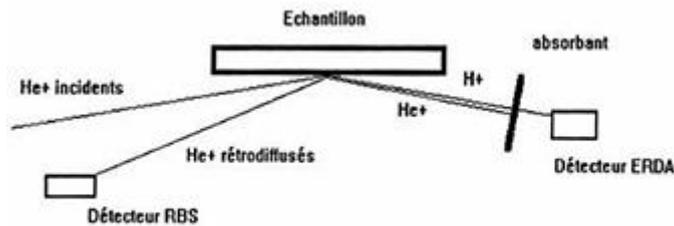


Figure VI.5 : Schéma de la configuration du dispositif expérimental utilisé pour les analyses ERDA.

### VI.4 Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X a été développée dans les années 1960 par Kai Siegbahn, un physicien suédois prix Nobel en 1981. Cette spectroscopie appelée XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) aussi connue sous le nom ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) consiste à exciter la surface d'un matériau par des rayons X d'énergie fixe et connue. Généralement, l'énergie des photons X utilisée est de 1253.6 eV correspondant à la raie  $K\alpha$  d'une anode Mg et de 1486.6 eV pour celle de l'Al. Ces photons X sont absorbés induisant l'ionisation des atomes constituant le matériau et ainsi l'émission d'électrons appelés photoélectrons, provenant des niveaux de cœur (Figure VI.6). En mesurant

l'énergie cinétique de ces photoélectrons provenant de la surface du matériau, il est possible de déterminer l'énergie de liaison de chaque photoélectron par l'équation :

$$E_L = h\nu - E_0 - W \quad (\text{A.9})$$

Avec  $h\nu$  l'énergie des photons X incidents,  $E_L$  l'énergie de liaison du photoélectron sur son niveau de cœur,  $E_0$  l'énergie cinétique du photoélectron émis par le matériau et  $W$  le travail de sortie de l'analyseur.

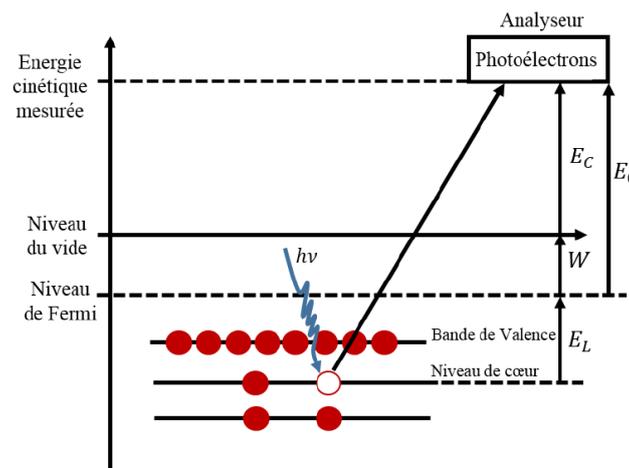


Figure VI.6 : Diagramme énergétique du processus de photoémission.

L'énergie de liaison de ces photoélectrons recueillis est caractéristique des atomes émetteurs. Notons que les énergies de liaison des photoélectrons émis par chaque élément du tableau périodique de Mendeleïev sont résumées dans un livre appelé Handbook [203] et dans une base de données du NIST (National Institute of Standard and Technology) [204]. Il est ainsi possible à partir du spectre des énergies de liaisons des photoélectrons de déterminer :

- les éléments chimiques présents à la surface,
- l'environnement chimique de ces éléments, puisque l'énergie de liaison d'un électron est modifiée selon son environnement. En effet, l'électron de cœur est soumis à une force d'interaction électrique appelée force Coulombienne exercée par les charges de l'atome voisin. Si ce dernier est remplacé par un autre élément cette force varie en entraînant une redistribution spatiale des charges électroniques de valence et un nouveau potentiel vu par l'électron considéré. Ainsi, son énergie de liaison est modifiée. D'une façon pratique, un changement d'environnement chimique des électrons de cœur est traduit par un déplacement ("shift") du pic dans le spectre enregistré,

- la quantité des éléments présents sur la surface puisque l'intensité du pic de photoélectrons enregistré, correspondant à un élément donné est indirectement proportionnelle à la concentration de cet élément.

Afin de réaliser une étude quantitative poussée par XPS, il est essentiel de connaître les fondements de cette technique d'analyse. Avant d'appliquer l'approximation d'homogénéité de la surface qui nous permettra de calculer la composition en élément donné A présent à la surface du matériau analysé, rappelons que l'intensité du pic de photoélectrons [205,206] provenant d'un élément A peut s'écrire de façon empirique :

$$I_{A(tot)} = \Phi \cdot \sigma_A(E_0) \cdot L_A \cdot T(E_C) \cdot A(E_C) \int_0^{\infty} N_A(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i^A(E_C) \cdot \cos\theta}\right) \cdot dz \quad (A.10)$$

Avec :

$$L_A = 1 + \frac{\beta_A \cdot \left(\frac{3 \cdot \sin^2(\gamma)}{2} - 1\right)}{2}$$

est le facteur de symétrie des orbitales, où  $\beta_A$  est une constante qui dépend du niveau électronique mis en jeu.  $\gamma$  est l'angle entre la source de rayons X et le détecteur qui est égale à  $54,7^\circ$  dans notre configuration électronique, ce qui amène à  $L_{Si}=1$ , et

$\Phi$  représente le flux des rayons X incidents,

$N_A(z)$  est la densité surfacique en élément A à la profondeur z,

$\sigma_A(E_0)$  est la section efficace d'ionisation de l'atome A, qui représente la probabilité qu'un photon incident d'énergie  $E_0$  transmette son énergie à un électron provoquant ainsi sa photoémission,

$\lambda_A(E_C)$  est le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons d'énergie cinétique  $E_C$  émis par A dans le matériau,

$\exp\left(\frac{-z}{\lambda_i(E_C) \cdot \cos\theta}\right)$  est le terme qui tient compte de l'atténuation des photoélectrons traversant l'épaisseur z du matériau,

$\Theta$  est l'angle entre la normale à la surface du matériau et l'axe de détection des photoélectrons ( $\Theta = 0^\circ$  pour notre analyse),

$T(E_c)$  et  $A(E_c)$  sont respectivement la fonction de transmission de notre analyseur HSA et l'aire de l'échantillon analysée. Ces deux paramètres ont été considérés par des nombreux auteurs comme une seule constante. L'équipe Surfaces et interfaces de l'Institut Pascal a déterminé ces deux paramètres séparément pour la première fois à partir d'une nouvelle méthode basée sur des images d'électrons élastiques [207]. Ces paramètres sont en effet fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons  $T(E_c)=E_c^{0,59}$  et  $A(E_c)=E_c^{1,21}$  et leur détermination est primordiale pour l'interprétation quantitatives.

En utilisant l'approximation de l'homogénéité du volume analysé, la composition du matériau peut être obtenue. Pour cela nous intégrons l'équation (A.10) pour obtenir l'équation réduite (A.11) suivante :

$$I_{A(tot)} = \phi \cdot \sigma_A(E_0) \cdot L_A \cdot T(E_C) \cdot A(E_C) N_A \lambda_i^A(E_C) \cdot \cos\theta \quad (A.11)$$

Puis, à partir de l'équation (A.11), nous pouvons calculer la composition de la surface analysée en élément A en (%) grâce à l'équation (A.12):

$$C_A(\%) = \frac{\left( \frac{I_A}{F_A \lambda_i^A(E_C) \cos\theta} \right)}{\left( \sum_i \frac{I_i}{F_i \lambda_i^i(E_i) \cos\theta} \right)} \times 100 \quad (A.12)$$

avec  $I_i$ ,  $F_i$  la surface du pic de photoélectrons et le facteur de réponse respectivement associés à l'élément j qui apparaît dans le spectre XPS.

## VI.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse FTIR est une technique de caractérisation non destructive et particulièrement simple d'utilisation qui permet de déterminer la nature des liaisons chimiques d'un matériau déposé sur un substrat peu absorbant. Dans notre cas, le substrat est du silicium cristallin (100) intrinsèque poli des deux faces. Cette technique consiste à mesurer l'absorption d'un rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon en fonction de la longueur d'onde du signal incident (de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). En traversant l'échantillon, le champ électrique infrarouge interagit avec le moment dipolaire d'un groupement moléculaire et provoque la vibration ou la rotation de certaines liaisons. La fréquence de vibration est fonction de la force de la liaison et de la masse des atomes. Les principaux modes de vibration sont représentés sur la Figure VI.7.

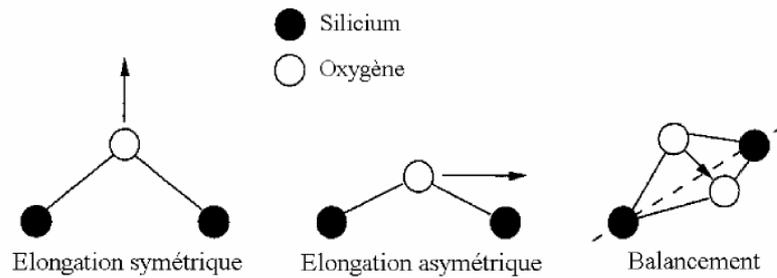


Figure VI.7 : principaux modes de vibration observés par IRTF.

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

## VI.6 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode de caractérisation optique, non destructive, qui consiste à mesurer les variations de la polarisation d'une onde électromagnétique après réflexion sur un matériau, qu'il soit massif ou en couche mince. Le dispositif expérimental que nous avons utilisé est un ellipsomètre Jobin-Yvon Uvisel ex-situ. Le faisceau incident provient d'une source lumineuse polychromatique (une lampe à arc Xénon haute pression de 125 W), et traverse un polariseur. Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau passe à travers un modulateur de phase puis un analyseur. Ce signal polychromatique est ensuite envoyé à un monochromateur IHR 320 possédant 3 réseaux. Finalement, l'intensité lumineuse est détectée par des photomultiplicateurs UV-visible ou infra-rouge (selon la longueur d'onde étudiée). Ces détecteurs nous permettent une étude sur la gamme 0,59 à 4,96 eV. La polarisation des faisceaux incidents et réfléchis sont décomposés selon 2 axes perpendiculaire (noté p) et parallèle (noté s) au plan de l'échantillon, comme le montre la Figure VI.8. La modification de la polarisation de la lumière après réflexion sur la surface est caractérisée selon chaque axe selon les rapports  $r_p$  et  $r_s$  et de manière générale selon la formule :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan(\psi) e^{i\Delta}$$

Quand les angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  sont mesurés, l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  ainsi que l'épaisseur  $d$  de la couche sont déterminés en modélisant les angles mesurés grâce au logiciel DeltaPsi2. Les deux modèles utilisés dans cette étude sont « New Amorphous » et « Tauc-Lorentz ».

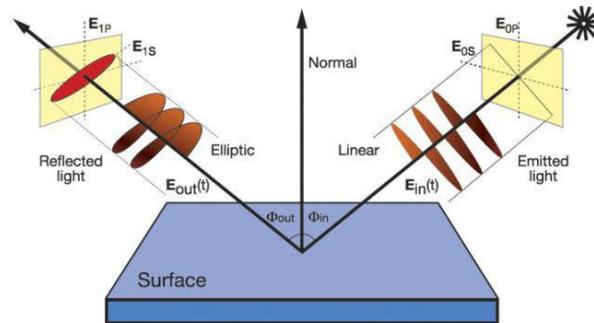


Figure VI.8 : Illustration du principe de fonctionnement de l'ellipsométrie spectroscopique.

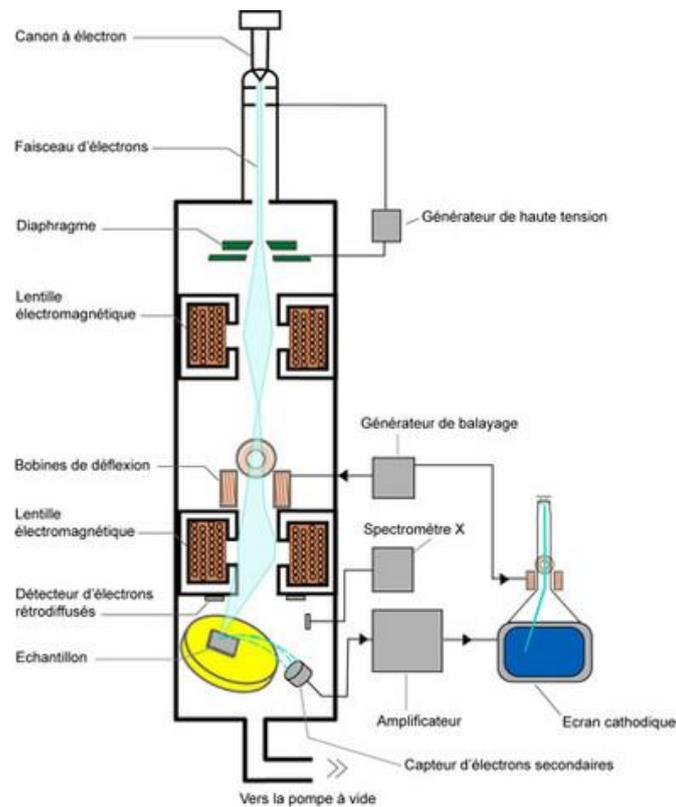
**Le modèle « New Amorphous » :** développé par Jobin Yvon, il est appliqué aux matériaux isolants ou semi-conducteurs amorphes qui possèdent une absorption dans le visible et/ou l'ultra-violet. Basé sur les formules de Forouhi-Bloomer, il donne une allure Lorentzienne à l'expression de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction, tenant compte des absorptions inter-bandes ayant lieu dans les matériaux amorphes [208–210].

**Le modèle « Tauc-Lorentz » :** Ce modèle semi-empirique a été établi par Jellison et Modine [210] et permet la détermination des propriétés optiques de matériaux semiconducteurs et diélectriques amorphes, microcristallins et nanocristallins [210,211]. Il a été développé pour permettre une meilleure description du bord d'absorption de tels matériaux, notamment en évitant une surestimation de la fonction diélectrique lorsque  $E \leq E_g$ , ce qui peut avoir lieu quand le modèle de Forouhi-Bloomer est utilisé dans la modélisation.

## VI.7 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur l'échantillon à l'aide d'un canon à électrons constitué d'une anode (sous forme d'anneau) jouant le rôle d'accélérateur, d'une cathode (source d'électrons) et d'un wehnelt qui permet de concentrer le faisceau. La résolution de l'appareil dépend du diamètre du faisceau ainsi créé à la surface de l'échantillon ; c'est pourquoi des lentilles électromagnétiques (bobines) sont disposées à la sortie de l'anode, tout au long de la colonne du MEB.

Lorsque les électrons du faisceau atteignent la surface de l'échantillon, une partie d'entre eux pénètre dans le matériau et interagit avec les atomes présents. Ce sont les électrons "secondaires" (les électrons éjectés d'un atome puis du matériau) qui sont détectés et qui permettent la construction de l'image MEB. Les électrons "primaires" restés à la surface de l'échantillon perdent peu à peu leur énergie qui devient comparable à celle des électrons secondaires que l'on cherche à détecter. Il est donc important d'évacuer ces charges afin d'améliorer l'image. À cette fin, il faut donc procéder à une métallisation de la surface à étudier (dépôt sur la surface d'une couche de carbone).



**Le microscope électronique à balayage**

*Figure VI.9 : Schéma du principe de fonctionnement du MEB.*

Le MEB utilisé dans ce travail est un ZEISS SUPRA 55VP, à canon à émission de champ. Les images ont été réalisées à une tension de 3keV avec un détecteur d'électrons secondaires de type Everhart-Thornley.

## VI.8 Spectroscopie UV-Visible

Nous avons effectué les mesures de la transmittance d'un film à l'aide d'un spectromètre UV-Visible Perkin Elmer, à double faisceau, sur une gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 et 900 nm. Pour cela, le film est déposé sur un substrat transparent dans cette gamme de longueurs d'onde à savoir du quartz. Le spectromètre est équipé de deux sources lumineuses, une lampe à incandescence pour les longueurs d'onde du visible, et une lampe à arc de deutérium pour les longueurs d'onde inférieures à 350 nm. Le faisceau lumineux traverse l'échantillon et tombe sur une photodiode de détection. La transmittance de l'échantillon à la longueur d'onde  $\lambda$  est égale au rapport de l'intensité traversant l'échantillon et l'intensité incidente à la même longueur d'onde.

La détermination du gap optique  $E_g$  à partir des analyses UV-Visible est basée sur la formule de Tauc [177], dans laquelle  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption par la relation :

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

Où :

- A : est une constante reflétant le degré de désordre de la structure amorphe.
- n : peut prendre deux valeurs suivant la nature de la transition, soit 2 pour les transitions indirectes ou 1/2 pour les transitions directes. Il est à noter que dans le cas des carbonitrides de silicium, il est admis que le gap optique est indirect [212] et donc que  $n = 2$ .
- $\alpha$  : le coefficient d'absorption calculé à partir de la transmittance T par l'intermédiaire de la loi de Lambert-Beer exprimée dans la formule suivante, où d est l'épaisseur de la couche mince :

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

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

Généralement, l'allure des spectres d'absorption optique des films amorphes est contrôlée par deux phénomènes : la région des absorptions élevées (appelée la région de Tauc), et la région des faibles absorptions (la région d'Urbach). La réponse spectrale dans la région de Tauc est attribuée aux transitions électroniques optiques entre la bande de valence et la bande de conduction [165] alors que l'absorption dans la région d'Urbach prend une forme exponentielle

due aux transitions optiques impliquant les états des queues de bandes [213]. D'après la loi d'Urbach, l'équation du coefficient d'absorption est de la forme [183]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)$$

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

## VI.9 Mesure Capacité-Tension C-V

Pour réaliser des mesures  $C(V)$ , la tension appliquée est constituée d'une tension continue  $V_G$ , typiquement entre -5 et +5 V, à laquelle est superposé un signal de faible amplitude à une fréquence donnée et qui permet la mesure d'une capacité. La tension  $V_G$  est considérée comme positive quand le potentiel positif est appliqué du côté du plot métallique et négative quand ce potentiel se trouve du côté du substrat de silicium. La courbe représentant la capacité mesurée pour différentes tensions appliquées est alors caractéristique de la structure MIS étudiée.

### **Mesure sur une structure idéale :**

Une structure MIS idéale est caractérisée par :

- une différence nulle entre le travail de sortie du métal et celui du semi-conducteur,
- un diélectrique parfait (pas de porteurs de charges libres, pas de charges fixes et pas de distribution de charges d'espace ioniques ou électroniques),
- une interface diélectrique-semi-conducteur parfaite (pas de charges fixes, ni d'états d'interface).

Le balayage en tension  $V_G$  des valeurs positives vers les valeurs négatives sur une telle structure, dans le cas d'un semi-conducteur de type n, a l'allure caractéristique présentée sur la Figure VI.10.

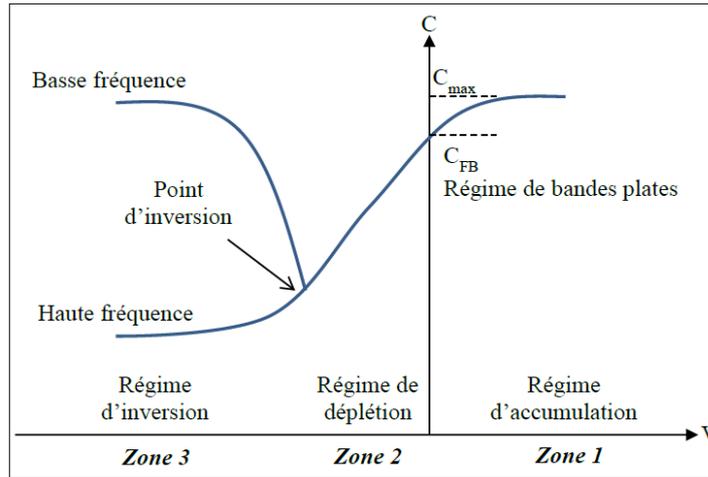


Figure VI.10 : Courbe C-V caractéristique d'une structure MIS idéale.

- **Zone 1** : une tension positive est appliquée. Les électrons porteurs majoritaires du semi-conducteur sont attirés vers l'interface diélectrique/silicium ; alors que des charges positives se trouvent à l'interface plot métallique/film. L'accumulation de charges de part et d'autre du film forme alors un condensateur. La capacité mesurée ici correspond donc à la capacité du film seul. C'est le régime d'accumulation.

C'est à partir de la capacité  $C_{max}$  mesurée dans cette zone qu'est déterminée la constante diélectrique du film ( $\epsilon_{ox}$ ), en connaissant son épaisseur ( $d_{ox}$ ) et la surface de la capacité ( $S$ ) et à partir de l'équation suivante :

$$\epsilon_{ox} = \frac{C_{ox} \cdot d_{ox}}{\epsilon_0}$$

Où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $C_{ox} = \frac{C_{max}}{S}$

- **Zone 2** : lorsque la tension appliquée  $V_G$  diminue, les porteurs majoritaires du semi-conducteur sont repoussés vers l'intérieur du volume du semi-conducteur. Ce phénomène crée ainsi une zone de charge d'espace constituée des charges positives et immobiles : les ions du dopant. C'est le régime de désertion, de dépeuplement ou de déplétion. Cette zone de charge d'espace fait apparaître une seconde capacité, dans le semi-conducteur, en série avec la première, formée par le film. La capacité totale mesurée  $C_{mes}$  se calcule alors comme suit :

$$\frac{1}{C_{mes}} = \frac{1}{C_{film}} + \frac{1}{C_{ZCE}}$$

Avec  $C_{film}$  : la capacité du film,

$C_{ZCE}$  : la capacité formée par la zone de charge d'espace dans le semi-conducteur.

La capacité totale mesurée dans ce régime est donc plus faible que celle du régime d'accumulation. De plus, plus  $V_G$  diminue et plus l'épaisseur de la zone de charge d'espace augmente, ce qui réduit la valeur de la capacité  $C_{ZCE}$  et diminue également la capacité totale mesurée.

- **Zone 3** : pour des tensions  $V_G$  encore plus négatives, des porteurs minoritaires positifs commencent à se former à l'interface semi-conducteur/film. Leur présence écranter en partie ou totalement le champ induit par  $V_G$ . C'est le régime d'inversion dans lequel l'allure de la courbe dépend de la fréquence employée. Pour des fréquences élevées (comme 1 MHz), le taux de génération/recombinaison de ces porteurs minoritaires n'est pas assez rapide pour suivre le signal alternatif. La formation de ces porteurs ne permet d'écranter que partiellement le champ induit par  $V_G$  ce qui stoppe l'accroissement de la zone de charge d'espace. Celle-ci ne varie plus ; la capacité mesurée reste constante. Dans le cas de fréquences plus faibles (dans ce que l'on appelle le mode quasi-statique), la génération/recombinaison des porteurs minoritaires accompagne le signal alternatif compensant totalement le champ induit par  $V_G$ . Ce champ étant écranter les électrons du semi-conducteur ne sont plus repoussés dans son volume, la zone de charge d'espace ne se forme plus. La capacité mesurée remonte alors jusqu'à sa valeur initiale.

#### **Mesure sur une structure réelle :**

Dans la pratique, l'allure de la courbe  $C(V)$  mesurée s'écarte toujours du cas idéal à cause de trois facteurs :

- la différence des travaux de sortie entre le métal et le semi-conducteur.
- la présence de charges dans le diélectrique que ce soit des charges de volume ou des porteurs injectés par les électrodes.
- la présence d'états d'interface au contact diélectrique/semi-conducteur.

Les modifications qu'apportent ces facteurs sur la courbe idéale sont représentées sur la Figure VI.11.

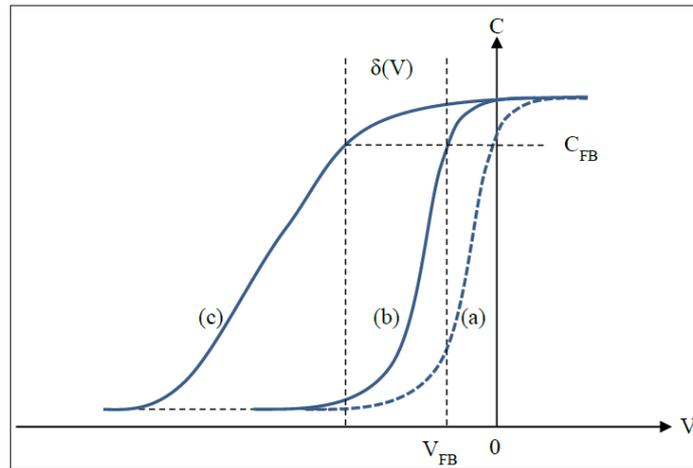


Figure VI.11 : Modification de la courbe  $C(V)$  théorique en présence de charges et d'états d'interface : (a) idéale, (b) réelle avec présence de charges à l'interface mais  $Q_{interface}=0$  et (c) réelle avec présence de charges et d'états d'interface  $Q_{interface}\neq 0$ .

La différence des travaux de sortie du métal et du semi-conducteur implique que les bandes d'énergie ne sont pas plates en absence de polarisation. On définit alors la tension de bande plate  $V_{FB}$  comme la tension  $V_G$  qu'il faut appliquer pour retrouver ce cas de bande plate.

Cette tension dépend également de la présence de charges au sein de la structure. On écrit aussi :

$$V_{FB} = \Phi_{ms} - \frac{Q_0}{C_{ox}}$$

Avec  $\Phi_{ms}$  : la différence des travaux de sortie entre le métal et le semi-conducteur,

$Q_0$  : la charge totale présente dans le diélectrique.

Les travaux de sortie du métal et du semi-conducteur étant connus, la détermination de la tension de bande plate permet de calculer  $Q_0$ , qui caractérise la présence de défauts électriques.  $Q_0$  est en fait la somme des charges suivantes :

$$Q_0 = Q_f + Q_{tot} + Q_m + Q_{it}$$

$Q_f$  : les charges fixes localisées dans le diélectrique ou à proximité de son interface avec le semi-conducteur. Leur densité dépend des conditions technologiques de fabrication (dépôt, recuit...) et de l'orientation du substrat.

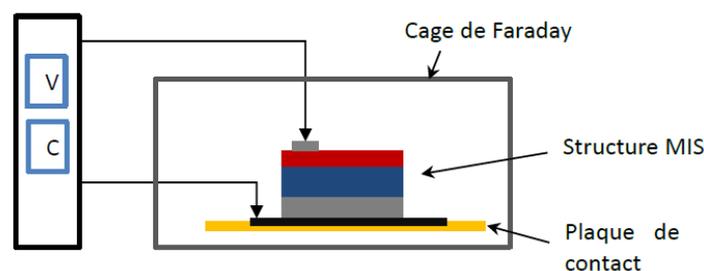
$Q_{\text{tot}}$  : les charges piégées dans le diélectrique. Elles sont associées aux défauts dans le diélectrique. Leur état électrique évolue soit par la capture d'électrons ou de trous injectés dans ce diélectrique, soit par émission de porteurs préalablement piégés.

$Q_m$  : les charges mobiles. Il s'agit souvent d'ions introduits par les procédés de fabrication. Ils sont à l'origine d'instabilités dans les dispositifs à semi-conducteur travaillant à fort champ. Leur présence est détectée par un phénomène d'hystérésis sur la courbe  $C(V)$ .

$Q_{\text{it}}$  : la charge due aux états d'interface semi-conducteur/diélectrique.

La densité totale de charges  $Q_0/q$  peut ainsi être déterminée à partir des mesures  $C(V)$  à 1 MHz. La présence de ces charges (positives ou négatives) en modifiant la tension de bande plate décale la courbe  $C(V)$  vers les valeurs positives ou négatives. Par contre, la densité d'états d'interface  $D_{\text{it}}$  ne peut être obtenue de manière quantitative qu'à partir de mesures en mode quasi-statique, c'est-à-dire à basse fréquence. La présence d'états d'interface agit sur la pente de la courbe  $C(V)$  dans le régime de déplétion, comme l'illustre la figure 128. Seules des mesures à 1 MHz ont été menées au cours de ce travail. L'évaluation de cette densité d'états d'interface a été donc simplement qualitative.

Les mesures capacité/tension ont été réalisées au sein de l'équipe « Microsystèmes capteurs chimiques » de l'Institut Pascal de Clermont-Ferrand. L'échantillon est mis dans une cage de Faraday et dans l'obscurité afin d'éviter toute perturbation électrique ou optique de l'extérieur. Le banc de mesure est constitué de deux pointes permettant d'appliquer la tension de part et d'autre de la structure et de mesurer la capacité : la première est placée sur un des plots métalliques alors que la seconde est posée sur un isolant recouvert d'une laque d'argent en contact avec la face arrière de la structure MIS. La Figure VI.12 illustre le schéma du système de mesure.



*Figure VI.12 : Schéma du banc de mesure C-V.*

Dans ce travail, une tension continue ( $V_G$ ) a été appliquée à laquelle est superposé un signal alternatif à une fréquence de 1 MHz et d'une amplitude de 25 mV. Ces tensions sont d'abord appliquées des valeurs positives vers les valeurs négatives, puis en sens inverse. La fréquence de 1 MHz, classique pour l'étude de diélectrique dans le domaine de la microélectronique, est généralement prise pour éviter un transfert de charge entre les états de surface et le semi-conducteur. La capacité de la structure a ensuite été déterminée par la mesure de variation d'intensité par l'analyseur.