



**HAL**  
open science

# Étude du photo-potentiel de surface pour la caractérisation des interfaces enterrées par microscopie à sonde de Kelvin

Valentin Aubriet

► **To cite this version:**

Valentin Aubriet. Étude du photo-potentiel de surface pour la caractérisation des interfaces enterrées par microscopie à sonde de Kelvin. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALT028 . tel-03716056

**HAL Id: tel-03716056**

**<https://theses.hal.science/tel-03716056>**

Submitted on 7 Jul 2022

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : NANO ELECTRONIQUE ET NANO TECHNOLOGIES

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Valentin AUBRIET**

Thèse dirigée par **Lukasz BOROWIK**, Université Grenoble Alpes  
et co-encadrée par **Kristell COUROUBLE**, ST Microelectronics

préparée au sein du **Laboratoire CEA/LETI**  
dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique,  
Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

**Étude du photo-potential de surface pour la  
caractérisation des interfaces enterrées par  
microscopie à sonde de Kelvin**

**Surface photo-potential study for the  
characterization of buried interfaces by Kelvin  
probe force microscopy**

Thèse soutenue publiquement le **30 mars 2022**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Yvan BONNASSIEUX**

PROFESSEUR, Ecole polytechnique, Rapporteur

**Monsieur Brice GAUTIER**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, INSA Lyon, Rapporteur

**Madame Irina IONICA**

Maître de conférences HDR, Grenoble INP, Examinatrice

**Monsieur Benjamin GREVIN**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ALPES, Président



## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : NANO ELECTRONIQUE ET NANO TECHNOLOGIES

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par : **Valentin AUBRIET**

Thèse dirigée par **Lukasz Borowik**, CEA-LETI et co-encadrée par **Kristell Jouannic**, STMicroelectronics

Préparée au sein du **Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information**

dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

## **ÉTUDE DU PHOTO-POTENTIEL DE SURFACE POUR LA CARACTÉRISATION DES INTERFACES ENTERRÉES PAR MICROSCOPIE À SONDE DE KELVIN**

Thèse soutenue publiquement le **30 mars 2022**, devant le jury composé de :

**Monsieur Yvan BONNASSIEUX**

PROFESSEUR, Ecole polytechnique, Rapporteur

**Monsieur Brice GAUTIER**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, INSA Lyon, Rapporteur

**Madame Irina IONICA**

MAITRE DE CONFERENCE, Université Grenoble Alpes, Examinatrice

**Monsieur Benjamin GREVIN**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS, Examineur





The interface is the device

---

Herbert Kroemer



# Remerciements

Je voudrais commencer par remercier Lukasz Borowik, mon directeur de thèse, encadrant, collègue et coach sportif pour son implication sans faille dans ce projet de thèse. En bref, son travail m'a permis de me former sur ce qui est à ce jour, la meilleure des techniques de caractérisation, de construire ce projet de thèse mais surtout de soulever 100 kg au deadlift. J'ai beaucoup évolué et appris avec toi, un grand merci pour tout Lukasz!

Un grand merci à Kristell Jouannic, mon encadrante industrielle, pour avoir toujours cherché à valoriser ces travaux dans l'industrie. J'ai pu grâce à toi présenter mon travail devant d'importants clients et ainsi faire grandir mon expérience professionnelle. Un grand merci à toi!

Je tiens également à remercier Benjamin Grévin pour tous les échanges techniques que nous avons pu avoir. Je suis très reconnaissant pour ton aide considérable dans ces travaux, tant pour lever les verrous techniques, que pour la rédaction d'un article scientifique ou encore pour toutes tes explications sur la microscopie à sonde de Kelvin. J'ai beaucoup appris avec toi et pour cela, un grand merci à toi!

Je veux aussi remercier tous les permanents de la PFNC et notamment Denis Mariolle pour toutes ses bonnes idées de manips mais surtout pour son expertise technique sur la microscopie à force atomique. J'espère te voir rejoindre les équipes de P<sup>2</sup>KP au plus vite!

Je voudrais aussi remercier toute l'équipe de TT et en particulier Mickael Gros-Jean pour son temps, son accueil mais surtout pour toutes les discussions techniques sur le théorème de Gauss que nous avons pu avoir. Un grand merci car grâce à ta confiance, je fais désormais partie de la team ST!

Ces travaux de thèse sont aussi le résultat d'une ambiance de travail exceptionnelle créée par tous les thésards, stagiaires et alternants que j'ai pu rencontrer durant ces trois années! En particulier, je tiens à remercier, Amal Ben Hadj Mabrouk, MaNon Berthault, Thomas Meyer, Maxime Gay, Taylor Bure, Chloé Nestor, Ivane Botalla-Gambetta et Nicolas Courtois pour leurs contributions dans ces travaux. Un grand merci pour votre aide!

Pour finir, je souhaite également remercier ma famille et mes amis pour leur soutien.

---

**ÉTUDE DU PHOTO-POTENTIEL DE SURFACE POUR LA CARACTÉRISATION DES INTERFACES ENTERRÉES PAR MICROSCOPIE À SONDE DE KELVIN****Résumé**

La caractérisation des interfaces est cruciale pour plusieurs types de dispositifs comme les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les photo-détecteurs ou les transistors. Dans le cas particulier des photodétecteurs, les défauts situés aux interfaces sont considérés comme une source de courant d'obscurité, phénomène qu'il est nécessaire de réduire pour améliorer les performances du capteur. Pour surmonter tous les problèmes liés aux défauts, la passivation des interfaces est nécessaire. Nous pouvons citer deux approches de passivation telles que la passivation chimique (c.a.d. diminution de la densité de défaut) et la passivation par effet de champ (c.a.d. diminution de l'activité électrique des défauts).

Ce travail de thèse s'inscrit dans le développement de méthodologies de caractérisation des empilements de passivation via l'étude du photo-potentiel de surface. Cette thèse propose, décrit et utilise un ensemble de méthodologies basées sur la microscopie à sonde de Kelvin sous illumination continue et sous illumination pulsée. L'originalité de ces travaux de thèse repose sur des développements méthodologiques ayant conduit à l'implémentation d'une approche de mesure du potentiel de surface résolue en temps permettant la caractérisation directe des dynamiques du photo-potentiel qui, à leur tour, permettent de caractériser les défauts situés aux interfaces. L'objectif de ces travaux est de proposer une nouvelle approche de caractérisation des défauts afin d'en améliorer leurs compréhensions. Une attention particulière sera accordée à l'étude de plusieurs empilements de passivation comme l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l' $\text{HfO}_2$ , le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et le  $\text{SiN}$ . Enfin, les limites de cette nouvelle approche concernant son application en industrie seront discutées et une solution alternative sera proposée.

**Mots clés :** défauts, passivation, CMOS, SPV, KPFM, pompe-sonde KPFM

---

**SURFACE PHOTO-POTENTIAL STUDY FOR THE CHARACTERIZATION OF BURIED INTERFACES BY KELVIN PROBE FORCE MICROSCOPY****Abstract**

Interface characterization is crucial for several types of devices such as light emitting diodes, solar cells, photodetectors or transistors. In the particular case of photodetectors, defects located at the interfaces are considered as a source of dark current phenomenon that needs to be reduced to improve the sensor performance. To overcome all the problems related to defects, the passivation of interfaces is mandatory. We can mention two passivation approaches such as chemical passivation (i.e. decrease the defect density) and field effect passivation (i.e. decrease the electrical activity of defects). This thesis is part of the development of methodologies for the characterization of passivation stacks via the study of surface photo-potential. We propose, describe and use a set of methodologies based on Kelvin probe microscopy under continuous and pulsed illumination. The originality of this work lies in the methodological developments that led to the implementation of a time-resolved surface potential measurement approach allowing the direct characterization of the dynamics of the photo-potential which, in turn, allow the characterization of defects located at the interfaces. The objectives of this work are to propose a new approach to characterize defects in order to improve their understanding. Particular attention will be paid to the study of several passivation stacks such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{SiN}$ . Finally, the limitations of this new approach regarding its application in industry will be discussed and an alternative solution will be proposed.

**Keywords:** defects, passivation, CMOS, SPV, KPFM, pump-probe KPFM

---

# Acronymes

A | B | C | F | H | I | K | L | N | O | P | S | T | U | V | Z

## A

AFM : Atomic Force Microscopy. 106

ALD : Atomic Layer Deposition. 4, 107

AM-KPFM : Amplitude Modulation Kelvin Probe Force Microscopy. 144

## B

BSI : Back Side Illumination. ix, 9, 10, 14, 15

## C

CEA : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies. 30, 146

CMOS : Complementary Metal Oxide Semiconductor. ix, 1, 4, 7, 14, 15, 29, 144

COCOS : Corona Oxide Characterization Of Semiconductor. ix, x, 2, 107, 144

## F

FMI-KPFM : Frequency-Modulated Illumination Kelvin Probe Force Microscopy. ix, x, 145

FM-KPFM : Frequency Modulation Kelvin Probe Force Microscopy. 144

FSI : Front Side Illumination. ix, 9

## H

HF/SC1 : Hydrofluoric Acid/Standard Cleaning 1. 14, 125, 127

h-KPFM : Hétérodyne Kelvin Probe Force Microscopy. ix, 75, 144, 151

## I

IRIG : Institut de recherche interdisciplinaire de Grenoble. 93

## K

KPFM : Kelvin Probe Force Microscopy. 2, 144–146

**L**

LETI : Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information. 93

LTM : Laboratoire des technologies de la microélectronique. 30

**N**

nc-AFM : Non Contact Atomic Force Microscopy. 91, 145

**O**

OLED : Organic Light-Emitting Diodes. 146

**P**

pp-KP : Pump probe Kelvin Probe. xi, 138, 146

pp-KPFM : Pump probe Kelvin Probe Force Microscopy. x, xi, 2, 83, 105, 138, 145, 146, 152

**S**

SPV : Surface PhotoVoltage. 2, 4, 72, 105, 144, 145

SRH : Schottky Read Hall. 20

ST : STMicroelectronics. 29, 38, 144, 146, 150

**T**

TMA : trimethylaluminum. 107, 125

**U**

UHV :Ultra High Vacuum. 89

**V**

$V_{CPD}$  : Contact Potential Difference. ix

**Z**

ZCE : Zone de charge d'espace. 26, 74

# Sommaire

<b>Remerciements</b>	<b>v</b>
<b>Résumé</b>	<b>vi</b>
<b>Acronymes</b>	<b>vii</b>
<b>Sommaire</b>	<b>ix</b>
<b>Table des figures</b>	<b>xii</b>
<b>Avant-propos</b>	<b>1</b>
<b>1 État de l’art et considérations théoriques</b>	<b>3</b>
1.1 Application . . . . .	5
1.1.1 Principe de détection de la lumière . . . . .	7
1.1.2 Capteur d’images CMOS . . . . .	8
1.1.3 Origine du courant d’obscurité . . . . .	10
1.2 Procédés d’élaboration des empilements de passivation . . . . .	12
1.2.1 Choix de l’empilement de passivation . . . . .	14
1.2.2 Dépôts des oxydes métalliques par ALD et PEALD . . . . .	15
1.3 Caractérisation de la qualité de passivation . . . . .	17
1.3.1 Recombinaison SRH et piégeage de charges . . . . .	19
1.3.2 Méthodes de mesure des dynamiques des porteurs de charges . . . . .	22
1.3.3 Méthodes de mesures du SPV . . . . .	23
1.4 Contexte de la thèse . . . . .	29
<b>2 Caractérisation des interfaces enterrées par analyse stationnaire du photo-potentiel de surface</b>	<b>37</b>
2.1 Microscope à Force Atomique . . . . .	39
2.1.1 Forces d’interaction pointe-surface . . . . .	39
2.1.2 Modes AFM et chaîne d’acquisition . . . . .	40
2.2 Microscope à sonde de Kelvin . . . . .	44
2.2.1 Force électrostatique . . . . .	46
2.2.2 Hétérodyne KPFM . . . . .	48

2.2.3 Chaîne d'acquisition h-KPFM . . . . .	51
2.3 Photo Potentiel de surface sous illumination continue . . . . .	53
2.3.1 h-KPFM . . . . .	53
2.3.2 COCOS . . . . .	55
2.3.3 Influence des propriétés de passivation sur le signal SPV mesuré par h-KPFM . . . . .	57
2.4 Limites de l'analyse du SPV par approche stationnaire . . . . .	63
<b>3 Méthodologie de mesure résolue en temps du photo-potentiel de surface obtenu par pompe sonde KPFM</b>	<b>70</b>
3.1 Mesures sous illumination continue et pulsée par KPFM . . . . .	72
3.1.1 Vitesse de recombinaison surfacique obtenue par KPFM sous illumination continue . . . . .	72
3.1.1.1 Méthode de Goodman . . . . .	73
3.1.1.2 Identification des limites du dispositif expérimental . . . . .	74
3.1.2 Dynamique de recombinaison obtenue par KPFM sous illumination pulsée . . . . .	76
3.1.2.1 Méthode FMI-KPFM . . . . .	77
3.1.2.2 Limites de l'approche FMI-KPFM : Divergence entre illumination continue et pulsée . . . . .	79
3.2 Approche pompe sonde KPFM . . . . .	82
3.2.1 Principe . . . . .	82
3.2.2 Contexte concernant l'implémentation de l'approche pp-KPFM avec deux boucles de régulation . . . . .	86
3.2.3 Implémentation de l'approche pp-KPFM avec une boucle de régulation . . . . .	88
3.2.4 Mesure pp-KPFM obtenue sur un signal électrique de référence . . . . .	90
3.2.5 Mesures pp-KPFM sous illumination . . . . .	92
3.2.5.1 Comparaison entre une configuration à une ou deux boucles de régulation . . . . .	92
3.2.5.2 Application des mesures pp-KPFM pour l'imagerie . . . . .	94
3.2.6 Montage électrique . . . . .	96
3.3 Comparaison entre FMI-KPFM et pp-KPFM . . . . .	97
<b>4 Caractérisation des interfaces enterrées par analyse résolue en temps du photo-potentiel de surface</b>	<b>102</b>
4.1 Mesures pp-KPFM pour la caractérisation des interfaces enterrées : Principe	105
4.2 Analyse qualitative du SPV . . . . .	106
4.2.1 Corrélation entre l'amplitude du SPV sous illumination et la densité de défauts profonds . . . . .	106
4.2.2 États de piégeage lents . . . . .	108
4.2.2.1 SPV à deux composantes de polarité opposée . . . . .	109
4.2.2.2 SPV à deux composantes de même polarité . . . . .	113
4.2.2.3 Amplitude du SPV dans l'obscurité et densité de pièges . . . . .	115

---

4.2.3 Résumé . . . . .	116
4.3 Analyse quantitative du SPV . . . . .	117
4.4 Limites expérimentales de l'analyse du SPV à deux composantes par pp-KPFM . . . . .	120
4.5 Spectres SPV résolus en temps pour l'analyse de la qualité de passivation	124
4.5.1 Importance de la préparation de surface . . . . .	124
4.5.2 Influence du recuit sur la densité des pièges et sur le temps de recombinaison . . . . .	127
4.5.2.1 Densité de pièges . . . . .	127
4.5.2.2 Dynamique de recombinaison . . . . .	131
4.5.3 Comparaison entre piégeage de charges et courant d'obscurité . .	132
4.6 Perspectives d'amélioration de l'approche pp-KPFM . . . . .	135
4.6.1 Constat sur un substrat de 300 mm . . . . .	135
4.6.2 Solution proposée : pp-KP . . . . .	137
<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>143</b>
<b>Publications, Brevet et Conférences</b>	<b>147</b>
Publications . . . . .	147
Brevet . . . . .	147
Conférences . . . . .	147
<b>Annexe de la section 2.3.1</b>	<b>149</b>
<b>Annexe de la section 4.5.2.1</b>	<b>151</b>

# Table des figures

1.1	Digramme de bande pour un métal, un semiconducteur et un isolant. . . . .	6
1.2	Digramme de bande d'un semiconducteur à gap indirect . . . . .	8
1.3	Illustration d'un capteur CMOS FSI et BSI . . . . .	9
1.4	Interface Si/SiO <sub>2</sub> d'après [11] et [12] . . . . .	12
1.5	Principe de dépôt par ALD thermique . . . . .	16
1.6	États d'interface en bande plate, déplétion et accumulation [8]. . . . .	18
1.7	Mécanismes de recombinaison SRH, radiatif et Auger et états profonds	21
1.8	Évolution du SPV en fonction de l'énergie des photons incidents . . . . .	24
1.9	Interprétation du signal SPV est en déplétion et en accumulation . . . . .	26
1.10	Méthodes de mesure du SPV . . . . .	28
2.1	Évolution des forces attractives et répulsives en fonction de la distance pointe-surface. L'ensemble des modes AFM sont représentés [75] . . . . .	39
2.2	Chaîne d'acquisition en mode nc-AFM . . . . .	43
2.3	Interprétation du paramètre $V_{CPD}$ pour un échantillon métallique et isolant/semiconducteur . . . . .	45
2.4	Couplage hétérodyne et mode h-KPFM . . . . .	49
2.5	Chaîne d'acquisition KPFM . . . . .	52
2.6	Mesures KPFM sous illumination continue . . . . .	54
2.7	Approche COCOS . . . . .	57
2.8	Étude combinée COCOS et KPFM . . . . .	59
2.9	Coefficient de réflectivité obtenu sur des couches de SiO <sub>2</sub> , SiN, HfO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	61
2.10	Modélisation de l'évolution du SPV en fonction de la puissance du laser	63
2.11	Limites des mesures SPV sous illumination continue . . . . .	65
3.1	Principe de la méthode de Goodman . . . . .	73
3.2	Méthode de Goodman appliquée sur des couches de passivation . . . . .	76
3.3	Illustration de nano-cristaux de silicium encapsulés dans une matrice de SiO <sub>2</sub> d'après Borowik <i>et al.</i> [106] et comparaison avec un empilement de passivation . . . . .	77
3.4	Approche FMI-KPFM . . . . .	78
3.5	Photo-potentiel manquant . . . . .	80

3.6	Mesures KPFM sous illumination continue et sous illumination pulsée.	81
3.7	Tension de modulation utilisée pour les mesures pp-KPFM . . . . .	83
3.8	Principe de mesure pp-KPFM . . . . .	84
3.9	Schéma représentant une période de répétition largement inférieure au temps de décroissance du SPV . . . . .	85
3.10	Artefacts rapportés par Murawski <i>et al.</i> sur la hauteur mesurée en Z par AFM [111] . . . . .	87
3.11	Évaluation des artefacts causés sur la hauteur mesurée en Z par AFM dans une configuration pp-KPFM à une boucle . . . . .	89
3.12	Influence de la hauteur mesurée en Z sur la mesure de $V_{CPD}$ . . . . .	90
3.13	Mesure pp-KPFM sur un signal électrique de référence dans une configuration pp-KPFM à une boucle . . . . .	91
3.14	SPV mesuré dans une configuration pp-KPFM à une et deux boucles de régulation . . . . .	93
3.15	Mesures pp-KPFM en mode imagerie . . . . .	95
3.16	Implémentation électrique du mode pp-KPFM . . . . .	96
3.17	Comparaison entre FMI-KPFM et pp-KPFM . . . . .	97
4.1	Principe des mesures pp-KPFM appliquées aux empilements de passivation	105
4.2	Comparaison entre SPV mesuré par pp-KPFM et la densité de défauts mesurés par COCOS . . . . .	107
4.3	Mesures résolues en temps du SPV : cas d'un SPV à deux composantes de polarités opposées . . . . .	109
4.4	Mécanismes physiques pouvant expliquer l'origine des sous-composantes du SPV avec des polarités opposées . . . . .	111
4.5	Mesures résolues en temps du SPV : cas d'un SPV à deux composantes de même polarité . . . . .	113
4.6	Mécanismes physiques pouvant expliquer l'origine des sous-composantes du SPV avec des polarités de même signes . . . . .	114
4.7	Interprétation de la composante $SPV_{trap}$ comme étant proportionnelle à la densité de pièges . . . . .	116
4.8	Paramètres utilisés pour l'analyse quantitative . . . . .	118
4.9	Analyses quantitatives par pp-KPFM appliquées à un dépôt d'alumine	119
4.10	Identification des limites expérimentales de l'analyse du SPV à deux composantes par pp-KPFM . . . . .	120
4.11	Simulation permettant d'identifier l'influence des paramètres de mesures pp-KPFM sur le signal SPV mesuré . . . . .	122
4.12	Simulation permettant d'identifier l'influence des paramètres de mesures pp-KPFM sur le signal SPV mesuré . . . . .	123
4.13	Mesures pp-KPFM permettant d'évaluer l'influence de la préparation de surface . . . . .	125
4.14	Mesures pp-KPFM permettant d'évaluer l'influence du recuit final . . .	128

---

4.15 SPV normalisé obtenu sur un échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{O}_3)$ avant et après recuit. . . . .	131
4.16 Résultats des mesures COCOS avec en (a) le niveau de $D_{it}$ et en (b) la densité de charges fixes ( $Q_{tot}$ ), obtenus pour les procédés de dépôt du $\text{Ta}_2\text{O}_5$ étudiés . . . . .	133
4.17 Comparaison entre les mesures pp-KPFM et des mesures de courant d'obscurité . . . . .	134
4.18 Résultats pp-KPFM obtenus sur le centre et sur les coté d'un substrat de 300 mm. . . . .	136
4.19 Implémentation électrique du mode pp-KPFM (a) et pp-KP (b). . . . .	137
4.20 Principe de mesure du SPV par pp-KP avec dépôt de charges corona . . . . .	139
4.21 Influence de la surface et du volume de l'échantillon sur le signal SPV . . . . .	150
4.22 Mesures pp-KPFM obtenues sur les échantillons présentés sur le tableau 4.1 . . . . .	151

# Avant-propos

L'industrie de la micro-électronique repose sur la conception de dispositifs exploitant des phénomènes physiques, pour des applications dans notre quotidien. En particulier, les dispositifs photosensibles comme les capteurs CMOS nous permettent de réaliser des images de notre environnement, en convertissant la lumière en un signal électrique. Pour cela, ces détecteurs sont équipés d'une zone photosensible composée de silicium, qui collecte l'information nécessaire en absorbant des photons et émet ensuite des électrons portant cette même information. Le développement de ces dispositifs requiert l'enchaînement d'un ensemble d'étapes de fabrication qui nécessite de pouvoir contrôler avec précision le déroulement de ces étapes. En particulier, la surface du silicium, ou plus précisément l'interface entre le silicium et le reste du dispositif, est un enjeu clé de la fabrication et doit être maîtrisé et contrôlé pour assurer le bon fonctionnement du capteur. En effet, il existe au niveau des interfaces toute une variété de défauts structurels dont la présence peut affecter sérieusement les performances du capteur. Comme l'a résumé Herbet Kroemer, *the interface is the device* ce qui signifie que l'efficacité du dispositif est dépendant de la qualité des interfaces. Dans le cas d'un capteur CMOS, les défauts situés entre le silicium et l'oxyde de silicium sont à l'origine d'un courant parasite, appelé courant d'obscurité, qu'il est nécessaire de minimiser pour améliorer l'efficacité du produit. Ainsi, la réduction de ce courant parasite repose sur la maîtrise de ces défauts et passe par le développement de procédés de passivation qui consiste à diminuer la densité des défauts mais aussi à limiter l'influence des défauts restant sur le capteur. Cependant, le développement et l'optimisation des procédés de passivation requiert de pouvoir mesurer avec précision l'influence que peut avoir ces défauts sur les performances du capteur. Dans ce contexte, les travaux présentés dans cette thèse portent sur le développement de méthodes avancées permettant la caractérisation des défauts d'interface qui à terme a pour objectif l'optimisation du procédé de passivation. Précisément, cette thèse se développe selon les quatre chapitres suivants :

**État de l'art et considérations théoriques** : Premièrement, nous présenterons les concepts théoriques relatifs à la conversion de photons en électrons, mécanisme physique qui gouverne tout dispositif photosensible. En particulier, nous présenterons le principe de fonctionnement des capteurs d'images CMOS et nous décrirons les mécanismes à l'origine de la génération du courant d'obscurité. Ensuite, nous présenterons les procédés de fabrication permettant de limiter la génération de ce courant et notamment, la problématique de passivation. Nous ferons le point sur l'état de l'art en matière de

caractérisation de ces procédés de passivation, avec une attention particulière pour tout ce qui entoure le concept de photo-potentiel de surface (SPV). Ce dernier point étant au cœur des travaux effectués durant cette thèse.

**Caractérisation des interfaces enterrées par analyse stationnaire du photo-potentiel de surface** : Nous développerons dans ce chapitre le principe de fonctionnement de la technique KPFM qui nous permettra de mesurer le paramètre SPV pour la caractérisation des défauts d'interface. En particulier, nous proposerons une approche combinée avec la technique COCOS, qui est une technique standard pour la caractérisation des défauts d'interface, ce qui nous permettra d'évaluer l'influence des défauts sur le paramètre SPV mesuré par KPFM.

**Méthodologie de mesure résolue en temps du photo-potentiel de surface obtenu par pompe sonde KPFM** : Dans cette troisième partie, nous allons présenter trois méthodologies de mesure basées sur une analyse du SPV. Premièrement sous illumination continue, puis sous illumination pulsée par KPFM et enfin sous illumination pulsée par pp-KPFM, avec une attention particulière accordée à la description de l'approche pp-KPFM. À la fin de ce chapitre nous proposerons une analyse comparative entre les approches KPFM et pp-KPFM, révélant la nécessité d'employer une méthodologie de mesure résolue en temps.

**Caractérisation des interfaces enterrées par analyse résolue en temps du photo-potentiel de surface** : Enfin, ce dernier chapitre sera dédié à la compréhension des mécanismes à l'origine du SPV, à l'application de l'approche pp-KPFM pour la caractérisation des interfaces enterrées, et à la présentation de perspectives d'amélioration pour l'application en industrie de l'approche pp-KPFM. Pour cela, nous proposerons dans un premier temps une analyse qualitative, puis quantitative du SPV. Dans un second temps, nous appliquerons l'approche pp-KPFM pour la caractérisation des interfaces enterrées par analyse résolue en temps du SPV. Pour finir, nous proposerons une perspective d'amélioration via une mesure du potentiel de surface à partir d'une sonde de Kelvin en remplacement de l'approche KPFM.

# État de l'art et considérations théoriques

## Sommaire du présent chapitre

---

<b>1.1 Application</b>	<b>5</b>
1.1.1 Principe de détection de la lumière . . . . .	7
1.1.2 Capteur d'images CMOS . . . . .	8
1.1.3 Origine du courant d'obscurité . . . . .	10
<b>1.2 Procédés d'élaboration des empilements de passivation</b>	<b>12</b>
1.2.1 Choix de l'empilement de passivation . . . . .	14
1.2.2 Dépôts des oxydes métalliques par ALD et PEALD . . . . .	15
<b>1.3 Caractérisation de la qualité de passivation</b>	<b>17</b>
1.3.1 Recombinaison SRH et piégeage de charges . . . . .	19
1.3.2 Méthodes de mesure des dynamiques des porteurs de charges	22
1.3.3 Méthodes de mesures du SPV . . . . .	23
<b>1.4 Contexte de la thèse</b>	<b>29</b>

---

**Résumé...**

Dans ce chapitre nous commencerons par présenter le principe d'un capteur d'image de type CMOS et nous détaillerons les mécanismes de dégradation à l'origine du courant d'obscurité. Ensuite nous présenterons le procédé de dépôt par ALD permettant de passiver la surface du silicium et ainsi diminuer l'impact du courant d'obscurité. Ces deux premiers éléments nous permettront d'introduire le besoin de caractérisation des interfaces enterrées. Dans un second temps, nous présenterons les différentes approches permettant d'adresser ce besoin de caractérisation avec une attention particulière accordée à la description du photopotential de surface (SPV) mais aussi à la description des méthodes de mesure de cette grandeur. Nous terminerons ce chapitre en présentant le contexte général de cette thèse.

## 1.1 Application

La physique des semiconducteurs constitue la pierre angulaire de l'industrie des semiconducteurs. Plus précisément, les dispositifs tels que les diodes électroluminescentes, les transistors, les cellules solaires, les lasers, les mémoires et les photo-détecteurs, peuvent être construits à partir d'un petit nombre de blocs élémentaires constitués d'éléments semiconducteurs, métalliques ou isolants [1]. L'ensemble de ces éléments se différencie de par leurs propriétés électriques et en particulier, par leur conductivité. Un métal permet de conduire de l'électricité par opposition à un isolant. Enfin, un semiconducteur peut être un conducteur électrique sous certaines conditions. Dans cette première partie nous allons préciser l'ensemble de ces propriétés.

Dans le cas d'un atome isolé, les électrons constituant cet atome possèdent des niveaux d'énergies discrets (1s, 2p, 2s...). L'exemple le plus célèbre de cette représentation est donné par la description de l'atome d'hydrogène modélisé par Bohr. Dans le cas général d'un atome constitué de  $Z$  électrons, les électrons des couches internes sont appelés électrons de cœur et les électrons de la couche externe sont appelés électrons de valence. Autrement dit, les électrons de la couche de valence sont les électrons les plus éloignés du noyau et jouent un rôle essentiel dans les propriétés électriques.

Un solide, qu'il soit métallique, semiconducteur ou isolant est constitué par  $N$  atomes. Tant que les atomes sont éloignés, chaque atome peut être considéré comme isolé avec des électrons répartis sur des niveaux d'énergies discrets. Lorsque les  $N$  atomes se rapprochent, les états de valence de chaque atome se couplent et forment des espaces d'énergie (par opposition à des états discrets) où plutôt des bandes d'énergie permises pour les électrons. La probabilité qu'un électron occupe un état d'énergie  $E$  est décrite par la fonction de Fermi  $f(E)$  et le niveau de Fermi  $E_f$  correspond au cas où  $f(E_f) = 1/2$  [2]. Autrement dit, la probabilité d'occupation du niveau de Fermi par un électron est de  $1/2$ .

Considérons à présent les propriétés électriques des matériaux. Lorsqu'une bande est entièrement vide ou entièrement occupée celle-ci ne peut pas participer aux mécanismes de conduction. Dans le premier cas cela est dû à l'absence d'électrons pouvant induire un courant électrique. Dans le second cas, l'ensemble des états disponibles sont occupés, ce qui implique que sous l'action d'un champ électrique, les électrons ne peuvent pas se déplacer. En effet, le déplacement d'un électron se trouvant à l'énergie  $E$  est possible que s'il existe des états disponibles à l'énergie  $E + \Delta E$ , où  $\Delta E$  correspond au gain d'énergie induit par le champ électrique [2].

Ainsi, un métal est conducteur puisqu'il possède une bande partiellement remplie (figure 1.1a). À l'inverse un matériau composé d'une bande entièrement pleine est considéré comme isolant. La dernière bande pleine est la bande de valence et la première bande vide est la bande de conduction. La différence entre le haut de la bande de valence

et le bas de la bande de conduction correspond à la bande interdite, caractérisée par son énergie  $E_g$ . La valeur de  $E_g$  détermine l'énergie nécessaire à apporter au système pour promouvoir un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. La différence entre un isolant et un semiconducteur est déterminée par l'amplitude de  $E_g$ , telle que lorsque  $E_g$  diminue, certains électrons de la bande de valence peuvent être excités dans la bande de conduction via l'énergie thermique [2]. Dans son livre, Henry Mathieu considère qu'un matériau est semiconducteur lorsque  $E_g < 100 \text{ kT}$  (figure 1.1b) et isolant lorsque  $E_g > 100 \text{ kT}$  (figure 1.1c). Il faut souligner qu'à température ambiante, la conductivité des semiconducteurs n'atteint pas la conductivité des métaux puisque seule une fraction d'électron peut participer à la conduction (à 300K, l'énergie thermique est d'environ 0,026 eV, ce qui est bien inférieur à la bande interdite des semiconducteurs,  $E_g = 1.1 \text{ eV}$  pour le silicium)

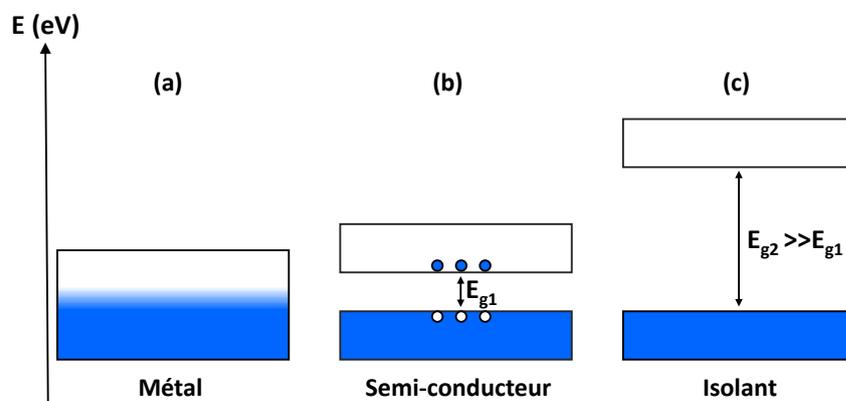


FIGURE 1.1 – Diagramme de bande d'un matériau métallique, semiconducteur et isolant. Les états occupés par les électrons sont schématiquement représentés en bleu. La différence entre la bande de conduction et la bande de valence correspond à la bande interdite ou gap en anglais ( $E_g$ ).

À présent, nous allons examiner les principes physiques permettant la conversion de la lumière en électricité ou plus précisément, la conversion d'un photon en électron dans un semiconducteur. En effet, les dispositifs photo-sensibles comme que les photo-détecteurs ou encore, les cellules solaires, reposent sur la conversion d'un photon en électron. Dans le premier cas, cela permet de convertir un ensemble de niveaux de luminosité provenant d'une scène réelle en grandeurs électriques [3]. Dans le second cas, cela permet de convertir la lumière en un courant électrique dans le but de produire de l'électricité.

Compte tenu de l'orientation industrielle de la thèse, nous détaillerons le principe de fonctionnement d'un capteur d'image de type CMOS ainsi que la problématique de courant d'obscurité en lien avec ces capteurs.

### 1.1.1 Principe de détection de la lumière

Historiquement c'est Albert Einstein qui, en 1905, a proposé en premier le concept de photon. Selon la théorie d'Einstein, un photon désigne une unité d'énergie discrète qui compose la lumière elle-même. Dans sa description, l'énergie d'un photon ( $E_{ph}$ ), est inversement proportionnelle à la longueur d'onde de la lumière telle que :

$$E_{ph} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière et  $\lambda$  la longueur d'onde de la source de lumière. En fonction de l'énergie du photon, la lumière peut éjecter un électron à l'extérieur du matériau ou alors, promouvoir un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans le premier cas, il s'agit de l'effet photoélectrique et dans le second cas de l'effet photovoltaïque. L'effet photovoltaïque a été découvert pour la première fois par Becquerel en 1839 [4] et est au cœur des dispositifs convertissant la lumière en électricité.

Dans un semiconducteur, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à  $E_g$  induit l'excitation des électrons non mobiles des états de la bande de valence, vers des états de la bande de conduction où les électrons deviennent mobiles et peuvent participer à la conduction. Dans le cas particulier du silicium, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur des points différents de l'espace des  $k$  (vecteur du réseau réciproque) [2]. Par conséquent, la transition d'un électron du haut de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction, nécessite à la fois un changement d'énergie et de quantité de mouvement. La quantité de mouvement nécessaire est alors apportée par les vibrations du réseau cristallin (i.e. par un phonon), puisque la quantité de mouvement d'une photon n'est pas suffisante. La figure 1.2 représente la variation d'énergie en fonction de la quantité de mouvement dans le cas d'un semiconducteur à gap indirect. Nous représentons sur cette figure l'excitation d'un électron, impliquant un photon et un phonon, depuis la bande de valence vers la bande de conduction. Il est à noter que la promotion d'un électron dans la bande de conduction implique la formation d'une quasi-particule dans la bande de valence chargée positivement et appelée trou.

En résumé, un semiconducteur permet la conversion de photons en électrons, mécanisme au cœur des applications photo-sensibles comme les capteurs d'images.

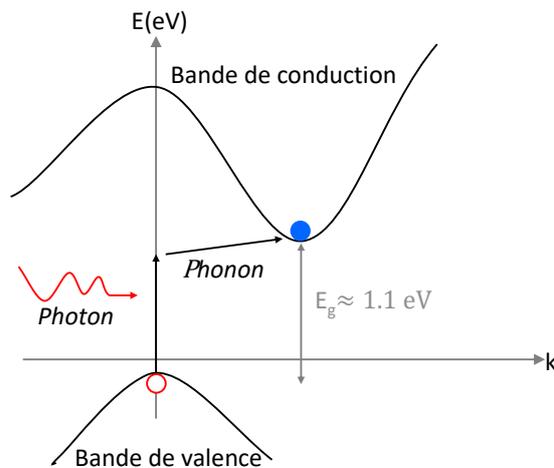


FIGURE 1.2 – Représentation schématisée de la variation d'énergie en fonction de la quantité de mouvement pour un semiconducteur à gap indirect. L'absorption d'un photon est suivie d'une transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction. Il est à noter que pour un semiconducteur à gap indirect, la transition d'un électron vers la bande de conduction implique une troisième particule (i.e. un phonon) afin de respecter la règle de conservation de la quantité de mouvement [5].

### 1.1.2 Capteur d'images CMOS

Dans cette section nous allons présenter le principe de fonctionnement d'un capteur d'images. En particulier nous nous focaliserons sur les capteurs d'images de type CMOS (de l'anglais complementary metal-oxide-semiconductor).

Les capteurs CMOS peuvent être divisés en deux sous-catégories en fonction de la configuration du capteur. Premièrement, dans les capteurs FSI (de l'anglais Front Side Illumination), la lumière pénètre par la face avant du pixel (figure 1.3a). Historiquement, les capteurs CMOS de type FSI ont été les premiers à être implémentés pour des raisons de simplicité de fabrication. Dans ce type de configuration, les transistors et les interconnexions métalliques se trouvent sur le chemin optique avant la zone photosensible. Avec la réduction de la taille du pixel, l'encombrement du chemin optique peut écranter la zone photo-sensible et réduire la quantité de photons absorbée. Pour pallier ce problème, des capteurs CMOS en configuration BSI (de l'anglais Back Side Illumination) ont été proposés dans les années 2000 [6]. Dans cette configuration, la lumière pénètre par la face arrière du pixel et arrive directement dans la zone photosensible, permettant ainsi de supprimer les problématiques d'ombrage du pixel et donc de réduire les pertes optiques (figure 1.3b).

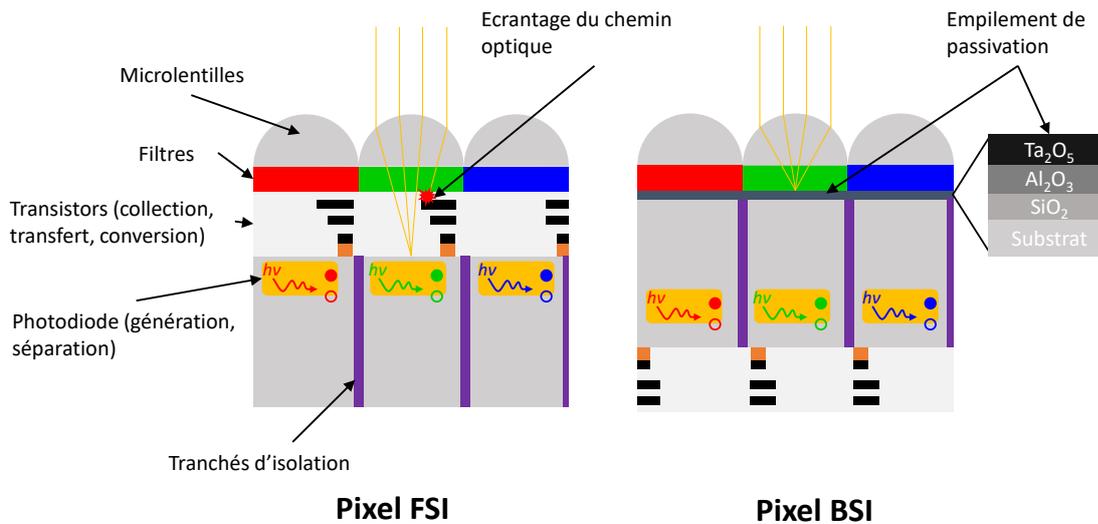


FIGURE 1.3 – Représentation schématique d'un capteur CMOS de type FSI et BSI. Dans les capteurs FSI, la lumière arrive par la face avant du pixel là où se trouve les transistors et les interconnexions permettant la collection, le transfert et la conversion des charges en tension. Par opposition, dans les capteurs BSI, la lumière arrive par la face arrière directement dans la zone photo-sensible. Il est à noter que dans les capteurs FSI, la lumière peut être réfléchié via les transistors se trouvant sur le chemin optique. Par ailleurs, les capteurs BSI présentent une interface supplémentaire sur le chemin optique. Cette interface peut être une source de  $I_{\text{dark}}$  et doit être passivée.

Pour réaliser une image, la première étape nécessite de pouvoir collecter les photons mais aussi de pouvoir différencier la "couleur" et l'intensité des photons. Cette différenciation est réalisée par une matrice de pixels qui constitue la plus petite unité d'information d'une image. Au-dessus de chaque pixel se trouve une micro-lentille qui permet de focaliser les photons sur la zone photo-sensible du pixel, mais aussi, un filtre qui permet de différencier la couleur des photons incidents. Une fois que le photon atteint le silicium (i.e. zone photo-sensible), l'énergie des photons induit la création d'une paire électron-trou. Dans le silicium, tous les photons ayant une énergie supérieure à 1.12 eV ou plutôt une longueur d'onde inférieure à 1107 nm, se retrouvent absorbés. Ainsi, le silicium est adapté pour pouvoir détecter la lumière visible. Ensuite, après la génération des paires électron-trou, les électrons doivent être séparés pour pouvoir ensuite être collectés. Cette séparation de charge est assurée par une zone dans laquelle réside un champ électrique permanent. Cette zone est référencée sous le nom de zone de charge d'espace (ZCE) et est causée par une répartition non-homogène de la densité d'électrons et de trous dans le silicium. Sous illumination et dans chaque pixel, une quantité de charges proportionnelle au temps d'exposition du pixel est alors collectée.

Une fois collectées, ces charges sont transférées vers un condensateur qui permet de convertir les charges en tension. En résumé, dans chaque pixel d'un capteur CMOS se trouve une partie photo-sensible qui correspond à la photo-diode mais également des transistors permettant d'assurer les étapes de transfert, de collection et de conversion des charges en tension.

Concernant les performances du capteur, ce sont les interfaces et en particulier les défauts qui peuvent participer à dégrader les performances du produit final. Sur ce point, nous pouvons citer la célèbre phrase de Herbert Kroemer, "the interface is the device" qui signifie que le dispositif final est déterminé par les propriétés des interfaces. Par conséquent, la présence d'une interface supplémentaire sur le chemin optique des photons dans les capteurs BSI peut contribuer à dégrader les performances du capteur. Dans la section suivante, nous allons détailler comment les interfaces peuvent participer à dégrader les performances du capteur et plus précisément comment les interfaces peuvent être une source de courant parasite.

### 1.1.3 Origine du courant d'obscurité

Le courant d'obscurité est défini comme un signal indésirable ajouté au signal de sortie de l'imageur dans l'obscurité. Il s'agit d'un courant parasite qui provoque une dégradation des performances du pixel notamment sous faible illumination.

Dans l'obscurité et en raison de l'amplitude de la bande interdite du silicium, les processus de génération d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction sont très peu probables. Cependant, la présence de défauts peut induire des niveaux d'énergie dans la bande interdite du silicium qui peuvent assister les processus de génération thermique des électrons [7]. En d'autres termes, ces états d'énergie agissent comme des "marches" à l'intérieur de la bande interdite du silicium ce qui permet à l'énergie thermique de pouvoir promouvoir un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Une fois dans la bande de conduction, ces électrons peuvent alors participer au courant d'obscurité.

Le taux de génération thermique est donné par l'expression du taux de recombinaison/génération ( $U$ ) de Shockley-Read-Hall [8] :

$$U_{SRH} = \sigma_p \sigma_n \nu_{th} N_t \frac{pn - n_i^2}{\sigma_n \left( n + n_i e^{\frac{E_t - E_i}{kT}} \right) + \sigma_p \left( p + p_i e^{\frac{E_t - E_i}{kT}} \right)} \quad (1.2)$$

avec  $U_{SRH} > 0$  le taux de recombinaison et  $U < 0$  le taux de génération.  $N_t$  est la densité de défauts au niveau d'énergie  $E_t$ ,  $E_i$  est le niveau de Fermi intrinsèque,  $\nu_{th}$  la vitesse thermique des porteurs,  $\sigma_p$  et  $\sigma_n$  la section de capture des trous et des électrons et  $n$  et  $p$  sont la densité d'électrons et de trous.

De l'équation 1.2, il vient que pour une zone en déplétion (i.e.  $n \ll n_i$  et  $p \ll n_i$ ) :

$$U_{\text{SRH}} = \sigma_p \sigma_n v_{\text{th}} N_t \frac{-n_i^2}{\sigma_n \left( n + n_i e^{\frac{E_t - E_i}{kT}} \right) + \sigma_p \left( p + p_i e^{\frac{E_t - E_i}{kT}} \right)} \quad (1.3)$$

Par conséquent, d'après l'équation 1.3, les zones du capteur en déplétion peuvent être des sources de courant d'obscurité via des processus de génération thermique. Nous pouvons également remarquer que le taux de génération  $U_{\text{SRH}}$  est proportionnel à la densité de défauts ( $N_t$ ) mais aussi à leur section de capture ( $\sigma_p$  et  $\sigma_n$ ). Pour des raisons de simplification,  $N_t$  ( $[\text{cm}^{-2}]$ ) est supposé constant et ne pas dépendre du niveau d'énergie. Dans le cas contraire, l'équation 1.3 doit être généralisée de façon à intégrer la densité de défauts  $N_t$  sur l'ensemble de la bande interdite. Cette intégration donne ensuite lieu à une densité de défauts par niveau d'énergie ( $D_{\text{it}}$  [ $\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ]). Pour finir, nous pouvons également noter que, plus le niveau d'énergie se rapproche du milieu de la bande interdite et plus le taux de génération augmente.

Le courant d'obscurité étant proportionnel au taux de génération  $U_{\text{SRH}}$  [9, 3], la réduction du courant d'obscurité passe par la réduction du taux de génération  $U_{\text{SRH}}$ . Ainsi d'après l'analyse de l'équation 1.3, les éléments permettant la diminution des processus de génération sont, la densité de porteur, la densité de défaut, la section de capture des défauts mais aussi leur position en énergie.

Dans les capteurs d'images nous pouvons identifier deux zones en déplétion pouvant générer des charges via l'énergie thermique d'après les mécanismes SRH : la photo-diode et la surface du silicium. En effet, pour détecter les charges photo-générées, le pixel est composé d'une zone en déplétion (i.e. la photo-diode) permettant d'assurer la séparation des charges au sein du pixel. La réduction du courant d'obscurité induit par la photo-diode repose sur la réduction de la taille de la zone en déplétion mais aussi par le contrôle des procédés de fabrication [9]. Nous précisons ici que la réduction du courant d'obscurité induit par la photo-diode ne fait pas l'objet de ces travaux de thèse. Une autre source de génération thermique est la surface du silicium. En effet, sans traitement de surface (i.e. sans couche de passivation), la surface du silicium présente une forte concentration de défaut ( $> 1 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) mais aussi une couche d'oxyde natif qui induit une zone en déplétion.

La passivation de surface se définit comme un procédé de dépôt permettant la réduction du taux de génération SRH en surface du silicium. Les procédés de passivation peuvent être divisés en deux composantes. La première consiste à réduire la densité de défauts situés au milieu de la bande interdite. Nous parlerons par la suite de passivation chimique. La deuxième consiste à saturer en électrons ou en trous les défauts d'interface de façon à réduire l'activité électrique des défauts restants. Dans le cas d'un

semiconducteur de type-p, la passivation par effet de champ est réalisée en favorisant une surface en accumulation. En effet, cela permet de minimiser le taux de génération via l'augmentation de la densité de trous mais aussi, cela permet de favoriser la diffusion vers la photo-diode des charges photo-générées à proximité de la surface. Par conséquent, l'empilement de passivation se doit d'être optimisé de façon à minimiser la densité de défauts en surface du silicium mais aussi optimisé de façon à contenir des charges fixes négatives pour pouvoir accumuler des trous à la surface du silicium. Dans la section suivante, nous allons présenter les matériaux ainsi que les procédés de dépôt permettant de passiver la surface du silicium.

## 1.2 Procédés d'élaboration des empilements de passivation

En bref, une surface peut être définie comme la frontière entre deux milieux. Plus précisément, la *surface libre* fait référence à l'intersection entre le vide et un solide tandis que l'*interface* fait référence à l'intersection entre deux milieux solides. Inévitablement, les liaisons chimiques du volume du solide doivent être rompues pour créer une surface. En raison de cette rupture des liaisons, le diagramme de bande à la surface est différent de celui dans le volume, même pour une surface "propre" et bien ordonnée [10]. En particulier, la formation de la surface induit des états localisés compris dans la bande interdite. Par exemple, pour le silicium nous pouvons distinguer les états intrinsèques et les états extrinsèques.

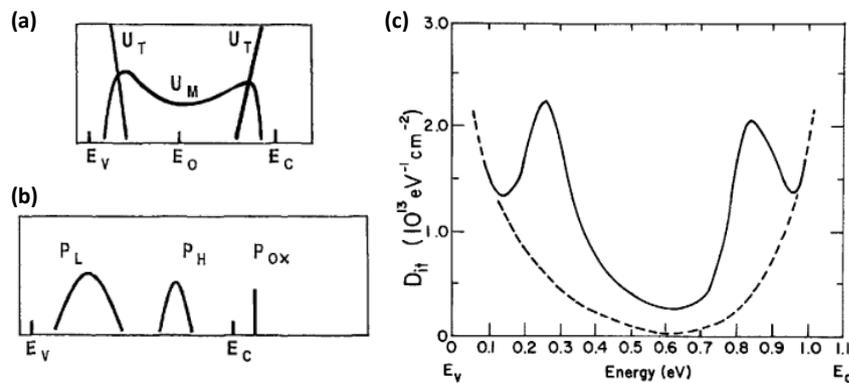


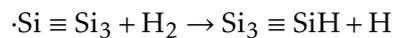
FIGURE 1.4 – (a) Niveaux intrinsèques de type liaison pendante  $U_M$  et ceux provoqués par la déformation du cristal à la surface ( $U_T$ ). (b) Niveaux extrinsèques incluant un deux ou trois atomes d'oxygène. Les figures (a) et (b) ont été extraites des travaux de Fussel et al [11]. (c) Distribution des défauts à l'interface Si-SiO<sub>2</sub> d'après [12].

Parmi les états intrinsèques, nous pouvons citer la liaison pendante  $\cdot\text{Si} \equiv \text{Si}_3$  ( $U_M$ ) où encore l'élongation de la liaison Si-Si ( $U_T$ ) induit par la surface (figure 1.4a). Le premier type de défaut ( $\cdot\text{Si} \equiv \text{Si}_3$ ) est à l'origine des états situés au milieu de la bande interdite alors que le second type induit des états proches de la bande de valence et de conduction. De ce constat, il en résulte que la liaison  $\cdot\text{Si} \equiv \text{Si}_3$  induit une forte activité SRH (génération et recombinaison) de par la localisation de ces états au milieu de la bande interdite du silicium [11].

Concernant les états extrinsèques, ces derniers peuvent inclure un, deux ou trois atomes d'oxygène ( $P_L$ ,  $P_H$ ,  $P_{ox}$ ) et sont de type donneurs (i.e. neutre quand occupé par un électron et chargé positivement quand vide), et possèdent des niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite (figure 1.4b) [11].

Plus généralement, la présence de défauts (intrinsèque ou extrinsèque) induit une distribution d'états (i.e.  $D_{it}$ ) à la surface du silicium ou plus précisément à l'interface entre le silicium et l'oxyde de silicium (figure 1.4c). Il en résulte que cette distribution d'états correspond à la convolution d'un ensemble de défauts [12].

La passivation chimique repose sur la réduction de la densité de défauts et en particulier par la réduction de la densité de liaisons pendantes ( $\cdot\text{Si} - \text{Si}_3$ ) situées au milieu de la bande interdite qui peut se faire via l'apport d'hydrogène telle que [13] :



En fonction de la position énergétique et du caractère chargé de l'état (occupé ou vide), l'équilibre des charges entre le volume du silicium et sa surface est perturbé. En conséquence, les porteurs présents dans le silicium se réarrangent pour faire écran aux états présents en surface afin de respecter le principe de neutralité des charges.

Pour un métal, la concentration de porteurs libres est d'environ  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  alors que pour un semi-conducteur légèrement dopé, elle est d'environ  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Par conséquent, la plus faible concentration de porteurs pour un semiconducteur induit une plus grande zone d'écrantage. Cette région particulière est appelée zone de charge d'espace de surface [14]. La surface peut se trouver dans trois régimes différents caractérisé par la concentration des porteurs. Premièrement en accumulation, la concentration des porteurs majoritaires à la surface est supérieure à sa valeur d'équilibre. Ensuite en déplétion, la concentration des porteurs majoritaires à la surface est inférieure à sa valeur d'équilibre mais supérieure à la concentration des porteurs minoritaires. Pour finir en inversion, la concentration des porteurs minoritaires à la surface est supérieure à la concentration des porteurs majoritaires .

La passivation par effet de champ pour un silicium de type p repose sur le choix d'une couche de passivation contenant une forte densité de charges négatives de façon à ce que la surface du silicium soit en accumulation.

### 1.2.1 Choix de l'empilement de passivation

Comme nous l'avons présenté dans la section précédente, la passivation des défauts présents à la surface est nécessaire afin de réduire les problématiques de courant d'obscurité. Dans cette section nous allons présenter l'empilement de passivation faisant l'objet de cette étude.

Tout d'abord, la première étape consiste à réaliser une oxydation de la surface en voie aqueuse par un mélange HF/SC1 afin de contrôler les propriétés de passivation du  $\text{SiO}_2$ . En effet, c'est au niveau de l'interface Si/ $\text{SiO}_2$  que se trouve la plupart des défauts (figure 1.4). Le mélange utilisé est composé d'acide fluorhydrique (HF) qui permet de retirer l'oxyde natif présent naturellement à la surface du silicium. Ensuite, la surface du silicium est exposée à un mélange SC1 (de l'anglais Standard Clean 1) qui est composé d'ammoniaque, de peroxyde d'hydrogène et d'eau désionisée, permettant d'obtenir un oxyde chimique avec une faible densité de défauts par rapport à des procédés d'oxydation thermique [3]. Cependant, le  $\text{SiO}_2$  seul ne contient pas de charges négatives permettant d'assurer la passivation par effet de champ ce qui conduit au dépôt d'une seconde couche de passivation.

L'oxyde d'aluminium ou alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) apparaît être un matériau de référence pour ses propriétés de passivation [15] chimique mais également d'effet de champ. En effet, de par son procédé de dépôt (cf section suivante), l'alumine contient une quantité importante d'hydrogène qui permet de diminuer la densité de liaisons pendantes à l'interface Si –  $\text{SiO}_2$ . De plus, la diffusion de l'hydrogène vers l'interface peut être accentuée lors du recuit de l'empilement de passivation [16, 17]. Par ailleurs, la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  possède une importante quantité de charges fixes négatives ( $>1 \times 10^{12}$  at/cm<sup>2</sup>) ce qui permet de combiner les propriétés de passivation chimique avec les propriétés de passivation par effet de champ. [18].

En plus des propriétés de passivation, l'empilement doit également être optimisé de façon à minimiser la réflexion de la lumière sur cette couche dans la gamme de longueur d'onde du visible. En effet, dans les capteurs CMOS de type BSI, les photons incidents traversent la couche de passivation avant de pénétrer dans la zone photo-sensible du capteur, ce qui impose de limiter la réflexion de la lumière sur cette couche. Précisément, cela requiert que l'indice de réfraction  $n$  de la couche de passivation soit environ égale à la racine carrée de l'indice du silicium, soit autour de  $n = 2$ . Or, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  possède un indice de réfraction de 1.7 ce qui ne permet pas de minimiser la réflexion de la lumière sur cette couche. Pour pallier à ce problème, une couche anti-réfléctive d'oxyde de tantale ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) est déposée sur l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le choix de cette couche repose sur ses propriétés optiques mais aussi sur la capacité d'intégrer ce procédé en salle blanche. En particulier, le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ne présente pas de caractère pyrophorique ce qui facilite son intégration dans l'industrie.

Ainsi, l'empilement de passivation utilisé repose sur la formation d'un oxyde chimique, suivi par le dépôt d'une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  puis d'une couche anti-réfléctive de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Nous illustrons sur la figure 1.3b la position de cet empilement dans le cas d'un capteur CMOS de type BSI. Le choix des épaisseurs a été optimisé de façon à maximiser les propriétés de passivation chimique, d'effet de champ mais aussi optique. Pour plus de détail sur ce point, le lecteur peut se référer aux travaux d'Evan Oudot qui a participé au développement de cet empilement de passivation [17].

Pour finir, les contraintes technologiques de fabrication des capteurs d'image BSI imposent un budget thermique limite de  $400^\circ\text{C}$  lors de la formation de l'empilement de passivation. En effet, lors du dépôt de passivation, toutes les interconnexions et les transistors sont présents en face avant du capteur, ce qui limite le budget thermique maximal pour ne pas dégrader ces éléments. Par conséquent, le respect de ces contraintes impose des procédés de dépôt basse température ce qui amène l'industrie à s'orienter vers la fabrication de ces couches par ALD (de l'anglais, Atomic Layer Deposition).

### 1.2.2 Dépôts des oxydes métalliques par ALD et PEALD

Le dépôt chimique en phase vapeur par flux alterné ou ALD a été inventé dans les années 70 par Suntola [19]. Le principe de cette technique de dépôt repose sur l'introduction séquentielle de molécules réactives en phase vapeur (précurseur), qui vont réagir avec les terminaisons disponibles sur la surface du substrat. Les interactions entre la phase solide (substrat) et la phase vapeur (précurseur) peuvent être de deux types : la physisorption et la chimisorption. La physisorption implique des liaisons faibles (van der Waals) alors que la chimisorption implique des liaisons plus fortes (liaison covalente, ionique, métallique). Avec l'augmentation de la température du substrat, les phénomènes de physisorption disparaissent au profit des mécanismes de chimisorption. Il est à noter que l'introduction séquentielle des précurseurs évite leurs réactions en phase vapeur par opposition au mode de dépôt par CVD (de l'anglais Chemical Vapor Deposition). Ainsi, le procédé ALD peut être vu comme une croissance cyclique monocouche d'adsorbat par monocouche d'adsorbat. Précisément, chaque cycle ALD est composé de quatre étapes (figure 1.5) telles que [20] :

- 1) Introduction du réactif A dans la chambre de dépôt. Le transport du gaz vers la surface de l'échantillon est assuré par un gaz porteur neutre.
- 2) Évacuation du réactif A en excès et des sous-produits via l'introduction d'un gaz neutre.
- 3) Introduction du réactif B dans la chambre venant former des liaisons avec la monocouche de réactif A déjà absorbée sur la surface.
- 4) Évacuation du réactif B en excès et des sous produits via l'introduction d'un gaz neutre.

La particularité du procédé ALD est le caractère auto-limitant puisque les réactions chimiques entre la phase gazeuse et solide s'arrêtent après saturation des sites réactifs disponibles sur le substrat. Schneider *et al.* définissent le caractère auto-limitant comme une caractéristique du procédé ALD impliquant des réactions irréversibles et saturées. [20].

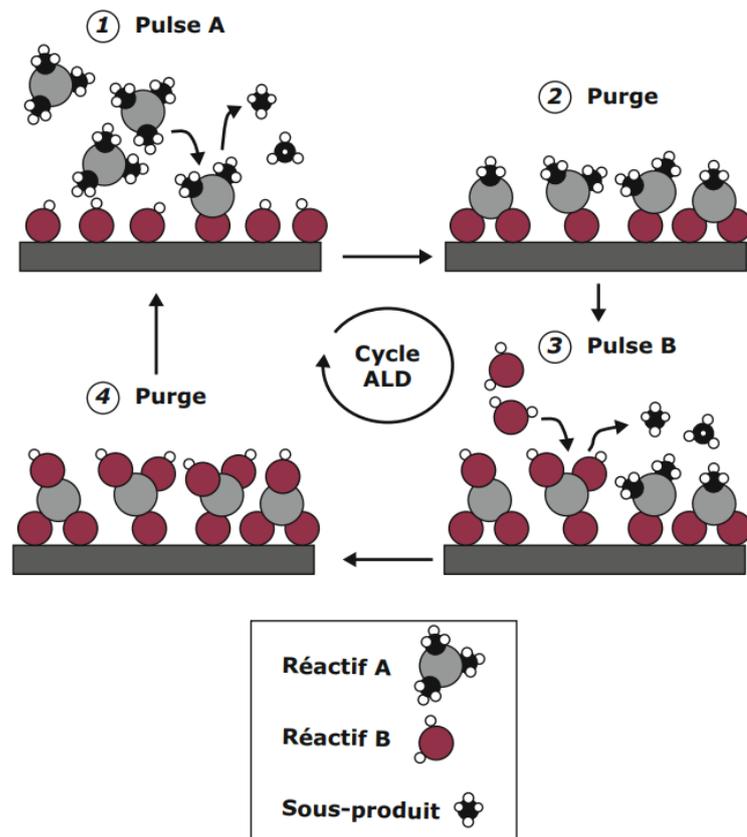


FIGURE 1.5 – Principe de dépôt par ALD thermique avec : (1) l'introduction du réactif A (2) évacuation du réactif A en excès par l'intermédiaire d'un gaz neutre (3) introduction du réactif B (4) évacuation du réactif B en excès. La figure a été extraite des travaux de Schneider [20]

L'empilement de passivation utilisé sur le capteur final est composé d'une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . L'alumine est déposé par ALD thermique en utilisant comme précurseur (réactif A) le TriMethylAluminium (TMA,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) et comme précurseur oxydant (réactif B) l'eau ( $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$ ) ou encore l'ozone ( $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{O}_3)$ ) [3, 21, 22]. Concernant le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , l'optimisation de ses propriétés optiques nécessitent un dépôt relativement épais ( $\approx 50$  nm). Or, la principale limitation pour l'industrie des procédés

ALD thermique est la vitesse de dépôt qui est relativement lente (de l'ordre de 1 Å par cycle avec un temps de cycle pouvant durer plusieurs centaines de millisecondes). Ainsi pour augmenter la vitesse de dépôt, en diminuant la durée des cycles, l'étape oxydante est remplacée par un plasma oxygène. Cette technique est appelée ALD assisté par plasma ou PEALD (de l'anglais Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) [23].

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons parfois changé la nature de la couche de passivation en remplaçant par exemple l'oxyde d'aluminium par de l'oxyde d'hafnium de façon à changer les propriétés de passivation chimique et d'effet de champ. Nous précisons à chaque fois, le type de précurseur utilisé, la température de dépôt ainsi que l'épaisseur de la couche déposée.

Indépendamment du procédé de passivation utilisé, ou du matériau de passivation choisi, la qualification de la "qualité" de passivation requiert de pouvoir évaluer l'impact de cette couche sur les performances du capteur final et en particulier, sur le niveau de courant d'obscurité ( $I_{\text{dark}}$ ) du pixel. Cependant, la mesure du niveau de  $I_{\text{dark}}$  implique la conception d'une structure de test spécifique qui requiert au mieux, un mois de fabrication supplémentaire en plus de diminuer la bande passante des équipements utilisés sur les lignes de production. Pour s'affranchir de ces contraintes, il est donc nécessaire d'utiliser des indicateurs permettant d'évaluer la qualité de passivation directement après le dépôt.

### 1.3 Caractérisation de la qualité de passivation

L'objectif de cette section est de présenter les méthodes permettant la caractérisation des défauts, avec une attention particulière accordée à la description des approches permettant la détermination des dynamiques de recombinaison des porteurs (paramètre sensible aux défauts).

La caractérisation des défauts d'interface et notamment la quantification du niveau de  $D_{\text{it}}$  passe par trois grandes familles d'approches. Tout d'abord, nous pouvons citer les approches basées sur une mesure capacitive [24, 25, 26], qui repose sur une structure de test de type metal-isolant-semiconducteur (MOS de l'anglais Metal Oxide Semiconductor). Dans ce type de structure, une tension est appliquée sur la partie métallique de la structure qui permet de positionner la surface du silicium dans différents régimes électriques (bande plate, accumulation, déplétion). La figure 1.6 permet d'illustrer ce point où en (a) la surface du silicium est une condition de bande plate, en (b) la surface du silicium est en déplétion et en (c) la surface du silicium est en accumulation. Ainsi en fonction de la tension appliquée, la charge des défauts peut être modulée et ainsi modifier la contribution des défauts sur la capacité mesurée.

En effet, les défauts sont répartis dans la bande interdite du semiconducteur avec en

dessous du niveau intrinsèque les états donneurs et au-dessus les états accepteurs [27]. Par ailleurs, les états situés au-dessous du niveau de Fermi sont occupés et les états situés en dessus du niveau de Fermi sont vides. Précisément, la charge d'un état donneur est neutre ( $D^0$ ) quand occupé et positif ( $D^+$ ) quand inoccupé. Un état accepteur est négatif ( $A^-$ ) quand occupé est neutre quand inoccupé ( $A^0$ ) [8]. Ainsi, la polarité des défauts pouvant changer, l'application d'une tension sur la structure permet de moduler la contribution des  $D_{it}$  sur la capacité totale mesurée (figure 1.6). Il peut être démontré qu'à partir de ce type de mesure, il est possible de quantifier la densité de  $D_{it}$  [28, 24, 29].

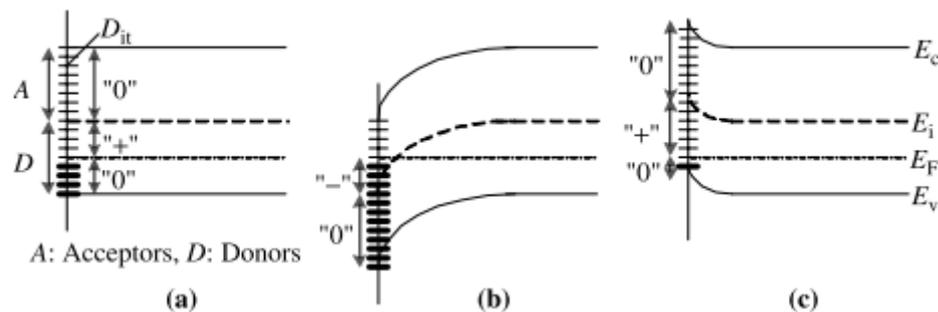


FIGURE 1.6 – Représentation des états d'interface en bande plate, déplétion et accumulation. Les traits épais représentent des états occupés et les traits fins représentent des états inoccupés.  $E_F$ ,  $E_i$ ,  $E_v$ ,  $E_c$  représentent respectivement le niveau de Fermi, niveau de Fermi intrinsèque, la bande de valence et la bande de conduction. Les états occupés et inoccupés sont représentés par des traits épais et fin respectivement. La grandeur  $A$  fait référence aux états accepteurs et la grandeur  $D$  fait référence aux états donneurs avec "0", "+" la charge associée. Figure extraite du livre *Semiconductor material and device characterization* [8]

En plus des approches capacitives, nous pouvons citer les approches basées sur une mesure de conductance [27]. Ce type d'approche présente l'avantage de quantifier le niveau de  $D_{it}$  mais aussi les mécanismes de capture et d'émission des défauts (paramètre intervenant dans les mécanismes de génération SRH).

Pour finir, nous pouvons citer les méthodes de type pompage de charge [30] qui repose sur une mesure de courant à partir d'une structure de type transistor MOSFET (de l'anglais Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor). Dans cette approche une tension est appliquée sur la grille d'un transistor de façon à remplir et vider les états d'interface. Le courant résultant de la structure est alors influencé par les dynamiques de capture, d'émission thermique mais aussi par la densité de défaut [8].

Plus généralement, l'ensemble des méthodes de caractérisation des défauts présentées (capacitance, conductance, courant) ont en commun la nécessité de fabriquer des structures de test spécifique (ex : MOS, MOSFET) ce qui implique un rallongement du temps nécessaire à la caractérisation des interfaces. En particulier, cela nécessite des étapes de dépôt et de gravure supplémentaire.

En 2001, Wilson [et al.] proposent une alternative "non contact" à l'approche MOS permettant la quantification du niveau de  $D_{it}$  mais aussi de la quantité de charges fixes contenues dans l'empilement de passivation [31]. Cette méthodologie de mesure est référencée dans la littérature sous l'acronyme COCOS (de l'anglais Corona Oxide Characterization Of Semiconductor). Cependant, de par la nature « quasi-statique » de l'approche, la méthode COCOS ne permet pas d'accéder à des informations concernant la section de capture des défauts (accessible via les méthodes de conductance et de courant). Or Bonilla *et al.* rapportent en 2017 que la section de capture doit être considérée afin de caractériser la qualité de la couche de passivation. Dans leurs travaux ils montrent qu'une densité de défauts importante située au milieu de la bande interdite ( $\approx 8 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ ) n'implique pas nécessairement une dégradation de la qualité de passivation grâce à une réduction de la section de capture de ces défauts [32]. Ce dernier point se vérifie sur l'équation 1.2 où  $U_{SRH}$  dépend de la section de capture des pièges.

Pour finir nous pouvons également citer une alternative non-contact à l'approche COCOS référencée sous l'acronyme SHG (de l'anglais Second Harmonic Generation). En bref, l'approche SHG repose sur des phénomènes optiques non-linéaire où le signal mesuré est influencé par les interfaces et en particulier, par le champ électrique présent entre le silicium et la couche de passivation [33]. Sur ce point nous pouvons citer les travaux de Damianos *et al.* où les auteurs montrent la dépendance du signal SHG avec la densité de défauts (passivation chimique) mais aussi avec la quantité de charges contenues dans la couche de passivation (passivation par effet de champ) [34]. Plus généralement, les auteurs ont pu corrélérer le signal SHG avec d'autres approches de caractérisation des défauts d'interface telles que des mesures C-V (i.e. approche capacitive) ou encore des mesures de temps de vie (cf section 1.3.1).

La deuxième grande famille de méthode de caractérisation de la qualité de passivation repose sur la mesure des dynamiques des porteurs de charges que nous allons détailler dans la section suivante.

### 1.3.1 Recombinaison SRH et piégeage de charges

L'absorption de la lumière dans un semiconducteur modifie l'équilibre thermodynamique de par la création d'un excédent d'électrons ( $\Delta n$ ) et de trous ( $\Delta p$ ), définissant le taux d'injection. La durée de vie effective ( $\tau_{\text{eff}}$ ) des porteurs (nous reviendrons sur ce point plus loin) est définie comme le temps entre le moment où les porteurs sont créés

et le moment où les porteurs se recombinent tel que :

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta n \text{ ou } \Delta p}{U} \quad (1.4)$$

avec,  $U$  le taux de recombinaison et  $\Delta n$  ( $\Delta p$ ) la densité d'électrons (trous) créées sous illumination. La durée de vie effective caractérise le temps de vie moyen influencé par plusieurs contributions que nous allons préciser.

Tout d'abord, nous pouvons citer les recombinaisons radiatives qui sont caractérisées par le temps de vie radiatif  $\tau_{\text{rad}}$ . Ce type de recombinaison implique l'annihilation d'une paire électron-trou via l'émission d'un photon et est majoritaire pour les semi-conducteurs à gap direct. Ensuite, nous pouvons citer les recombinaisons Auger ( $\tau_{\text{auger}}$ ) où la recombinaison d'un électron de la bande de conduction vers la bande valence implique un transfert d'énergie vers une troisième particule libre, un électron ou un trou. Ce type de recombinaison impliquant une troisième particule est favorisée sous forte injection mais aussi lorsque le niveau de dopage augmente. Pour finir, nous pouvons citer les recombinaisons SRH ( $\tau_{\text{SRH}}$ ). Dans ce dernier cas, la recombinaison des porteurs est assistée par les défauts situés dans la bande interdite et l'excédent d'énergie est perdu sous forme de vibrations du cristal (i.e. phonon). L'ensemble des mécanismes de recombinaison sont illustrés sur la figure 1.7.

Ainsi,  $\tau_{\text{eff}}$  correspond à la somme de ces trois composantes tel que :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} \quad (1.5)$$

En fonction du type de matériau semi-conducteur (direct ou indirect), de sa qualité (défaut, impureté), de son niveau de dopage ou encore des conditions d'illumination, un ou plusieurs type de recombinaisons peut dominer. Pour cette raison, le temps de recombinaison est déterminé par un temps de vie effectif qui correspond à la moyenne des trois mécanismes. Par conséquent, dans le cas d'un semiconducteur à gap indirect, à dopage et niveau d'injection constant  $t_{\text{eff}}$  devient majoritairement influencé par les mécanismes de recombinaison SRH via les défauts.

Par ailleurs, les défauts étant principalement localisés à la surface du semiconducteur,  $t_{\text{eff}}$  est alors dominé par les mécanismes de recombinaison SRH influencées par la surface. Une autre grandeur dérivant du formalisme de recombinaison SRH permettant de décrire les défauts en surface est la vitesse de recombinaison de surface telle que :

$$S = \frac{U_{\text{SRH}}^s}{\Delta n_s \text{ ou } \Delta p_s} \quad (1.6)$$

avec  $U_{\text{SRH}}^s$  le taux de recombinaison SRH surfacique et  $\Delta n_s$  ( $\Delta p_s$ ) la densité d'électrons (trous) excédentaire à la surface.

Parmi les défauts qui vont participer activement aux mécanismes de recombinaison SRH et donc influencer  $S$  ou  $t_{\text{eff}}$ , nous pouvons citer ceux situés au milieu de la bande interdite [7]. Pour rappel, ce sont également ces défauts qui vont participer aux mécanismes de génération thermique (courant d'obscurité) [35, 36]. De plus, les processus de recombinaison impliquant un électron et un trou, la réduction de la densité d'un type de porteur au niveau de la surface du silicium implique une augmentation du temps de recombinaison. Ainsi, l'augmentation de  $t_{\text{eff}}$  ou la diminution de  $S$  peut être caractéristique d'une amélioration de la qualité de passivation chimique mais également par effet de champ.

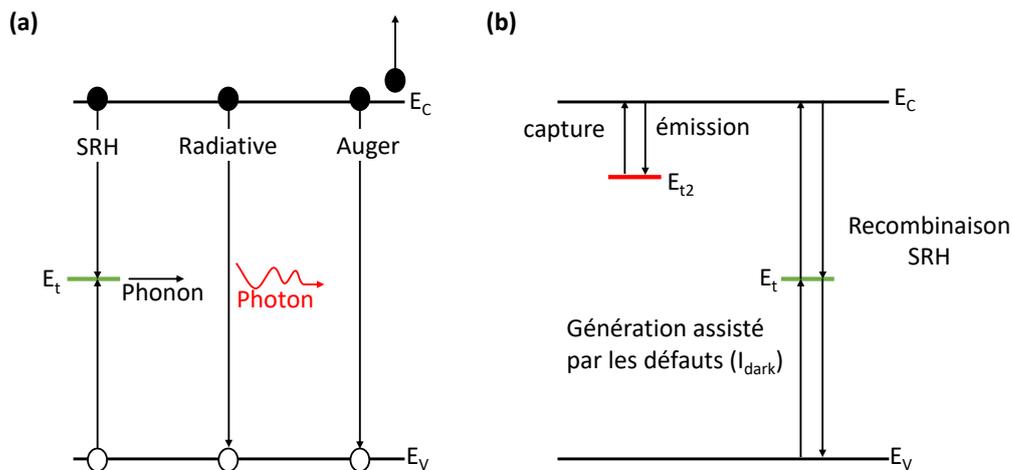


FIGURE 1.7 – (a) Mécanismes de recombinaison SRH, radiatif et Auger (b) Comparaison entre les états profonds participant aux mécanismes SRH et les états de type piège

Nous pouvons également souligner que l'ensemble des défauts situés dans la bande interdite du semiconducteur n'implique pas nécessairement des processus de recombinaison. En particulier, les défauts situés proches de la bande de conduction ou de valence sont des états localisés impliquant uniquement des transitions entre cet état et la bande la plus proche. Ainsi, ce type de défaut, aussi référencé sous le terme de piège, ne participe pas aux mécanismes de recombinaison SRH (figure 1.7). Néanmoins, l'impact de ces pièges n'est pas neutre sur les performances du capteur final [37] et doit être considéré lors de l'évaluation de la qualité de passivation. Concernant la dynamique de capture ou d'émission de ces pièges, celle-ci est déterminée par le niveau d'énergie du piège dans la bande interdite et tend à augmenter plus le piège est profond [35].

### 1.3.2 Méthodes de mesure des dynamiques des porteurs de charges

La difficulté de définir un temps de vie réside sur le fait que celui-ci décrit une propriété d'un porteur au sein du semiconducteur, plutôt que la propriété du semiconducteur lui-même [8]. Autrement dit, l'interprétation du temps de vie doit tenir compte de la méthode de mesure.

Expérimentalement, l'estimation des dynamiques peut se faire via des processus d'excitation optique ou encore électronique. Dans le premier cas nous pouvons citer les approches basées sur un signal de photoluminescence [38, 39], de photoconductance [40, 41] ou du photo-potentiel de surface [42].

Tout d'abord, l'approche basée sur la mesure du signal de photoluminescence est dû à des mécanismes de recombinaisons radiatifs puisque la décroissance du nombre de photons est mesurée. Le silicium étant un semi-conducteur à gap indirect, les processus de recombinaisons radiatifs sont peu probables. Cependant, sous forte injection, les processus de recombinaison radiatif dans le silicium deviennent non négligeables permettant l'obtention d'un signal de photoluminescence. L'intensité du signal de photoluminescence peut alors être mis en relation avec tous les mécanismes de recombinaison [43, 44].

Par rapport à l'approche basée sur la photoluminescence, la méthode basée sur la photoconductance semble plus directe pour la caractérisation des défauts, puisqu'elle permet de mesurer directement les mécanismes de recombinaison SRH. En bref, sous illumination, la génération de porteurs dans le semiconducteur induit un changement de la conductivité de l'échantillon qui peut être mesuré. Ainsi à partir des changements de conductivité, le temps de vie des porteurs peut être estimé et en particulier, les mécanismes de recombinaison SRH. Nous pouvons citer deux modes de mesure basés sur la photoconductance.

La première est une approche transitoire basée sur la décroissance du signal de photoconductance (mode PCD, de l'anglais photoconductance decay) provoquée par la recombinaison des porteurs excédentaires qui ont été générés sous illumination.

La deuxième approche repose sur une mesure quasi-statique de la conductance où l'excitation optique est suffisamment longue pour que le signal de photoconductance atteigne son régime stationnaire sous illumination (mode QSSPC de l'anglais quasi steady state photoconductivity). Sous cette condition, le taux de génération et le taux de recombinaison des porteurs est alors identique. Ainsi, dans cette configuration il peut être démontré que le temps de vie effectif est proportionnel à l'intensité du signal de photoconductance [45]. L'approche QSSPC permet de mesurer des temps de vie de la nanoseconde à la milliseconde [45]. En plus, cette approche présente l'avantage d'être rapide et permet une interprétation facile des résultats [45], ce qui la rend largement utilisée pour l'étude de la qualité de passivation.

Nous pouvons noter que ces deux approches reposent sur la mesure d'un changement de conductivité de l'échantillon, incluant une contribution du volume de l'échantillon mais aussi de sa surface. Bien que la dépendance des défauts présents en surface sur la mesure de photoconductance n'est plus à démontrer, des questions peuvent se poser pour des hauts niveaux de passivation. Par exemple, Bonilla *et al.* rapportent en 2017 [32] des mesures de temps de vie proches, voire supérieures, à la limite intrinsèque du silicium. Leurs conclusions suggèrent que les mécanismes de recombinaison deviennent limités par le volume de l'échantillon et non par la surface. À ce constat, nous proposons une autre conclusion. En effet, compte tenu de la composante volumique dans le mode de mesure par photoconductance, nous ouvrons la question et nous nous demandons si, Bonilla *et al.* n'ont pas simplement atteint la limite d'influence de la composante surfacique sur l'intensité du signal de photoconductance. Nous pouvons souligner ici que pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, il est nécessaire de développer des approches de caractérisation dont le signal de mesure dépend majoritairement de la surface. À terme, cela permettrait d'évaluer si, pour des hauts niveaux de passivation, les mécanismes de recombinaison SRH sont limités par le volume de l'échantillon ou par la surface.

Par opposition aux approches basées sur une excitation optique, nous pouvons citer des approches basées sur une excitation électronique de type canon à électron avec en particulier, les mesures EBIC (de l'anglais Electron beam-induced current) [46], ou encore, la méthode basée sur la mesure du signal cathodoluminescence [47]. L'estimation des temps de vie par cathodoluminescence permet de mesurer des temps de vie radiatifs de l'ordre de la ps avec une résolution sub-micrométrique. La résolution spatiale de cette mesure provient de la source d'excitation pouvant être focalisée sur l'échantillon. Cependant, ce type d'approche semble être difficilement applicable pour l'étude des couches de passivation du fait du caractère isolant de ces couches pouvant se charger sous faisceau d'électrons.

Parmi l'ensemble des méthodes de caractérisation des temps de vie, l'approche basée sur la mesure du photo-potentiel de surface (SPV), présente l'avantage de dépendre intrinsèquement des défauts d'interface [42]. En effet, le signal SPV peut être induit par la zone de charge d'espace présent en surface du silicium qui est elle-même causée par la présence des défauts. Pour cette raison, cette approche semble être particulièrement adaptée pour la caractérisation des défauts d'interface. La section suivante sera dédiée à la description des méthodes de mesures du signal SPV.

### 1.3.3 Méthodes de mesures du SPV

Le paramètre SPV peut être interprété comme l'empreinte digitale de l'environnement dans lequel les porteurs photo-générés se réorganisent, rendant ce paramètre

particulièrement adapté pour toutes les applications impliquant l'absorption de la lumière (cellules solaires, capteurs d'images). Nous pouvons également souligner la versatilité des mesures SPV en citant des applications dans le domaine de l'énergie, avec par exemple, l'étude des procédés de photo-électrolyse de l'eau pour la fabrication de l'hydrogène [48, 49].

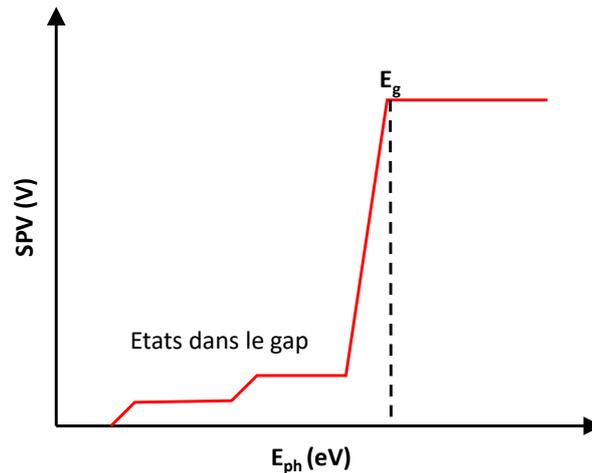


FIGURE 1.8 – Évolution du signal SPV en fonction de l'énergie des photons incidents. Si  $E_{ph} < E_g$  alors le signal SPV est induit par les états situés dans la bande interdite. Si  $E_{ph} > E_g$  alors le signal SPV est induit par des transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction.

En bref, le signal SPV correspond à un changement de potentiel dans la structure induit par la réorganisation des charges photo-générées, au sein du matériau photosensible. Le signal SPV est donc dépendant des mécanismes d'absorption, de recombinaison et de transport de charge que nous allons détailler.

Sous illumination, l'absorption de la lumière dans le semiconducteur peut induire la création de porteurs de charges via deux types de transitions. Tout d'abord, si l'énergie du photon est supérieure à  $E_g$  (amplitude de la bande interdite), alors l'absorption de ce photon induit une transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction. À l'inverse, si l'énergie du photon est inférieure à  $E_g$  ce sont des transitions inter-bandes qui peuvent conduire à la création de porteurs. Nous pouvons citer par exemple, des transitions de la bande de valence vers un état localisé dans la bande interdite, ou encore, des transitions d'états localisés vers la bande de conduction [50]. Il est à noter que ces transitions inter-bandes sont possibles que si l'énergie du photon incident est supérieure à la différence d'énergie entre l'état localisé et la bande la plus

proche [51, 52]. Le silicium ayant une valeur de gap de 1.12 eV, l'absorption d'un photon dans la gamme du visible induit principalement des transitions entre la bande de valence et la bande de conduction, ce qui permet de négliger les transitions inter-bandes [42]. La figure 1.8 illustre l'évolution du signal SPV en fonction de l'énergie des photons d'après Cavalcoli *et al.*[50].

Après l'absorption d'un photon, les porteurs photo-générés peuvent ensuite se réorganiser au sein de la structure induit par différents mécanismes, comme la présence d'une zone de charge d'espace (ZCE) [53], par une diffusion non-homogène des charges (effet Dember) [42, 54], où encore, par un transfert asymétrique des charges (piégeage de charge) [55]. Dans notre étude, la ZCE présente en surface du silicium sera à l'origine de cette réorganisation des charges photo-générées. Il est important de noter que la génération de charges n'est pas une condition suffisante pour induire un signal SPV. La génération des charges doit absolument être suivie par un processus de séparation. Le signal SPV est alors proportionnel à la quantité de charges photo-générées ( $Q$ ), multipliée par la distance de séparation entre les charges positives et négatives tel que  $SPV \approx d \times Q$  [53, 56]. Autrement dit, le signal SPV correspond à la tension créée par la séparation des charges photo-générées, et est équivalent à une capacité plane. Mora-Sero *et al.* complètent et ajoutent que le signal SPV est proportionnel à la distance de séparation des charges mais également au temps de "survie" des charges [57]. Le temps de survie étant dépendant des mécanismes de recombinaison (radiatif, Auger et SRH).

La figure 1.9 illustre l'origine du SPV induit par une surface en déplétion (figure 1.9a) et en accumulation (figure 1.9b). Le champ électrique présent dans la ZCE induit la séparation des charges et en particulier, la migration des électrons (trous) vers la surface dans le cas en déplétion (accumulation). Dans les deux cas, la séparation des charges induit une réduction du potentiel barrière ( $V_{sb}$ ), qui conduit à la formation du signal SPV. En effet, le signal SPV correspond à la différence entre le potentiel de surface mesuré sous illumination ( $V_s^{ill}$ ), avec celui mesuré dans l'obscurité ( $V_s^{dark}$ ). Par convention, l'axe des ordonnées, associé à l'énergie  $E$ , est dirigé vers le haut ce qui implique que le potentiel est dirigé vers le bas. De cette convention, la différence entre  $V_s^{ill}$  et  $V_s^{dark}$ , induit qu'en déplétion le signal SPV est négatif (figure 1.9a) alors qu'en accumulation celui-ci est positif (figure 1.9b). Ainsi, le signe du SPV permet d'identifier si la surface est en accumulation ou en déplétion. Pour finir nous pouvons noter qu'en condition de bande plate ( $V_{sb}^{dark} = V_{FB}$ ), le signal SPV est nul puisqu'il n'y a pas de séparation de charge.

Depuis la découverte du signal SPV, il a été proposé une diversité de méthode permettant de mesurer ce signal, mais aussi les dynamiques du SPV. Comme souvent, le choix de la méthode de mesure dépend de l'application souhaitée. Dittrich propose dans son livre une présentation détaillée de l'ensemble des méthodes de mesure [55].

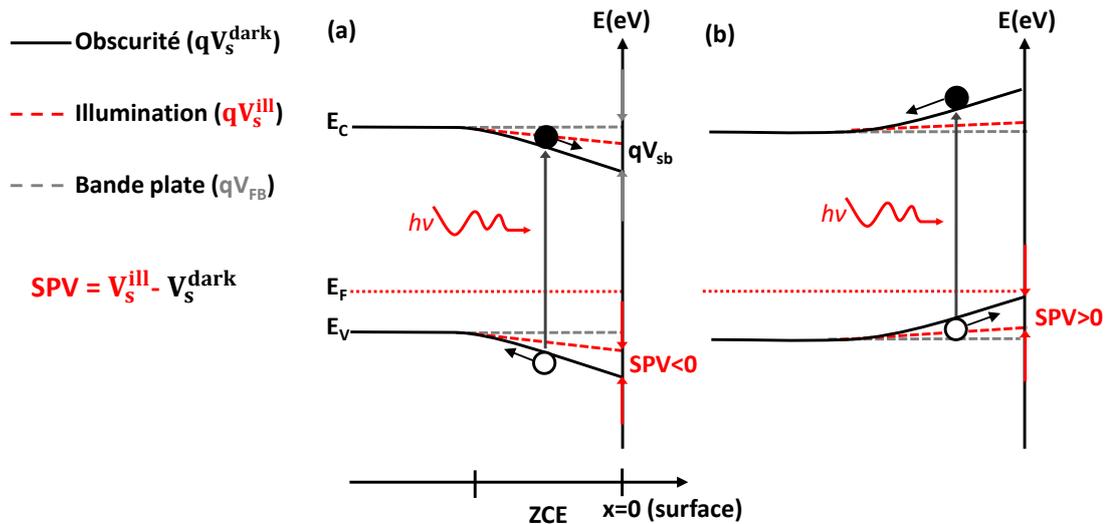


FIGURE 1.9 – Diagramme de bande avec une surface en déplétion (a) et en accumulation (b). Sous illumination, la migration d'un type de porteur vers la surface induit une réduction du potentiel barrière  $V_{sb}$ . Le changement de potentiel de surface entre l'état dans l'obscurité et sous illumination (i.e. SPV), est induit par la réorganisation des charges photo-générées causé par la ZCE. Il est à noter que le SPV est négatif en (a) et positif en (b).

Tout d'abord, nous pouvons citer les approches basées sur la photoémission. En bref, la photoémission repose sur l'effet photoélectrique où l'énergie d'une source incidente est utilisée pour éjecter un électron, ou plutôt un photoélectron, dans le vide ou dans le milieu environnant. L'électron éjecté possède alors une énergie cinétique qui dépend de la liaison chimique dans lequel l'électron était impliqué avant son émission dans le vide, mais aussi de l'énergie de la source d'excitation. C'est sur cette base que reposent les mesures de spectroscopie de photoélectron induit par rayons X (en anglais, X-Ray photoelectron spectrometry : XPS). En effet, en mesurant l'énergie cinétique du photoélectron et connaissant l'énergie de la source d'excitation, il est possible de remonter à l'énergie de liaison. Lorsque le photoélectron est éjecté de la structure, celui-ci peut être influencé par son environnement chimique mais aussi par le potentiel barrière ( $V_{sb}$ ) présent en surface. En effet, le champ électrique présent en surface peut accélérer ou ralentir le photoélectron. Sous illumination, la génération et la diffusion d'un type de porteur vers la surface tend à diminuer le potentiel barrière présent en surface. Par conséquent, l'énergie cinétique du photoélectron peut varier entre l'état dans l'obscurité et sous illumination, conduisant à un signal SPV (figure 1.10a). Par ailleurs, il a été démontré des mesures SPV résolue en temps basées sur le principe de la photoémission. En bref, les auteurs utilisent une approche de type pompe sonde afin de mesurer l'évolution

temporelle du SPV. Cette approche repose sur la synchronisation d'un signal d'excitation avec l'analyseur permettant de mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons. Dans cette configuration, la pompe correspond à une source laser pulsée permettant la génération de porteurs durant des périodes spécifiques (illustré par une source de lumière  $\gamma$  discontinue sur la figure 1.10a). Le déphasage entre l'excitation (pompe) et la mesure (sonde) permet ensuite de mesurer l'évolution au cours du temps de l'énergie cinétique des photoélectrons émis et donc l'évolution temporelle du SPV [58, 59, 60]. Ainsi, cette approche permet de combiner une analyse des dynamiques du SPV, avec une analyse de l'environnement chimique de par les mesures XPS. Cependant, l'implémentation de ce type d'approche nécessite l'utilisation de source synchrotron ne permettant pas, ou difficilement, une analyse en laboratoire ou dans l'industrie.

En plus de l'approche basée sur la photoémission, nous pouvons citer les approches capacitives (figure 1.10b). Dans cette configuration, l'échantillon est connecté à une électrode de référence de façon à former une capacité fixe. L'équilibrage des charges entre les deux électrodes induit une différence de potentiel entre celles-ci, qui peut être modifiée sous illumination via la génération de charges dans la partie photo-sensible. Le potentiel aux bornes de la capacité peut alors être mesuré par un oscilloscope permettant d'effectuer des mesures résolues en temps ( $U(t)$ ). Dittrich *et al.* rapportent en 2017 une résolution temporelle du signal SPV sur douze ordres de grandeurs [61, 62, 63], de la dizaine de nanosecondes à plusieurs centaines de secondes. Par ailleurs, plusieurs groupes rapportent la possibilité de caractériser la densité de défauts d'interface via une approche capacitive de mesure du signal SPV [64, 65]. Pour finir, dans ce type de configuration, l'oscilloscope peut être remplacé par une approche de détection synchrone (lock in en anglais), qui permet d'augmenter la sensibilité en énergie. Cependant, la bande passante du lock-in étant plus faible que celle de l'oscilloscope, cela induit une diminution de la résolution temporelle autour de la ms, lorsqu'un lock-in est utilisé. Parmi l'ensemble des méthodes de mesure du SPV, les approches capacitives possèdent la plus haute sensibilité en énergie et la plus large gamme temporelle accessible. Nous pouvons cependant noter que les approches capacitives nécessitent des étapes supplémentaires pour la fabrication du dispositif et en particulier cela requiert le dépôt d'une électrode transparente.

Par ailleurs, nous pouvons citer des approches permettant de mesurer le signal SPV à partir d'un canon à électron. Historiquement, Steinrisser *et al.* rapportent en 1971 une approche basée sur la mesure du courant émis par un canon à électron dirigé vers la surface de l'échantillon (figure 1.10c) [66]. En effet, ce courant dépend de la tension appliquée sur la cathode du canon à électron et du potentiel de surface de l'échantillon. Ainsi, le signal SPV peut être mesuré à partir des variations de courant induit par la source lumineuse. Cependant, d'après la littérature, aucune mesure de SPV résolue en temps n'a été rapportée avec ce mode de mesure. Plus tard, Li *et al.* rapportent en

2020 une approche similaire basée sur l'émission d'électrons secondaires (SE) éjectés par une source d'électrons primaires, dans le cadre de mesure par microscope électronique à balayage [67]. En effet, il peut être montré que le rendement des SE est dépendant du potentiel de surface et peut donc permettre d'en mesurer les changements sous illumination (i.e. SPV), avec une résolution temporelle de quelques centaines de ns [67]. Cette approche présente l'avantage de pouvoir imager le signal SPV sur l'échantillon. Cependant, cette méthode de mesure du SPV n'est pas applicable dans le cas où la surface du silicium est enterrée sous une couche isolante (chargement de la couche isolante par le canon à électron).

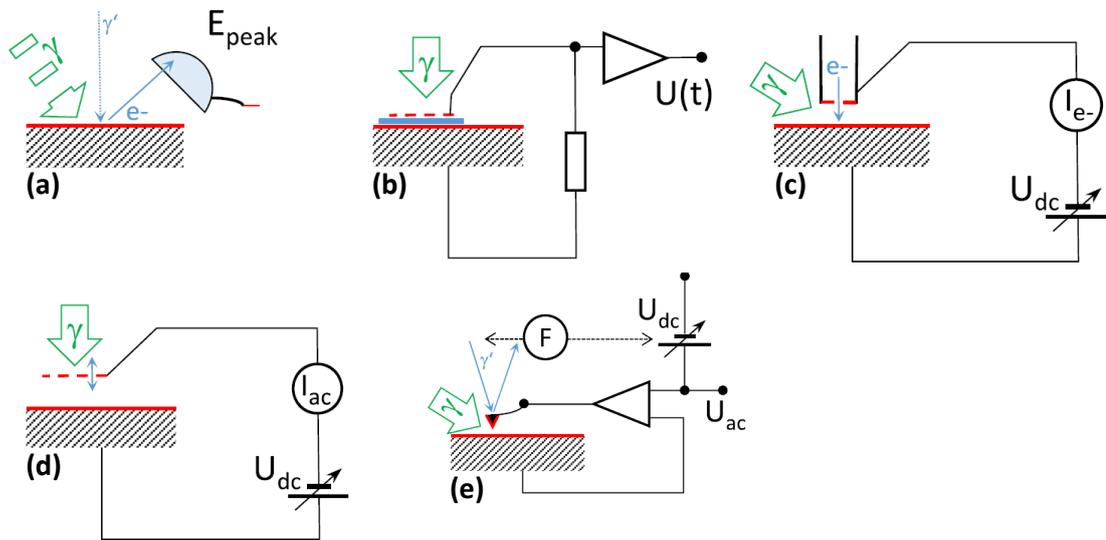


FIGURE 1.10 – Figure extraite des travaux de Dittrich *et al.* représentant les différentes approches de mesure du SPV [62]. (a) photo-émission, (b) capacité fixe, (c) canon à électron, (d) sonde de kelvin et (e) KPFM

Pour finir, nous pouvons citer les approches basées sur la mesure du potentiel de surface via une électrode mobile positionnée au-dessus de l'échantillon (l'électrode n'étant pas en contact avec l'échantillon). Historiquement, c'est lord Kelvin puis Zisman qui ont découvert que le courant induit par une électrode oscillante (référéncé sous le terme de sonde de Kelvin, ou KP), située au-dessus d'un échantillon métallique, induisait un courant alternatif proportionnel au potentiel de surface de l'échantillon [68, 69]. Par conséquent la mesure de ce courant permet de mesurer les changements de potentiel de surface induits pas la génération de porteurs dans l'échantillon (i.e. SPV) 1.10d. Plus tard, une variante de ce mode de mesure a été développée par Nonnenmacher permettant d'augmenter la résolution spatiale de mesure du potentiel de surface [70]. L'approche de Nonnenmacher repose sur la mesure des forces d'interactions entre une pointe AFM (de

l'anglais Atomic Force Microscopy) qui sont proportionnelles au potentiel de surface  $1.10e$ . Ce mode de mesure est référencé sous le nom de microscope à sonde de Kelvin ou en anglais, Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM). Une présentation détaillée des modes KP et KPFM sera effectuée dans le chapitre suivant.

En comparaison avec les méthodes capacitives, les approches KPFM et KP, présentent une plus faible résolution temporelle (supérieure à la centaine de milliseconde) et une plus faible résolution énergétique (de l'ordre du mV). Cependant, la force des approches, KPFM et KP, repose sur la capacité d'effectuer une mesure sans contact du signal SPV directement après le dépôt de l'empilement de passivation. En particulier, Wilson *et al.* rapportent en 2001 une méthodologie de mesure par KP permettant à partir du signal SPV de quantifier la quantité de charge fixe contenue dans l'empilement de passivation, mais aussi de quantifier la densité de défauts [31]. Aujourd'hui, cette approche est référencée sous l'acronyme COCOS (de l'anglais, Corona Oxide Characterization of Semiconductor) et permet de suivre directement en ligne de production la qualité de passivation<sup>1</sup>. De son côté, le mode KPFM est largement utilisé dans la littérature pour cartographier le signal SPV sur des nano-structures [71].

## 1.4 Contexte de la thèse

En résumé, nous avons présenté dans ce chapitre le principe de fonctionnement d'un capteur d'image de type CMOS, mais aussi la problématique de courant d'obscurité ( $I_{\text{dark}}$ ). Précisément, ce sont les défauts situés à l'interface Si-SiO<sub>2</sub> qui sont une source de courant d'obscurité et nécessitent, le développement de procédé de passivation permettant de réduire l'impact des défauts sur les performances du capteur. Cependant, la détermination du niveau de  $I_{\text{dark}}$ , nécessite la fabrication d'un capteur complet ce qui requiert au mieux un mois de fabrication supplémentaire, en plus de diminuer la bande passante des équipements utilisés sur les lignes de production. Ce dernier point n'étant pas compatible avec le développement d'un procédé de passivation, il est donc nécessaire d'utiliser des approches de caractérisation permettant de qualifier les propriétés de passivation directement après son dépôt.

Dans ce contexte, l'approche COCOS a été utilisée à ST et a pu largement démontrer son efficacité pour prédire les performances de  $I_{\text{dark}}$ , en se basant sur des indicateurs mesurés directement après le dépôt de passivation (densité de défauts et densité de charges fixes). En particulier, nous pouvons citer les travaux de thèse d'Evan Oudot [3] qui a pu utiliser cette approche pour développer et optimiser un empilement de passivation (Si/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Si/HfO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) pour les capteurs CMOS fabriqués à ST.

Toujours dans l'objectif d'amélioration des performances de ses capteurs et à la suite des

---

1. En particulier, cette approche est utilisée par STMicroelectronics

travaux de thèse d'Evan Oudot, ST a souhaité évaluer l'intérêt d'utiliser le temps de recombinaison des porteurs comme indicateur de la qualité de passivation. En particulier, ST a souhaité évaluer l'intérêt de mesurer les dynamiques de recombinaison via le paramètre SPV mesuré par KPFM au CEA. En effet, Pablo Arturo FERNÁNDEZ GARRILLO a pu développer un protocole de mesure permettant d'estimer les dynamiques du SPV sur plusieurs types d'échantillons photo-sensibles et nano-structurés [72, 73]

C'est dans ce contexte qu'une collaboration entre le CEA et ST a été initiée. En résumé, le CEA souhaitait poursuivre les développements effectués par Pablo Arturo FERNÁNDEZ GARRILLO concernant les mesures des dynamiques du SPV par KPFM. De son côté, ST souhaitait prendre part à ces développements de façon à évaluer l'intérêt de la méthode KPFM pour la caractérisation des empilements de passivation. Nous précisons également la participation du LTM dans ce projet de thèse pour la fabrication de certains échantillons.

## Bibliographie du présent chapitre

- [1] S. M. SZE et al. *Physics of Semiconductor Devices : Third Edition*. 2006. DOI : 10.1002/9780470068328.
- [2] H. MATHIEU et al. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. 2009.
- [3] Evan OUDOT et al. « Hydrogen passivation of silicon/silicon oxide interface by atomic layer deposited hafnium oxide and impact of silicon oxide underlayer ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 36.1 (2018), 01A116.
- [4] Martin A. GREEN. « Photovoltaic principles ». In : *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 14.1-2 (2002), p. 11-17. DOI : 10.1016/S1386-9477(02)00354-5.
- [5] Jacques I PANKOVE. *Optical processes in semiconductors*. Courier Corporation, 1975.
- [6] Hiroshi AKAHORI et al. *Back illuminated photodetector and method of fabricating the same*. US Patent 6,204,506. 2001.
- [7] W. SHOCKLEY et al. « Statistics of the recombinations of holes and electrons ». In : *Phys. Rev.* 87.5 (1952), p. 835-842. DOI : 10.1103/PhysRev.87.835.
- [8] Dieter K. SCHRODER. *Semiconductor material and device characterization*. 2005. DOI : 10.1002/0471749095.
- [9] Xinyang WANG. *Noise in Sub-Micron CMOS Image Sensors*. 2008, p. 185.
- [10] Hans LÜTH. *Solid surfaces, interfaces and thin films*. T. 4. Springer, 2001.
- [11] W. FÜSSEL et al. « Defects at the Si/SiO<sub>2</sub> interface : Their nature and behaviour in technological processes and stress ». In : *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 377.2-3 (1996), p. 177-183. DOI : 10.1016/0168-9002(96)00205-7.
- [12] E. H. POINDEXTER et al. « Characteristic electronic defects at the Si- SiO<sub>2</sub> interface : Band-gap energy distribution ». In : *J. Appl. Phys.* 563.May 1983 (1998), p. 2844-2849.
- [13] A STESMANS. « Comparative analysis of the H<sub>2</sub> passivation of interface defect at the (100)Si/SiO<sub>2</sub> interface using electron spin resonance ». In : 97.4 (1996), p. 255-259.
- [14] Mönch WINFRIED. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. 2001, p. 367.
- [15] G. DINGEMANS et al. « Status and prospects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based surface passivation schemes for silicon solar cells ». In : *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* (2012). DOI : 10.1116/1.4728205.
- [16] Friederike KERSTEN et al. « Role of annealing conditions on surface passivation properties of ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films ». In : *Energy Procedia*. T. 38. Elsevier Ltd, 2013, p. 843-848. DOI : 10.1016/j.egypro.2013.07.354.

- [17] Evan OUDOT. « Oxydes métalliques pour la passivation de l'interface Si / SiO<sub>2</sub> des capteurs d'images CMOS. » In : (2018).
- [18] Oliver A DICKS et al. « The origin of negative charging in amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films : The role of native defects ». In : *Nanotechnology* 30.20 (2019), p. 205201.
- [19] Tuomo SUNTOLA. « Atomic layer epitaxy ». In : *Mater. Sci. Reports* 4.5 (1989), p. 261-312. DOI : 10.1016/S0920-2307(89)80006-4.
- [20] Nathanaelle SCHNEIDER et al. « Atomic Layer Deposition ( ALD ) Atomic Layer Deposition ( ALD ) Principes généraux , matériaux ». In : 33.0 (2016).
- [21] Remi VALLAT. « Dépôts sélectifs d'oxydes de Titane et de Tantale par ajout d'un plasma de gravure dans un procédé PEALD pour application aux mémoires résistives ». 2019.
- [22] Barbos CORINA. « Passivation de surface des cellules photovoltaïques en silicium cristallin : dépôt par ALD et caractérisation de couches minces d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ».
- [23] Christophe VALLEE et al. « ALD assistée par plasma ( PEALD ) ». In : 33.0 (2016).
- [24] R CASTAGNE et al. « Description of the SiO<sub>2</sub>/Si interface properties by means of very low frequency MOS capacitance measurements ». In : *Surface Science* 28.1 (1971), p. 157-193.
- [25] L. M. TERMAN. « An investigation of surface states at a silicon/silicon oxide interface employing metal-oxide-silicon diodes ». In : *Solid State Electron.* 5.5 (1962), p. 285-299. DOI : 10.1016/0038-1101(62)90111-9.
- [26] Roman ENGEL-HERBERT et al. « Comparison of methods to quantify interface trap densities at dielectric/III-V semiconductor interfaces ». In : *J. Appl. Phys.* 108.12 (2010). DOI : 10.1063/1.3520431.
- [27] E. H. NICOLLIAN AND A.GOETZBERGER. « The Si-SiO<sub>2</sub> Interface - Electrical Properties as Determined by the Metal-Insulator- Silicon Conductance Technique ». In : *BELL Syst. Tech. J.* XLVI (1967). DOI : 10.1002/j.1538-7305.1967.tb01727.x..
- [28] Lewis M TERMAN. « An investigation of surface states at a silicon/silicon oxide interface employing metal-oxide-silicon diodes ». In : *Solid-State Electronics* 5.5 (1962), p. 285-299.
- [29] Roman ENGEL-HERBERT et al. « Comparison of methods to quantify interface trap densities at dielectric/III-V semiconductor interfaces ». In : *Journal of applied physics* 108.12 (2010), p. 124101.
- [30] SPENCER. « Dynamics in next-generation solar cells : Time-resolved surface photovoltage measurements of quantum dots chemically linked to ZnO (1010) ». In : *IEEE Trans. Electron Devices* 16.3 (1969), p. 297-302.
- [31] Marshall WILSON. « COCOS (corona oxide characterization of semiconductor) non-contact metrology for gate dielectrics ». In : 220.March 2001 (2003), p. 220-225. DOI : 10.1063/1.1354401.

- [32] Ruy S. BONILLA et al. « Extremely low surface recombination in 1  $\Omega$  cm n-type monocrystalline silicon ». In : *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 11.1 (2017), p. 1-5. DOI : 10.1002/pssr.201600307.
- [33] Sung-Kun PARK et al. « An Investigation of Field-Effect Passivation Layer Characteristics Using Second Harmonic Generation Measurement ». In : *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing* 33.1 (2019), p. 109-115.
- [34] D DAMIANOS et al. « Field-effect passivation of Si by ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : second harmonic generation monitoring and simulation ». In : *Journal of Applied Physics* 124.12 (2018), p. 125309.
- [35] Karl W. BOER Karl W. *Handbook of the physics of thin-film solar cells*. 2013, p. 1-882. DOI : 10.1007/978-3-642-36748-9.
- [36] J. P. CARRERE et al. « CMOS image sensor : Process impact on dark current ». In : *IEEE Int. Reliab. Phys. Symp. Proc.* (2014), p. 1-6. DOI : 10.1109/IRPS.2014.6860620.
- [37] M. J. KIRTON et al. « Noise in solid-state microstructures : A new perspective on individual defects, interface states and low-frequency ( $1/f$ ) noise ». In : *Adv. Phys.* 38.4 (1989), p. 367-468. DOI : 10.1080/00018738900101122.
- [38] David KILIANI et al. « Time Resolved Photoluminescence Imaging for Carrier Lifetime Mapping of Silicon Wafers ». In : *Proc. 25th EU PVSEC, Val. Spain* (2010), p. 1363-1366. DOI : 10.4229/25thEUPVSEC2010-2C0.4.2.
- [39] Stefan BORDIHN et al. « High surface passivation quality and thermal stability of ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on wet chemical grown ultra-thin SiO<sub>2</sub> on silicon ». In : *Energy Procedia*. 2011. DOI : 10.1016/j.egypro.2011.06.197.
- [40] Päivikki REPO et al. « Silicon surface passivation by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Effect of ALD reactants ». In : *Energy Procedia* 8.April (2011), p. 681-687. DOI : 10.1016/j.egypro.2011.06.201.
- [41] S. REIN et al. « Lifetime spectroscopy for defect characterization : Systematic analysis of the possibilities and restrictions ». In : *J. Appl. Phys.* 91.3 (2002), p. 2059-2070. DOI : 10.1063/1.1428095.
- [42] Leeor KRONIK et al. « Surface photovoltage phenomena : theory, experiment, and applications ». In : *Surface science reports* 37.1-5 (1999), p. 1-206.
- [43] Thomas NASSIET et al. « Investigation of photoluminescence voltage pl-v measurement : Correlation to capacitance voltage c-v for si/dielectric interface characterization ». In : *ASMC (Advanced Semicond. Manuf. Conf. Proc.* 2020-Augus (2020). DOI : 10.1109/ASMC49169.2020.9185305.
- [44] Pawel STRAK et al. « Instantaneous decay rate analysis of time resolved photoluminescence (TRPL) : Application to nitrides and nitride structures ». In : *J. Alloys Compd.* 823 (2020). DOI : 10.1016/j.jallcom.2020.153791.

- [45] Ronald A. SINTON et al. « Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data ». In : *Appl. Phys. Lett.* 69.17 (1996), p. 2510-2512. DOI : 10.1063/1.117723.
- [46] HK KUIKEN. « Theory of lifetime measurements with the scanning electron microscope : Transient analysis ». In : *Solid-State Electronics* 19.6 (1976), p. 447-450.
- [47] Tongtong ZHU et al. « Local carrier recombination and associated dynamics in m-plane InGaN/GaN quantum wells probed by picosecond cathodoluminescence ». In : *Appl. Phys. Lett.* 109.23 (2016). DOI : 10.1063/1.4971366.
- [48] J. WANG et al. « Photochemical charge transfer observed in nanoscale hydrogen evolving photocatalysts using surface photovoltage spectroscopy ». In : *Energy Environ. Sci.* 8.10 (2015), p. 2970-2976. DOI : 10.1039/c5ee01701g.
- [49] Geetu SHARMA et al. « Electronic structure, photovoltage, and photocatalytic hydrogen evolution with p-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals ». In : *J. Mater. Chem. A* 4.8 (2016), p. 2936-2942. DOI : 10.1039/c5ta07040f.
- [50] Daniela CAVALCOLI et al. *Surface and Defect States in Semiconductors Investigated by Surface Photovoltage*. 1<sup>re</sup> éd. T. 91. Elsevier Inc., 2015, p. 251-278. DOI : 10.1016/bs.semsem.2014.11.004.
- [51] Frank E. OSTERLOH et al. « P3HT :PCBM bulk-heterojunctions : Observing interfacial and charge transfer states with surface photovoltage spectroscopy ». In : *J. Phys. Chem. C* 118.27 (2014), p. 14723-14731. DOI : 10.1021/jp500226u.
- [52] Frank E. OSTERLOH et al. « Photochemical charge separation in poly(3-hexylthiophene) (P3HT) films observed with surface photovoltage spectroscopy ». In : *J. Phys. Chem. C* 117.51 (2013), p. 26905-26913. DOI : 10.1021/jp409262v.
- [53] Ruotian CHEN et al. « Imaging photogenerated charge carriers on surfaces and interfaces of photocatalysts with surface photovoltage microscopy ». In : *Chem. Soc. Rev.* 47.22 (2018), p. 8238-8262. DOI : 10.1039/c8cs00320c.
- [54] I. M. BARANOVA et al. « Photoinduced electron processes in silicon : The influence of the transverse Dambr effect on nonlinear electric reflection ». In : *Kvantovaya Elektron.* 33.2 (2003), p. 171-177. DOI : 10.1070/qe2003v033n02abeh002380.
- [55] Thomas DITTRICH et al. « Surface photovoltage spectroscopy over wide time domains for semiconductors with ultrawide bandgap : example of gallium oxide ». In : *Phys. Status Solidi* 2100167 (2021). DOI : 10.1002/pssa.202100167.
- [56] Dieter GROSS et al. « Charge delocalization and separation in type II tunneling structures of CdTe and CdSe nanocrystals by surface photovoltage spectroscopy ». In : *ACS Natl. Meet. B. Abstr.* (2009), p. 5981-5983.
- [57] Iván MORA-SERÓ et al. « Determination of spatial charge separation of diffusing electrons by transient photovoltage measurements ». In : *J. Appl. Phys.* 100.10 (2006). DOI : 10.1063/1.2361158.

- [58] B. F. SPENCER et al. « Charge dynamics at heterojunctions for PbS/ZnO colloidal quantum dot solar cells probed with time-resolved surface photovoltage spectroscopy ». In : *Appl. Phys. Lett.* 108.9 (2016). DOI : 10.1063/1.4943077.
- [59] Ben F. SPENCER et al. « Dynamics in next-generation solar cells : Time-resolved surface photovoltage measurements of quantum dots chemically linked to ZnO (1010) ». In : *Faraday Discuss.* 171 (2014), p. 275-298. DOI : 10.1039/c4fd00019f.
- [60] Bert STEGEMANN et al. « Ultra-thin silicon oxide layers on crystalline silicon wafers : Comparison of advanced oxidation techniques with respect to chemically abrupt SiO<sub>2</sub>/Si interfaces with low defect densities ». In : *Appl. Surf. Sci.* 395 (2017), p. 78-85. DOI : 10.1016/j.apsusc.2016.06.090.
- [61] Steffen FENGLER et al. « Charge Transfer in c-Si(n<sup>++</sup>)/TiO<sub>2</sub>(ALD) at the Amorphous/Anatase Transition : A Transient Surface Photovoltage Spectroscopy Study ». In : *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12.2 (2020), p. 3140-3149. DOI : 10.1021/acami.9b17592.
- [62] Thomas DITTRICH et al. « Transient surface photovoltage measurement over 12 orders of magnitude in time ». In : *Rev. Sci. Instrum.* 88.5 (2017), p. 053904. DOI : 10.1063/1.4983079.
- [63] Th DITTRICH et al. « Temperature dependent transient surface photovoltage spectroscopy of a powder ». In : 023901.2017 (2019), p. 4. DOI : 10.1063/1.4973539.
- [64] Patrice BALAMOU et al. « Reduction of the interface defect density on crystalline silicon solar cell substrates by wet-chemical preparation of ultrathin SiO<sub>x</sub> passivation layers ». In : *2015 IEEE 42nd Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2015* (2015), p. 4-8. DOI : 10.1109/PVSC.2015.7356400.
- [65] H. ANGERMANN. « Characterization of wet-chemically treated silicon interfaces by surface photovoltage measurements ». In : *Anal. Bioanal. Chem.* 374.4 (2002), p. 676-680. DOI : 10.1007/s00216-002-1450-4.
- [66] F. STEINRISSER et al. « Electron beam technique for measuring microvolt changes in contact potential ». In : *Rev. Sci. Instrum.* 42.3 (1971), p. 304-308. DOI : 10.1063/1.1685080.
- [67] Yu LI et al. « Probing Surface Photovoltage Effect Using Photoassisted Secondary Electron Emission ». In : *J. Phys. Chem. A* 124.25 (juin 2020), p. 5246-5252. DOI : 10.1021/acs.jpca.0c02543.
- [68] Lord KELVIN. « V. Contact electricity of metals ». In : *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 46.278 (1898), p. 82-120. DOI : 10.1080/14786449808621172.
- [69] W. A. ZISMAN. « A new method of measuring contact potential differences in metals ». In : *Rev. Sci. Instrum.* 3.7 (1932), p. 367-370. DOI : 10.1063/1.1748947.
- [70] M. NONNENMACHER et al. « Surface investigations with a Kelvin probe force microscope ». In : *Ultramicroscopy* 42-44.PART 1 (1992), p. 268-273. DOI : 10.1016/0304-3991(92)90278-R.

- [71] Yann ALMADORI et al. « Multimodal kelvin probe force microscopy investigations of a photovoltaic WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> type-II interface ». In : *ACS applied materials & interfaces* 10.1 (2018), p. 1363-1373.
- [72] Pablo A.Fernández GARRILLO et al. « Numerical analysis of single-point spectroscopy curves used in photo-carrier dynamics measurements by Kelvin probe force microscopy under frequency-modulated excitation ». In : *Beilstein Journal of Nanotechnology* (2018). DOI : 10.3762/bjnano.9.175.
- [73] Pablo ARTURO et al. « Développement de techniques de microscopie Kelvin hautement résolues et photo-modulées pour l'étude de systèmes photovoltaïques ».

# Caractérisation des interfaces enterrées par analyse stationnaire du photo-potentiel de surface

## Sommaire du présent chapitre

---

<b>2.1 Microscope à Force Atomique</b>	<b>39</b>
2.1.1 Forces d'interaction pointe-surface . . . . .	39
2.1.2 Modes AFM et chaîne d'acquisition . . . . .	40
<b>2.2 Microscope à sonde de Kelvin</b>	<b>44</b>
2.2.1 Force électrostatique . . . . .	46
2.2.2 Hétérodyne KPFM . . . . .	48
2.2.3 Chaîne d'acquisition h-KPFM . . . . .	51
<b>2.3 Photo Potentiel de surface sous illumination continue</b>	<b>53</b>
2.3.1 h-KPFM . . . . .	53
2.3.2 COCOS . . . . .	55
2.3.3 Influence des propriétés de passivation sur le signal SPV mesuré par h-KPFM . . . . .	57
<b>2.4 Limites de l'analyse du SPV par approche stationnaire</b>	<b>63</b>

---

**Résumé...**

Dans le chapitre précédent nous avons introduit la problématique concernant la passivation de surface et en particulier le besoin de caractérisation de cette couche de passivation. Dans ce contexte, nous avons pu introduire la notion de photo-potentiel de surface (SPV) mais surtout l'intérêt de cette grandeur physique pour la caractérisation de l'interface Si-SiO<sub>2</sub> (le signal SPV étant intrinsèquement dépendant des propriétés électriques de surface). Pour finir, nous avons présenté les méthodes de mesure du paramètre SPV. Parmi ces approches, la méthodologie COCOS (Corona Oxide Characterization Of semiconductor) basée sur une mesure du potentiel de surface via une sonde de Kelvin a été choisie par ST pour la caractérisation de la qualité de passivation. En effet, la méthode COCOS présente l'avantage de quantifier la qualité de passivation chimique mais aussi par effet de champ de façon non destructive et quasi-automatisé en salle blanche. À l'inverse, au meilleur de nos connaissances, aucune mesure SPV par KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) n'a été rapportée dans la littérature pour la caractérisation de la qualité de passivation.

Dans ce chapitre, nous proposerons une analyse semi-quantitative du SPV mesuré par KPFM pour la caractérisation des interfaces enterrées et en particulier pour la caractérisation des propriétés de passivation chimique et d'effet de champ. Cette analyse repose sur des mesures combinées par COCOS et KPFM sur plusieurs empilements de passivation (HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiN). Une attention particulière sera accordée concernant la description et l'implémentation du mode hétérodyne KPFM (h-KPFM) sous illumination continue mais aussi sur la méthodologie COCOS.

## 2.1 Microscope à Force Atomique

La détermination du photo-potential de surface repose sur la détection des changements du potentiel de surface entre un état dans l'obscurité et sous illumination. Ce changement d'état peut être sondé par KPFM (cf section suivante), qui est un mode de mesure électrique dérivant des mesures par microscopie à force atomique ou AFM (de l'anglais Atomic Force Microscopy).

Dans cette section nous allons présenter le principe de détection des forces d'interaction entre la sonde de mesure et la surface de l'échantillon ainsi que le mode de mesure AFM utilisé.

### 2.1.1 Forces d'interaction pointe-surface

La microscopie à force atomique repose sur la mesure des forces locales, attractives et/ou répulsives entre une pointe de dimension nanométrique (i.e. la sonde) située à l'extrémité libre d'un levier et la surface d'un échantillon. La réponse mécanique du levier à ces interactions permet ensuite d'accéder aux propriétés morphologiques ou électriques par exemple [74].

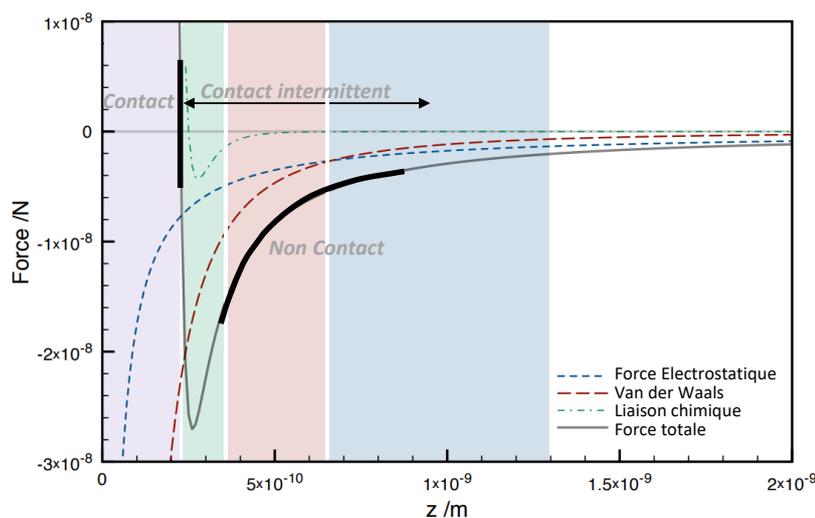


FIGURE 2.1 – Évolution des forces attractives et répulsives en fonction de la distance pointe-surface. L'ensemble des modes AFM sont représentés [75]

La nature des interactions à courte distance est fonction de la distance pointe-surface que nous pouvons classer (d'après le modèle du potentiel d'interaction de Lennard-Jones) suivant trois régimes : le régime sans interaction, le régime attractif et le régime répulsif. La nature des forces entre la pointe et la surface détermine le régime d'interaction. Premièrement, dans le régime sans interaction, la pointe est suffisamment loin de la

surface pour ne pas en ressentir les effets. À l'inverse en se rapprochant de la surface, la pointe entre dans le régime attractif et devient sensible aux forces de Van Der Waals, électrostatique ou encore chimique. Pour finir, si la pointe continue sa course vers la surface, celle-ci entre dans le régime répulsif qui est dominé par le principe d'exclusion de Pauli (non recouvrement des nuages électroniques des atomes en "contact") [76, 77]. L'ensemble de ces régimes est représenté sur la figure 2.1 en fonction de la distance pointe surface.

### 2.1.2 Modes AFM et chaîne d'acquisition

Les modes de mesure AFM sont fonction des régimes d'interactions entre la pointe et la surface présentées sur la figure 2.1. Nous pouvons citer les modes *contact*, *non-contact* et *contact-intermittent*.

Dans le mode *contact*, la pointe se trouve en contact permanent avec la surface dans le régime des forces répulsives. À l'inverse dans le mode *non-contact*, la pointe se trouve dans le régime des forces attractives et n'est jamais en contact avec la surface. Pour finir, dans le mode *contact-intermittent*, la pointe passe transitoirement du régime attractif au régime répulsif. L'ensemble de ces modes sont représentés sur la figures 2.1 en fonction de la distance pointe-surface.

Expérimentalement, les interactions pointe-surface sont mesurées par des techniques optiques. Plus précisément, un laser est focalisé sur l'extrémité du levier supportant la pointe de façon à en mesurer la réflexion par l'intermédiaire d'une photo-diode à quatre quadrants. Le signal optique mesuré par la photo-diode est alors proportionnel aux interactions entre la pointe et la surface.

Parmi les modes présentés précédemment, nous pouvons distinguer le mode statique (i.e. *contact*) et les modes dynamiques (i.e. *non-contact* et *contact-intermittent*). Dans le premier cas, la pointe est en contact avec la surface de l'échantillon et les interactions sont mesurées via la déflexion du levier qui sont directement proportionnelles aux forces d'interactions entre la pointe et la surface [78]. Dans le second cas, un actionneur mécanique est utilisé pour exciter mécaniquement la pointe. Les interactions pointe-surface peuvent alors être mesurées à partir des propriétés d'oscillation de la pointe (amplitude et fréquence d'oscillation).

Parmi les modes dynamiques nous pouvons citer les modes AM-AFM (de l'anglais Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy) et FM-AFM (de l'anglais Frequency Modulation Atomic Force Microscopy).

Dans le mode AM-AFM, le levier est mécaniquement excité à sa fréquence de résonance fondamentale  $f_0$ , avec une amplitude d'oscillation déterminée par l'actionneur mécanique. En s'approchant de la surface, les interactions entre la pointe et la surface vont modifier l'amplitude d'oscillation du levier. Les changements d'amplitude sont alors

mesurés par détection synchrone et comparés à l'amplitude d'oscillation libre (i.e. sans interactions pointe-surface) définie comme valeur de référence (ou set-point en anglais). Il a été démontré que les variations d'amplitude sont directement proportionnelles aux forces d'interaction entre la pointe et la surface [79]. Ainsi, un changement de l'amplitude d'oscillation est alors proportionnel à une variation des interactions entre la pointe et la surface et par exemple, à un changement de la topographie de l'échantillon. Une boucle de rétroaction est ensuite utilisée pour rétablir l'amplitude d'oscillation de référence en appliquant un déplacement vertical par l'intermédiaire d'un moteur piézoélectrique. Le déplacement appliqué permet alors de reconstruire la topographie de l'échantillon.

Dans le mode FM-AFM, l'amplitude d'oscillation du levier est maintenue constante et le décalage en fréquence par rapport à  $f_0$  est utilisé comme signal de référence (set-point). Lorsque la distance pointe-surface est modifiée, les changements des forces d'interaction impliquent un décalage de la fréquence de résonance du levier. Il peut être démontré que ce décalage en fréquence est directement proportionnel au gradient de la force présente entre la pointe et la surface. Ainsi, en FM-AFM, la boucle de rétroaction tend à adapter la distance pointe-surface via l'intermédiaire d'un moteur piézoélectrique de façon à garder le décalage en fréquence par rapport à  $f_0$  constant.

Plus généralement, le choix du mode AFM dépend de l'application visée. Par exemple, les modes dynamiques sont privilégiés pour cartographier la topographie de l'échantillon puisque ces derniers limitent les interactions de la pointe sur la surface de l'échantillon pouvant dégrader l'échantillon mais aussi l'intégrité de la pointe. Parmi les modes dynamiques, le mode FM-AFM présente une meilleure résolution spatiale par rapport au mode AM-AFM puisque le signal de mesure (décalage en fréquence) est directement proportionnel au gradient de la force par opposition au mode AM-AFM. Les modes contacts sont utilisés pour des applications nécessitant un contact entre la pointe et la surface de l'échantillon. Nous pouvons citer par exemple les mesures de courant, de capacité ou encore de piézoélectricité ou de ferroélectricité.

Dans le cadre de cette étude, les mesures ont été réalisées sous ultra-vide (UHV, de l'anglais Ultra High Vacuum) pour deux raisons. Premièrement, les développements qui seront proposés dans cette étude prennent la suite des travaux de thèse de Pablo Garillo qui a travaillé avec un équipement sous UHV [73]. Par conséquent, pour faciliter la poursuite des développements, nous n'avons pas changé d'environnement de mesure. Deuxièmement, les développements méthodologiques établis durant cette étude n'ont pas vocation à se limiter à l'étude des empilements de passivation et pourraient par la suite, être appliqués à des matériaux pouvant se dégrader à l'air. Nous pouvons citer par exemple les échantillons à base de perovskite [80]. De plus, l'environnement UHV permet de limiter la contamination extérieure pouvant modifier les propriétés de surface

comme par exemple le carbone de contamination présent naturellement dans l'air [81].

Sous UHV, les interactions de l'environnement sur la pointe sont plusieurs ordres de grandeur plus faibles par rapport à des conditions atmosphériques ce qui impacte l'oscillation mécanique de la pointe. Précisément, à pression atmosphérique ( $10^5$  Pa), le libre parcours moyen entre deux particules est de  $0.1 \mu\text{m}$  quand celui-ci est supérieur à  $100 \text{ km}$  sous UHV ( $> 10^{-7}$  Pa). La diminution du libre parcours moyen et donc l'augmentation du nombre de choc entre la pointe et les particules environnantes, réduit fortement la dissipation de l'énergie mécanique de l'oscillateur sous vide par rapport à des conditions atmosphériques. La dissipation de l'énergie est caractérisée par le facteur de qualité (Q) défini comme le rapport entre la fréquence de résonance et la largeur à mi-hauteur (ou FWHM de l'anglais Full Width at Half Maximum) [82] :

$$Q = \frac{f_0}{\text{FWHM}} \quad (2.1)$$

Sous UHV le facteur de qualité est de l'ordre de  $10^4$  pour une pointe en silicium et autour de 100 à l'air. En prenant ce dernier point en compte, il en résulte que le mode AM-AFM n'est pas adapté pour des applications sous UHV. Ce dernier point est causé par une dépendance linéaire des constantes de temps de stabilisation du mode AM-AFM avec le facteur de qualité ( $\tau \approx 6Q/f_0$ ) [82]. Autrement dit, dans le mode AM-AFM, plus le facteur de qualité augmente et plus le temps de stabilisation nécessaire pour détecter un changement d'amplitude augmente. Par exemple, à l'air,  $\tau \approx 1.5 \text{ ms}$  avec  $Q=100$  et  $f_0 = 65000$  et sous vide  $\tau \approx 500 \text{ ms}$  avec  $Q=30000$  et  $f_0 = 65000$ . Par la suite nous nous focaliserons sur la description des éléments de la chaîne d'acquisition pour le mode FM-AFM en mode non contact (c.a.d. dans le régime des forces attractives) sous UHV. En effet, dans le mode FM-AFM, les constantes de temps ne dépendent pas de Q, ce qui rend ce mode de mesure adapté à un environnement UHV.

En mode non-contact AFM (nc-AFM), la phase de l'oscillateur est maintenue constante par l'intermédiaire d'une boucle à verrouillage de phase (de l'anglais phase locked loop, PLL). La PLL permet de maintenir l'oscillation du levier à sa fréquence de résonance, indépendamment des interactions pointe-surface (i.e.  $f_0$  loin de la surface et  $f'_0 = f_0 + \Delta f$  proche de la surface). Le paramètre  $\Delta f$  traduit le décalage de la fréquence de résonance induit par les interactions entre la pointe et la surface. Ainsi,  $f'_0$  correspond à la fréquence de résonance du levier dans le régime d'interaction pointe-surface. Le rôle de la PLL est donc de détecter le décalage en fréquence  $\Delta f$  induit par les interactions pointe-surface mais aussi de maintenir l'excitation mécanique du levier à sa fréquence de résonance ( $f'_0$ ) [75].

La topographie est alors obtenue en utilisant  $\Delta f$  comme signal de référence. Un régulateur proportionnel/intégral (PI) permet d'ajuster la distance pointe-surface de façon à garder  $\Delta f$  constant autour d'une valeur consigne. En mode non-contact,  $\Delta f$

est négatif de façon à se positionner dans le régime des forces attractives. Le contrôle de la distance pointe-surface constitue le deuxième bloc de régulation de la chaîne d'acquisition après la PLL[75].

Le maintien de l'amplitude d'oscillation constitue le troisième bloc de régulation de la chaîne d'acquisition. Celui-ci permet d'éviter tout décalage artificiel en fréquence induit par un changement de l'amplitude oscillation [75].

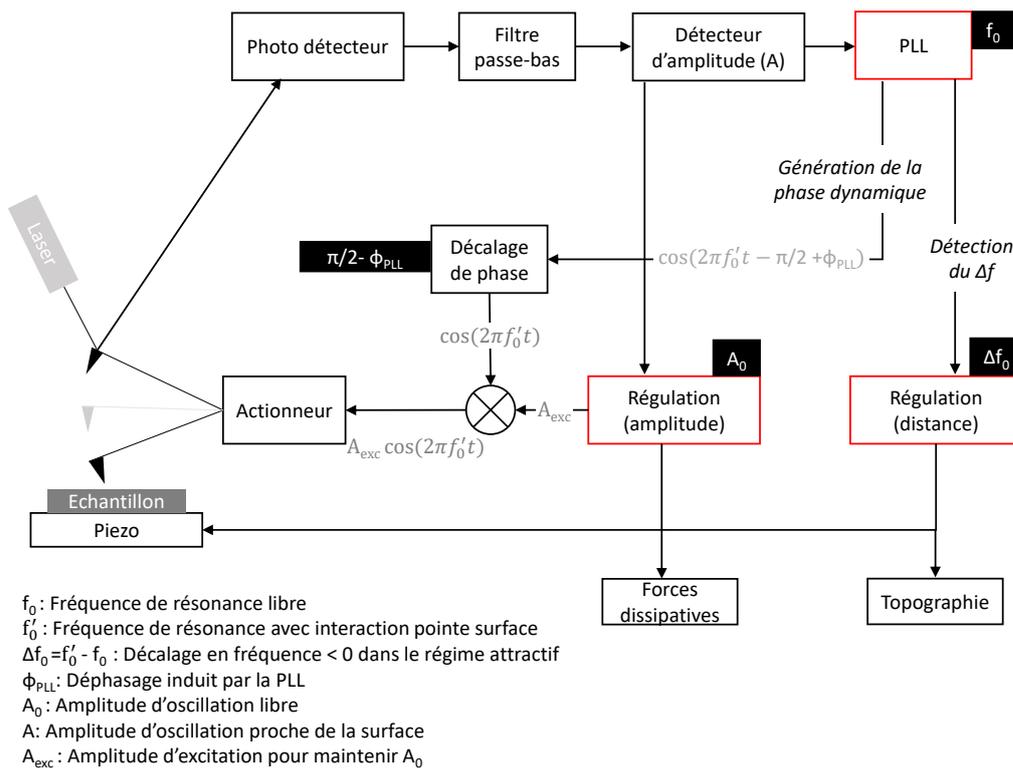


FIGURE 2.2 – Chaîne d'acquisition en mode nc-AFM avec en rouge les trois blocs de régulation permettant la détection de la fréquence de résonance, la génération de la phase dynamique (PLL), le maintien de l'amplitude d'oscillation du levier et la régulation verticale permettant de garder  $\Delta f$  constant.

La figure 2.2 illustre l'ensemble des éléments de la chaîne d'acquisition. Les trois blocs de régulation sont représentés par un encadré en rouge. La photo-diode est en entrée de toute la chaîne d'acquisition et permet de mesurer la réflexion du laser sur le levier à partir de laquelle les paramètres comme l'amplitude, la fréquence et la phase d'oscillation sont déterminés. Le signal de la photo-diode passe ensuite par un filtre, puis l'amplitude d'oscillation ( $A$ ) est détectée par détection synchrone. Cette

amplitude est ensuite comparée à l'amplitude d'oscillation de référence ( $A_0$ ) et un régulateur PI permet d'ajuster l'amplitude d'excitation ( $A_{exc}$ ) de façon à obtenir  $A = A_0$ . Le signal de la photo-diode est également envoyé à l'entrée de la PLL afin de mesurer le décalage en fréquence  $\Delta f$ , mais aussi pour fournir à l'actionneur mécanique la phase dynamique permettant de maintenir l'excitation à la fréquence de résonance du levier ( $f'_0$ ) indépendamment des interactions entre la pointe et la surface. Un déphaseur est utilisé pour éliminer le décalage en fréquence ( $\Phi_{PLL}$ ) induit par la PLL [83] mais aussi pour ajouter un décalage de la phase d'une valeur de  $+\pi/2$ . En effet, il peut être démontré que ce décalage de  $+\pi/2$  permet d'assurer l'oscillation du levier à sa fréquence de résonance [84]. Pour finir, le décalage en fréquence  $\Delta f$  mesuré par la PLL est utilisé en entrée d'un régulateur PI permettant d'ajuster la distance entre la pointe et la surface par l'intermédiaire de moteurs piézoélectriques de façon à maintenir la valeur de  $\Delta f$  constante. Le déplacement vertical appliqué sur l'échantillon est alors utilisé pour obtenir la topographie de l'échantillon.

Pour résumer, le mode nc-AFM repose sur la démodulation du signal d'oscillation du levier autour de sa fréquence de résonance  $f'_0$  tel que le décalage entre  $f'_0$  et  $f_0$  est proportionnel aux interactions pointe-surface. Dans la section suivante, nous allons voir comment le potentiel de surface peut être mesuré à partir de la détection d'une des composantes de la force électrostatique.

## 2.2 Microscope à sonde de Kelvin

Historiquement, le principe de la technique KPFM dérive des travaux de Lord Kelvin (1898) [68]. Dans ses travaux, Lord Kelvin fut le premier à mettre en évidence la présence d'une différence de potentiel entre deux électrodes induite par l'alignement des niveaux de Fermi ( $V_{CPD}$ ). L'alignement des niveaux de Fermi se traduit par un transfert d'électrons d'une électrode à l'autre. Par la suite, W.A. Zisman proposera une méthode permettant de mesurer expérimentalement  $V_{CPD}$  [69]. Dans son expérience, une des deux électrodes est excitée mécaniquement de façon à faire varier la distance séparant les deux électrodes. La variation de cette distance induit alors un courant alternatif proportionnel à  $V_{CPD}$ . C'est ensuite à partir de la détection de ce courant que le paramètre  $V_{CPD}$  peut être mesuré. Pour cela, une tension de compensation  $V_{dc}$  est appliquée sur l'électrode oscillante afin d'annuler ce courant. Dans cette configuration, la tension appliquée est alors égale à la différence de potentiel induite par l'alignement des niveaux de Fermi  $V_{CPD}$ . Nous définissons par sonde de Kelvin (KP de l'anglais Kelvin Probe) l'approche permettant de mesurer  $V_{CPD}$  via une mesure de courant.

La technique KPFM utilise le principe découvert par Lord Kelvin à la différence que cette approche tire profit des forces d'interactions et en particulier d'une composante électrostatique pour mesurer le paramètre  $V_{CPD}$  [70].

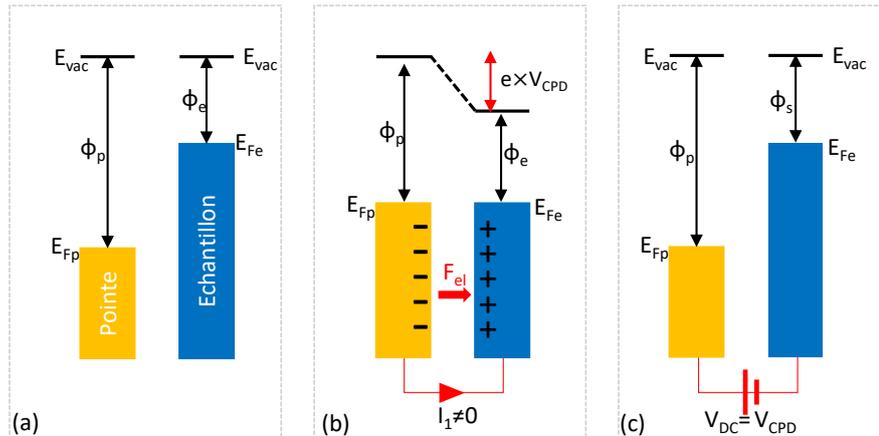


FIGURE 2.3 – Principe de mesure du  $V_{CPD}$ . (a) La pointe et l'échantillon sont caractérisés par leurs niveaux de Fermi  $E_{Fp}$  et  $E_{Fe}$  mais aussi par leurs travaux de sortie  $\Phi_p$  et  $\Phi_e$ . (b) Les niveaux de Fermi s'alignent sur le même niveau de référence, ce qui induit l'apparition d'une différence de potentiel ( $V_{CPD}$ ) et en particulier la formation d'une force électrostatique entre la pointe et l'échantillon. (c) La tension de compensation  $V_{dc}$  est appliquée sur la pointe pour annuler une composante de cette force tel que  $V_{dc} = V_{CPD}$ . Dans ce cas,  $V_{CPD}$  peut être interprété comme la différence de travail de sortie entre la pointe et l'échantillon.

Dans le cas où la pointe et l'échantillon sont métalliques, l'origine de la force électrostatique provient de l'alignement des niveaux de Fermi entre la pointe et l'échantillon. Tout d'abord, lorsque la pointe et l'échantillon sont isolés l'un de l'autre (figure 2.3a), la notion d'alignement des niveaux de Fermi n'a pas vraiment de signification puisque les deux éléments sont indépendants l'un de l'autre sans aucune référence commune. À l'inverse, une fois que les deux entités se retrouvent dans le même dispositif les niveaux de Fermi ( $E_f$ ) s'alignent. Plus précisément, la pointe et l'échantillon ayant la même référence déterminée par l'instrument de mesure, les niveaux de Fermi s'alignent par rapport à ce niveau de référence (figure 2.3b). Le niveau du vide ( $E_{vac}$ ) étant continu dans toute la structure, l'alignement de  $E_f$  induit alors une différence de potentiel correspondant à la différence entre le niveau du vide de la pointe et celui de l'échantillon (figure 2.3b).  $E_{vac}$  détermine l'énergie d'un électron libre au repos se situant à l'extérieur du solide [42] [85]. Par ailleurs, le paramètre  $\Phi$  correspond au travail de sortie qui exprime l'énergie requise pour extraire un électron depuis  $E_f$  vers  $E_{vac}$ . Ainsi dans le cas d'un échantillon métallique, le paramètre  $V_{CPD}$  correspond à la différence entre le niveau du vide de la pointe et de l'échantillon qui est aussi égal à la différence des travaux de sortie entre ces deux éléments (figure 2.3b). Il en résulte de cette différence de potentiel, la formation d'une force électrostatique

directement proportionnelle à  $V_{CPD}$ . La technique KPFM repose sur la mesure puis la compensation de cette force électrostatique via l'application d'une tension de compensation  $V_{dc}$  (figure 2.3c). Nous détaillerons dans la section suivante le principe de détection de cette force et de mesure du  $V_{CPD}$  par KPFM.

Plus généralement, le paramètre  $V_{CPD}$  peut être interprété comme la différence de travail de sortie entre la pointe et la surface de l'échantillon pour des matériaux métalliques ou semiconducteurs. Dans le cas de semiconducteurs, il est important de noter que le travail de sortie en surface de l'échantillon ( $\Phi_{surf}$ ) peut être différent de celui dans le volume ( $\Phi_{vol}$ ), de par la formation d'une zone de charge d'espace en surface (ZCE) ou encore de par la présence d'atomes étrangers à la surface [81]. Pour un matériau isolant, l'interprétation du  $V_{CPD}$  en termes de travail de sortie n'est pas correct puisque le concept de travail de sortie n'est pas défini pour un isolant (la travail de sortie étant défini comme la différence entre le niveau du vide et le niveau de Fermi). Ainsi à cette définition nous préférons définir le paramètre  $V_{CPD}$  comme la différence entre le niveau du vide de la pointe et celui de la surface de l'échantillon.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous allons étudier des échantillons à base de silicium recouvert par une couche de passivation isolante. Ainsi, le  $V_{CPD}$  pourra être interprété comme le potentiel de surface déterminé par le niveau de vide en surface de l'oxyde. À ce stade il est important de préciser que, bien que la mesure KPFM soit effectuée sur la surface de l'échantillon, le paramètre  $V_{CPD}$  mesuré est intrinsèquement dépendant du volume puisque le niveau du vide en surface dépend du volume de l'échantillon. Autrement dit, toute modification du potentiel interne, par exemple dans le semiconducteur, induit un changement de  $V_{CPD}$  qui peut être mesuré par KPFM.

Dans cette section nous avons présenté le concept de  $V_{CPD}$  et en particulier le concept de  $V_{CPD}$  appliqué sur un échantillon isolant. Dans la section suivante, nous allons détailler le mode de mesure du  $V_{CPD}$  par KPFM et en particulier préciser comment à partir d'une mesure de force nous pouvons déterminer le  $V_{CPD}$ . Par la suite, nous utiliserons de façon non différenciée les termes "potentiel de surface" et "différence de potentiel de contact ( $V_{CPD}$ )".

### 2.2.1 Force électrostatique

L'idée fondamentale de la technique KPFM repose sur la détection de la force électrostatique et de la compensation de celle-ci via l'application sur la pointe d'une tension de compensation  $V_{dc}$ . Dans cette section nous allons nous intéresser à la détection de cette force puis à la mesure de  $V_{CPD}$ .

Premièrement, pour pouvoir différencier la composante électrostatique des autres forces d'interactions présentes entre la pointe et la surface (c.a.d. force de Van Der Waals, force de courte portée etc), l'approche KPFM repose sur la modulation de la

composante électrostatique via l'application d'une tension de modulation  $V_{ac}$  à la pulsation  $\omega_{mod}$  appliquée sur la pointe. Ainsi, deux tensions sont additionnées sur la pointe, la composante continue et la composante alternative telle que la tension totale appliquée sur la pointe ( $V_{tip}$ ) est :

$$V_{tip} = V_{dc} + V_{ac} \cos(\omega_{mod}t) \quad (2.2)$$

Le système pointe/levier et la surface peut ensuite être modélisé de façon simplifiée comme un condensateur avec deux électrodes parallèles chargées possédant une énergie  $W = 1/2CV^2$  avec  $C$  la capacité et  $V$  la différence de potentiel entre la pointe et la surface de l'échantillon telle que :

$$V = V_{tip} - V_{CPD} \quad (2.3)$$

De l'énergie du condensateur, il résulte l'expression de la force électrostatique suivante :

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} [V_{tot} - V_{CPD}]^2 \quad (2.4)$$

L'expression de cette force peut ensuite être décomposée suivant trois composantes spectrales telles que :

$$F_{stat} = \frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} \left[ (V_{dc} - V_{CPD})^2 + \frac{V_{ac}^2}{2} \right] \quad (2.5)$$

$$F_{mod} = \frac{\partial C(z)}{\partial z} (V_{dc} - V_{CPD}) V_{ac} \sin(\omega_{mod}t) \quad (2.6)$$

$$F_{2mod} = -\frac{\partial C(z)}{\partial z} \frac{V_{ac}^2}{4} \cos(2\omega_{mod}t) \quad (2.7)$$

Dans cet ensemble d'équations nous pouvons noter la présence d'une composante statique  $F_{stat}$  et de deux composantes dynamiques  $F_{mod}$  et  $F_{2mod}$  respectivement à la fréquence de modulation et à deux fois cette fréquence. En particulier, de l'expression de la composante  $F_{2mod}$  nous pouvons noter que celle-ci est directement proportionnelle au gradient de la capacité. Pour cette raison, cette composante peut être utilisée pour mesurer les changements de capacité induits par l'échantillon. Par ailleurs, de l'équation 2.6 nous pouvons voir que cette composante peut être utilisée pour mesurer le paramètre  $V_{CPD}$ . En effet, cette composante de la force électrostatique devient nulle lorsque la tension de compensation est égale au potentiel de surface ( $V_{dc} = V_{CPD}$ ).

Le mode KPFM repose sur la détection de la composante  $F_{mod}$  puis sur la nullification de celle-ci par l'application d'une tension de compensation sur la pointe telle

que  $V_{dc}=V_{CPD}$ . La détection de cette force peut s'effectuer via différentes approches incluant par exemple, les modes modulation d'amplitude (AM-KPFM), modulation de fréquence (FM-KPFM) et modulation d'amplitude hétérodyne (h-KPFM). La différence principale entre ces modes repose sur la façon de moduler et de détecter la composante de la force permettant la mesure  $V_{CPD}$ .

### 2.2.2 Hétérodyne KPFM

Dans le mode AM-KPFM, la tension de modulation est appliquée à la pulsation  $\omega_{mod} = \omega_1$  qui correspond au premier mode de résonance du levier. Il vient que la tension appliquée sur la pointe devient  $V_{tip} = V_{dc} + V_{ac} \cos(\omega_1 t)$ . L'amplitude d'oscillation du levier à  $\omega_1$  est ensuite mesurée par détection synchrone. En effet, il peut être montré que la variation d'amplitude  $\Delta A$  mesurée à  $\omega_1$  est proportionnelle à  $F_{\omega_1}$ .

$$\Delta A \approx F_{\omega_1} = \frac{\partial C(z)}{\partial z} (V_{dc} - V_{CPD}) V_{ac} \sin(\omega_1 t) \quad (2.8)$$

La tension  $V_{dc}$  est alors ajustée par une boucle de régulation de façon à annuler l'amplitude  $A$  et donc  $F_{\omega_1}$  telle que  $V_{dc}=V_{CPD}$ . Dans cette configuration, nous pouvons remarquer que la composante  $F_{\omega_1}$  et donc le signal de mesure  $A$ , est inversement proportionnel à la distance pointe surface ( $1/z$ ). Cette dépendance induit que la mesure de  $V_{CPD}$  par AM-KPFM est influencée par les interactions longues distances. Ce dernier point se traduit par une mesure de  $V_{CPD}$  moyennée par la pointe et par le levier. Dans cette configuration et en prenant en considération la géométrie de la pointe et du levier, Sugawara *et al.* rapportent que la composante  $F_{\omega_1}$  est composée à 90% par le levier et à 10% par la pointe. La contribution majoritaire du levier dans la mesure du  $V_{CPD}$  induit une diminution de la résolution spatiale du potentiel de surface [81]. Outre les effets liés à la résolution spatiale, la dépendance en  $1/z$  questionne également concernant l'interprétation du  $V_{CPD}$  puisque ce dernier est composé d'une contribution liée au levier et à la pointe.

Pour réduire ces effets d'interaction longue portée avec le levier, il a été proposé le mode FM-KPFM. Dans cette configuration, une PLL est utilisée pour détecter les variations de fréquence  $\Delta f$  qui sont proportionnelles au gradient de la composante  $F_{\omega_{mod}}$  telles que [86] :

$$\Delta f \approx \frac{\partial F_{\omega_{mod}}}{\partial z} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (V_{dc} - V_{CPD}) V_{ac} \sin(\omega_{mod} t) \quad (2.9)$$

En principe, la fréquence de modulation ( $\omega_{mod}$ ) peut être déterminée arbitrairement bien que la bande passante du contrôleur KPFM limite ce choix [87]. En pratique, cette dernière est fixée autour de 1 KHz. Cette limitation induit une diminution de la sensibilité en énergie de l'approche FM-KPFM par rapport au mode AM-KPFM puisque le

signal de détection ne peut pas être amplifié par le premier mode résonance du levier. Avec cette approche, le signal utilisé pour la détection ( $\Delta f$ ) du paramètre  $V_{CPD}$  présente alors une dépendance en  $1/z^2$ . Ce dernier point rend l'approche FM-KPFM particulièrement sensible au gradient de la force réduisant ainsi la contribution du levier pour la mesure de  $V_{CPD}$ . Sugawara *et al.* rapportent que le signal  $V_{CPD}$  est à 99% déterminé par la pointe dans le mode FM-KPFM.

En résumé, le mode AM-KPFM possède une meilleure sensibilité en énergie mais avec une forte contribution du levier. À l'inverse, le mode FM-KPFM possède une plus faible sensibilité mais une meilleure résolution spatiale avec une contribution du signal dominée par la pointe.

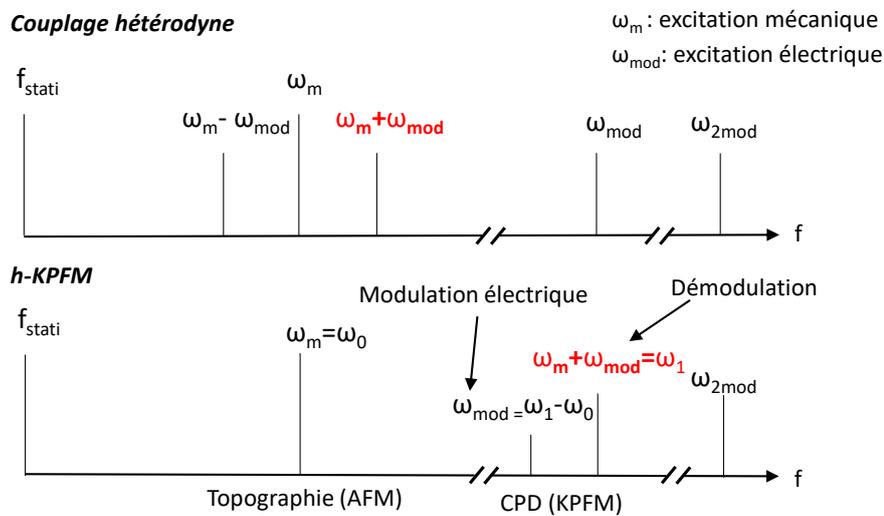


FIGURE 2.4 – (a) couplage hétérodyne entre la modulation mécanique et électrique induisant en plus des composantes  $\omega_{mod}$ ,  $\omega_{2mod}$  de la force électrostatique les composantes latérales  $\omega_m \pm \omega_{mod}$ . (b) Mode h-KPFM utilisant le couplage hétérodyne présenté sur la figure (a) avec  $\omega_m = \omega_0$  et  $\omega_{mod} = \omega_1 - \omega_0$  où  $\omega_1$  et  $\omega_0$  correspondent au premier de résonance et à la fréquence fondamentale, respectivement

En 2012 Sugawara *et al.* proposent une approche hétérodyne KPFM (h-KPFM) permettant de mesurer avec le premier mode résonance du levier ( $f_1$ ) le paramètre  $V_{CPD}$  avec une dépendance en  $1/z^2$  de celui-ci [88]. Autrement dit, Sugawara *et al.* proposent une approche permettant de combiner les avantages des modes AM-KPFM et FM-KPFM. L'approche h-KPFM repose sur la présence de composantes spectrales additionnelles dans l'ensemble des forces présentées dans les équations 2.6 et 2.7 ayant pour origine le couplage hétérodyne entre l'excitation électrique et mécanique. Autrement dit, la multiplication de la modulation électrique utilisée pour la détection du  $V_{CPD}$  par la

modulation mécanique utilisée en FM-AFM induit des composantes spectrales supplémentaires dans le bilan des forces.

Axt *et al.* modélisent l'évolution de la capacité comme un signal périodique pouvant être décomposé en séries de Fourier [89]. En effet, la capacité entre l'oscillateur (pointe/levier) et la surface varie au cours d'un cycle d'oscillation à la fréquence d'excitation mécanique du levier  $\omega_0$ . Par conséquent, le gradient de la capacité intervenant dans les équations 2.5, 2.6 et 2.7 peut être décomposé en série de Fourier tel que [89] :

$$\frac{\partial C}{\partial z}(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(n\omega_0 t) \quad (2.10)$$

En plus des composantes  $\omega_{\text{mod}}$ ,  $\omega_{2\text{mod}}$  de la force électrostatique, il résulte des composantes spectrales latérales (sideband en anglais)  $\omega_m \pm \omega_{\text{mod}}$  avec  $\omega_m$  et  $\omega_{\text{mod}}$  l'excitation mécanique et électrique, respectivement. L'ensemble de ces composantes sont représentées sur la figure 2.4a. De ce couplage hétérodyne, l'expression de la composante de la force à  $\omega_m \pm \omega_{\text{mod}}$  s'exprime comme suit avec  $a_1$  un coefficient de Fourier proportionnel à  $1/z^2$  [89] :

$$F_{\omega_m \pm \omega_{\text{mod}}} = \frac{1}{2} a_1 (V_{\text{dc}} - V_{\text{CPD}}) V_{\text{ac}} [\sin((\omega_{\text{mod}} - \omega_m)t) + \sin((\omega_{\text{mod}} + \omega_m)t)] \quad (2.11)$$

L'idée de l'approche h-KPFM repose sur la détection de la composante  $\omega_m + \omega_{\text{mod}}$ . En effet, si les fréquences d'excitation sont choisies telles que  $\omega_m = \omega_0$  et  $\omega_{\text{mod}} = \omega_1 - \omega_0$ , alors la composante  $\omega_{\text{mod}}$  possède une composante latérale au niveau du premier mode de résonance du levier ( $\omega_1$ ). La composante latérale est illustrée en rouge sur la figure 2.4. Il est à noter que la composante  $\omega_m - \omega_{\text{mod}}$  n'a pas de signification physique puisque cette dernière est négative.

La détection de la composante de la force électrostatique à  $\omega_1$  est effectuée par détection synchrone via la démodulation du signal de la photo-diode à la pulsation  $\omega_1$ . Le signal de démodulation est alors proportionnel à la force  $F_{\omega_1}$ . Pour finir, un régulateur PI permet de déterminer la tension de compensation nécessaire pour annuler la composante de la force à  $\omega_1$  permettant d'obtenir la condition  $V_{\text{dc}} = V_{\text{CPD}}$  et donc la mesure du potentiel de surface.

Dans leurs travaux, Axt *et al.* référencent l'approche h-KPFM comme une approche "FM-KPFM" de par la dépendance en  $1/z^2$  de ces deux modes de détection. Nous pensons que cette nomenclature est source de confusion puisqu'elle laisse supposer que l'approche h-KPFM utilise comme signal de référence une démodulation en fréquence plutôt qu'une démodulation en amplitude. Pour cette raison, l'appellation "modulation d'amplitude hétérodyne KPFM" (en anglais heterodyne amplitude-modulation) utilisée

par Sugawara *et al.* nous semble moins ambiguë que l'appellation modulation de fréquence hétérodyne (en anglais Frequency modulation heterodyn) proposée par Axt *et al.*.

Il est à noter que dans le mode h-KPFM,  $F_{\omega_1}$  possède une dépendance en  $1/z^2$  alors que dans le mode AM-KPFM,  $F_{\omega_1}$  possède une dépendance en  $1/z$ . Cette différence est due à l'origine de la force, puisque dans le premier cas  $F_{\omega_1}$  est une composante latérale alors que dans le second cas  $F_{\omega_1}$  correspond à la composante principale de modulation.

Dans leurs travaux, Sugawara *et al.* proposent une modélisation purement analytique de la force électrostatique. À partir de leur modélisation, ils démontrent, comme Axt *et al.*, une dépendance en  $1/z^2$  de la composante  $F_{\omega_1}$  utilisée par l'approche h-KPFM ainsi qu'un signal  $V_{CPD}$  provenant à 99% de la pointe [88].

En résumé, le mode h-KPFM applique sur la pointe une modulation électrique à la pulsation  $\omega_{mod} = \omega_1 - \omega_0$ , de façon à induire une composante latérale de la force électrostatique à la pulsation  $\omega_1$  par couplage hétérodyne entre modulation mécanique et électrique. L'amplitude de démodulation à la pulsation  $\omega_1$  est ensuite mesurée puis nullifiée par application d'une tension de compensation telle que  $V_{dc} = V_{CPD}$ . Dans la section suivant nous allons présenter la chaîne d'acquisition du mode h-KPFM.

### 2.2.3 Chaîne d'acquisition h-KPFM

L'ensemble des éléments de la chaîne permettant les mesures h-KPFM sont représentés sur la figure 2.5. Nous avons repris les éléments de la chaîne d'acquisition nc-AFM et ajouté les éléments nécessaires pour effectuer les mesures h-KPFM. En effet, les deux chaînes d'acquisition (nc-AFM et h-KPFM) fonctionnent en parallèle. Les flèches en rouge sur la figure 2.5 correspondent spécifiquement à la chaîne h-KPFM. Dans notre implémentation électrique, le module HF2LI permet de moduler la force électrostatique à la pulsation  $\omega_1 - \omega'_0$ , de détecter la composante  $F_{\omega_1}$  par détection synchrone mais aussi d'appliquer la tension de compensation permettant de mesurer  $V_{CPD}$ .

Premièrement, concernant la modulation de la force, le module HF2LI prend en entrée la fréquence de résonance du levier à  $f'_0$ , ce qui permet d'appliquer la tension de modulation  $V_{ac}$  à la pulsation  $\omega_1 - \omega'_0$ . Notez que la fréquence  $f_1$  est déterminée avant de débiter les mesures par une courbe de résonance du levier.

Ensuite, la détection de la composante  $F_{\omega_1}$  est effectuée par détection synchrone. La détection synchrone (ou lock-in en anglais) est une technique de traitement du signal permettant de détecter un signal de faible amplitude en comparant ce signal à un signal de référence. Dans notre cas, nous cherchons à détecter la composante  $F_{\omega_1}$  noyée dans le signal de la photo-diode qui inclut l'ensemble des interactions pointe-surface. Pour ce faire, le signal de la photo-diode est multiplié par un signal de référence à la pulsation

$\omega_1$ . En effet, la multiplication de deux signaux sinusoïdaux à la même pulsation  $\omega_1$  donne en sortie de la multiplication, un signal proportionnel à l'amplitude du signal que nous cherchons à mesurer ( $F_{\omega_1}$ ). Un deuxième signal de référence déphasé de  $90^\circ$  est généralement utilisé pour pouvoir reconstruire le module et la phase du signal d'entrée. Ainsi en sortie du lock-in, il résulte deux signaux référencés comme la composante en phase (X) et quadrature (Y), proportionnels à  $F_{\omega_1}$ .

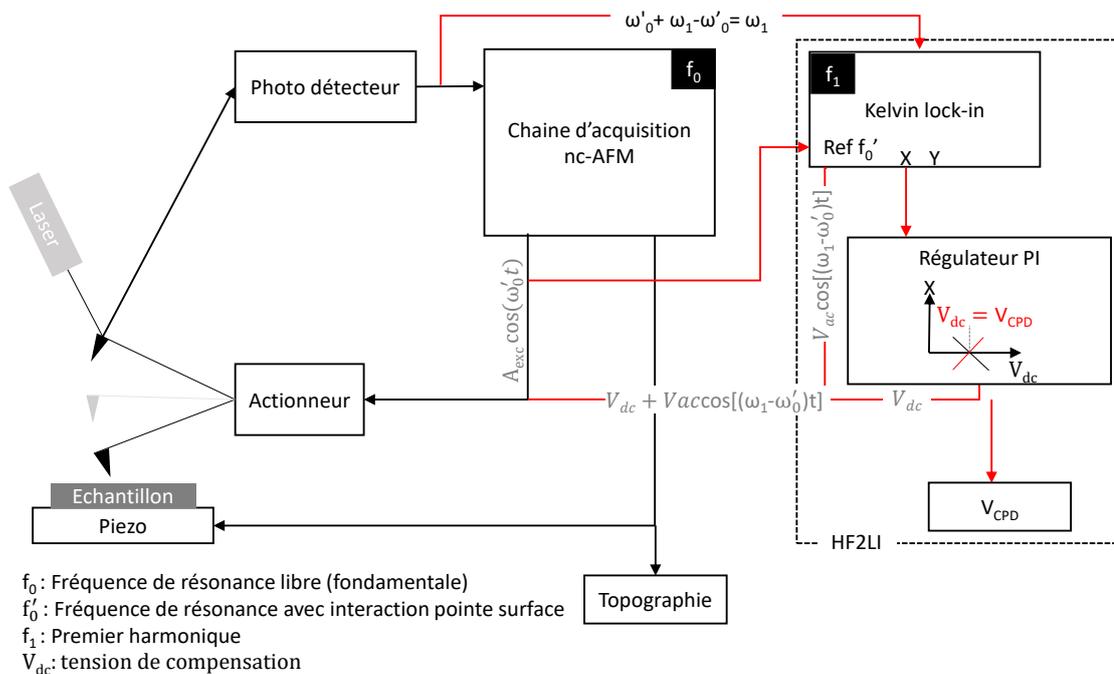


FIGURE 2.5 – Chaîne d'acquisition KPFM en parallèle de la chaîne d'acquisition nc-AFM. Le module HF2LI permet la modulation de la force à  $\omega_1 - \omega'_0$  mais aussi la détection de la composante  $F_{\omega_1}$  par détection synchrone. Le régulateur PI permet à partir de la composante  $X$  ( $\approx F_{\omega_1}$ ) d'ajuster  $V_{dc}$  tel que  $V_{dc} = V_{CPD}$ . Finalement, la tension de compensation est sommée avec la tension de modulation électrique puis envoyée sur la pointe.

Dans le cas des mesures h-KPFM, nous nous intéressons simplement à l'amplitude du signal à la pulsation  $\omega_1$  pour pouvoir détecter  $V_{CPD}$ . Par conséquent la phase du signal de référence est ajustée afin de maximiser la composante X en sortie du lock-in. Un régulateur PI prenant en entrée la composante X est ensuite utilisé afin d'ajuster la tension de compensation  $V_{dc}$  permettant de d'annuler X et donc  $F_{\omega_1}$ . Pour maintenir  $X = 0$  ( $V_{dc} = V_{CPD}$ ), le contrôleur augmente automatiquement  $V_{dc}$  si  $X < 0$ , et diminue  $V_{dc}$  si  $X > 0$  dans le cas où le contrôleur travaille sur une pente positive (cas rouge sur la figure 2.5). En particulier, il vient que dans ce cas, il n'est pas possible d'atteindre la

condition  $X=0$  si la pente est inversée (cas noir sur la figure 2.5). En effet dans ce cas, si  $X>0$  ( $X<0$ ) le contrôleur va chercher à diminuer (augmenter)  $V_{dc}$ , ce qui implique une divergence de la valeur de  $V_{dc}$ . Néanmoins, certains contrôleurs permettent de travailler sur une pente inversée. Finalement, la tension de compensation est sommée avec la tension de modulation  $V_{ac}$  puis envoyée sur la pointe.

Pour résumer, dans cette section nous avons présenté le principe de mesure du potentiel de surface (où  $V_{CPD}$ ) par h-KPFM.

## 2.3 Photo Potentiel de surface sous illumination continue

À présent, nous allons nous intéresser aux mesures de potentiel de surface sous illumination continue et en particulier aux mesures de photo-potentiel de surface par KPFM dans le cadre de la caractérisation des empilements de passivation. Les mesures par KPFM seront comparées aux mesure COCOS (Corona Oxide Characterization Of Semiconductor) qui est une technique standard pour la caractérisation de la qualité de passivation dans le domaine de la microélectronique [31]. En bref, cette approche permet d'obtenir une information sur la qualité de passivation chimique (densité de défauts) et sur la passivation par effet de champ (potentiel barrière et charges fixes). À l'inverse, aucune approche permettant la caractérisation des défauts d'interface par KPFM n'a été rapportée dans la littérature. Pour cette raison, nous allons présenter une analyse combinée de plusieurs empilements de passivation par KPFM et COCOS afin d'établir la dépendance des mesures KPFM avec les propriétés de passivation.

### 2.3.1 h-KPFM

Sous illumination, le potentiel de surface du semiconducteur est placé dans un état hors équilibre du fait de la génération de paires électron/trou. Ainsi, après absorption des photons, l'ensemble des charges se réorganisent afin de respecter le principe de neutralité ce qui induit une modification du potentiel de surface ( $V_{CPD}^{light}$ ).

Dans l'exemple présenté sur la figure 2.6a, les charges fixes positives contenues dans la couche de passivation induisent la désertion de porteurs majoritaires en surface du silicium. Ainsi, sous illumination, les électrons photo-générés dans le silicium migrent vers la surface et les trous migrent dans le volume. Ici, l'absorption puis la génération d'un électron depuis un état dans la bande interdite vers la bande de conduction est négligée puisque la probabilité de ce processus est faible pour une énergie de photon supérieure à la bande interdite du silicium. Par conséquent, nous ne considérons que l'absorption puis la génération d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction [90]. Dans l'obscurité, les porteurs photo-générés se recombinent et le potentiel de surface retrouve son niveau d'équilibre avant illumination ( $V_{CPD}^{dark}$ ).

La figure 2.6b illustre le changement de potentiel de surface dans l'obscurité puis sous illumination pour une interface en déplétion. Nous définissons le SPV comme étant la différence entre le potentiel de surface sous illumination ( $V_{CPD}^{ill}$ ) et dans l'obscurité ( $V_{CPD}^{dark}$ ) :

$$SPV = V_{CPD}^{ill} - V_{CPD}^{dark} \quad (2.12)$$

Il est important de noter que la mesure de SPV par KPFM est réalisée sur la couche de passivation et que l'origine du SPV provient de la réorganisation des charges dans le semiconducteur. Ce point met en évidence que le SPV n'est pas seulement une grandeur surfacique, puisque cette dernière est influencée par les propriétés volumiques de l'échantillon. Précisément, sous illumination la réduction du potentiel barrière à l'interface oxyde/semiconducteur provoque un changement du potentiel en surface de l'oxyde puisque le potentiel électrique est continu dans toute la structure [42]. Autrement dit, toute perturbation du potentiel causée par l'absorption d'un photon à l'intérieur de la structure induit une modification du potentiel de surface qui peut être mesurée par KPFM. Le lecteur peut se référer à l'annexe 4.6.2 où nous illustrerons sur un exemple, l'influence de la surface et du volume de l'échantillon sur le paramètre SPV.

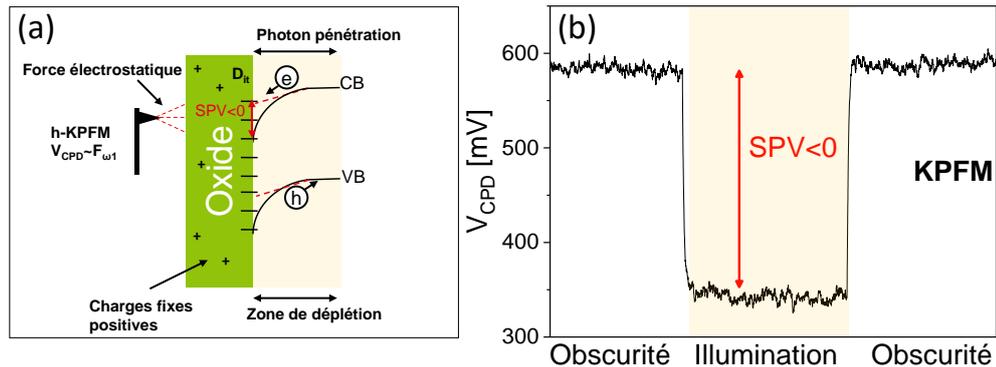


FIGURE 2.6 – (a) Diagramme de bande schématisé avec la surface du silicium en déplétion. Sous illumination, les électrons (trous) photo-générés migrent vers la surface. Les lignes pleines et pointillées indiquent la position des bandes dans l'obscurité et sous illumination. L'amplitude du SPV est représentée en rouge. CB et VB font respectivement référence à la bande de conduction et à la bande de valence. (b) Mesures h-KPFM dans l'obscurité et sous illumination avec une longueur d'onde d'excitation de 638 nm. Après l'illumination, le  $V_{CPD}$  revient à sa valeur initiale. L'amplitude du SPV est représentée par la flèche rouge.

### 2.3.2 COCOS

La méthode COCOS est une mesure séquentielle, basée sur la dépôt de charges corona ( $Q_c$ ) en surface de l'empilement de passivation suivie de la mesure de  $V_{CPD}$  dans l'obscurité et sous forte illumination afin de supprimer la contribution de la zone de charge d'espace (figure 2.7b).

Les charges corona sont des espèces ioniques qui peuvent être positives ( $H_3O^+$ ) ou négatives ( $CO_3^{2-}$ ). Le dépôt de ces charges permet de changer la concentration de porteurs en surface du silicium, de façon à passer d'une interface en accumulation vers une interface en déplétion (figure 2.7). Le dépôt des charges corona permet de s'affranchir de la fabrication d'un contact métallique permettant de moduler la densité de porteur à la surface du silicium. Expérimentalement, une haute tension est appliquée au travers d'un fil situé dans un environnement à pression atmosphérique afin de générer des charges ioniques. La polarité de la tension appliquée contrôle la polarité des ions déposés. Afin de quantifier la quantité des charges déposés, les ions sont déposés simultanément sur la surface du diélectrique et sur une capacité interne permettant de quantifier  $Q_c$  [3].

En ce qui concerne la mesure de  $V_{CPD}$ , la méthode COCOS repose une mesure du potentiel de surface par une sonde de Kelvin. Dans cette configuration, l'électrode vibrante située au-dessus de l'échantillon induit un changement de capacité qui permet de générer un courant alternatif  $I$ , directement proportionnel à  $V_{CPD}$  tel que :

$$I = (V_{CPD} + V_{dc}) \frac{dC}{dt} \quad (2.13)$$

où  $C$  représente la capacité,  $V_{CPD}$  la différence de potentiel de contact (ou potentiel de surface) et  $V_{dc}$  la tension de compensation permettant de d'annuler le courant alternatif. En effet, lorsque  $I = 0$ ,  $V_{dc} = V_{CPD}$ . Une boucle de régulation est utilisée pour annuler automatiquement le courant et mesurer  $V_{CPD}$ .

Ensuite, la détermination des propriétés de passivation par COCOS repose sur la détermination du potentiel barrière. Pour cela, le potentiel de surface est mesuré dans l'obscurité puis sous forte illumination afin de supprimer la contribution la ZCE. En effet dans l'obscurité, le potentiel de surface est égal au potentiel aux bornes du diélectrique plus le potentiel barrière dans le semiconducteur tel que (le symbole  $\Delta$  représente la variation des différentes composantes lors d'un dépôt de charges corona) :

$$\Delta V_{CPD}^{dark} = \Delta V_{ox} + \Delta V_{sb} \quad (2.14)$$

De cette équation, la détermination du paramètre  $V_{sb}$  n'est pas directement possible car à ce stade, nous avons une seule équation et deux inconnues ( $\Delta V_{ox}$ ,  $\Delta V_{sb}$ ). Pour lever cette contrainte, une mesure sous forte illumination est réalisée afin de supprimer

la contribution de la ZCE (i.e.  $\Delta V_{sb} \approx 0$ ) de telle sorte que l'équation précédente devient sous forte illumination :

$$\Delta V_{CPD}^{ill} = \Delta V_{ox} \quad (2.15)$$

Par conséquent, le potentiel barrière peut être déterminé à partir de ces deux mesures sous forte illumination et dans l'obscurité. Il est important de noter que la mesure de  $V_{sb}$  est valide uniquement si le potentiel de l'oxyde n'est pas modifié durant la phase d'illumination. Nous reviendrons sur ce point dans la dernière section de ce chapitre. Si cette condition est valide alors :

$$\Delta V_{sb} = \Delta V_{CPD}^{ill} - \Delta V_{CPD}^{dark} \quad (2.16)$$

La figure 2.7b permet d'illustrer l'approche COCOS avec une mesure  $V_{CPD}$  dans l'obscurité et sous illumination en fonction du dépôt de charge corona. D'après l'équation 2.16, la différence entre les deux mesures permet de déterminer la barrière de potentiel  $V_{sb}^c$  en fonction du dépôt de charge corona. Nous devons souligner que  $V_{sb}$  fait référence au potentiel barrière initial avant le dépôt de charge. De plus, nous pouvons noter un point particulier sur le graphique où il n'y a pas de changement de  $V_{CPD}$  sous illumination (c.a.d.  $V_{sb}^c = 0$ ). Ce point correspond à la condition de bande plate ( $V_{FB}$ ). Pour finir, la quantité de charges nécessaire pour passer du potentiel barrière initial à la condition de bande plate représente la quantité de charges fixes contenues dans l'oxyde ( $Q_{tot}$ ). Les grandeurs  $Q_{tot}$  et  $V_{sb}$  permettent de qualifier la passivation par effet de champ.

Afin de respecter le principe de neutralité des charges, tout incrément de charges corona ( $\Delta Q_c$ ) est imagé par un incrément de charges présent dans la zone de charge d'espace ( $\Delta Q_{sc}$ ) mais aussi avec les défauts ( $\Delta Q_{it}$ ) pouvant échanger des charges avec le silicium tel que [31] :

$$\Delta Q_{it} = \Delta Q_{sc} - \Delta Q_c \quad (2.17)$$

Par conséquent,  $\Delta Q_{it}$  peut être calculé à partir de la détermination de  $\Delta Q_{sc}$  et  $\Delta Q_c$ .  $\Delta Q_{sc}$  est déterminé théoriquement grâce à la détermination du potentiel barrière et  $\Delta Q_c$  est déterminé expérimentalement (cf paragraphe sur le dépôt de charges corona).

Enfin, à partir de la détermination du  $\Delta Q_{it}$  et de  $\Delta V_{sb}$ , il est possible de déterminer la densité de défauts ( $D_{it}$ ) telle que :

$$D_{it} = \frac{\Delta Q_{it}}{\Delta V_{SB}^c} \quad (2.18)$$

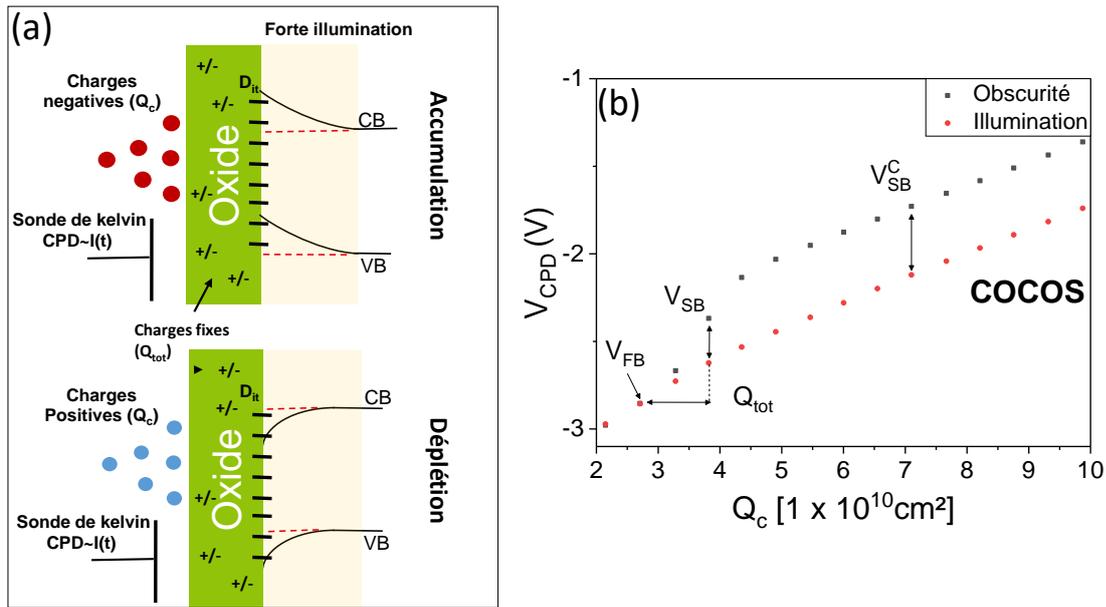


FIGURE 2.7 – (a) Diagramme de bande schématique de la zone de charge d’espace en accumulation et en inversion en raison d’un dépôt de charge corona constitué d’ions négatifs et positifs. Le paramètre  $V_{CPD}$  est mesuré avec une sonde de Kelvin dans l’obscurité et sous forte illumination afin de supprimer la contribution de la ZCE. (b) Mesure COCOS du  $V_{CPD}$  dans l’obscurité et sous illumination en fonction du dépôt de charge corona.  $V_{SB}$  ( $V_{SB}^C$ ) correspond au potentiel barrière sans (avec) le dépôt des charges corona.  $V_{FB}$  fait référence à la condition de bande plate et  $Q_{tot}$  à la densité de charges fixes contenue dans la couche de passivation.

En résumé, l’approche COCOS permet de qualifier la qualité de passivation chimique mais aussi la qualité de passivation par effet de champ. En particulier, l’approche COCOS permet de quantifier la densité de défauts présents à l’interface, mais aussi la densité de charges contenues dans l’empilement de passivation. Dans la section suivante nous allons comparer les mesures KPFM sous illumination avec les mesures COCOS ( $Q_{tot}$ ,  $V_{sb}$  et  $D_{it}$ ), de façon à évaluer l’influence des empilements de passivation sur le paramètre SPV mesuré par KPFM.

### 2.3.3 Influence des propriétés de passivation sur le signal SPV mesuré par h-KPFM

Les approches KPFM et COCOS ont en commun de mesurer les variations du potentiel de surface sous illumination continue. Le mode d’illumination, ici continue, signifie que le SPV mesuré est dans un régime stationnaire, c’est à dire qu’il n’y a pas de variation au cours du temps.

Il est également intéressant de noter la similitude sur le principe de mesure du potentiel de surface entre l'approche KPFM et COCOS. La différence provient uniquement du mode de détection. L'approche COCOS mesure le  $V_{CPD}$  par l'intermédiaire d'une sonde macroscopique basée sur la détection d'un courant alternatif, alors que l'approche KPFM mesure le  $V_{CPD}$  à partir des interactions entre la pointe AFM et la surface du diélectrique. Concernant la caractérisation de la qualité de passivation, l'approche COCOS permet de donner une information quantitative via la détermination des paramètres  $D_{it}$ ,  $V_{sb}$  et  $Q_{tot}$  [17]. À l'inverse, il n'a pas été rapporté de méthodologie permettant de qualifier la qualité de passivation par KPFM. Dans ce contexte, nous proposons d'utiliser les mesures COCOS afin d'interpréter le signal SPV mesuré par KPFM. Dans ce contexte, nous allons étudier plusieurs empilements de passivation ( $HfO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3/Ta_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $SiN$ ) afin de faire varier la quantité et la polarité des charges fixes ( $Q_{tot}$ ), mais aussi la densité de défauts ( $D_{it}$ ).

Tous les empilements de passivation ont été déposés sur des substrats de silicium de 300 mm (100) dopé au bore ( $N_D = 1 \times 10^{15}$  at/cm<sup>3</sup>). Le tableau 2.1 résume l'ensemble des couches de passivation utilisées pour cette étude ou nous avons précisé l'épaisseur du dépôt ainsi que la méthode de dépôt utilisée.

Le  $SiO_2$  a été préparé par oxydation thermique rapide (RTO) [91] à 1100°C. Le  $SiN$  a été déposé par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [92] à 380°C. L' $Al_2O_3$  et le  $HfO_2$  ont été déposés à 300°C par ALD avec l' $H_2O$  comme oxydant et respectivement le  $Al(CH_3)_3$  et le  $HfCl_4$  comme précurseur [93][15]. Enfin, le  $Ta_2O_5$  a été déposé à 200°C par PEALD (plasma enhanced atomic layer deposition) en utilisant le  $TaN_4C_{16}H_{39}$  comme précurseur et un plasma  $O_2$  comme oxydant. Pour finir, tous les échantillons ont été recuits à 400°C pendant 120 min sous diazote.

Couche de passivation	$SiO_2$	$SiN$	$HfO_2$	$Al_2O_3$	$Al_2O_3/Ta_2O_5$
Épaisseur	10.5nm	53nm	7nm	7nm	7nm+53nm
Méthode de dépôt	RTO	PECVD	ALD	ALD	ALD+PEALD
Ref	[91]	[92]	[93]	[15]	[3]

TABLEAU 2.1 – Description des procédés de passivation utilisés

Sur la figure 2.8, nous présentons les résultats expérimentaux des mesures COCOS et KPFM pour les cinq couches de passivation. Tout d'abord, sur la figure 2.8a et 2.8b nous présentons respectivement les mesures de  $Q_{tot}$  et de  $V_{sb}$  obtenues par COCOS.

Les amplitudes de ces deux quantités sont interdépendantes puisque la courbure de bande est causée par la présence des défauts et des charges fixes présents à la surface du silicium et dans la couche de passivation. En d'autres termes, afin de respecter le principe de neutralité des charges, les bandes se courbent à la surface du silicium. Précisément, les charges négatives (positives) contenues dans la couche de passivation impliquent une courbure des bandes vers le haut (vers le bas).

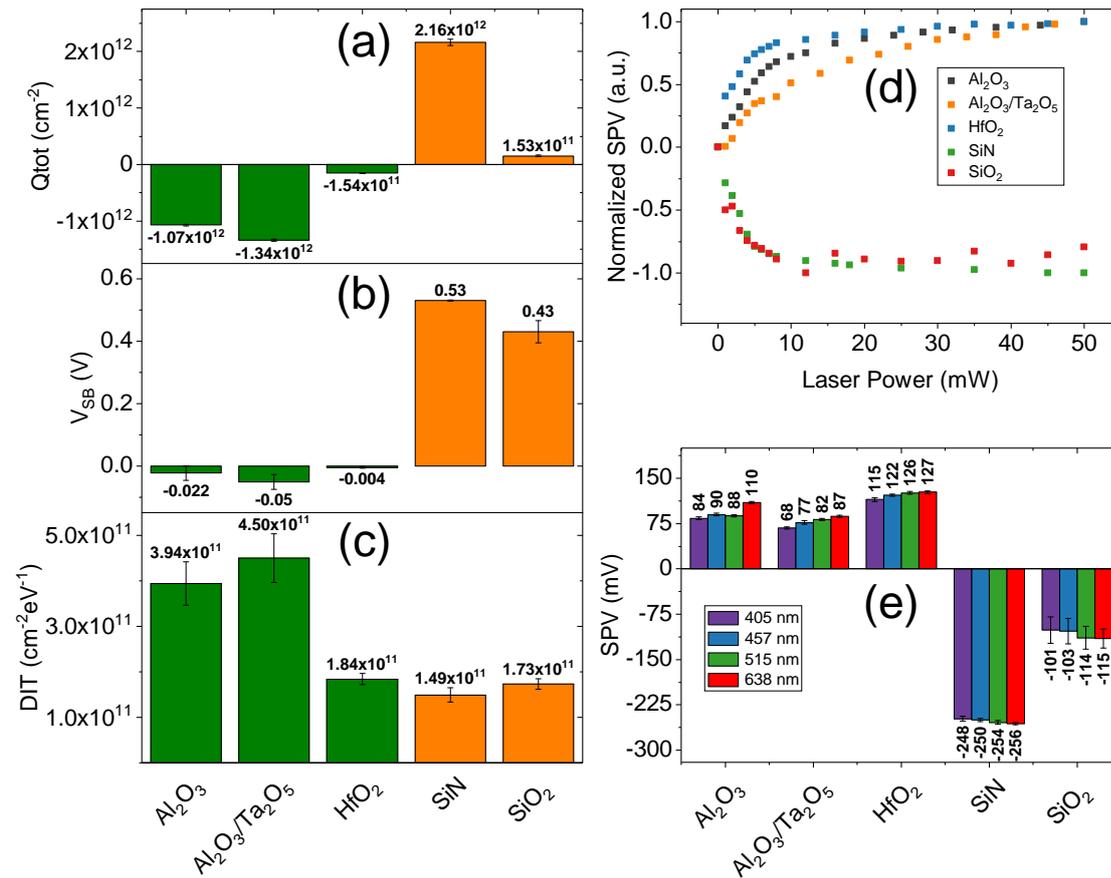


FIGURE 2.8 – Comparaison des mesures COCOS (a)-(c) avec les mesures KPFM (d) et (e). (a) Densité totale des charges contenues dans l'empilement de passivation. (b) Potentiel barrière en surface du silicium. (c) Densité des défauts présents à l'interface entre le silicium et le diélectrique. (d) Évolution du SPV normalisé par rapport à la puissance du laser mesurée avec une source d'excitation à 638 nm. (e) Amplitude maximale du SPV avec les lasers 405 nm, 457 nm, 515 nm, et 638 nm. Les écart-type des paramètres mesurés sont inclus sur les figures (a)-(c) et (e).

Les quantités  $Q_{\text{tot}}$  et  $V_{\text{sb}}$  peuvent être comparées aux mesures KPFM sur les figures 2.8d et 2.8e où nous présentons respectivement l'évolution du SPV normalisé par rapport

à la puissance laser (c'est-à-dire au flux de photons) mesurée avec la source laser 638 nm ainsi que l'amplitude maximale du SPV (i.e. lorsque la saturation du SPV est obtenue) pour les longueurs d'onde de 405 nm, 457 nm, 515 nm et 638 nm.

Sous illumination, les charges photo-générées migrent vers la surface en fonction de la direction de la courbure de bande. Par conséquent, le signe du SPV mesuré par KPFM est cohérent avec le signe de la courbure de bande mesuré par COCOS. Précisément, lorsque la surface est en déplétion (SiN, SiO<sub>2</sub>) le SPV mesuré par KPFM est négatif indiquant la migration des électrons vers la surface. À l'inverse, lorsque la surface est en accumulation, le SPV devient positif indiquant que des trous migrent vers la surface (HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Nous confirmons, qu'il est possible de différencier par KPFM l'état électronique (accumulation ou déplétion) en surface du silicium et donc de différencier un procédé de passivation contenant des charges fixes positives ou négatives. Nous voulons souligner que ce phénomène de transfert de charges qui est à l'origine du SPV est réversible lorsque l'on allume et éteint le laser. Il est également précisé sur la figure 2.8e la déviation standard de la mesure, indiquant que cette grandeur apparaît homogène et répétable.

Par ailleurs, sur la figure 2.8e, nous remarquons une évolution de l'amplitude du SPV en fonction de la longueur d'onde de la source d'illumination. Pour l'ensemble des échantillons, à flux de photons constant, l'amplitude maximale du SPV diminue avec la longueur d'onde du laser. Nous associons cet effet à la diminution de la profondeur de pénétration. En effet, la source laser 405 nm génère des porteurs sur 100 nm dans le volume du silicium, alors que la source 638 nm génère des charges sur 3 µm. Par conséquent, nous supposons que la profondeur de pénétration est un facteur limitant sur l'amplitude du SPV maximale. En particulier, nous supposons que la diminution de la profondeur de pénétration augmente la contribution du processus de recombinaison Auger en raison du confinement des porteurs.

Nous remarquons également que l'amplitude maximale du SPV est atteinte pour différentes puissances laser et qu'elle dépend de la couche de passivation (figure 2.8d). Avant d'interpréter ces changements d'amplitude, nous nous sommes intéressés à l'impact du changement des coefficients de réflexion entre les couches. En effet, le nombre de paires électron-trou générées est lié au nombre de photons absorbés. Il en résulte que le SPV peut être potentiellement influencé par le changement de réflectivité en fonction de la longueur d'onde mais aussi en fonction de la couche de passivation. La figure 2.9 représente l'évolution du coefficient de réflexion pour chacune des couches dans la gamme [400-650 nm] mesuré par ellipsométrie. À partir de ces résultats, nous pouvons conclure que les variations de l'amplitude du SPV ne semblent pas être corrélées aux propriétés optiques puisque les couches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> présentent le même coefficient de réflectivité dans le domaine visible. Ce dernier point ne peut pas expliquer les

variations d'amplitude du SPV que nous observons par KPFM. De plus, la couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et le bi-couche  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$  présentent un coefficient de réflectivité sensiblement différent. En conséquence, nous aurions attendu une amplitude de SPV plus élevée pour le bi-couche  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$  puisqu'un flux de photons plus important atteint la surface du silicium par rapport à l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Néanmoins, les mesures expérimentales montrent un comportement opposé avec un SPV plus faible pour le bi-couche  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$  par rapport à l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Par conséquent, nous considérons que l'amplitude du SPV maximal atteinte n'est pas significativement influencée par les propriétés optiques.

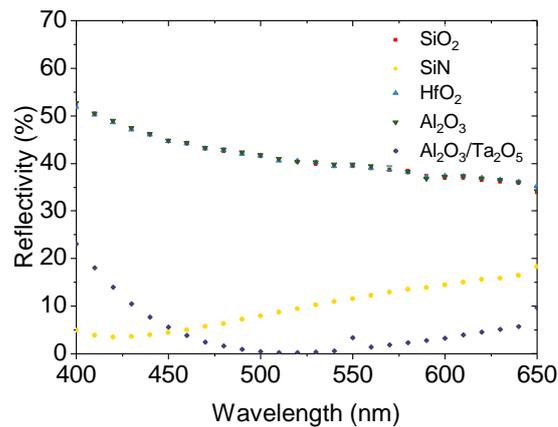


FIGURE 2.9 – Coefficient de réflectivité mesuré par ellipsométrie sur les couches de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$  sur du Si (100) de type p dans la gamme 400-650 nm.

Un autre paramètre qui peut être considéré comme influençant le SPV est le niveau de  $D_{it}$ . Les valeurs de  $D_{it}$  pour les cinq couches de passivation sont présentées sur la figure 2.8c. Dans notre ensemble d'échantillon, le  $\text{SiN}$  présente le niveau de  $D_{it}$  le plus faible et le bi-couche  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$  présente le niveau le plus élevé. En comparant la figure 2.8c et 2.8d, nous remarquons que pour les couches de  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$  la puissance maximum nécessaire pour atteindre la saturation du SPV est différente en fonction de la couche de passivation. Précisément, pour la couche de  $\text{HfO}_2$ , nous observons une saturation du signal autour de 10 mW alors que pour le bi-couche il faut appliquer une puissance laser trois fois plus importante. Cette tendance semble être liée avec le niveau de  $D_{it}$  mesuré par COCOS. En effet, plus le niveau de  $D_{it}$  augmente et plus la puissance laser requise pour atteindre la saturation du signal est importante.

Par ailleurs, les dépôts de  $\text{SiN}$  et de  $\text{SiO}_2$  ont sensiblement un même niveau de  $D_{it}$  et une amplitude de  $V_{sb}$  similaire. Par KPFM nous observons également une variation similaire de l'amplitude du SPV par rapport à la puissance du laser. À l'inverse l'ampli-

tude maximale du SPV apparait deux fois plus élevée pour la couche de SiN que pour le SiO<sub>2</sub> (2.8e). Cette observation semble être corrélée à la quantité totale de charges fixes qui est une décade plus élevée pour le SiN par rapport au SiO<sub>2</sub>. Cette dernière remarque suggère que pour respecter le principe de neutralité des charges, la plus grande quantité de charges fixes contenues dans le SiN induit une plus grande réorganisation des charges photo-générées dans le silicium (i.e. augmentation de l'amplitude maximale du SPV).

Nous soulignons qu'une étude précédente rapporte la relation entre le SPV, l'intensité du laser et les défauts pour du silicium (7x7) [94]. Sur la figure 2.8d, nous remarquons l'évolution logarithmique du SPV par rapport à la puissance du laser tout comme dans les travaux de de Hamers *et al.*. Par conséquent nous avons modélisé l'évolution du SPV en fonction de la puissance du laser par l'équation rapporté par Hamers *et al.* :

$$\text{SPV} = A \times \ln(1 + B \times I) \quad (2.19)$$

où A est proportionnel à la courbure de bande, B est inversement proportionnel au taux de recombinaison et I correspond au flux de photons (proportionnel à la puissance du laser) [94].

Les paramètres ajustés A et B sont présentés respectivement sur les figure 2.10a et 2.10b. Nous remarquons que lorsque la densité de charge  $Q_{\text{tot}}$  diminue, l'amplitude du paramètre A diminue également. Cette dépendance est particulièrement prononcée pour le SiN et le SiO<sub>2</sub>. Cet écart semble retranscrire la grande quantité de charges fixes contenues dans le SiN par rapport au SiO<sub>2</sub>.

Par ailleurs, la proportionnalité entre le rapport 1/B et le taux de recombinaison peut être attribuée à la variation de  $D_{\text{it}}$ . En effet, l'augmentation du taux de recombinaison (c.a.d. l'augmentation de 1/B) est cohérente avec une augmentation du niveau de  $D_{\text{it}}$  puisque les défauts présents à l'interface agissent comme des centres de recombinaison.

Cette analyse combinée montre que la polarité du signal SPV est déterminée par la polarité des charges fixes contenues dans l'empilement de passivation. De plus notre étude supporte les conclusions de Hamer *et al.*, puisque nous montrons que l'analyse de l'évolution du SPV par KPFM en fonction de la puissance de la source d'excitation permet de distinguer les propriétés de passivation chimique et d'effet de champ. Très concrètement, il ressort des analyses SPV mesurées par KPFM que le HfO<sub>2</sub> présente le meilleur niveau de passivation chimique pour les échantillons où l'interface Si-SiO<sub>2</sub> est en accumulation. Nous confirmons également que l'ajout de la couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> peut contribuer à augmenter le taux de recombinaison. Concernant la passivation par effet de champ, l'HfO<sub>2</sub> présente le plus faible niveau de charges négatives des trois empilements (HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Pour finir, le SiN est à éviter pour ses propriétés de passivation par effet de champ de par la présence d'une importante quantité de charges fixes positives.

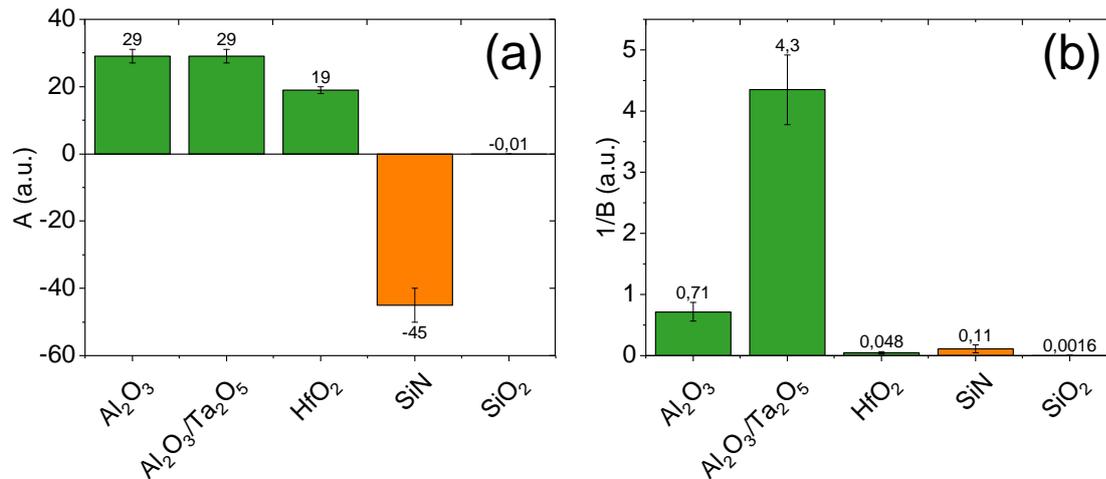


FIGURE 2.10 – Modélisation de l'évolution du SPV par rapport à la puissance du laser avec le modèle suivant,  $SPV = A \times \ln(1 + BI)$ . (a) et (b) représentent l'évolution des paramètres A (proportionnel à la courbure de bande) et  $1/B$  (proportionnel au taux de recombinaison) sur l'ensemble des échantillons. L'erreur de l'ajustement mathématique est représentée sur les figures.

Plus généralement, que ce soit la détermination du  $V_{sb}$  en fonction du dépôt de charge corona ou l'analyse du SPV en fonction de la puissance du laser, les approches COCOS et KPFM ont en commun une excitation optique continue et une analyse du potentiel de surface dans un régime dit stationnaire.

## 2.4 Limites de l'analyse du SPV par approche stationnaire

Tout d'abord, il est important de préciser que l'objectif de cette section n'est pas de remettre en cause les méthodes d'analyse du SPV en régime stationnaire pour la caractérisation des défauts d'interface. À ce sujet, nous pouvons citer les travaux de Oudot *et al.* [3] qui ont pu corréler le niveau de courant d'obscurité avec le niveau de  $D_{it}$  mesuré par COCOS. Parallèlement, nous avons pu démontrer par KPFM, que le signal SPV mesuré en régime stationnaire était dépendant des propriétés de passivation chimique mais aussi des propriétés de passivation par effet de champ et ainsi, confirmer les conclusions des mesures COCOS sur cinq empilements de passivation. Par ailleurs, il a été rapporté par plusieurs études que l'analyse du SPV sous illumination continue (régime stationnaire) pouvait être utilisée pour caractériser la distribution en énergie des défauts, mais aussi leurs propriétés électriques (section de capture, densité) [95, 96, 50].

Plus généralement, l'intérêt des mesures SPV pour la caractérisation des défauts n'est aujourd'hui plus à démontrer. Néanmoins, au travers de cette section nous voulons souligner le fait que la caractérisation des défauts d'interface par une analyse stationnaire du SPV peut s'avérer délicate de par la présence de sous composantes.

Pour illustrer ce propos, nous allons revenir sur la mesure du potentiel barrière dans l'approche COCOS à partir d'une mesure de potentiel de surface sous forte illumination (cf section 2.3.2). En effet, il est supposé que sous forte illumination, la densité des charges photo-générées dans le semiconducteur est suffisante pour écranter les charges fixes contenues dans l'empilement de passivation. Dans cette configuration, l'amplitude maximale du SPV est égale à l'amplitude du potentiel barrière. Dans cette section, nous allons illustrer au travers de deux exemples que cette hypothèse peut être difficilement vérifiable de par la présence de sous-composantes dans le signal SPV comme, le potentiel de Dember ou la présence de pièges.

Tout d'abord, le SPV de Dember résulte de la différence de mobilité entre les électrons et les trous. Cet effet induit un champ électrique en direction du volume qui tend à accélérer (retarder) le mouvement des trous (électrons) en direction du volume. Nous pouvons noter que le SPV de Dember augmente avec la densité de porteurs générés mais également lorsque la différence de mobilité entre trou et électron est importante. Ainsi, dans une configuration sans état de surface et donc sans ZCE, l'amplitude du SPV peut être non-nulle du fait du potentiel de Dember. Le signe du SPV de Dember est positif puisque celui-ci est déterminé par l'espèce ayant la plus grande mobilité. Il en résulte que sous forte illumination, le SPV est alors la convolution de deux mécanismes. Le premier correspond à l'effet d'écrantage des charges surfaciques et le deuxième correspond au potentiel de Dember. L'interférence de ces deux mécanismes est représentée sur la figure 2.11a d'après les travaux de Aphek *et al.* pour un SPV positif et négatif [97]. Il est représenté sur cette figure l'évolution du SPV en fonction de l'excédant de porteur ( $\Delta_p$ ,  $\Delta_n$ ). La courbe discontinue correspond au cas où le SPV est lié uniquement au mécanisme d'écrantage. La courbe continue correspond au cas où le SPV est lié au mécanisme d'écrantage et au potentiel de Dember. De cette étude, il ressort que l'amplitude du SPV peut être sous-estimée ou sur-estimée à cause de la présence du potentiel de Dember sous forte illumination.

En plus du potentiel de Dember, l'amplitude du SPV peut être sous-estimée ou sur-estimée de par les interactions entre les pièges et les charges photo-générées, pouvant alors modifier sous illumination la densité de charge surfacique et/ou la densité de charge contenue dans l'empilement de passivation. La figure 2.11b rapportée des travaux de Aphek *et al.* permet d'illustrer ce point [97]. À faible injection, l'amplitude du SPV converge vers un premier maximum gouverné par les piègeages des électrons. À plus forte injection, ce sont les mécanismes de piégeage de trous qui vont pouvoir influencer

l'allure du SPV. Un deuxième maximum peut alors être atteint. Finalement, à plus forte injection l'effet Dember intervient dans le bilan total et l'amplitude du SPV décroît. En résumé, l'amplitude du SPV est passée par plusieurs maxima, influencés par les pièges et le potentiel de Dember. Par conséquent, pour pouvoir estimer précisément le potentiel barrière par COCOS, il faudrait pouvoir s'assurer que l'amplitude maximale atteinte sous forte illumination ne soit pas influencée par le potentiel de Dember ou encore par les mécanismes de piégeage de charges.

Dans cette section, nous avons pu mettre en évidence que l'amplitude du SPV sous illumination continue pouvait être influencée par un ensemble de sous-mécanismes difficilement différenciables par une mesure du SPV en mode stationnaire. Un moyen permettant de dépasser ces limitations est de s'intéresser à l'évolution temporelle du SPV. Par exemple, en fonction de la dynamique de capture des pièges, il peut être envisagé de pouvoir différencier la composante du SPV liée à l'écrantage des charges de la composante liée aux piéagements des charges. Cette différenciation est soumise à la capacité de la méthode de pouvoir résoudre temporellement les sous composantes.

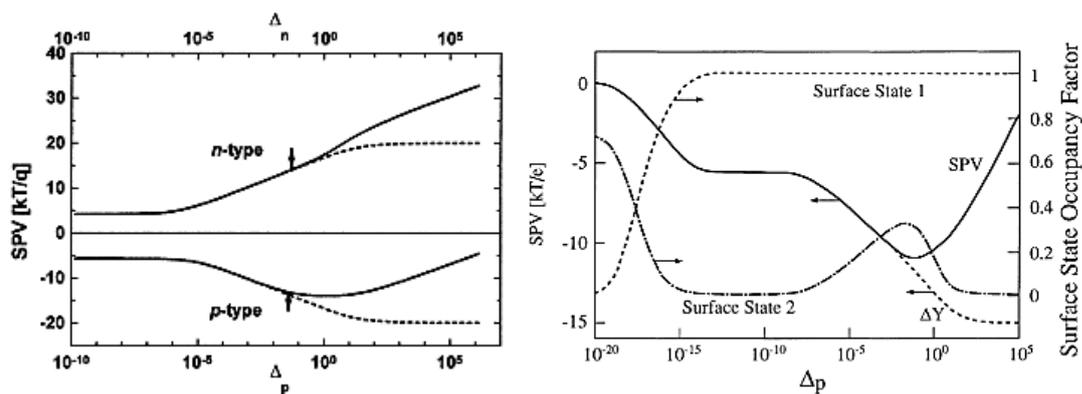


FIGURE 2.11 – (a) Évolution du SPV en fonction de la densité de porteurs pour un silicium de type p et n. Les traits discontinus et pleins représentent respectivement l'amplitude maximale du SPV sans et avec le potentiel de Dember. Il est à noter que pour une polarité de SPV négative, l'amplitude du SPV est sous-estimée alors que pour une amplitude positive celle-ci est sur-estimée. (b) Évolution de l'amplitude du SPV (trait plein) en fonction de la contribution des états d'interface mais aussi avec la contribution du potentiel de Dember. De cette courbe nous retiendrons que l'amplitude maximale du SPV n'est pas déterminée par un seul maximum pouvant être associé à l'amplitude du potentiel barrière.

**Ce qu'il faut retenir...**

Dans ce chapitre nous avons présenté le mode h-KPFM utilisé pour mesurer le potentiel de surface. Ce mode d'acquisition permet de bénéficier des avantages des modes AM-KPFM et FM-KPFM, à savoir la sensibilité en énergie et la dépendance en  $1/z^2$  de la force électrostatique, respectivement.

À partir des mesures h-KPFM, nous avons pu présenter les mesures de photo-potential de surface (SPV) sous illumination continue par h-KPFM. Pour résumer, cette grandeur est causée par la réorganisation des charges photo-générées dans le silicium induite par la zone de charge d'espace en surface du silicium. En parallèle, nous avons présenté l'approche COCOS qui est une méthode permettant de mesurer la densité de défauts ( $D_{it}$ ), le potentiel barrière ( $V_{sb}$ ) et la densité totale de charges contenues dans l'empilement de passivation ( $Q_{tot}$ ).

Au travers d'une étude combinant les mesures COCOS et h-KPFM, nous avons pu analyser l'évolution du SPV mesurée par h-KPFM en fonction de la puissance de la source d'excitation. Cette étude montre que le signe et l'amplitude du SPV sont liés au potentiel barrière, à la densité de charges fixes mais aussi à la densité de défauts. Précisément, nous avons pu différencier l'influence des propriétés de passivation chimique et d'effet de champ sur le signal SPV mesuré par h-KPFM (cette étude a conduit à la publication d'un article scientifique [98]).

Pour finir, nous avons pu identifier les limites d'une analyse du SPV en mode stationnaire. En effet, sous illumination continue, l'amplitude du SPV peut être déterminée par plusieurs sous-composantes induites par les défauts mais aussi par le potentiel de Debye sous forte illumination. Dans le chapitre suivant, nous proposerons une méthodologie de mesure permettant une analyse du SPV résolue en temps afin de pouvoir déconvoluer les sous-composantes du SPV.

## Bibliographie du présent chapitre

- [3] Evan OUDOT et al. « Hydrogen passivation of silicon/silicon oxide interface by atomic layer deposited hafnium oxide and impact of silicon oxide underlayer ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 36.1 (2018), 01A116.
- [15] G. DINGEMANS et al. « Status and prospects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based surface passivation schemes for silicon solar cells ». In : *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* (2012). DOI : 10.1116/1.4728205.
- [17] Evan OUDOT. « Oxydes métalliques pour la passivation de l'interface Si / SiO<sub>2</sub> des capteurs d'images CMOS . » In : (2018).
- [31] Marshall WILSON. « COCOS (corona oxide characterization of semiconductor) non-contact metrology for gate dielectrics ». In : 220.March 2001 (2003), p. 220-225. DOI : 10.1063/1.1354401.
- [42] Leeor KRONIK et al. « Surface photovoltage phenomena : theory, experiment, and applications ». In : *Surface science reports* 37.1-5 (1999), p. 1-206.
- [50] Daniela CAVALCOLI et al. *Surface and Defect States in Semiconductors Investigated by Surface Photovoltage*. 1<sup>re</sup> éd. T. 91. Elsevier Inc., 2015, p. 251-278. DOI : 10.1016/bs.semsem.2014.11.004.
- [68] Lord KELVIN. « V. Contact electricity of metals ». In : *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 46.278 (1898), p. 82-120. DOI : 10.1080/14786449808621172.
- [69] W. A. ZISMAN. « A new method of measuring contact potential differences in metals ». In : *Rev. Sci. Instrum.* 3.7 (1932), p. 367-370. DOI : 10.1063/1.1748947.
- [70] M. NONNENMACHER et al. « Surface investigations with a Kelvin probe force microscope ». In : *Ultramicroscopy* 42-44.PART 1 (1992), p. 268-273. DOI : 10.1016/0304-3991(92)90278-R.
- [73] Pablo ARTURO et al. « Développement de techniques de microscopie Kelvin hautement résolues et photo-modulées pour l'étude de systèmes photovoltaïques ».
- [74] Armin G. ABERJE et al. « Field effect passivation of high efficiency silicon solar cells ». In : *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 29.2 (1993), p. 175-182. DOI : 10.1016/0927-0248(93)90075-E.
- [75] Laurent NONY. « Applications de la microscopie de force dynamique en mode non-contact : structures supramoléculaires sur surfaces isolantes et microscopie de sonde de Kelvin ».
- [76] L. C. XU et al. « Atomic force microscopy ». In : *Compr. Biomater.* 3 (2011), p. 23-35. DOI : 10.1016/b978-0-08-055294-1.00083-0.
- [77] V. V. AFANAS'EV et al. « Band offsets and electronic structure of SiC/SiO<sub>2</sub> interfaces ». In : *J. Appl. Phys.* 79.6 (1996), p. 3108-3114. DOI : 10.1063/1.361254.

- [78] Ernst MEYER et al. *Scanning Probe Microscopy*. Advanced Texts in Physics. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2004. DOI : 10 . 1007 / 978 - 3 - 662 - 09801- 1.
- [79] Franz J. GIESSIBL. « Advances in atomic force microscopy ». In : *Rev. Mod. Phys.* 75.3 (2003), p. 949-983. DOI : 10 . 1103 / RevModPhys . 75 . 949. arXiv : 0305119 [cond-mat].
- [80] Chang LIU et al. « Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Prepared in Ambient Air Based on Surface-Modified Perovskite Layer ». In : 121 (2017). DOI : 10 . 1021 / acs . jpcc . 7b00847.
- [81] Pouch Sylvain et AL. « Work Function Measurement of Silicon Germanium Heterostructures Combining Kelvin Force Microscopy and X-ray Photoelectron Emission Microscopy ». In : 119 (2015). DOI : 10 . 1021 / acs . jpcc . 5b09278.
- [82] Ricardo GARCÍA et al. *Dynamic atomic force microscopy methods*. T. 47. 6-8. 2002, p. 197-301. DOI : 10 . 1016 / s0167 - 5729 (02) 00077- 8.
- [83] J. KOKAVECZ et al. « Novel amplitude and frequency demodulation algorithm for a virtual dynamic atomic force microscope ». In : *Nanotechnology* 17.7 (2006). DOI : 10 . 1088 / 0957 - 4484 / 17 / 7 / S12.
- [84] COUTURIER. « Boucles a Verrouillage De Phase ». In : 0 ().
- [85] David CAHEN et al. « Electron energetics at surfaces and interfaces : Concepts and experiments ». In : *Adv. Mater.* 15.4 (2003), p. 271-277. DOI : 10 . 1002 / adma . 200390065.
- [86] Mousse BIAYE. « Caractérisation de propriétés électroniques et électromécaniques de nanocristaux colloïdaux par microscopie à force atomique en ultravide ». In : (2016), p. 1-216.
- [87] Sascha SADEWASSER et al. *Kelvin probe force microscopy : measuring and compensating electrostatic forces*. T. 48. Springer Science & Business Media, 2011.
- [88] Yasuhiro SUGAWARA et al. « High potential sensitivity in heterodyne amplitude-modulation Kelvin probe force microscopy ». In : *Appl. Phys. Lett.* 100.22 (mai 2012). DOI : 10 . 1063 / 1 . 4723697.
- [89] Amelie AXT et al. « Know your full potential : Quantitative Kelvin probe force microscopy on nanoscale electrical devices ». In : *Beilstein J. Nanotechnol.* 9.1 (2018), p. 1809-1919. DOI : 10 . 3762 / b jnano . 9 . 172.
- [90] Leeor KRONIK et al. « Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures : At the crossroads of physics, chemistry and electrical engineering ». In : *Surf. Interface Anal.* 31.10 (2001), p. 954-965. DOI : 10 . 1002 / sia . 1132.
- [91] Mehrdad M MOSLEHI et al. « Thin SiO<sub>2</sub> insulators grown by rapid thermal oxidation of silicon ». In : *Applied physics letters* 47.12 (1985), p. 1353-1355.

- [92] Thomas LAUINGER et al. « Optimization and characterization of remote plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon nitride for the passivation of p-type crystalline silicon surfaces ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 16.2 (1998), p. 530-543.
- [93] Xuemei CHENG et al. « Surface Passivation Properties of HfO<sub>2</sub> Thin Film on n-Type Crystalline Si ». In : *IEEE Journal of Photovoltaics* 7.2 (2017), p. 479-485.
- [94] R. J. HAMERS et al. « Atomically resolved carrier recombination at Si(111)-7×7 surfaces ». In : *Phys. Rev. Lett.* 64.9 (1990), p. 1051-1054. DOI : 10.1103/PhysRevLett.64.1051.
- [95] Haruo YAMAGISHI. *Fermi Level Stabilization and Surface States at the Interfaces of Si(111) Surfaces and Insulating Layers*. DOI : <https://doi.org/10.1143/JPSJ.25.766>.
- [96] L. KRONIK et al. « Laser surface photovoltage spectroscopy : A new tool for the determination of surface state distributions ». In : *Appl. Phys. Lett.* 63.1 (1993), p. 60-62. DOI : 10.1063/1.109751.
- [97] O. B. APHEK et al. « Quantitative assessment of the photosaturation technique ». In : *Surf. Sci.* 409.3 (1998), p. 485-500. DOI : 10.1016/S0039-6028(98)00277-5.
- [98] Valentin AUBRIET et al. « Correlative analysis of embedded silicon interface passivation by Kelvin probe force microscopy and corona oxide characterization of semiconductor ». In : *Rev. Sci. Instrum.* 92.8 (2021). DOI : 10.1063/5.0052885.

# Méthodologie de mesure résolue en temps du photo-potentiel de surface obtenu par pompe sonde KPFM

## Sommaire du présent chapitre

<b>3.1 Mesures sous illumination continue et pulsée par KPFM</b>	<b>72</b>
3.1.1 Vitesse de recombinaison surfacique obtenue par KPFM sous illumination continue . . . . .	72
3.1.2 Dynamique de recombinaison obtenue par KPFM sous illumination pulsée . . . . .	76
<b>3.2 Approche pompe sonde KPFM</b>	<b>82</b>
3.2.1 Principe . . . . .	82
3.2.2 Contexte concernant l'implémentation de l'approche pp-KPFM avec deux boucles de régulation . . . . .	86
3.2.3 Implémentation de l'approche pp-KPFM avec une boucle de régulation . . . . .	88
3.2.4 Mesure pp-KPFM obtenue sur un signal électrique de référence . . . . .	90
3.2.5 Mesures pp-KPFM sous illumination . . . . .	92
3.2.6 Montage électrique . . . . .	96
<b>3.3 Comparaison entre FMI-KPFM et pp-KPFM</b>	<b>97</b>

**Résumé...**

Dans ce chapitre nous allons présenter trois méthodologies de mesure basées sur une analyse du SPV sous illumination continue (méthode de Goodman), sous illumination pulsée par KPFM (FMI-KPFM, de l'anglais Frequency Modulated Illumination KPFM) et sous illumination pulsée par pp-KPFM (de l'anglais pump probe KPFM) avec une attention particulière concernant l'approche pp-KPFM. À la fin de ce chapitre nous proposerons une analyse comparative entre l'approche KPFM et pp-KPFM sous illumination, qui nous permettra de mettre en évidence la nécessité d'utiliser une méthodologie de mesure résolue en temps pour interpréter le signal SPV.

### 3.1 Mesures sous illumination continue et pulsée par KPFM

Les processus de génération à l'origine du courant d'obscurité sont gouvernés par le taux de génération  $U_{\text{SRH}}$  avec  $U_{\text{SRH}} < 0$ . Un moyen indirect de caractériser ce paramètre et de s'intéresser à la vitesse de recombinaison  $S$  ou au temps de recombinaison effectif  $\tau_{\text{eff}}$  qui sont des paramètres proportionnels aux taux de recombinaison  $U_{\text{SRH}}$  avec  $U_{\text{SRH}} > 0$  tels que :

$$S = \frac{U_{\text{SRH}}^s}{\Delta n_s \text{ ou } \Delta p_s} \quad (3.1)$$

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta n \text{ ou } \Delta p}{U_{\text{SRH}}} \quad (3.2)$$

Dans l'équation 3.1,  $U_{\text{SRH}}^s$  représente le taux de recombinaison SRH surfacique et  $\Delta n_s$  ( $\Delta p_s$ ) la densité d'électrons (trous) photo-générées à la surface. À l'inverse, dans l'équation 3.2,  $U_{\text{SRH}}$  représente le taux de recombinaison SRH incluant les contributions SRH surfaciques et volumiques avec  $\Delta n$  ( $\Delta p$ ) la densité d'électrons en excès dans l'échantillon.<sup>1</sup>

Par conséquent, nous faisons l'hypothèse que la détermination de l'un de ces deux paramètres ( $S$  ou  $\tau_{\text{eff}}$ ) peut permettre de caractériser indirectement les mécanismes de génération SRH à l'origine du courant d'obscurité.

Ainsi, nous présenterons dans un premier temps une approche basée sur des mesures du SPV en régime quasi-stationnaire (i.e. sous illumination continue) pour la détermination de  $S$ . Dans un second temps nous présenterons une approche de mesure sous illumination pulsée, permettant une estimation indirecte des dynamiques du SPV afin d'estimer  $\tau_{\text{eff}}$ .

#### 3.1.1 Vitesse de recombinaison surfacique obtenue par KPFM sous illumination continue

Dans la littérature nous pouvons citer l'approche de Goodman [99] qui permet, à partir d'une mesure stationnaire du SPV, d'estimer un paramètre proportionnel à la vitesse de recombinaison surfacique ( $S$ ). Historiquement, l'approche proposée par Goodman est utilisée pour caractériser la longueur de diffusion  $L_{\text{diff}}$  des porteurs de charges. Ce paramètre représente la distance moyenne parcourue par les charges avant leur recombinaison. Bien que plusieurs études aient démontré la dépendance de l'approche de Goodman avec la vitesse de recombinaison, aucune étude impliquant la caractérisation des défauts d'interface avec cette approche n'a été rapportée. Dans

1. Nous invitons le lecteur à se rapporter à la section 1.3.1 du chapitre I pour plus de détails concernant la justification de ces équations.

ce contexte, nous allons détailler le principe de l'approche de Goodman mais aussi appliquer cette méthode pour la caractérisation des défauts d'interface.

### 3.1.1.1 Méthode de Goodman

Sous illumination, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la bande interdite du semiconducteur induit la génération de paires électron-trou dans la zone de charge d'espace (ZCE) en surface du silicium mais également dans le substrat en fonction de la profondeur de pénétration des photons incidents. Il peut être démontré, sous certaines conditions que nous détaillerons par la suite, que l'amplitude du SPV s'exprime telle que [100] :

$$\frac{1}{\exp(q\text{SPV}/kT) - 1} = C(L_{\text{diff}} + \frac{1}{\alpha}) \quad (3.3)$$

avec  $q$  la charge élémentaire,  $k$  la constante de Boltzmann,  $\alpha$  le coefficient d'absorption,  $1/\alpha$  la profondeur de pénétration des photons et  $C$  une constante telle que :

$$C = \frac{n_0(s_1 + D/L_{\text{diff}})}{(1 - R)\Phi L_{\text{diff}}} \quad (3.4)$$

avec  $\Phi$  le flux de photons incident,  $D$  le coefficient de diffusion des électrons,  $s_1$  la vitesse de recombinaison au bord de la ZCE (i.e.  $x = W$ ) et  $R$  le coefficient de réflexion.

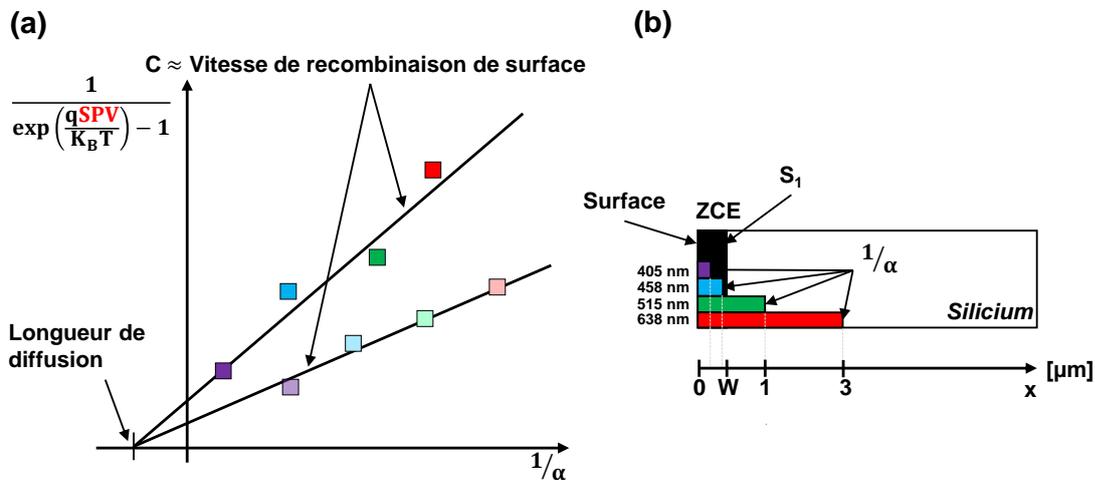


FIGURE 3.1 – (a) Représentation graphique de l'équation 3.3 avec quatre longueurs d'ondes d'excitation. L'intersection avec l'axe des abscisses permet la détermination du paramètre  $L_{\text{diff}}$  et la pente permet d'évaluer les variations du paramètre  $S$ . (b) Illustration de la profondeur de pénétration des lasers sur un échantillon de silicium. Nous estimons que la profondeur de pénétration des longueurs d'ondes 405 nm et 458 nm, est inférieure à la profondeur de la ZCE identifiée par le rectangle noir.

Nous pouvons remarquer à partir de l'équation 3.3 que l'amplitude du SPV évolue linéairement avec la profondeur de pénétration des photons incidents  $1/\alpha$ . Nous représentons sur la figure 3.1a, l'évolution du SPV en fonction de  $1/\alpha$  pour quatre longueurs d'ondes d'excitation (i.e. quatre profondeurs de pénétration). Il est important de noter que cette linéarité entre l'amplitude du SPV et la profondeur de pénétration n'est valide que si le flux de photons est maintenu constant entre les longueurs d'onde. Ainsi, à partir de l'équation 3.3, le paramètre  $L_{\text{diff}}$  peut être déterminé tel que  $L_{\text{diff}} = |1/\alpha|$  lorsque la condition  $\text{SPV} = 0$  est atteinte, comme représenté sur la figure 3.1a. En particulier, il peut être démontré que la détermination de  $L_{\text{diff}}$  permet de quantifier la concentration de contaminant métallique présent dans le volume de l'échantillon. En effet, la présence de contaminant métallique implique la formation de centres recombinant limitant la diffusion des porteurs [101, 42].

De l'équation 3.4 nous pouvons souligner que la constante  $C$  est proportionnelle à la vitesse de recombinaison  $S_1$ . Ainsi, cette constante peut être utilisée pour estimer la vitesse de recombinaison, caractéristique de l'activité recombinante des défauts en surface. Sur ce point, nous pouvons citer les travaux de Lagowski *et al.* qui rapportent que la présence de centres recombinant en surface du silicium induit un changement de la constante  $C$  qui se traduit graphiquement par un changement de pente comme représenté sur la figure 3.1a [102]. Dans la section suivante nous allons présenter l'implémentation de cette approche dans le cadre de l'étude des défauts d'interface.

### 3.1.1.2 Identification des limites du dispositif expérimental

L'application de l'approche de Goodman présentée précédemment nécessite de pouvoir changer la profondeur de pénétration des photons incidents. Pour cela nous disposons de quatre lasers avec une longueur d'onde de 405 nm, 458 nm, 515 nm et 638 nm et une profondeur de pénétration dans le silicium de 100 nm, 270 nm, 1  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$  respectivement (figure 3.1b). Le signal SPV est mesuré par h-KPFM pour les quatre longueurs d'onde avec un flux de photons constant.

Nous présentons sur la figure 3.2 les résultats obtenus d'après l'approche de Goodman. Nous avons étudié quatre échantillons sur lesquels ont été déposés par ALD à 325°C, 13 nm d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  sur une épitaxie de 10  $\mu\text{m}$  dopée au bore. Dans le cadre de cette étude, nous avons fait varier le niveau de dopage de l'épitaxie entre  $1 \times 10^{14}$  et  $1 \times 10^{17}$   $\text{at.cm}^{-3}$  afin d'en évaluer l'impact sur la longueur de diffusion. En effet, nous nous attendons à observer une diminution de  $L_{\text{diff}}$  avec l'augmentation du niveau de dopage. L'objectif de ces échantillons est de confirmer la dépendance de  $L_{\text{diff}}$  avec le niveau de dopage ce qui nous permettrait de valider notre méthodologie pour pouvoir ensuite discuter des variations de la constante  $C$ .

Cependant, pour l'ensemble des résultats présentés sur la figure 3.2a, nous observons

une évolution non-linéaire du SPV avec la profondeur de pénétration par opposition à l'approche présentée par Goodman. Afin d'expliquer la non-linéarité observée, nous allons revenir sur les hypothèses à la base de l'approche de Goodman. En effet, l'obtention de l'équation 3.3 suppose que :

$$L_{\text{diff}} \ll d \quad (3.5)$$

$$L_{\text{diff}} \gg W \quad (3.6)$$

$$1/\alpha \gg W \quad (3.7)$$

$$1/\alpha \ll d \quad (3.8)$$

$$\Delta n(W) \ll p \text{ ou } \Delta p(W) \ll n \quad (3.9)$$

avec  $L_{\text{diff}}$  la longueur de diffusion,  $d$  l'épaisseur du substrat,  $W$  la taille de la ZCE,  $1/\alpha$  la profondeur de pénétration et  $\Delta n(W)$  ( $\Delta p(W)$ ) la densité de porteur en excès à  $x = W$ .

Les deux premières conditions (3.5 et 3.6) permettent d'assurer que la diffusion des charges est dominée uniquement par la diffusion de celle-ci dans le volume sans interférence de la face avant et de la face arrière. Dans le cas d'un substrat en silicium, ces deux premières conditions sont satisfaites puisque  $L_{\text{diff}} < 300 \mu\text{m}$ ,  $W < 0.5 \mu\text{m}$  et  $d > 600 \mu\text{m}$  [103, 99]. Ensuite, les conditions 3.7 et 3.8 permettent d'assurer que la génération des charges s'effectue loin de la face avant et de la face arrière du substrat. Pour finir, la condition 3.9 permet de négliger l'effet du SPV de Dember.

Ainsi, nous supposons que la non-linéarité observée sur la figure 3.2 est causée par le non-respect de la condition 3.7. En effet, pour les longueurs d'ondes de 405 nm et 458 nm, la profondeur de pénétration est de respectivement 100 nm et 270 nm dans le silicium. Par conséquent, nous supposons que pour ces deux longueurs d'ondes, la génération des charges s'effectue majoritairement dans la ZCE et non dans la zone neutre du silicium (figure 3.1b).

Sur ce point nous pouvons citer les travaux de Moore et Arnold qui reportent également un comportement non-linéaire entre SPV et profondeur de pénétration lorsque la profondeur de pénétration se rapproche de la ZCE. Les résultats de Moore et Arnold sont présentés sur la figure 3.2b où nous avons identifié par un encadré rouge la zone où la condition 3.7 n'est pas respectée [104].

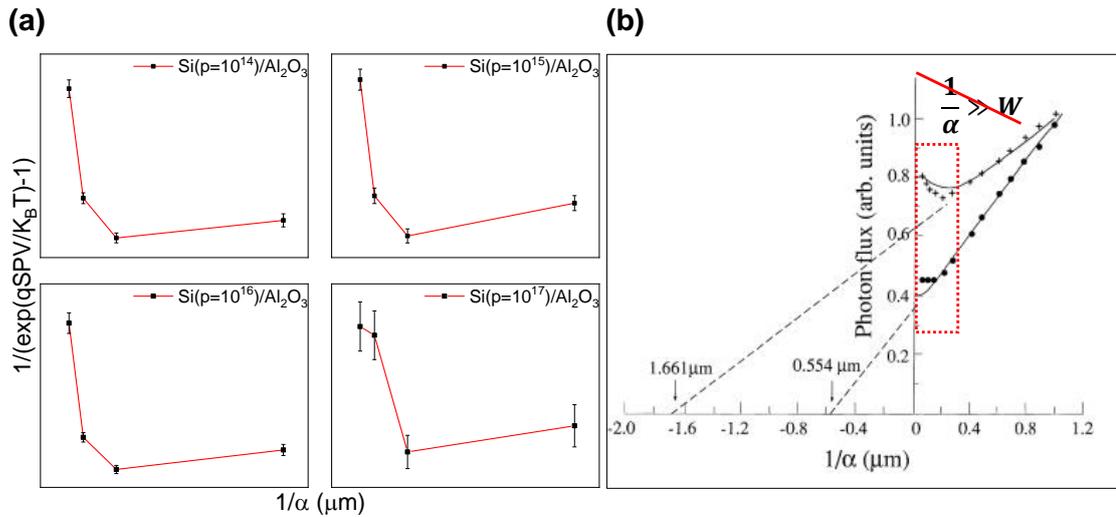


FIGURE 3.2 – (a) Application de l’approche de Goodman sur quatre échantillons où 13 nm d’ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  ont été déposé sur une épitaxie de  $10 \mu\text{m}$  (le niveau de dopage est indiqué sur chacune des figures). (b) Illustration d’après les travaux de Moore et Arnold du non-respect de la condition  $1/\alpha \gg W$  lorsque la profondeur de pénétration se rapproche de  $W$  [104].

En conclusion de cette section, la profondeur de pénétration des sources lasers disponibles ne permet pas de pouvoir utiliser l’équation 3.3 pour estimer le paramètre  $L_{\text{diff}}$  et donc  $C$ . Par conséquent, l’utilisation de l’approche de Goodman n’est pas applicable sur notre dispositif de mesure ce qui ne nous permet pas d’évaluer la dépendance entre la constante  $C$  et l’activité recombinante des défauts.

### 3.1.2 Dynamique de recombinaison obtenue par KPFM sous illumination pulsée

Takahara *et al.* ont été les premiers à rapporter une méthodologie expérimentale permettant de mesurer par KPFM les dynamiques du SPV [105]. Par la suite nous référencerons cette approche sous l’acronyme FMI-KPFM (de l’anglais Frequency Modulated Illumination KPFM). Plus tard, d’autres groupes ont pu démontrer l’intérêt de l’approche FMI-KPFM pour l’étude des dynamiques des porteurs de charges sur des matériaux inorganiques [106][107] et organiques [108] [109].

Parmi ces travaux nous pouvons mettre en évidence ceux du groupe de Borowik *et al.*, puisqu’en 2014 ils ont pu identifier par FMI-KPFM la présence de défauts enterrés entre des nano-cristaux de silicium et une matrice de  $\text{SiO}_2$  (figure 3.3a) [106]. Précisément, dans leurs travaux ils rapportent que la grandeur  $\tau_{\text{eff}}$ , mesurée par FMI-KPFM, augmente après recuit des échantillons sous hydrogène traduisant une réduction de la densité des

défauts situés entre les nano-cristaux et la matrice de  $\text{SiO}_2$ . Nous pouvons souligner ici la dépendance entre le signal SPV mesuré par FMI-KPFM et la présence de défauts enterrés. Cet effet dérive du principe de mesure du  $V_{\text{CPD}}$  par KPFM et notamment de la continuité du potentiel dans la structure. En effet, le signal SPV mesuré par l'approche KPFM résulte d'un changement de potentiel en surface induit par la réorganisation des charges dans toute la structure de l'échantillon, à condition que les photons incidents, puissent induire une perturbation dans la zone où se trouve les défauts [42]. Ce dernier point est particulièrement important dans le cadre de cette étude, puisque les défauts à l'origine du courant d'obscurité sont par construction enterrés sous la couche de passivation (figure 3.3b). Dans la section suivante nous allons présenter le principe de l'approche FMI-KPFM.

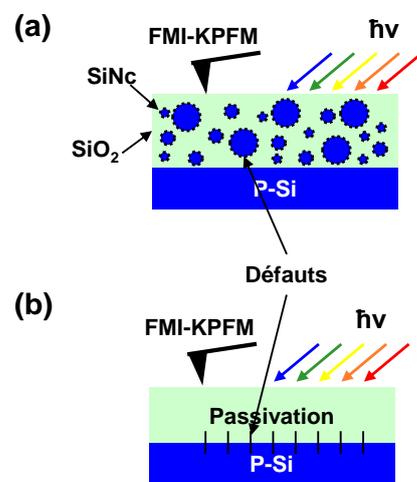


FIGURE 3.3 – (a) Illustration de nano-cristaux de silicium encapsulés dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  comme présenté dans les travaux de Borowik *et al.* Il est à noter la localisation des défauts qui se trouvent à l'interface entre le  $\text{SiO}_2$  et les nano-cristaux. (b) Représentation schématique illustrant la position des défauts dans le cadre de l'étude des procédés de passivation. Comme dans les travaux de Borowik *et al.* nous pouvons remarquer que ces défauts sont par nature enterrés sous la couche de passivation

### 3.1.2.1 Méthode FMI-KPFM

Tout d'abord, pour estimer  $\tau_{\text{eff}}$  à partir des dynamiques du SPV par KPFM il faut pouvoir détecter les variations de potentiel de surface ( $V_{\text{CPD}}$ ) plus rapidement que  $\tau_{\text{eff}}$ . Cependant, l'approche KPFM ne permet pas de détecter des variations temporelles de  $V_{\text{CPD}}$ , qui sont plus rapides que la bande passante du contrôleur KPFM, incluant le lock-in (détection de  $F_{\omega_1}$ ) mais aussi les boucles de régulation (suppression de  $F_{\omega_1}$ ) [110]. Concrètement, la bande passante du contrôleur KPFM ne permet pas de pouvoir

détecter des dynamiques inférieures à plusieurs dizaines de millisecondes, ce qui ne permet pas d'estimer  $\tau_{\text{eff}}$ . Dans ce contexte, l'approche FMI-KPFM permet de s'affranchir des limitations énoncées précédemment à partir d'une mesure moyenne du  $V_{\text{CPD}}$  sous illumination pulsée ( $\text{SPV}_{\text{av}}$ ), en fonction de la fréquence d'illumination.

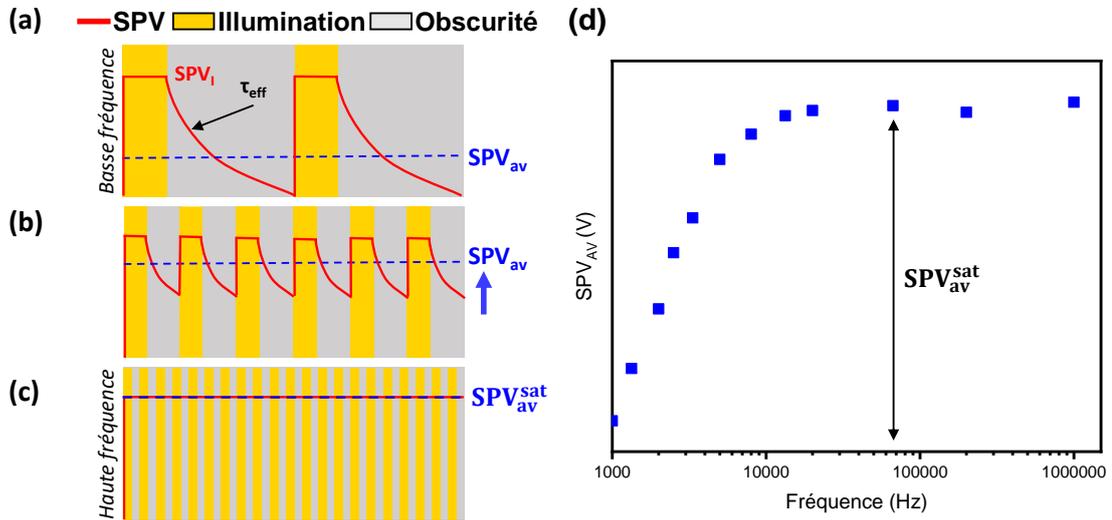


FIGURE 3.4 – Les figures (a), (b) et (c) représentent l'évolution du  $\text{SPV}_{\text{avg}}$  en fonction de la fréquence d'illumination de basse fréquence à haute fréquence, respectivement. L'augmentation du  $\text{SPV}_{\text{avg}}$  avec la fréquence est induite par la réduction de la période dans l'obscurité limitant la relaxation du SPV. (c) Illustration expérimentale représentant l'évolution du  $\text{SPV}_{\text{avg}}$  en fonction de la fréquence d'illumination.

Sous illumination pulsée, nous distinguons une période sous illumination et une période dans l'obscurité. Sous illumination la génération et la séparation des porteurs induit une déviation du potentiel de surface par rapport au niveau dans l'obscurité qui est à l'origine du SPV. Une fois l'équilibre atteint entre génération et recombinaison, le SPV sature vers sa valeur maximum sous illumination ( $\text{SPV}_I$ ). Dans l'obscurité, l'excédent de porteurs photo-générés se recombine et le SPV tend vers zéro. Ce dernier point suppose que la période dans l'obscurité est suffisamment importante pour que l'ensemble des charges photo-générées puissent se recombinaison. Le SPV moyen ( $\text{SPV}_{\text{av}}$ ) mesuré par l'approche FMI-KPFM correspond à la valeur moyenne du signal SPV incluant les périodes d'illumination et d'obscurité. Sur la figure 3.4a, la courbe continue rouge illustre l'évolution du SPV en fonction des périodes d'illumination et d'obscurité et le trait discontinu bleu, illustre la valeur moyenne du SPV.

Lorsque la période dans l'obscurité diminue i.e. lorsque la fréquence d'illumination augmente, l'ensemble des charges photo-générées ne peuvent plus totalement se recombinaison ce qui implique un SPV non nul à la fin de cette période et donc, une augmentation

du  $SPV_{av}$  (figure 3.4b). Finalement à haute fréquence, le  $SPV_{av}$  converge vers  $SPV_I$  puisque les charges photo-générées ne peuvent plus se recombinaer durant les périodes d'obscurité, et il en résulte que  $SPV_{av}^{sat} = SPV_I$  avec  $SPV_{av}^{sat}$  le photo-potential moyen à saturation (figure 3.4c). À ce stade, nous faisons l'hypothèse que l'établissement du SPV est instantané durant la période sous illumination. Cette hypothèse nous permet de considérer qu'à haute fréquence tout se passe comme si l'échantillon était sous illumination continue tel que  $SPV_I = SPV_{CW}$  avec  $SPV_{CW}$  le SPV sous illumination continue.

En résumé, l'approche FMI-KPFM repose sur la mesure du  $SPV_{av}$  en fonction de la fréquence d'illumination ( $f$ ) de la source d'excitation (3.4d). À partir de l'évolution du  $SPV_{av}$  en fonction de la fréquence il peut être démontré la relation suivante permettant d'estimer le temps de relaxation  $\tau_d$  du SPV dans l'obscurité [106, 108] :

$$SPV_{av} = SPV_I \times D + \tau_d \times f \times SPV_I (1 - \exp(-(1 - D)/\tau_d \times f)) \quad (3.10)$$

Avec  $SPV_I$  l'amplitude du photo-potential de surface sous illumination,  $D$  le rapport cyclique sous illumination et  $\tau_d$  le temps de relaxation du SPV dans l'obscurité pouvant être interprété comme  $t_{eff}$ . Expérimentalement,  $SPV_I$  n'est pas accessible directement. Néanmoins, cette valeur peut être estimée à partir de  $SPV_{av}^{sat}$  ou  $SPV_{CW}$  si l'établissement du SPV est instantané et que la décroissance du SPV est modélisée par une unique exponentielle décroissante. Dans la section suivante nous allons évaluer la continuité entre les paramètres  $SPV_{CW}$  et  $SPV_{av}^{sat}$ .

### 3.1.2.2 Limites de l'approche FMI-KPFM : Divergence entre illumination continue et pulsée

#### a) Photo-potential manquant

À présent, nous allons comparer l'amplitude du SPV moyen à saturation ( $SPV_{av}^{sat}$ ) avec l'amplitude du SPV sous illumination continue ( $SPV_{CW}$ ) sur cinq procédés de passivation tels que décrit dans le tableau 3.1<sup>2</sup> :

La figure 3.5a, représente l'évolution du potentiel de surface en fonction des conditions d'illumination (obscurité, illumination pulsée et illumination continue) obtenue sur le procédé  $Al_2O_3$ . Sur cette figure nous pouvons identifier un premier maximum sous illumination modulée à haute fréquence ( $SPV_{av}^{sat}$ ) et un second maximum, supérieur au premier, sous illumination continue ( $SPV_{CW}$ ). Nous définissons par photo-potential manquant le rapport entre  $SPV_{CW}$  et  $SPV_{av}^{sat}$ .

2. Le lecteur pourra trouver plus de détails concernant les procédés de dépôt dans le chapitre précédent (section 2.3.3)

Couche de passivation	SiO <sub>2</sub>	SiN	HfO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Épaisseur	10.5nm	53nm	7nm	7nm	7nm+53nm
Méthode de dépôt	RTO	PECVD	ALD	ALD	ALD+PEALD
Référence	[91]	[92]	[93]	[15]	[3]

TABLEAU 3.1 – Description des procédés de passivation utilisés

Les résultats présentés sur la figure 3.5a mettent en évidence qu'à haute fréquence d'illumination, la condition  $SPV_{av}^{sat} = SPV_{CW}$  n'est pas atteinte, ce qui suggère que les mécanismes du SPV sous illumination pulsée et sous illumination continue sont différents. Précisément, la modélisation du SPV avec une composante de croissance instantanée et une unique dynamique de relaxation (figure 3.4a) ne permet pas d'expliquer la différence entre  $SPV_{av}^{sat}$  et  $SPV_{CW}$ . En particulier, ce dernier point remet en cause la représentation du SPV décrite par l'équation 3.10 et suggère que le SPV doit être modélisé par plusieurs composantes.

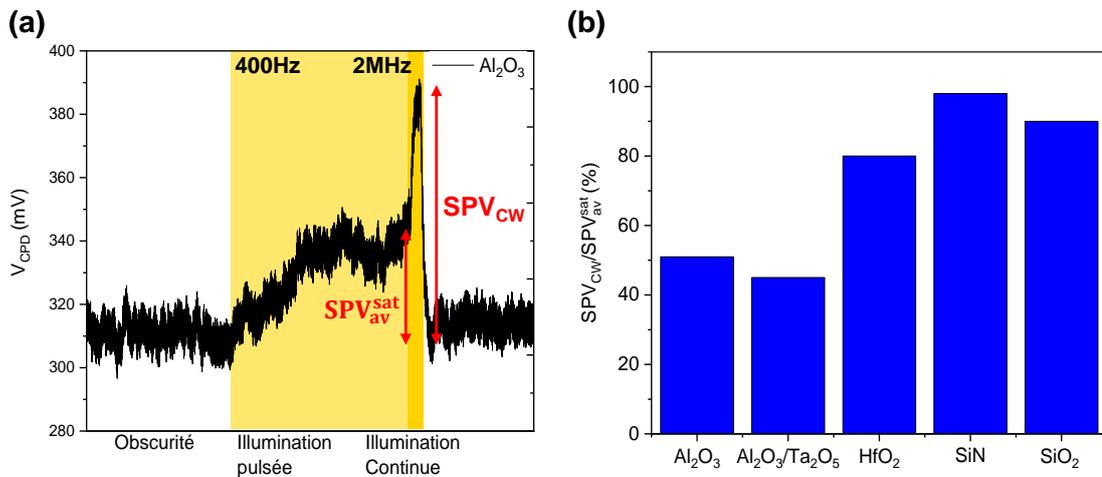


FIGURE 3.5 – (a) Évolution de  $V_{CPD}$  mesurée par KPFM dans l'obscurité, sous illumination pulsée entre 400 Hz et 2 MHz et sous illumination continue. Les paramètres  $SPV_{av}^{sat}$  et  $SPV_{CW}$  représentent respectivement l'amplitude du SPV moyen à saturation et l'amplitude du SPV sous illumination continue. Le rapport entre ces deux grandeurs représente le photo-potentiel manquant. (b) Évolution du photo-potentiel manquant pour cinq procédés de passivation.

La figure 3.5b représente le rapport entre  $SPV_{CW}$  et  $SPV_{av}^{sat}$  pour les cinq procédés de passivation. En particulier, nous observons pour l' $Al_2O_3$  que l'amplitude du  $SPV_{av}^{sat}$  atteint 50% de l'amplitude sous illumination continue alors que pour le SiN, le  $SPV_{av}^{sat}$  converge quasiment entièrement vers  $SPV_{CW}$ . Ces résultats montrent que dans le premier cas, plusieurs dynamiques doivent être considérées pour modéliser le SPV, alors que dans le second cas une seule composante est suffisante.

Plus généralement, la figure 3.5b met en évidence sur cinq procédés de passivation que l'interprétation des mesures sous illumination modulée, via le paramètre  $SPV_{av}$  n'est pas évidente. En particulier, cela requiert une description du SPV avec un modèle à plusieurs composantes pour pouvoir expliquer la divergence observée, entre  $SPV_{CW}$  et  $SPV_{av}^{sat}$ . De ces observations, cela suggère que l'équation 3.10 ne permet pas de décrire le comportement du SPV et pourrait conduire à une mauvaise estimation de  $t_d$  et donc de  $t_{eff}$ .

### b) Inversion de polarité

À présent, nous allons compléter les limites observées précédemment et en particulier montrer que la polarité du SPV mesurée sous illumination continue peut être opposée à la polarité du SPV mesurée sous illumination pulsée.

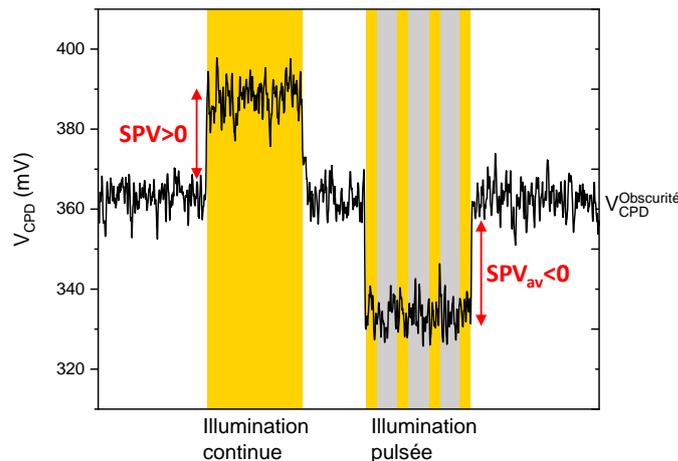


FIGURE 3.6 – Mesures KPFM sous illumination continue et sous illumination pulsée. Il est à noter sur cette figure l'inversion de polarité entre les paramètres  $SPV_{CW}$  et  $SPV_{av}$  mesurés par KPFM

Sur la figure 3.6, nous illustrons sur un procédé de passivation comprenant une couche d' $Al_2O_3(H_2O)$  de 13 nm déposée à  $100^\circ C$ , l'inversion de polarité observée entre  $SPV_{CW}$  et  $SPV_{av}$ . Précisément, sous illumination continue nous observons une polarité du SPV positive ( $SPV_{CW} > 0$ ) alors que sous illumination pulsée nous observons une polarité du SPV négative ( $SPV_{av} < 0$ ). Ce dernier point suggère que le SPV est composé

par plusieurs sous-composantes de nature opposée pouvant être caractérisées par des dynamiques différentes qu'il est à ce stade, difficile de différencier.

Plus généralement, la comparaison du signal SPV entre illumination continue et illumination pulsée (photo-potentiel manquant et inversion de polarité) montre que le SPV doit être modélisé par plusieurs composantes ne pouvant pas être différenciées facilement via l'approche FMI-KPFM. Ces limites dérivent du principe de mesure de l'approche FMI-KPFM qui repose sur une mesure moyenne du SPV sous illumination pulsée ( $SPV_{av}$ ).

Dans la section suivante nous allons proposer une méthode alternative permettant de mesurer directement les dynamiques du SPV, de façon à pouvoir identifier la présence des sous-composantes. En particulier, à la fin de ce chapitre nous expliquerons l'inversion de polarité observée sur la figure 3.6.

## 3.2 Approche pompe sonde KPFM

L'objectif de cette section est de présenter l'approche pompe sonde KPFM (pp-KPFM) développée par Murawski *et al.* [111]. Cette approche nous permettra ensuite de mesurer directement les dynamiques du SPV par opposition à l'approche FMI-KPFM. Nous commencerons par présenter le principe de mesure du potentiel de surface résolue en temps par pp-KPFM. Ensuite nous détaillerons l'implémentation de cette approche et une attention particulière sera accordée concernant la description d'un ensemble de tests, électriques et optiques, permettant de valider notre implémentation.

Historiquement, c'est le groupe de Murawski *et al.* qui ont été les premiers à proposer une méthodologie de mesure du potentiel de surface par KPFM résolue en temps via une approche pp-KPFM. Plus tard, Grevin *et al.* rapportent avec cette approche les premières mesures du SPV résolues en temps sur des cellules solaires organiques [112]. Pour finir, nous pouvons citer les travaux de Schumacher *et al.* [113] ou encore ceux de Collins *et al.* [110] qui proposent des alternatives à l'approche pp-KPFM.

### 3.2.1 Principe

L'idée fondamentale derrière l'approche pompe sonde réside sur le principe suivant : le système physique à étudier est excité puis, la réponse à cette excitation est mesurée suivant une fenêtre temporelle de taille finie. La résolution en temps de la mesure est alors donnée par le décalage temporel entre l'excitation et la mesure, ce qui permet de mesurer la réponse du système à l'excitation suivant des instants spécifiques. Les termes *pompe* et *sonde* font référence à l'excitation et à la mesure, respectivement. Dans le contexte de cette étude la pompe correspond à l'excitation optique permettant la génération des charges dans le semiconducteur et la sonde fait référence à la mesure par

KPFM du  $V_{CPD}$  et donc du SPV.

À présent nous allons détailler le principe de mesure du potentiel de surface ( $V_{CPD}$ ) résolu en temps.

L'approche KPFM repose sur la détection d'une composante de la force électrostatique ( $F_{mod}$ ), par application d'une tension de modulation  $V_{mod}$ , puis par l'annulation de celle-ci via l'application d'une tension de compensation telle que,  $V_{dc} = V_{CPD}$  lorsque  $F_{mod} = 0$ . Dans un souci de clarté, nous réécrivons l'expression de la composante  $F_{mod}$  :

$$F_{mod} = \frac{\partial C(z)}{\partial z} (V_{dc} - V_{CPD}) V_{mod} \sin(\omega_{mod} t) \quad (3.11)$$

Un autre moyen d'annuler  $F_{mod}$  est d'appliquer  $V_{mod} = 0$ . L'approche pp-KPFM repose sur ce principe de sorte que la tension de modulation est appliquée suivant des fenêtres de mesures, définissant la sonde, telle que  $V_{mod} = 0$  en dehors de la sonde et  $V_{mod} \neq 0$  dans la sonde (figure 3.7). De cette manière, la tension de compensation est appliquée uniquement durant la période de sonde ce qui permet de mesurer le potentiel de surface suivant des instants spécifiques.

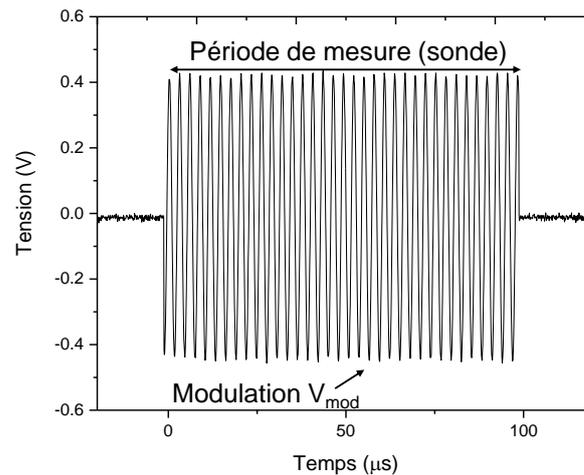


FIGURE 3.7 – Tension de modulation appliquée sur la pointe permettant d'effectuer les mesures pp-KPFM. Nous pouvons identifier sur la figure la période de la sonde (ici 100  $\mu$ s) mais aussi la tension de modulation  $V_{mod}$  utilisée pour les mesures KPFM

Dans le cas des mesures résolues en temps du SPV, la sonde KPFM est déphasée par rapport à l'excitation laser déterminée par la pompe. Ainsi, les dynamiques du SPV peuvent être reconstruites en mesurant le  $V_{CPD}$  à différents instants ( $t_{del}$ ), entre la pompe et la sonde. Nous représentons sur la figure 3.8a la pompe, la sonde et le signal SPV que nous cherchons à mesurer avec  $P_r$  la période de répétition entre deux

excitations,  $P_s$  la taille de la sonde et  $P_p$  la taille de la pompe. Le déphasage entre la pompe et la sonde est représenté par la flèche noire et les lignes discontinues rouges illustrent l'intégration de  $V_{CPD}$  durant la sonde. La figure 3.8b illustre une mesure de SPV résolue en temps obtenue par pp-KPFM. Le rectangle jaune représente la pompe et les rectangles bleus représentent la sonde avec trois déphasages i.e. trois  $t_{del}$ . Nous pouvons également noter que chaque pixel (carré rouge), représente une mesure de  $V_{CPD}$  intégrée durant toute la période de sonde.

En résumé, l'approche pp-KPFM permet de mesurer les dynamiques du SPV en mesurant le potentiel de surface à différents instants, entre l'excitation et la mesure, ce qui permet d'estimer, de façon directe, les dynamiques du SPV.

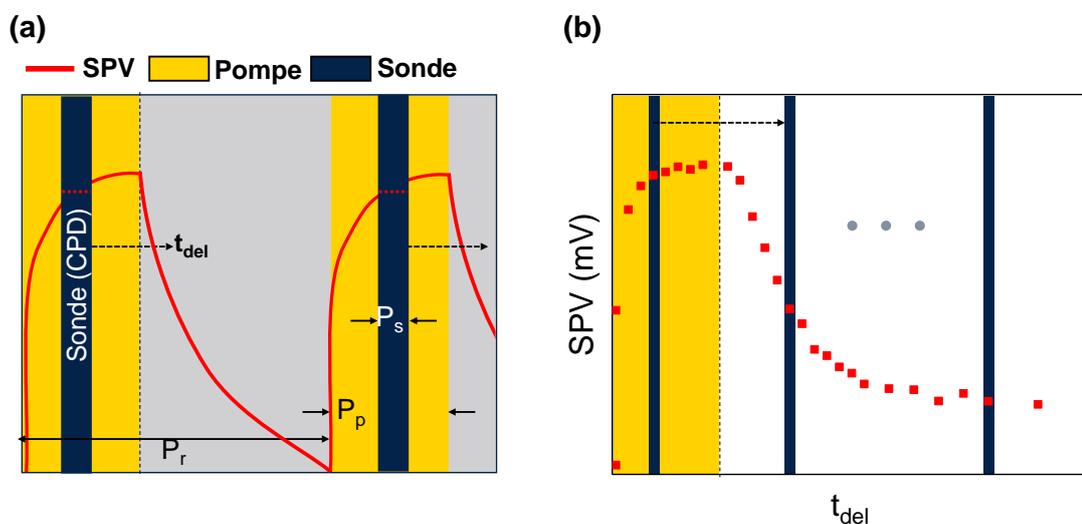


FIGURE 3.8 – (a) Principe de mesure de l'approche pp-KPFM. La courbe rouge représente le SPV que nous cherchons à mesurer. Les rectangles jaunes et bleus représentent respectivement la pompe et la sonde. Les flèches en pointillées noires illustrent le déphasage entre la pompe et la sonde. Nous avons également représenté la période de répétition ( $P_r$ ), la période de pompe ( $P_p$ ) et la période de sonde  $P_s$ . (b) Illustration expérimentale d'une mesure de SPV résolue en temps par approche pp-KPFM. Le rectangle jaune représente la période d'excitation déterminée par la pompe et les rectangles bleus illustrent la période de mesure du  $V_{CPD}$ , déterminée par la sonde, pour trois délais pompe sonde. Il est à noter que chaque pixel rouge correspond à une valeur du SPV intégrée durant toute la période de mesure dans la sonde.

Dans leurs travaux Murawski *et al.* déterminent la résolution temporelle minimale comme étant déterminée par la taille de la sonde. En effet, les tensions de modulation et de compensation sont non nulles, uniquement durant la période de sonde (figure 3.7). Par conséquent, plus la taille de la sonde est réduite et plus le  $V_{CPD}$  est intégré

suivant des périodes courtes augmentant ainsi la résolution temporelle. Nous allons à présent nuancer ce propos en considérant une dynamique de génération  $t_g = 10 \mu\text{s}$  et une dynamique de décroissance  $t_d = 10 \text{ms}$  du SPV.

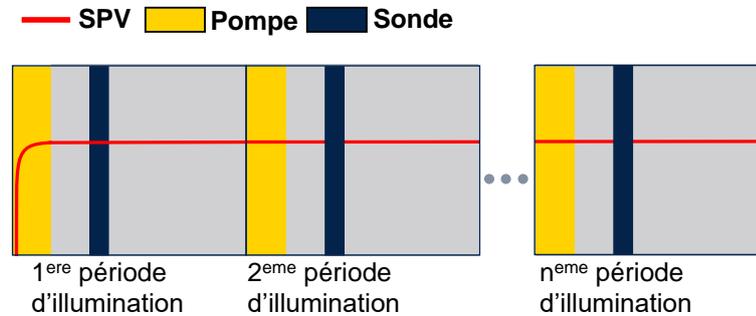


FIGURE 3.9 – Schéma représentant une période de répétition largement inférieure au temps de décroissance du SPV

Dans cette configuration, la période de répétition est alors contrainte par la composante lente (ici 10 ms). La figure 3.9 illustre ce point dans le cas extrême où la période de répétition est beaucoup plus courte par rapport à  $t_d$ . En effet, une fois le SPV établi lors de la première période d'excitation, celui-ci ne peut plus décroître puisque la période d'obscurité entre deux excitations est plus rapide que le temps de relaxation du SPV déterminé par  $t_d$ . Ainsi pour augmenter la période dans l'obscurité cela impose d'augmenter la période de répétition.

Par ailleurs, la taille de la sonde minimum nécessaire permettant de résoudre les deux dynamiques ( $t_g$  et  $t_d$ ) est imposée par la composante rapide du système (ici 10  $\mu\text{s}$ ). En effet, la valeur de  $V_{CPD}$  est intégrée durant toute la période de la sonde. Par conséquent, toutes les dynamiques inférieures à la taille de la sonde ne pourront pas être résolues dans le temps.

Ainsi dans notre exemple, pour pouvoir mesurer la composante rapide et la composante lente, il faut que la période de sonde soit inférieure à 10  $\mu\text{s}$  et que la période de répétition soit supérieure à 10 ms. Ces contraintes se traduisent par un rapport cyclique,  $\eta$ , de 0.1 % ( $t_d/t_g=0.1 \%$ ). Bien que ce dernier point soit conceptuellement réalisable, la diminution de  $\eta$  vers des valeurs trop faibles implique une augmentation du rapport signal sur bruit. En effet, la taille de la sonde détermine la période temporelle durant laquelle la modulation de la force électrostatique est appliquée sur la pointe (cette modulation est utilisée par le lock-in pour déterminer la valeur de  $V_{CPD}$ ). En particulier, il peut être démontré que la sensibilité de la mesure pp-KPFM ( $\delta V_{dc}$ ) est donnée par l'expression suivante [111] :

$$\delta V_{dc} \propto \eta \times V_{mod}$$

Avec  $V_{\text{mod}}$  la tension de modulation et  $\eta$  le rapport cyclique. De cette équation, il vient que la sensibilité de la mesure décroît avec  $\eta$ .

En résumé, la résolution temporelle de l'approche pp-KPFM est déterminée par la taille de la sonde, bien qu'expérimentalement celle-ci soit contrainte par la diversité des dynamiques étudiées est donc par le rapport signal sur bruit.

Dans la section suivante nous allons présenter l'implémentation de l'approche pp-KPFM sur notre dispositif expérimental.

### 3.2.2 Contexte concernant l'implémentation de l'approche pp-KPFM avec deux boucles de régulation

Dans les travaux de Murawski *et al.*, les auteurs ont rapporté deux implémentations de l'approche pompe sonde avec une boucle et deux boucles de régulation (nous précisons par la suite ce point).

Dans la première implémentation (une boucle), la tension de compensation  $V_{\text{dc}}$  est appliquée uniquement durant la période de sonde, ce qui implique qu'en dehors de la sonde le potentiel de surface n'est pas compensé par la tension  $V_{\text{dc}}$ . Les auteurs rapportent que cet effet peut induire un artefact sur la topographie mesurée par AFM, puisque la pointe peut ressentir une composante électrostatique moyenne induite par la non-compensation du potentiel de surface en dehors de la sonde. La figure 3.10 permet d'illustrer ce point avec en bleu, la topographie  $Z$  mesurée dans une configuration à une boucle, en orange la sonde et en pointillé vert la pompe (dans leur configuration la pompe correspond à une excitation électrique). Sur cette figure les auteurs observent que la hauteur mesurée en  $Z$  n'est pas constante en fonction du déphasage (ici  $\varphi_{\text{del}}$ ). En particulier, ils observent que la hauteur mesurée en  $Z$  est minimale lorsque  $\varphi_{\text{del}} = 180^\circ$ , ce qui correspond au moment où la tension de compensation appliquée durant la sonde coïncide avec le potentiel moyen ressenti par la pointe. En d'autres termes, en dehors de ce point, la hauteur mesurée en  $Z$  apparaît faussement plus grande en raison d'une force électrique supplémentaire résultant de l'inadéquation de la tension de compensation appliquée durant la sonde avec le potentiel moyen ressenti par la pointe.

Pour pallier ce problème, les auteurs ont implémenté une deuxième boucle de régulation permettant de compenser le potentiel moyen ressenti par la pointe. Dans leur implémentation, deux tensions de modulation et deux tensions de compensation sont appliquées sur la pointe. La première tension de modulation est appliquée en continue pour pouvoir détecter puis compenser le  $V_{\text{CPD}}$  moyen (similairement à l'approche KPFM usuelle). La deuxième tension de modulation est appliquée uniquement durant la sonde pour pouvoir détecter puis compenser le  $V_{\text{CPD}}$  résolu en temps. Ainsi, la première boucle de régulation permet de supprimer la non-compensation de la force électrostatique en dehors de la sonde et la deuxième boucle de régulation permet l'obtention de mesures

résolues en temps du  $V_{CPD}$ . Cette configuration est représentée sur la figure 3.10 où les auteurs montrent que dans une configuration à deux boucles (dual loop), la hauteur mesurée en Z reste constante indépendamment de  $\varphi_{del}$ .

En résumé, dans une configuration pp-KPFM à une boucle, le  $V_{CPD}$  est mesuré et compensé uniquement durant la période de sonde, ce qui peut induire des artefacts sur la topographie du fait de la non-compensation du potentiel en dehors de la sonde. Dans une configuration à deux boucles, une deuxième boucle est ajoutée, en plus de la boucle permettant les mesures résolues en temps, pour détecter et compenser le potentiel de surface moyen à l'origine des artefacts sur la topographie.

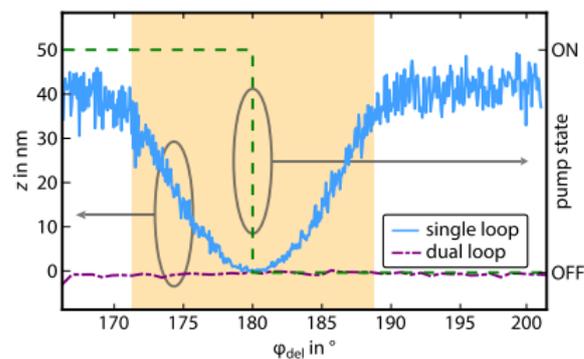


FIGURE 3.10 – Illustration du couplage induit par le déphasage entre la pompe et la sonde dans une configuration à une et deux boucles comme rapporté par Murawski *et al.* [111]. Le rectangle jaune représente la sonde et le rectangle en pointillé vert représente l'excitation électrique i.e. la pompe

Dans le cadre de ce travail, nous avons implémenté les deux configurations i.e. une boucle et deux boucles. Cependant, nous avons observé que sur notre système de mesure, l'implémentation de la configuration à deux boucles de régulation induisait une mesure de  $V_{CPD}$  incorrecte. En effet, nous avons pu identifier une déviation d'un facteur deux sur la tension  $V_{CPD}$  mesurée par rapport à la valeur réelle, que nous avons pu imputer à des artefacts causés par le montage électrique. De plus, nous avons observé un rallongement du temps permettant la stabilisation des deux tensions de compensation, que nous avons associé à la communication des boucles de régulation entre elles.

A partir de ces constats, nous nous sommes interrogés sur l'apport d'une approche pp-KPFM à deux boucles pour l'étude des procédés de passivation. Tout d'abord, le couplage entre la tension de compensation et la topographie observé par Murawski *et al.*, a été rapporté pour une tension d'excitation de 1 V. Dans le cas de l'étude des procédés de passivation, l'amplitude du SPV est environ dix ordres de grandeur inférieure et oscille autour de 100-150 mV. De plus, la topographie des échantillons n'est pas une

grandeur d'intérêt ce qui, en première approximation, rend les artefacts sur la hauteur mesurée en  $Z$  moins impactent pour l'étude des procédés de passivation. Pour finir, nous effectuons les mesures en mode non contact AFM sous UHV, alors que Murawski *et al.* réalisent des mesures en mode contact intermittent sous atmosphère inerte (diazote). Ce dernier point suggère que les artefacts induit sur la topographie observés par Murawski *et al.*, peuvent ne pas se retranscrire à l'identique sur notre configuration AFM. Pour toutes ces raisons, nous allons évaluer la pertinence d'une configuration pp-KPFM avec une seule boucle de régulation pour l'étude des procédés de passivation.

### 3.2.3 Implémentation de l'approche pp-KPFM avec une boucle de régulation

Dans cette section, nous allons évaluer les artefacts causés sur la hauteur mesurée en  $Z$ , dans le cas où l'amplitude du signal à détecter est comprise entre 100 mV et 300 mV. Pour des raisons évidentes de simplicité, nous utiliserons comme signal d'excitation une tension créneau connue et non, une excitation optique. Le choix de la tension appliquée a été déterminé afin de simuler l'amplitude du SPV obtenue sur les couches de passivation. Le signal d'excitation électrique est appliqué sur un échantillon en or par l'intermédiaire d'un générateur de tension avec une période de répétition de 1000  $\mu\text{s}$  et un créneau de 500  $\mu\text{s}$ . En plus de l'amplitude du signal d'excitation, nous avons également évalué l'impact de la période de sonde sur la hauteur mesurée en  $Z$ . Pour cela, nous avons utilisé une période de sonde de 50  $\mu\text{s}$  (i.e.  $\eta = 5\%$ ) et de 300  $\mu\text{s}$  (i.e.  $\eta = 30\%$ ). La tension  $V_{\text{CPD}}$  et la hauteur  $Z$  ont ensuite été évaluées dans le cas où la sonde et la pompe sont en phase ( $t_{\text{del1}}$ ) et dans le cas où la sonde se trouve en dehors de la pompe ( $t_{\text{del2}}$ ).

Les résultats présentés sur les figures 3.11a (3.11b) et 3.11c (3.11d) correspondent respectivement aux mesures de  $V_{\text{CPD}}$  et à la hauteur mesurée  $Z$  dans le cas d'une sonde de 50  $\mu\text{s}$  (300  $\mu\text{s}$ ), pour deux délais pompe sonde ( $t_{\text{del1}}$  et  $t_{\text{del2}}$ ). Les deux délais pompe sonde sont représentés sur la figure, avec en vert la pompe (i.e. l'excitation électrique), et en jaune la sonde. Sur les figures 3.11a et 3.11b les flèches représentent l'amplitude mesurée entre ces deux délais, pour les trois tensions appliquées (100 mV, 200 mV et 300 mV) sur l'échantillon. Ainsi, indépendamment de la taille de la sonde, l'amplitude mesurée correspond à la tension du signal créneau appliquée sur l'échantillon. Par exemple, pour une amplitude appliquée de 300 mV nous mesurons respectivement 321 mV et 319 mV pour des sondes de 50  $\mu\text{s}$  et 300  $\mu\text{s}$ . Nous associons la différence de 20 mV, entre l'excitation et la mesure, à des effets d'adaptation d'impédance du système électrique.

Concernant la hauteur  $Z$ , avec une sonde de 50  $\mu\text{s}$  nous n'observons pas de variation sur  $Z$  entre les délais  $t_{\text{del1}}$  et  $t_{\text{del2}}$ . À l'inverse, pour une sonde de 300  $\mu\text{s}$  nous observons un changement sur  $Z$  de, 0.1 nm, 0.2 nm et 0.3 nm, pour une tension appliquée de 100 mV, 200 mV et 300 mV. Nous associons ce décalage en  $Z$  à la non-compensation du  $V_{\text{CPD}}$

moyen comme rapporté par Murawski *et al.* La différence sur la hauteur  $Z$  entre la sonde de  $50 \mu\text{s}$  et de  $300 \mu\text{s}$  s'explique par l'augmentation du rapport cyclique  $\eta$  qui passe respectivement de 5 % à 30 %. En effet, dans le premier cas, le potentiel moyen ressenti par la pointe change peu, puisque seulement une courte fraction du signal d'excitation est compensée durant la sonde ce qui implique, peu de variation du potentiel moyen entre les deux délais pompe-sonde. À l'inverse, lorsque la période de sonde augmente, le potentiel moyen peut varier plus significativement entre les deux délais pompe-sonde, puisqu'une fraction importante du signal d'excitation est compensée par la sonde à  $t_{\text{del1}}$  qui n'est plus compensé à  $t_{\text{del2}}$ . Pour finir, nous pouvons également noter que lorsque la tension d'excitation augmente le couplage avec la topographie augmente comme représenté par les flèches sur la figure 3.11d.

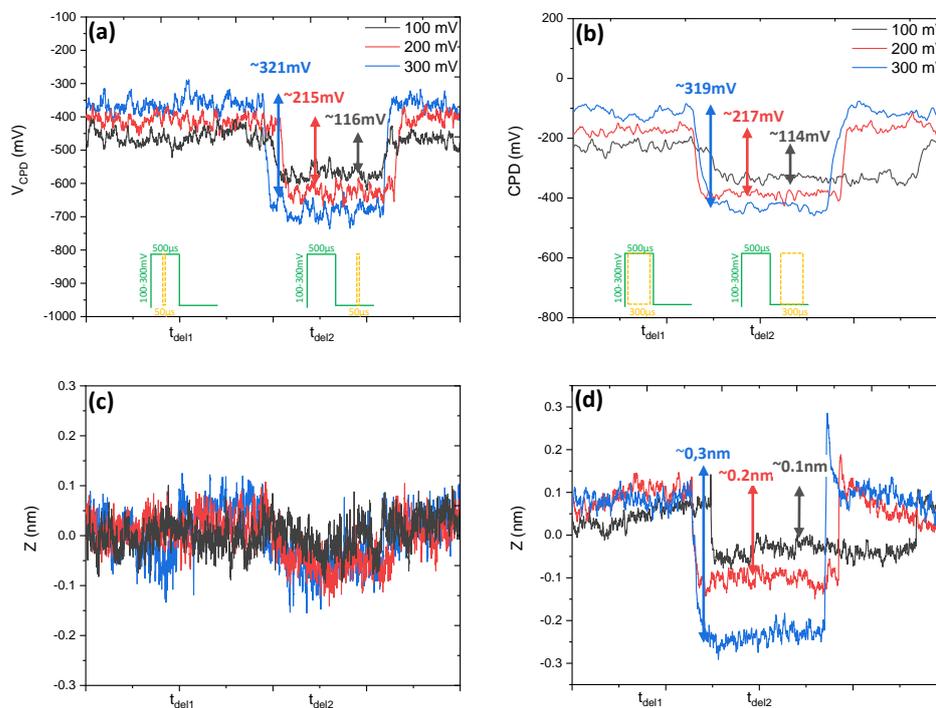


FIGURE 3.11 – Les figures (a)-(c) représentent respectivement l'évolution de la tension  $V_{\text{CPD}}$  et de la hauteur en  $Z$  mesurée, pour les deux délais pompe sonde  $t_{\text{del1}}$  et  $t_{\text{del2}}$  avec une taille de sonde de  $50 \mu\text{s}$ .  $t_{\text{del1}}$  correspond au cas où la pompe et la sonde sont en phase et  $t_{\text{del2}}$  correspond au cas où la pompe et la sonde sont en opposition de phase comme représenté par les schémas. Les figures (b)-(d) correspondent au cas où la période de sonde est de  $300 \mu\text{s}$ . Il est précisé dans chaque cas, l'amplitude d'excitation appliquée par le générateur et l'amplitude mesurée par pp-KPFM (représentée par les flèches).

En résumé, dans une configuration à une boucle nous observons un couplage entre la hauteur mesurée en Z et le déphasage entre la pompe et la sonde, lorsque la tension d'excitation augmente mais aussi, lorsque la taille de la sonde augmente. Néanmoins, nous pouvons noter que l'effet sur la hauteur Z est significativement inférieur aux observations rapportées par Murawski *et al.*, puisque ces derniers rapportaient une variation de hauteur en Z pouvant atteindre 40 nm. À présent, nous allons évaluer si le couplage observé sur la topographie peut induire une mauvaise estimation du  $V_{CPD}$ .

Afin d'évaluer l'impact du décalage en Z sur la mesure du  $V_{CPD}$ , nous avons modifié la distance pointe-surface en changeant le décalage en fréquence  $\Delta f$  (figure 3.12a). Les mesures ont été réalisées en KPFM standard (i.e. sans pompe sonde) afin de maximiser la sensibilité sur la mesure de  $V_{CPD}$  et ainsi pouvoir détecter une éventuelle variation de  $V_{CPD}$  en fonction du  $\Delta f$ . Les résultats sont présentés sur la figure 3.12a. Nous observons que le potentiel de surface reste constant malgré un décalage de la hauteur en Z de 5nm. Cette observation tend à négliger l'influence de la hauteur mesurée en Z et la mesure de  $V_{CPD}$ .

Ainsi, dans le cas des mesures pp-KPFM dans une configuration à une boucle, nous pouvons conclure que les variations de hauteur mesurées par nc-AFM n'induisent pas une déviation de la valeur du  $V_{CPD}$ .

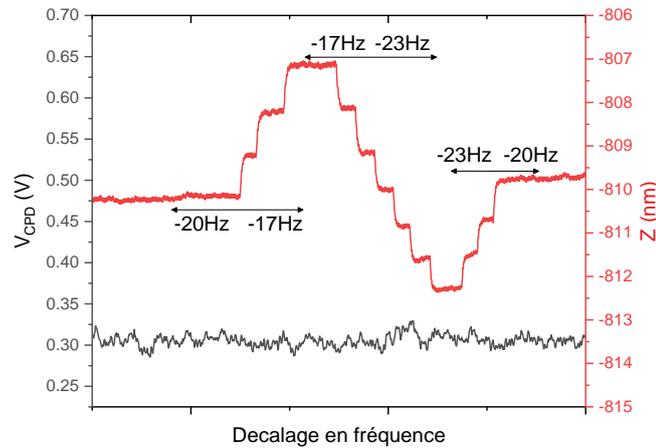


FIGURE 3.12 – La courbe noire représente la mesure de  $V_{CPD}$  par KPFM et la courbe rouge représente la hauteur mesurée en Z. Le décalage en fréquence  $\Delta f$  est directement représenté sur la figure.

### 3.2.4 Mesure pp-KPFM obtenue sur un signal électrique de référence

Dans cette section nous allons évaluer la capacité de notre implémentation pp-KPFM à reproduire les dynamiques d'une excitation électrique connue. Pour cela, nous avons

appliqué sur un échantillon en or un signal d'amplitude de 200 mV, présentant une phase de croissance rapide et une phase de décroissance lente afin de simuler électriquement une mesure SPV. La forme du signal appliqué est représentée par la courbe en rouge sur la figure 3.13. La période de répétition et de sonde sont de respectivement 1000 ms et 50 ms

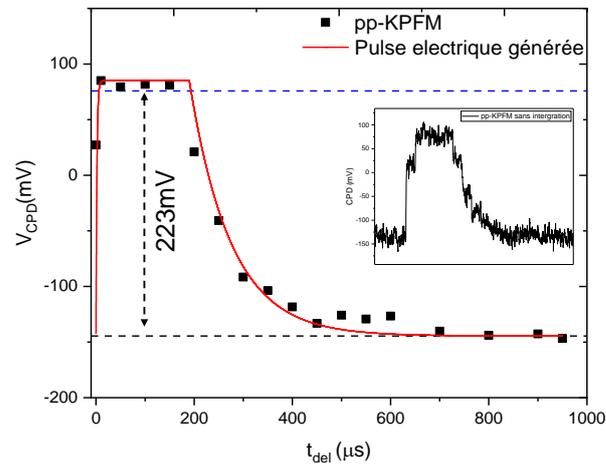


FIGURE 3.13 –  $V_{CPD}$  résolu en temps mesuré par pp-KPFM avec une période de répétition et de sonde de respectivement 1000  $\mu s$  et 50  $\mu s$ . La courbe rouge illustre le signal appliqué sur l'échantillon en or par le générateur. Le trait discontinu noir représente le niveau de  $V_{CPD}$  mesuré sans excitation et le trait discontinu bleu représente le niveau de  $V_{CPD}$  mesuré avec une excitation continue de 200 mV. Pour finir, l'encart permet de vérifier que la saturation du  $V_{CPD}$  a bien été obtenue.

Les résultats pp-KPFM sont représentés sur la figure 3.13 où l'encart permet de vérifier que nous avons bien obtenu la saturation du  $V_{CPD}$  pour chaque point de mesure et notamment, sur le premier point de mesure à  $t_{del} = 0 \mu s$ . Le trait discontinu noir correspond à la mesure de  $V_{CPD}$  sans excitation électrique et le trait discontinu bleu correspond à la mesure de  $V_{CPD}$  avec une excitation électrique continue de 200 mV. Durant la période où  $t_{del} < 200 \mu s$ , nous observons que le  $V_{CPD}$  augmente rapidement pour saturer autour de 80 mV. Nous pouvons également noter que la différence entre l'amplitude du  $V_{CPD}$  à saturation et le niveau sans excitation représente une amplitude totale de 223 mV (représentée par la flèche noire), qui correspond approximativement à l'amplitude de l'excitation électrique appliquée par le générateur, qui est ici de 200 mV. Comme précédemment, nous associons la différence de 23 mV entre ces deux valeurs à des effets d'adaptation d'impédance induit par le montage électrique. Durant la période où  $t_{del} > 200 \mu s$ , nous observons que le  $V_{CPD}$  reproduit la décroissance du signal électrique appliquée sur l'échantillon et tend, vers le niveau mesuré sans excitation électrique comme attendu.

Il résulte de cette étude une étroite corrélation entre le signal d'excitation appliqué par le générateur et la mesure pp-KPFM, ce qui nous permet de conclure que notre implémentation permet de reconstruire le signal du générateur et ainsi valider notre implémentation pp-KPFM à une boucle.

### 3.2.5 Mesures pp-KPFM sous illumination

#### 3.2.5.1 Comparaison entre une configuration à une ou deux boucles de régulation

Dans cette section nous allons nous intéresser à des mesures de SPV résolues en temps. En particulier nous allons comparer, sur un même échantillon, des mesures pp-KPFM réalisées dans une configuration à une boucle, avec des mesures réalisées dans une configuration à deux boucles, sur deux équipements différents. Dans le premier cas, les mesures ont été réalisées sur un équipement présent au LETI et dans le second cas, les mesures ont été réalisées sur un équipement présent à l'IRIG. Nous précisons que les résultats obtenus dans la configuration à deux boucles ont été réalisés en collaboration avec Benjamin Grévin. Nous listons ci-après les conditions expérimentales pour chacun des dispositifs.

- LETI :
  - Période de répétition = 20 ms
  - Pompe = 2 ms
  - Sonde = 2 ms
  - Condition d'illumination : Laser 638nm avec une puissance appliquée de 11.5 mW
  - Mode pp-KPFM dans une configuration à une boucle avec une mesure résolue en temps du  $V_{CPD}$  obtenue par h-KPFM
- IRIG :
  - Période de répétition = 10 ms
  - Pompe = 2 ms
  - Sonde = 250  $\mu$ s
  - Condition d'illumination : Laser 515 nm avec une puissance appliquée de 100 mW réduit à 10% de sa valeur nominale par l'intermédiaire d'un filtre.
  - Mode pp-KPFM dans une configuration à deux boucles avec une mesure résolue en temps du  $V_{CPD}$  obtenue par h-KPFM et une mesure du  $V_{CPD}$  moyen obtenue par FM-KPFM.

Les mesures résolues en temps du SPV effectuées sur les deux systèmes de mesure sont présentées sur les figures 3.14a et 3.14b, respectivement.

Sur la figure 3.14a, l'échantillon est initialement dans l'obscurité puis nous avons évalué le SPV par pp-KPFM où  $t_{\text{del}}$  représente le déphasage de la pompe par rapport à la sonde. Le rectangle jaune illustre l'excitation laser (i.e. la pompe). Sous illumination, nous observons entre 0 et 2 ms une augmentation rapide du  $V_{\text{CPD}}$  induit par l'excitation laser. Ensuite, juste après l'excitation, nous observons une décroissance rapide du  $V_{\text{CPD}}$  jusqu'à 240 mV. Entre 2 ms et 10 ms nous observons que le  $V_{\text{CPD}}$  croît à nouveau pour finalement converger vers son niveau avant illumination autour de 330 mV. Sur la figure 3.14b, le niveau de  $V_{\text{CPD}}$  mesuré dans l'obscurité est représenté par le trait en pointillé noir. Lors du premier délai pompe sonde ( $t_{\text{del}} = 0$  ms), nous observons une rapide croissance du  $V_{\text{CPD}}$  vers 500 mV avant de décroître autour de 460 mV à 2 ms. Ensuite, juste après l'excitation laser, nous observons une rapide décroissance du  $V_{\text{CPD}}$  jusqu'à 350 mV avant de croître à nouveau pour converger vers son niveau avant illumination.

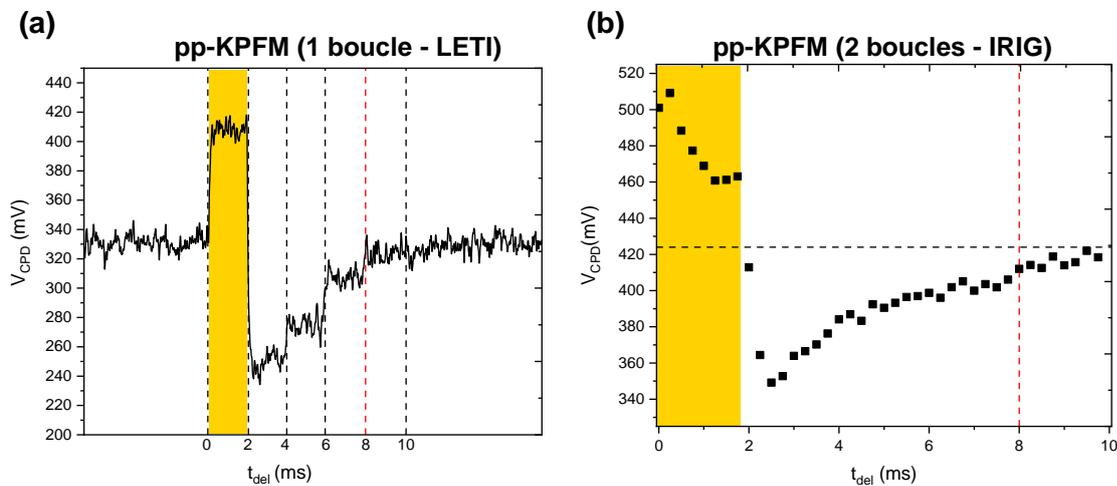


FIGURE 3.14 – Les figures (a) et (b) représentent l'évolution du  $V_{\text{CPD}}$  mesuré dans une configuration à une boucle et deux boucles sur le dispositif du LETI et de l'IRIG, respectivement. Dans les deux cas, le rectangle jaune illustre la période d'excitation optique. La ligne discontinue rouge représente l'instant où le  $V_{\text{CPD}}$  retrouve son niveau avant illumination. Les conditions expérimentales sont présentées dans le texte.

Dans les deux cas, nous observons que le  $V_{\text{CPD}}$  passe par une rapide croissance sous illumination puis par une rapide décroissance juste après l'excitation laser qui atteint un niveau inférieur au niveau mesuré dans l'obscurité. De plus, nous observons que pour les deux mesures, le  $V_{\text{CPD}}$  retrouve son niveau avant illumination, 8 ms après l'excitation laser (identifié par la ligne rouge).

Sous illumination nous observons ce qui pourrait s'apparenter à une divergence entre les deux mesures. En effet sur la figure 3.14a nous observons que le  $V_{\text{CPD}}$  reste constant pour  $t_{\text{del}} < 2$  ms alors que sur la figure 3.14b, nous observons une décroissance du  $V_{\text{CPD}}$  sur

la même période. Cette différence s'explique par une période de sonde plus importante pour les résultats présentés sur la figure 3.14a, qui implique une intégration du  $V_{CPD}$  sur une période de 2 ms, ne permettant pas de mesurer la dynamique de décroissance observée sur la figure 3.14b. Autrement dit, sous illumination, le  $V_{CPD}$  mesuré sur la figure de gauche correspond à une valeur moyenne "cachant" la décroissance du  $V_{CPD}$  identifiée sur la figure de droite.

Ainsi, malgré des différences sur l'implantation électrique, sur la configuration de mesure (une boucle et deux boucles), sur la longueur d'onde d'excitation utilisée et sur la zone de l'échantillon sondée, les deux mesures expriment les mêmes tendances nous permettant de valider notre implémentation pp-KPFM dans une configuration à une boucle. Autrement dit, nous pouvons conclure de ces résultats que la non-compensation du potentiel moyen dans notre configuration, n'impacte pas significativement les mesures SPV, ce qui nous permet d'utiliser cette configuration de mesure pour l'étude des procédés de passivation. Pour finir, la comparaison entre les deux équipements met en évidence la répétabilité des mesures pp-KPFM.

### 3.2.5.2 Application des mesures pp-KPFM pour l'imagerie

Dans cette section nous allons illustrer, sur un exemple, l'application des mesures pp-KPFM en mode imagerie qui permet d'évaluer la dépendance entre le signal SPV et la zone sondée par la pointe AFM sur l'échantillon. Nous précisons que dans le cadre de l'étude des procédés de passivation, l'obtention d'image pp-KPFM ne présente, à priori, pas d'intérêt puisque les échantillons étudiés sont supposés homogènes. Ainsi, afin de présenter le mode imagerie pp-KPFM nous nous appuyerons sur les résultats obtenus par Grévin *et al.* [114]. Nous tenons également à souligner que le groupe de Benjamin Grévin ont été les premiers à rapporter les premières images SPV obtenues par pp-KPFM sur des échantillons organiques [112].

Nous précisons que les mesures pp-KPFM ont été obtenues sur un mélange organique donneur-accepteur et que l'objectif de cette section, n'est pas de discuter des mécanismes de transfert de charges à l'origine du SPV pour ce type d'échantillon. Nous nous appuyons simplement sur les résultats obtenus par Grévin *et al.*, afin d'illustrer l'implémentation de l'approche pp-KPFM en mode imagerie, indépendamment de la physique des échantillons organiques. Ainsi, nous présentons de façon simplifiée les résultats obtenus par Grévin *et al.* et une attention particulière sera accordée à la description de la méthodologie de mesure pp-KPFM en mode imagerie.

La figure 3.15a représente un spectre du potentiel de surface obtenue par pp-KPFM où la période d'excitation est illustrée par le rectangle vert. Sous illumination, nous pouvons remarquer une rapide augmentation du potentiel de surface avant de décroître dans l'obscurité. En particulier, la dynamique de décroissance du SPV peut être modé-

lisée afin d'en extraire sa constante de temps ( $t_d$ ). Nous présenterons dans le chapitre suivant (cf section 4.3) le modèle proposé par Grévin *et al.* pour estimer cette constante de temps.

Pour obtenir une image pp-KPFM, une matrice de pixels est définie sur la zone d'intérêt de l'échantillon et, en chaque pixel, un spectre pp-KPFM est obtenu sur lequel la constante  $t_d$  est extraite via une procédure d'ajustement automatique. Ainsi, pour chaque pixel, la constante  $t_d$  peut être estimée et l'ensemble de la matrice de pixels permet de donner une représentation en deux dimensions de cette constante, comme illustrée par l'encart sur la figure 3.15b. Finalement, l'image présentée sur la figure 3.15b montre l'évolution de la constante  $t_d$  sur l'échantillon. En particulier, il apparaît très clairement que la dynamique  $t_d$  varie en fonction de la zone sondée sur l'échantillon.

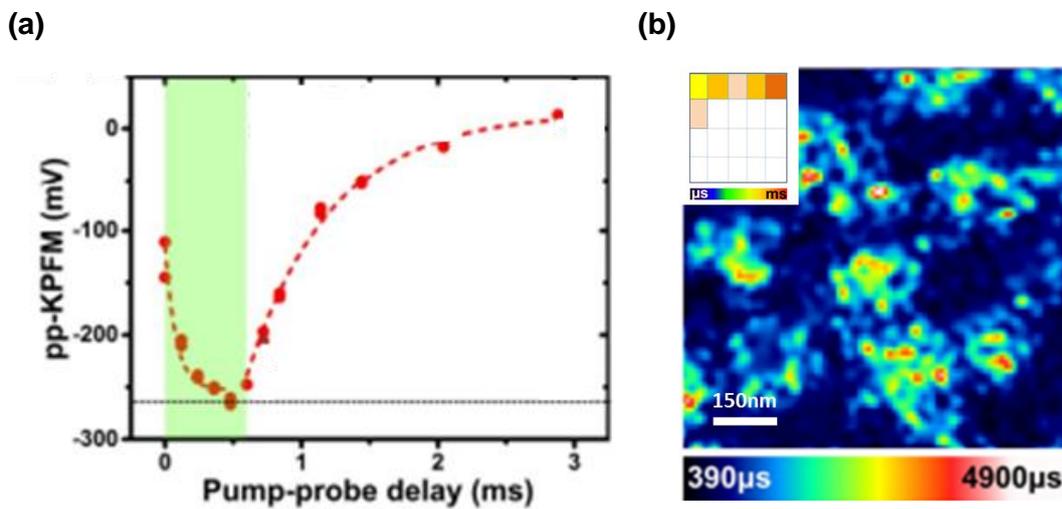


FIGURE 3.15 – (a) Spectre pp-KPFM obtenu sur un mélange organique donneur-accepteur. Le rectangle vert représente la période sous illumination correspondant à la pompe. (b) Image pp-KPFM obtenue après l'estimation de  $t_d$  via une procédure d'ajustement automatique. L'encart illustre la matrice de pixels permettant l'obtention de l'image. Il est à noter que la taille des pixels détermine la résolution spatiale de l'image. Les figures (a) et (b) ont été extraites et adaptées des travaux de Grévin *et al.*[114].

En résumé, au travers des résultats obtenus par Grévin *et al.*, nous illustrons la capacité de l'approche pp-KPFM à imager les dynamiques du SPV à l'échelle nanométrique.

### 3.2.6 Montage électrique

Dans cette section, nous allons présenter le montage électrique utilisé nous permettant la réalisation des mesures pp-KPFM dans une configuration à une boucle (figure 3.16). Nous tenons à souligner la contribution de Benjamin Grévin dans ces travaux au travers de plusieurs échanges concernant l'implémentation électrique.

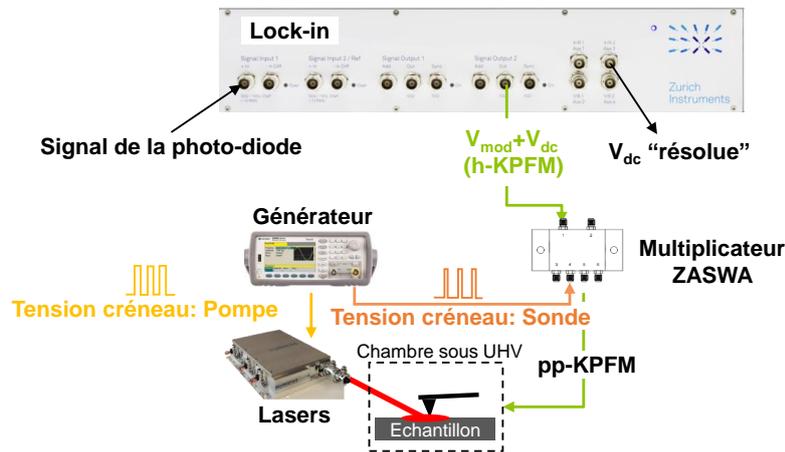


FIGURE 3.16 – Représentation schématique du montage électrique permettant la réalisation des mesures pp-KPFM avec le lock-in, le générateur de tension, le module ZASWA et les sources lasers.

Premièrement, pour effectuer les mesures h-KPFM, nous utilisons le lock-in HF2LI de la société Zurich Instrument. Le module HF2LI reçoit en entrée le signal de la photo-diode et retourne en sortie la tension de modulation ( $V_{mod}$ ) à la fréquence  $f_1 - f'_0$ , à laquelle est additionnée la tension de compensation ( $V_{dc}$ ). Ce module permet ensuite de détecter la composante de la force  $F_{mod}$  à  $f_1$ , puis d'annuler cette force via l'application d'une tension continue  $V_{dc}$  telle que  $V_{dc} = V_{CPD}$ .

Le module ZASWA joue le rôle d'un interrupteur (en anglais, RF switch) permettant de laisser passer la tension de modulation suivant une période temporelle fixée. La taille de la période temporelle est déterminée par un signal crête-à-crête provenant d'un générateur externe. Ce module prend donc en entrée les signaux  $V_{mod}$  et  $V_{dc}$ , et retourne en sortie le signal h-KPFM "pulsé" définissant la sonde (la figure 3.7 correspond au signal de sortie du module ZASWA).

Le générateur (AWG, Keysight 33622A) permet de générer deux signaux crête-à-crête synchronisés. Le premier est utilisé en entrée du module ZASWA afin de définir la période de sonde. Le deuxième est utilisé pour déterminer la période d'excitation de la source laser i.e. la pompe. Le générateur prend en entrée une tension de déclenchement

(en anglais trigger) permettant de déclencher depuis l'ordinateur la séquence de mesure pompe sonde, afin de déphaser la sonde de la pompe.

### 3.3 Comparaison entre FMI-KPFM et pp-KPFM

Pour conclure ce chapitre nous allons comparer l'approche KPFM sous illumination continue et sous illumination pulsée (FMI-KPFM) avec l'approche pp-KPFM.

La figure 3.17a représente l'évolution de  $V_{CPD}$  sous illumination continue et sous illumination pulsée comme présentée dans la section 3.1.2.2 de ce chapitre. En bref, nous observons un changement de polarité du SPV, avec sous illumination continue, une polarité positive du SPV ( $SPV_{CW} > 0$ ) et sous illumination pulsée, une polarité négative du SPV ( $SPV_{av} < 0$ ). Sous illumination pulsée, la période d'illumination et d'obscurité est de respectivement 500  $\mu s$  et 1500  $\mu s$ .

La figure 3.17b représente une mesure pp-KPFM avec une période de répétition, de pompe et de sonde de respectivement 2 ms, 500  $\mu s$  et 50  $\mu s$ . Nous avons fixé la période de répétition et de sonde afin de reproduire les conditions d'illumination pulsée utilisées sur la figure 3.17a. Nous observons durant la phase d'illumination ( $t_{del} < 500$   $\mu s$ ) une polarité du SPV positive puis dans l'obscurité, une polarité du SPV négative. En particulier, la composante négative est approximativement trois fois supérieure à la composante positive, ce qui induit une valeur moyenne négative du SPV ( $SPV_{av}$  (représenté par le trait en pointillé bleu sur la figure 3.17b).

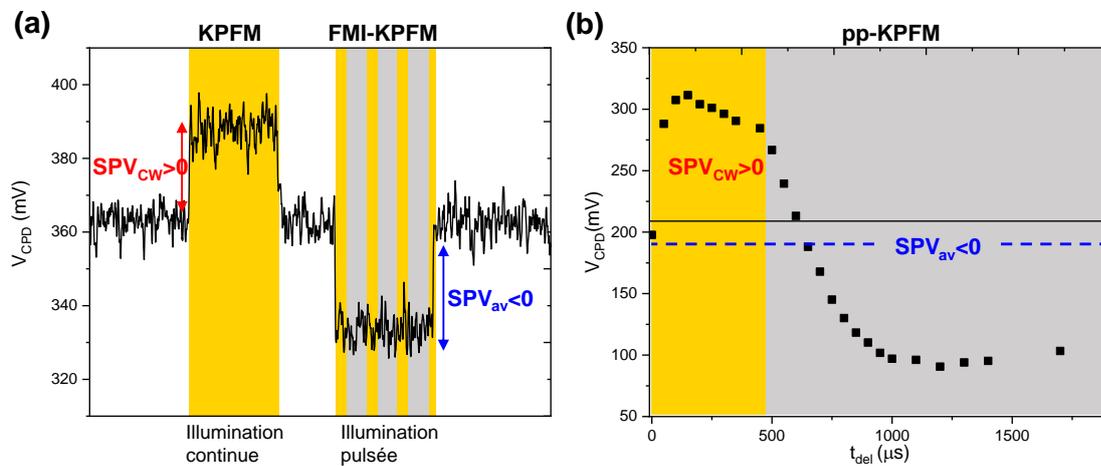


FIGURE 3.17 – (a)  $V_{CPD}$  mesuré par KPFM sous illumination continue et pulsée avec une période d'illumination de 500  $\mu s$  et une période d'obscurité de 1500  $\mu s$ . (b)  $V_{CPD}$  mesuré par pp-KPFM avec une période de répétition, de pompe et de sonde de respectivement 2 ms, 500  $\mu s$  et 50  $\mu s$

En conclusion, l'analyse pp-KPFM permet d'expliquer l'inversion de polarité observée en KPFM, par la présence d'une composante négative du SPV. En effet, sous illumination pulsée, la dominance de cette composante implique une amplitude moyenne négative du SPV qui est mesurée par KPFM ( $SPV_{av} < 0$ ). Ce dernier point met en évidence le caractère non résolu en temps de l'approche KPFM qui ne permet pas de différencier les deux composantes du SPV, puisque seule la valeur du SPV intégrée durant toute la période de répétition est détectée par KPFM.

Pour finir, nous remarquons que l'amplitude mesurée par KPFM sous illumination continue est environ quatre fois inférieure à celle mesurée par pp-KPFM durant la phase d'illumination ( $t_{del} < 500 \mu s$ ). Cette observation met en évidence que sous illumination continue l'amplitude du SPV mesurée correspond à une valeur stationnaire obtenue uniquement après équilibrage des charges.

Plus généralement, au travers de cette comparaison entre KPFM et pp-KPFM, nous montrons la nécessité d'utiliser une approche résolue en temps de type pp-KPFM pour pouvoir estimer de façon directe l'ensemble des composantes du SPV.

**Ce qu'il faut retenir...**

Dans ce chapitre, nous avons présenté trois approches basées sur une analyse du SPV sous illumination continue (méthode de Goodman), sous illumination pulsée par KPFM (FMI-KPFM) et sous illumination pulsée par pp-KPFM. Tout d'abord, nous avons montré que l'approche de Goodman n'était pas adaptée pour notre dispositif de mesure, puisque la profondeur de pénétration des lasers disponibles ne permettait pas de respecter les conditions d'applicabilité de l'approche de Goodman. Ensuite, nous avons détaillé l'approche FMI-KPFM et pu mettre en évidence, sur plusieurs procédés de passivation, la présence de sous-composantes du SPV sans pouvoir les déterminer directement.

Pour finir, nous avons présenté l'approche pp-KPFM qui permet une mesure résolue en temps du SPV. En particulier, nous avons pu valider l'implémentation de l'approche pp-KPFM dans une configuration à une boucle au travers d'une série de tests électriques et optiques. En bref, nous n'observons pas d'effet significatif sur la hauteur mesurée en Z par nc-AFM ce qui nous permet de valider notre implémentation pour l'étude des procédés de passivation.

En conclusion de ce chapitre, nous avons pu comparer l'approche KPFM sous illumination continue et sous illumination pulsée avec l'approche pp-KPFM et nous retiendrons de ces mesures la nécessité d'utiliser une approche résolue en temps pour estimer les dynamiques du SPV.

## Bibliographie du présent chapitre

- [3] Evan OUDOT et al. « Hydrogen passivation of silicon/silicon oxide interface by atomic layer deposited hafnium oxide and impact of silicon oxide underlayer ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 36.1 (2018), 01A116.
- [15] G. DINGEMANS et al. « Status and prospects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based surface passivation schemes for silicon solar cells ». In : *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* (2012). DOI : 10.1116/1.4728205.
- [42] Leeor KRONIK et al. « Surface photovoltage phenomena : theory, experiment, and applications ». In : *Surface science reports* 37.1-5 (1999), p. 1-206.
- [91] Mehrdad M MOSLEHI et al. « Thin SiO<sub>2</sub> insulators grown by rapid thermal oxidation of silicon ». In : *Applied physics letters* 47.12 (1985), p. 1353-1355.
- [92] Thomas LAUINGER et al. « Optimization and characterization of remote plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon nitride for the passivation of p-type crystalline silicon surfaces ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 16.2 (1998), p. 530-543.
- [93] Xuemei CHENG et al. « Surface Passivation Properties of HfO<sub>2</sub> Thin Film on n-Type Crystalline Si ». In : *IEEE Journal of Photovoltaics* 7.2 (2017), p. 479-485.
- [99] D. K. SCHRODER. « Surface voltage and surface photovoltage : History, theory and applications ». In : *Meas. Sci. Technol.* 12.3 (2001), p. 16-31. DOI : 10.1088/0957-0233/12/3/202.
- [100] Alvin M. GOODMAN. « A method for the measurement of short minority carrier diffusion lengths in semiconductors ». In : *Journal of Applied Physics* (1961). DOI : 10.1063/1.1728351.
- [101] G. ZOTH et al. « A fast, preparation-free method to detect iron in silicon ». In : *J. Appl. Phys.* 67.11 (1990), p. 6764-6771. DOI : 10.1063/1.345063.
- [102] J. LAGOWSKI et al. « Non-contact mapping of heavy metal contamination for silicon IC fabrication ». In : *Semicond. Sci. Technol.* (1992). DOI : 10.1088/0268-1242/7/1A/036.
- [103] K MAHFOUD et al. « Influence of Oxygen on Rapid Thermal Co-Diffusion of Phosphorus and Aluminium in Silicon ». In : *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 387 (1995).
- [104] Arnold R MOORE. « Theory and experiment on the surface-photovoltage diffusion-length measurement as applied to amorphous silicon ». In : *Journal of applied physics* 54.1 (1983), p. 222-228.
- [105] Masaki TAKIHARA et al. « Minority carrier lifetime in polycrystalline silicon solar cells studied by photoassisted Kelvin probe force microscopy ». In : *Applied Physics Letters* 93.2 (2008), p. 021902.

- [106] BOROWIK et al. « Measuring the lifetime of silicon nanocrystal solar cell photo-carriers by using Kelvin probe force microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy ». In : *Nanotechnology* 25.26 (2014). DOI : 10.1088/0957-4484/25/26/265703.
- [107] Paul NARCHI et al. « Nanoscale investigation of carrier lifetime on the cross section of epitaxial silicon solar cells using Kelvin probe force microscopy ». In : *IEEE Journal of Photovoltaics* 6.6 (2016), p. 1576-1580.
- [108] Pablo A FERNÁNDEZ GARRILLO et al. « Photo-carrier multi-dynamical imaging at the nanometer scale in organic and inorganic solar cells ». In : *ACS applied materials & interfaces* 8.45 (2016), p. 31460-31468.
- [109] Guozheng SHAO et al. « Intensity-modulated scanning Kelvin probe microscopy for probing recombination in organic photovoltaics ». In : *ACS nano* 8.10 (2014), p. 10799-10807.
- [110] Liam COLLINS et al. « Breaking the time barrier in Kelvin probe force microscopy : fast free force reconstruction using the G-Mode platform ». In : *ACS nano* 11.9 (2017), p. 8717-8729.
- [111] J MURAWSKI et al. « Pump-probe Kelvin-probe force microscopy : Principle of operation and resolution limits ». In : *Journal of Applied Physics* 118.15 (2015), p. 154302.
- [112] Benjamin GRÉVIN et al. « Implementation of data-cube pump-probe KPFM on organic solar cells ». In : *Beilstein journal of nanotechnology* 11.1 (2020), p. 323-337.
- [113] Zeno SCHUMACHER et al. « The limit of time resolution in frequency modulation atomic force microscopy by a pump-probe approach ». In : *Applied Physics Letters* 110.5 (2017), p. 053111.
- [114] Valentin AUBRIET et al. « Hidden surface photovoltages revealed by pump probe KPFM ». In : *arXiv preprint arXiv :2111.10865* (2021).

# Caractérisation des interfaces enterrées par analyse résolue en temps du photo-potentiel de surface

## Sommaire du présent chapitre

---

<b>4.1 Mesures pp-KPFM pour la caractérisation des interfaces enterrées : Principe</b>	<b>105</b>
<b>4.2 Analyse qualitative du SPV</b>	<b>106</b>
4.2.1 Corrélation entre l'amplitude du SPV sous illumination et la densité de défauts profonds . . . . .	106
4.2.2 États de piégeage lents . . . . .	108
4.2.3 Résumé . . . . .	116
<b>4.3 Analyse quantitative du SPV</b>	<b>117</b>
<b>4.4 Limites expérimentales de l'analyse du SPV à deux composantes par pp-KPFM</b>	<b>120</b>
<b>4.5 Spectres SPV résolus en temps pour l'analyse de la qualité de passivation</b>	<b>124</b>
4.5.1 Importance de la préparation de surface . . . . .	124
4.5.2 Influence du recuit sur la densité des pièges et sur le temps de recombinaison . . . . .	127
4.5.3 Comparaison entre piégeage de charges et courant d'obscurité . . . . .	132
<b>4.6 Perspectives d'amélioration de l'approche pp-KPFM</b>	<b>135</b>

---

4.6.1 Constat sur un substrat de 300 mm . . . . .	135
4.6.2 Solution proposée : pp-KP . . . . .	137

---

**Résumé...**

Ce chapitre sera dédié à la compréhension des mécanismes à l'origine du SPV, à l'application de l'approche pp-KPFM pour la caractérisation des interfaces enterrées et à la présentation des perspectives d'amélioration pour l'application en industrie de l'approche pp-KPFM. Dans un premier temps nous proposerons une analyse qualitative puis quantitative du SPV. Nous verrons que celui-ci peut être décrit par deux sous-composantes. Plus précisément, nous montrerons que le SPV peut être induit par la migration des porteurs de charges vers la surface du silicium mais aussi par des mécanismes de piégeage de charges causés par l'empilement de passivation. Dans un second temps, nous appliquerons l'approche pp-KPFM pour la caractérisation des interfaces enterrées par analyse résolue en temps du photo-potentiel de surface. L'impact de la préparation de surface avant le dépôt de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sera étudié. De même, le rôle du recuit sur les propriétés de passivation sera discuté. En particulier, nous verrons que le recuit influence la densité de pièges. Pour finir, une attention particulière sera accordée concernant la comparaison des mesures SPV avec des mesures de courant d'obscurité. Au travers de l'ensemble de ces analyses, nous verrons que le procédé de passivation détermine les mécanismes de piégeage mesurés par pp-KPFM. À la fin de ce chapitre, nous identifierons les limites de l'approche pp-KPFM concernant la caractérisation de substrat 300 mm dans un contexte industriel. Pour finir, nous proposerons une perspective d'amélioration via une mesure du potentiel de surface à partir d'une sonde de Kelvin en remplacement de l'approche KPFM.

## 4.1 Mesures pp-KPFM pour la caractérisation des interfaces enterrées : Principe

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus par pp-KPFM. Dans un souci de clarté, nous allons rappeler les éléments de cette configuration de mesure. Pour plus de détails sur les mesures pp-KPFM, le lecteur peut se référer au chapitre II (cf section 3.2).

La figure 4.1a illustre la configuration de mesure dans le cadre de l'étude du photo-potentiel résolu en temps pour la caractérisation des interfaces enterrées. Précisément, les défauts sont situés à l'interface entre le silicium et la couche de passivation<sup>1</sup>. Dans l'exemple présenté sur la figure 4.1a, les charges fixes positives contenues dans la couche de passivation induisent une zone de déplétion en surface du silicium. Ainsi, sous illumination, les électrons photo-générés dans le silicium migrent vers la surface et provoquent une déviation du potentiel de surface, à l'origine du SPV, qui peut être mesurée par pp-KPFM (il est à noter sur la figure 4.1a, la position de la pointe AFM située sur la couche de passivation). La figure 4.1b illustre le principe de mesure par pp-KPFM où nous avons précisé les paramètres de mesure tels que la période de répétition, la période d'excitation (pompe) et de mesure (sonde). Pour finir, les mesures résolues en temps du SPV sont obtenues via le déphasage entre la pompe et la sonde ( $t_{del}$ ).

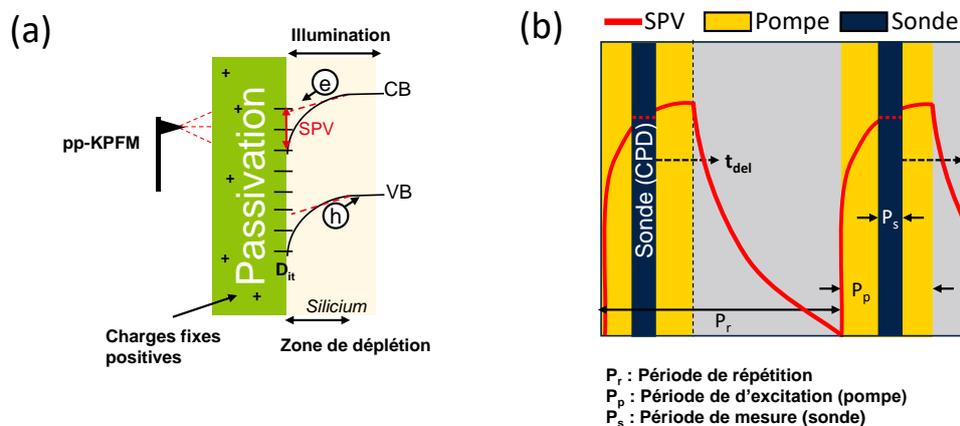


FIGURE 4.1 – (a) Configuration des mesures pp-KPFM pour l'étude des interfaces enterrées. (b) Principe des mesures pp-KPFM. Il est précisé sur la figure les paramètres de mesure tels que la période de répétition, la période de d'excitation (pompe) et de mesure (sonde).

Dans chacune des sections présentées dans ce chapitre, nous préciserons le procédé

1. Nous préciserons ce point dans ce chapitre

de passivation utilisé mais aussi les paramètres de mesure pp-KPFM. Nous voulons également souligner que les conditions d'illumination utilisées sont identiques pour l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre. Précisément, nous avons utilisé une source d'excitation laser avec une longueur d'onde de 638 nm et une puissance optique d'environ  $4 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Pour finir, l'ensemble des mesures pp-KPFM présentées dans ce chapitre correspondent à la moyenne de seize spectres SPV uniformément répartis sur une zone de  $1 \mu\text{m} \times \mu\text{m}$ , ce qui permet d'améliorer le rapport signal/bruit.

## 4.2 Analyse qualitative du SPV

Dans cette section, nous allons décrire les différents mécanismes de transfert de charges à l'origine de l'établissement du SPV, afin de proposer un modèle qualitatif permettant de décrire l'évolution du SPV.

### 4.2.1 Corrélation entre l'amplitude du SPV sous illumination et la densité de défauts profonds

Dans le chapitre II (cf section 2.3.3) nous avons pu identifier que sous illumination continue, l'amplitude du SPV pouvait être limitée par la densité de défauts ( $D_{it}$ ) présents au milieu de la bande interdite du silicium [98]. En particulier, nous avons conclu que l'augmentation du niveau de  $D_{it}$  induit une augmentation du taux de recombinaison qui pouvait limiter l'amplitude du SPV sous illumination continue. Ainsi dans cette première section, nous allons étendre les conclusions du chapitre II et évaluer l'impact du niveau de  $D_{it}$  sur l'amplitude du SPV mesurée sous illumination pulsée par pp-KPFM.

Dans cette étude, nous allons présenter et comparer les résultats pp-KPFM et COCOS dans le cas d'un empilement de  $\text{Si/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(325^\circ\text{C})/\text{Al}_2\text{O}_3(100^\circ\text{C})$ . Le  $\text{SiO}_2$  a été formé par voie chimique et les dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été déposés par ALD thermique à  $325^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ , avec comme précurseur, de l'eau et du TMA. Nous avons déposé 2 nm, 5 nm et 13 nm d' $\text{Al}_2\text{O}_3(100^\circ\text{C})$  sur un dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3(325^\circ\text{C})$  composé de six cycles ALD. Pour finir, l'empilement de passivation a été recuit à  $400^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$  pendant 120 min. Nous invitons le lecteur à se référer à la section 1.2.1 pour plus de détails concernant le procédé de dépôt ALD et d'oxydation en voie chimique.

L'amplitude maximale du SPV sous illumination pulsée ( $\text{SPV}_I$ ), mesurée par pp-KPFM, est représentée sur la figure 4.2a. L'encart précise l'origine du paramètre  $\text{SPV}_I$  avec en jaune la période d'excitation laser, en gris la période d'obscurité et en rouge le signal SPV au cours d'une période de répétition. De ces résultats nous observons une augmentation de l'amplitude  $\text{SPV}_I$  en fonction de l'épaisseur d' $\text{Al}_2\text{O}_3(100^\circ\text{C})$  déposée. La figure 4.2b représente l'évolution du niveau de  $D_{it}$  correspondant à la densité de défauts situés au milieu de la bande interdite du silicium en fonction de l'épaisseur de

la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3(100^\circ\text{C})$  déposée. Nous avons également superposé sur cette figure l'évolution de la densité de charges totale ( $Q_{\text{tot}}$ ). Nous observons que le niveau de  $Q_{\text{tot}}$  ainsi que le niveau de  $D_{\text{it}}$  diminue avec l'augmentation de l'épaisseur d' $\text{Al}_2\text{O}_3(100^\circ\text{C})$  déposée.

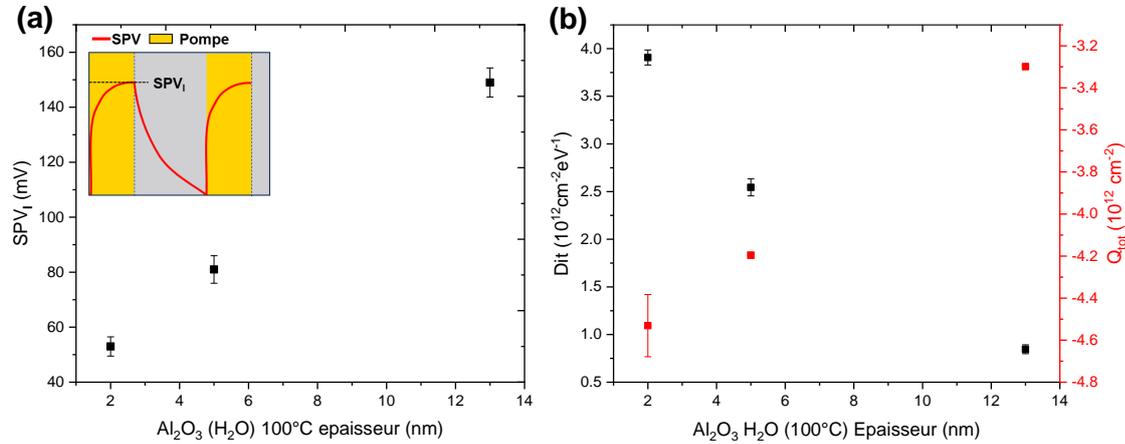


FIGURE 4.2 – (a) Évolution du paramètre  $\text{SPV}_I$  en fonction de l'épaisseur d' $\text{Al}_2\text{O}_3(100^\circ\text{C})$  déposée. (b) Évolution des paramètres  $D_{\text{it}}$  et  $Q_{\text{tot}}$  en fonction de l'épaisseur d' $\text{Al}_2\text{O}_3(100^\circ\text{C})$  déposée.

L'analyse des figures 4.2a et 4.2b est à mettre en parallèle avec les conclusions du chapitre II [98]. En effet, nous avons rapporté qu'en accumulation, l'amplitude du SPV sous illumination continue est limitée par le niveau de  $D_{\text{it}}$  devant la charge totale  $Q_{\text{tot}}$ . De plus, nous avons observé que le signe de la charge totale détermine la polarité du SPV sous illumination. Pour finir nous avons observé que pour des niveaux de  $D_{\text{it}}$  équivalents, l'augmentation de la charge fixe induit une augmentation de l'amplitude du SPV sous illumination continue.

Ici, la comparaison des figures 4.2a et 4.2b confirme nos observations précédentes concernant l'analyse du SPV sous illumination continue. Premièrement, nous observons que la polarité du  $\text{SPV}_I$  est positive, ce qui est accord avec la présence d'une densité de charges fixes négatives ( $Q_{\text{tot}} < 0$ ) dans l'empilement de passivation. Deuxièmement, nous observons que l'amplitude du  $\text{SPV}_I$  est limitée par le niveau de  $D_{\text{it}}$  devant la densité de charges  $Q_{\text{tot}}$ , puisque lorsque le niveau de  $D_{\text{it}}$  augmente l'amplitude du  $\text{SPV}_I$  diminue alors que la densité de charges augmente. Sans dépendance du niveau de  $D_{\text{it}}$  sur l'amplitude de  $\text{SPV}_I$ , une augmentation de la densité de charges  $Q_{\text{tot}}$  devrait impliquer une augmentation de l'amplitude de  $\text{SPV}_I$  puisque sous illumination, une plus grande quantité de charges photo-générées dans le silicium devrait être nécessaire pour compenser l'augmentation de  $Q_{\text{tot}}$ . Or, nous observons le contraire ce qui implique

qu'en accumulation le niveau de  $D_{it}$  limite l'amplitude du  $SPV_I$ .

La non-dépendance directe du  $SPV_I$  avec la densité de charge  $Q_{tot}$  peut s'expliquer par une interface Si-SiO<sub>2</sub> en accumulation. En effet, en accumulation, le silicium est intrinsèquement plus "résistant" aux changements induit par l'illumination, puisque ce sont les trous qui migrent vers la surface dans une zone où la densité de trous est déjà importante [42].

À l'inverse, le niveau  $D_{it}$  peut lui impacter l'amplitude de  $SPV_I$  puisque ce dernier dépend d'un équilibre entre taux de génération et taux de recombinaison. Le taux de génération est déterminé par le nombre de photons absorbés dans le silicium et ne dépend pas de la densité de défauts. À l'inverse, le taux de recombinaison est dépendant de la densité de défauts et de leur position dans la bande interdite. En particulier, ce sont les défauts situés au milieu de la bande interdite qui vont principalement assister les mécanismes de recombinaison [41]. En conséquence, nous associons l'augmentation de l'amplitude de  $SPV_I$  à une diminution du taux de recombinaison causée par une diminution de la densité de défauts au milieu de la bande interdite. Ainsi dans le cas présent, l'amplitude de  $SPV_I$  est déterminée par la migration des trous vers la surface du silicium, qui est limitée par un équilibre entre taux de génération et taux de recombinaison

Cette étude comparative entre pp-KPFM et COCOS permet de conclure que l'augmentation de l'amplitude du  $SPV_I$  peut être considérée comme un indicateur permettant d'identifier une amélioration de la qualité de passivation chimique. Plus concrètement, nous confirmons par pp-KPFM une amélioration de la qualité de passivation chimique via l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100°C) déposée. Dans la littérature, cet effet a communément attribué à la passivation des liaisons pendantes via l'apport de l'hydrogène.

#### 4.2.2 États de piégeage lents

Jusqu'à présent, nous avons considéré uniquement l'amplitude du SPV sous illumination ( $SPV_I$ ), que nous associons à un équilibre entre taux de génération et taux de recombinaison des charges à la surface du silicium. Plus précisément, dans le cas où la charge fixe contenue dans l'empilement de passivation est négative ( $Q_{tot} < 0$ ), la migration des trous vers la surface induit un  $SPV_I$  positif, pouvant être limité par la densité de défauts situés au milieu de la bande interdite du silicium. Dans cette section, nous allons compléter cette représentation du SPV et montrer qu'en plus des considérations précédentes, des mécanismes de piégeage de charges doivent être considérés. Dans un premier temps nous discuterons du cas où le SPV est composé de deux polarités de signes opposés puis dans un second temps, nous présenterons le cas où le SPV est décrit

par de deux composantes de même signe.

#### 4.2.2.1 SPV à deux composantes de polarité opposée

Dans cette section, nous allons proposer une analyse qualitative permettant de décrire le SPV comme la somme de deux composantes, avec une première contribution positive induite par la migration des trous vers la surface du silicium et une deuxième contribution négative causée par des processus de piégeage de charge. Dans ce contexte, nous illustrerons notre analyse dans le cas d'un empilement de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  où le  $\text{SiO}_2$  a été formé par oxydation chimique et l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  a été déposé à  $325^\circ\text{C}$  par ALD en utilisant comme précurseur le TMA et de l'eau comme oxydant. L'épaisseur d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  déposée est de 13 nm. Nous précisons que l'empilement a subi un recuit de 120 min à  $400^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$ . Les résultats obtenus pp-KPFM sont présentés sur la figure 4.3, où les périodes de la pompe et de la sonde ont été fixées respectivement à  $500\ \mu\text{s}$  et  $50\ \mu\text{s}$  sur une période de répétition de 2 ms.

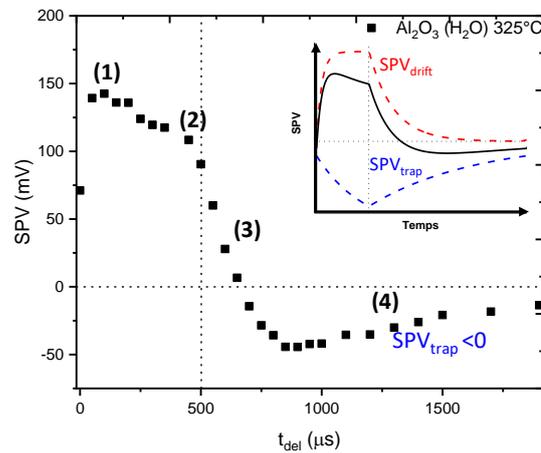


FIGURE 4.3 – SPV résolu en temps mesuré par pp-KPFM, avec des périodes de pompe et de sonde de respectivement  $500\ \mu\text{s}$  et  $50\ \mu\text{s}$  sur une période de répétition de 2 ms. Les labels 1 à 4 présentés sur la figure permettent d'identifier les mécanismes décrits dans le texte tels que (1) migration des trous vers la surface (2) piégeage des électrons dans l'empilement de passivation (3) recombinaison des trous et (4) dépiégeage des électrons. L'encart permet d'illustrer l'évolution du SPV au cours du temps (courbe noire) comme étant la somme d'une composante positive ( $\text{SPV}_{\text{drift}}$ ) et d'une composante négative ( $\text{SPV}_{\text{trap}}$ )

Nous précisons que sur la figure 4.3, nous avons soustrait le niveau de  $V_{\text{CPD}}$  mesuré par pp-KPFM durant la période de répétition avec le niveau de  $V_{\text{CPD}}$  mesuré avant l'excitation laser. Ainsi, lorsque le SPV est égal à zéro, cela signifie que le potentiel de

surface est totalement revenu à son niveau d'équilibre avant illumination (illustré par la ligne en traits discontinus horizontal). D'autre part, la ligne discontinue verticale illustre la période sous illumination ( $t_{del} < 500 \mu s$ ).

L'analyse du comportement du SPV présentée sur la figure 4.3 révèle l'existence de quatre régimes dynamiques distincts référencés de 1 à 4 sur la figure. Sous illumination ( $t_{del} < 500 \mu s$ ), le SPV est positif et atteint rapidement son amplitude maximale autour de 150 mV lors des premiers délais pompe sonde. Cette augmentation rapide du SPV (1) est suivie d'une lente diminution (2) vers une valeur moins positive sous illumination autour de 115 mV. Dans l'obscurité ( $t_{del} > 500 \mu s$ ), le SPV diminue rapidement (3) et change de signe pour atteindre un équilibre autour de -50 mV. Une fois cet équilibre atteint, le SPV diminue lentement et converge vers 0. Comme l'illustre l'encart de la figure 4.3, cette séquence d'événements ne peut être expliquée que par la coexistence d'un photo-potential positif et négatif avec des dynamiques différentes. Précisément nous associons la croissance et la décroissance de la composante positive ( $SPV_{drift}$ ) aux étapes (1) et (3) référencées sur la figure 4.3. Similairement, nous associons la croissance et la décroissance de la composante négative ( $SPV_{trap}$ ) aux étapes (2) et (4) référencées sur la figure 4.3.

À présent, nous allons discuter des mécanismes pouvant être à l'origine des étapes (1) à (4) au travers de la figure 4.4. Dans l'état initial avant illumination, le potentiel de surface résulte d'un équilibre entre toutes les charges contenues dans la structure. Dans l'empilement  $SiO_2/Al_2O_3$ , nous distinguons les charges fixes ( $Q_f$ ), les charges piégées dans l'oxyde ( $Q_{ot}$ ) et les charges d'interface ( $Q_{it}$ ). Le premier type de charges n'est pas en communication électrique avec le silicium sous-jacent, i.e., aucune charge ne peut être échangée. Au contraire, les charges piégées dans l'oxydes peuvent communiquer avec le silicium par effet tunnel assisté par les défauts/phonons. Enfin, les charges d'interface sont situées à l'interface Si- $SiO_2$  et peuvent communiquer directement avec le silicium. Nous pouvons noter que les états situés en dessous (au-dessus) du niveau de Fermi intrinsèque sont référencés comme des états donneurs (accepteurs) qui sont chargés positivement (neutres) lorsqu'ils sont vides, et neutres (chargés négativement) lorsqu'ils sont occupés. Par conséquent, les états situés sous le niveau de Fermi sont occupés et donc neutres. Parmi ces états, nous distinguons les centres de recombinaison et les pièges. Précisément, les centres de recombinaison sont proches du milieu du gap et peuvent communiquer avec la bande de valence et la bande de conduction [8]. La densité d'états proche du milieu du gap est contrôlée par la densité des liaisons pendantes, également référencées comme centre Pb. Au contraire, les états proches des bandes sont identifiés comme des pièges et peuvent échanger des charges uniquement avec la bande la plus proche. L'ensemble de ces éléments est illustré sur la figure 4.4a.

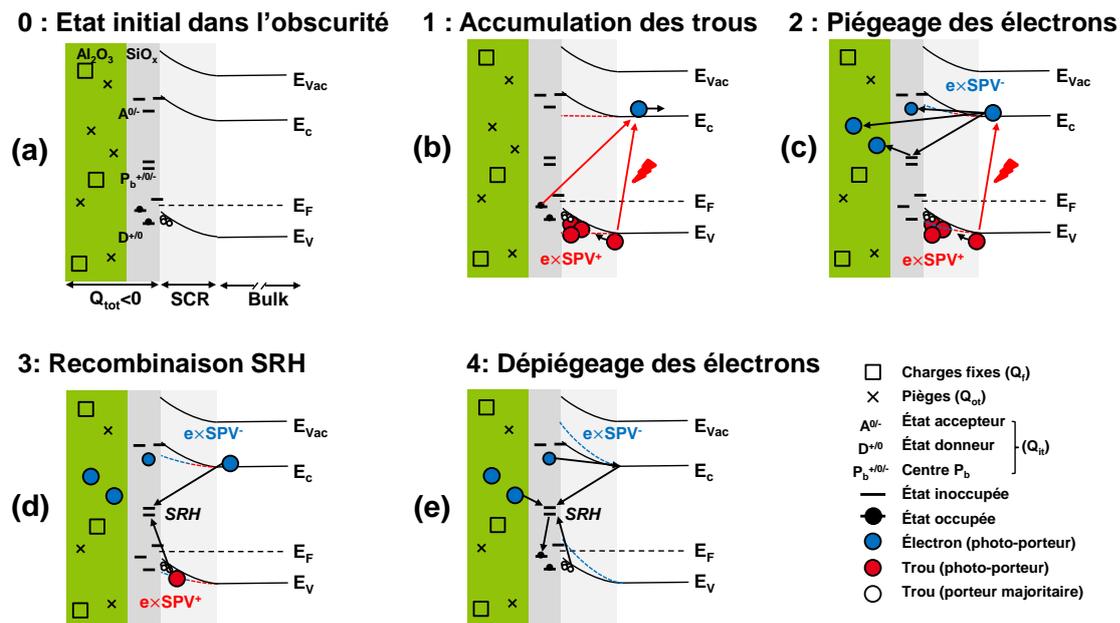


FIGURE 4.4 – Diagramme de bande simplifié et état électrostatique dans l'obscurité et sous illumination illustré pour un échantillon de silicium passivé par une couche d' $Al_2O_3(H_2O)$  déposée sur du  $SiO_2$ . Les étapes (1) à (4) identifiées sur la figure 4.3 sont décrites par les figures (b), (c), (d) et (e) respectivement. (a) Configuration initiale du potentiel de surface dans l'obscurité. La courbure de bande vers le haut résulte de l'existence d'une charge négative totale permanente contenue dans l'empilement de passivation ( $Q_{tot} < 0$ ). La charge totale est la somme des sous-composantes telles que les charges fixes ( $Q_f$ ), les pièges situés dans l'empilement de passivation ( $Q_{ot}$ ) et les charges d'interfaces ( $Q_{it}$ ). (b) Augmentation du SPV (étape 1) en raison de l'accumulation de trous photo-générés à l'interface Si– $SiO_2$ , pouvant être accompagnée d'une dépopulation partielle des états donneurs. Ensuite, le SPV diminue (étape 2) en raison des mécanismes de piégeage des électrons qui tendent à faire écran aux trous accumulés. Les lignes discontinues rouge/bleu illustrent l'équilibre entre les composantes positives et négatives. (d) Après l'extinction de l'impulsion lumineuse, les porteurs photo-générés se recombinent (étape 3), la recombinaison est assistée par les états au milieu de bande interdite. (e) Les charges piégées à l'étape 2 sont remises dans le silicium (étape 4) et le SPV retrouve son niveau d'équilibre avant illumination. Il est à noter que la pointe AFM est positionnée au-dessus des 13 nm d' $Al_2O_3$  et que les porteurs sont générés dans le silicium. Par souci de simplicité, les quasi-niveaux de Fermi et la position en énergie des pièges dans l'empilement de passivation ne sont pas représentés.

Afin de respecter le principe de neutralité des charges, en condition d'équilibre, la surface du silicium est en accumulation en raison d'une charge négative permanente

( $Q_{\text{tot}} < 0$ ) contenue dans l'empilement  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (figure 4.4a). Il faut souligner que la charge  $Q_{\text{tot}}$  correspond à la somme de  $Q_f$ ,  $Q_{\text{ot}}$  et  $Q_{\text{it}}$ . Sous illumination, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la bande interdite induit la génération de paires électron-trou dans le silicium. En raison d'une courbure de bande positive, les trous migrent vers la surface et tendent à diminuer la barrière de potentiel à l'interface  $\text{Si}-\text{SiO}_2$  (figure 4.4b). Nous pouvons noter que le SPV positif sous illumination est la conséquence directe d'une densité de charges  $Q_{\text{tot}}$  négatives. De toute évidence, sous illumination, la densité de charges à la surface du silicium s'écarte du niveau de Fermi d'équilibre. Cette déviation de la densité de charges doit être décrite en termes de quasi-niveau de Fermi (non représenté sur la figure 4.4). En conséquence, en raison de la déviation du niveau de Fermi à la surface du silicium, certains états donneurs peuvent devenir inoccupés sous illumination, ce qui peut augmenter la contribution de la charge positive dans le bilan des charges totales. Ainsi, nous associons l'augmentation rapide du SPV (référéncée comme l'étape 1 sur la figure 4.3) au temps nécessaire pour séparer les charges via le champ électrique présent dans la ZCE mais aussi à la dépopulation d'une partie des états donneurs comme illustré sur la figure 4.4b.

Ensuite, comme indiqué par l'étape (2) sur la figure 4.3, nous observons une diminution du SPV sous illumination. Ceci met en évidence la présence d'états lents qui peuvent interagir avec les charges photo-générées. Plus précisément, en raison de la diminution de la barrière de potentiel au cours de la phase (1), nous nous attendons à ce que des électrons photo-générés soient piégés dans les états accepteurs [8] soit dans l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par effet tunnel [115] soit par saut de charge via les centres Pb [116] (figure 4.4c). Les charges piégées doivent augmenter la contribution des charges négatives dans le bilan des charges total afin de diminuer l'amplitude positive du SPV sous illumination. Un équilibre entre les charges positives et négatives est alors atteint.

Dans l'obscurité, les électrons photo-générés peuvent se recombiner avec les trous par recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH). Précisément, nous associons la décroissance rapide identifiée par l'étape (3) sur la figure 4.3d aux mécanismes de recombinaison SRH comme illustré sur la figure 4.4d.

Après recombinaison des charges photo-générées, le SPV ne revient pas immédiatement à sa valeur initiale avant l'illumination. Au contraire, le SPV change de signe en raison des charges négatives piégées dans l'empilement  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  qui modifient temporairement le potentiel de surface dans l'obscurité (représenté par la ligne en pointillé bleu sur la figure 4.4c). Pour que le potentiel de surface puisse revenir à son état initial (étape 0) les électrons piégés doivent être réémis dans le silicium (figure 4.4e). Une fois réémis, les électrons peuvent se recombiner via les défauts (SRH). Nous associons les mécanismes de dépiégeage référencés sur la figure 4.4e comme étant responsables de l'étape (4) référencée sur la figure 4.3. Comme attendu, les mécanismes de dépiégeage

apparaissent plus lents que les mécanismes de recombinaison puisque ces derniers nécessitent la réémission des électrons dans le silicium.

En résumé, l'analyse qualitative du SPV nous a montré que celui-ci pouvait être décrit par deux composantes avec des polarités opposées, que nous pouvons différencier dans le domaine temporel. Précisément, nous associons la composante rapide ( $SPV_{drift}$ ) à la migration des trous à la surface du silicium puis à leur recombinaison (étapes 1 et 3) et la composante lente ( $SPV_{trap}$ ) aux mécanismes de transfert de charges (piégeage/dépiégeage) dans l'empilement  $SiO_2/Al_2O_3$  (étapes 2 et 4).

#### 4.2.2.2 SPV à deux composantes de même polarité

Dans la section précédente, nous avons pu identifier une composante  $SPV_{trap}$  négative liée aux mécanismes de piégeage d'électrons dans l'empilement de passivation. À présent, nous allons voir que la composante  $SPV_{trap}$  peut changer de signe en fonction du procédé de passivation. Nous allons illustrer ce point avec un empilement  $SiO_2/Al_2O_3(O_3)$ . Le  $SiO_2$  a été formé en voie aqueuse et l'alumine a été déposée par ALD en utilisant comme précurseur oxydant l'ozone ( $O_3$ ). L'épaisseur d' $Al_2O_3$  déposée est de 13 nm et nous précisons que l'empilement a été recuit à  $400^\circ C$  sous  $N_2$  pendant 120 min.

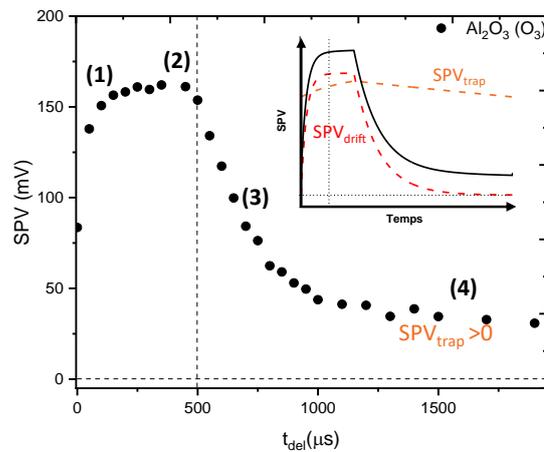


FIGURE 4.5 – SPV résolu en temps mesuré par pp-KPFM avec une période de pompe et de sonde de  $500 \mu s$  et  $50 \mu s$ , respectivement sur une période de répétition de 2 ms. Les labels présentés sur la figure permettent d'identifier les mécanismes décrits dans le texte tels que (1) migration des trous vers la surface (2) piégeage des trous dans l'empilement de passivation (3) recombinaison des trous et (4) dépiégeage des trous. L'encart permet d'illustrer l'évolution du SPV au cours du temps (courbe noire) comme étant la somme de deux composantes positives avec des constantes de temps rapide ( $SPV_{drift}$ ) et lente ( $SPV_{trap}$ )

La figure 4.5 montre les résultats pp-KPFM obtenus sur le dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{O}_3)$ . Les mesures ont été réalisées avec une période de pompe et de sonde fixée à  $50 \mu\text{s}$  et  $500 \mu\text{s}$ , respectivement sur une période de répétition de 2 ms. Sous illumination, nous observons que le SPV sature vers un maximum autour de 150 mV. Durant la phase d'obscurité, nous observons que le SPV ne converge pas directement vers zéro et reste positif à la fin de la période de répétition (i.e. le potentiel de surface ne retrouve pas son niveau initial).

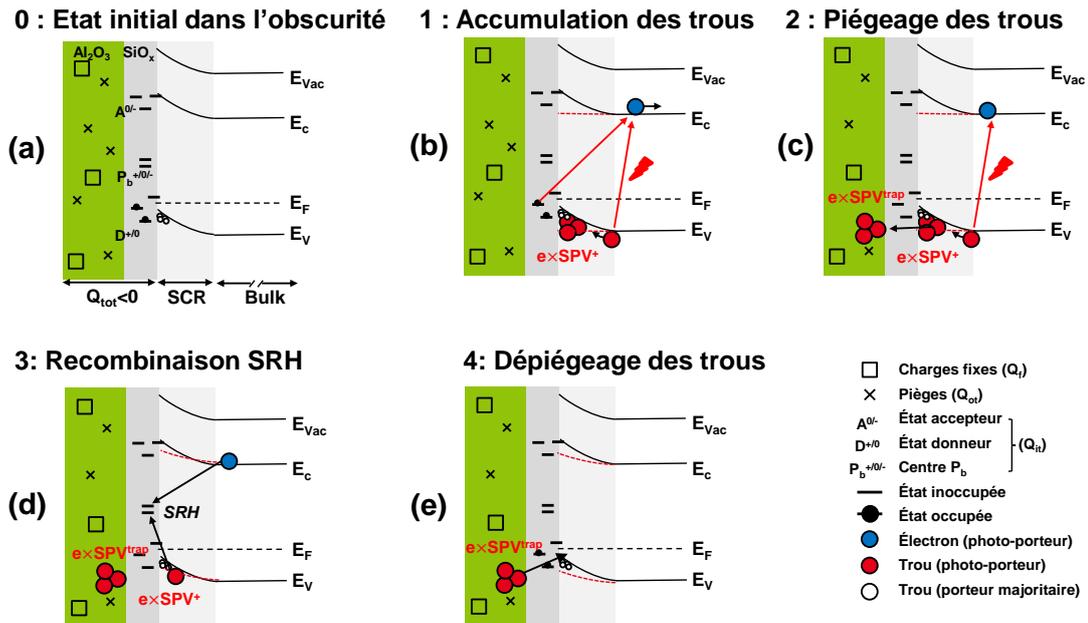


FIGURE 4.6 – Diagramme de bande simplifié et état électrostatique dans l'obscurité et sous illumination illustré pour un échantillon de silicium passivé par une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{O}_3)$  déposé sur du  $\text{SiO}_2$ . Les étapes (1) à (4) identifiées sur la figure 4.5 sont décrites par les figures (b), (c), (d) et (e), respectivement. (a) Configuration initiale du potentiel de surface dans l'obscurité. La courbure de bande vers le haut résulte de l'existence d'une charge négative totale permanente contenue dans l'empilement de passivation ( $Q_{\text{tot}} < 0$ ). (b) Augmentation du SPV (étape 1) en raison de l'accumulation de trous photo-générés à l'interface Si –  $\text{SiO}_2$ , pouvant être accompagnée d'une dépopulation partielle des états donneurs. Ensuite des trous peuvent se retrouver piégés dans l'empilement de passivation (étape 2). Il est à noter que les mécanismes de piégeage n'induisent pas de diminution du SPV sous illumination. (d) Après l'extinction de l'impulsion lumineuse les porteurs photo-générés se recombinent (étape 3), la recombinaison est assistée par les états au milieu de bande interdite. (e) Les charges piégées à l'étape 2 sont réémises dans le silicium (étape 4) et le SPV converge vers zéro, ce qui implique que le potentiel de surface retrouve son niveau d'équilibre avant illumination.

L'analyse présentée dans la section précédente, permettant d'interpréter l'évolution du SPV comme la somme de deux sous-composantes de signe opposé, n'est pas applicable dans le cas du dépôt  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{O}_3)$ . En effet, nous observons que le SPV ne change pas de signe au cours de la période de répétition. Ici, le SPV doit être interprété comme la somme de deux sous-composantes de même polarité avec des dynamiques différentes, comme l'illustré par l'encart dans la figure 4.5. Cette observation implique que les étapes correspondantes aux mécanismes de piégeage d'électrons identifiées par les étapes (2) et (4) sur la figure 4.4, sont différentes. Précisément, nous associons ici la composante  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  à des processus de piégeage de trous dans l'empilement de passivation. Il vient que sous illumination, l'augmentation du SPV vers des valeurs positives est induite par la migration des trous vers la surface du silicium (étape 1), puis par la capture de trous dans l'empilement de passivation (étape 2). Dans l'obscurité, les charges à la surface du silicium se recombinaient (étape 3), puis les trous piégés peuvent être réémis dans le silicium (étape 4). Les étapes (1) à (4) représentés sur la figure 4.5 sont respectivement illustrées sur les figures 4.6b, 4.6c, 4.6d et 4.6e.

#### 4.2.2.3 Amplitude du SPV dans l'obscurité et densité de pièges

Dans cette section, nous allons mettre en évidence que l'amplitude de la composante  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  peut varier significativement en fonction du procédé de passivation, pour une même configuration pp-KPFM de mesure. Précisément, nous allons illustrer ce point avec deux dépôts de 13 nm d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  déposés à 325°C et 100°C. Les deux empilements ont été recuits pendant 120 min à 400°C sous  $\text{N}_2$ . Les périodes de pompe et de sonde sont de 500  $\mu\text{s}$  et 50  $\mu\text{s}$ , respectivement sur une période de répétition de 2 ms.

Les résultats sont présentés sur la figure 4.7 pour les deux procédés de passivation. Sous illumination, nous observons dans les deux cas une rapide augmentation du SPV autour de 100 mV et 150 mV pour les procédés  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  déposé à 100°C et 325°C, respectivement. Dans l'obscurité, nous observons une rapide décroissance du SPV avant de saturer autour de -120mV et -40mV pour le procédé  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  déposé à 100°C et 325°C, respectivement. Nous pouvons également noter que le SPV ne converge pas totalement vers zéro à la fin de la période de répétition dans le cas du procédé  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  déposés à 100°C. Cet effet est causé par une période de répétition plus courte que le temps nécessaire à la réémission des charges piégés (nous reviendrons sur ce point dans la section 4.4). Ainsi dans l'obscurité, nous observons que l'amplitude de la composante  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  est environ trois fois plus importante lorsque le dépôt est effectué à 100°C. Cette observation suggère une augmentation de la densité de pièges pour l'alumine déposé à basse température.

Nous voulons également souligner que nous n'avons volontairement pas comparé les

amplitudes du SPV sous illumination. En effet, sous illumination, le SPV correspond à la somme des composantes  $SPV_{\text{trap}}$  et  $SPV_{\text{drift}}$ , qui ne permet pas à ce stade de les différencier. À l'inverse dans l'obscurité, la période de répétition permet de distinguer dans le domaine temporel la composante  $SPV_{\text{drift}}$  de la composante  $SPV_{\text{trap}}$ . En effet, nous supposons qu'à la fin de la première décroissance rapide du SPV (i.e. autour de  $t_{\text{del}} = 1000 \mu\text{s}$ ), celui-ci est principalement déterminé par la composante  $SPV_{\text{trap}}$  ce qui nous permet de différencier l'amplitude de cette composante pour les deux procédés.

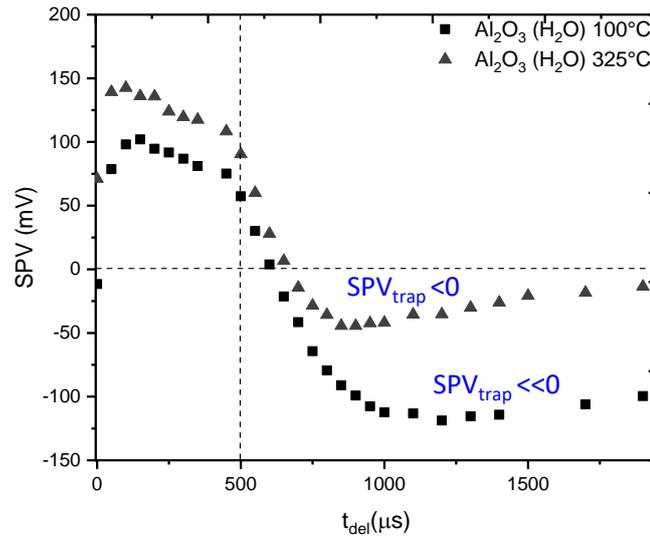


FIGURE 4.7 – SPV résolue en temps obtenue sur un dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  déposés à 100°C et 325°C. Il est à noter la différence d'amplitude de  $SPV_{\text{trap}}$  durant la période dans l'obscurité ( $500 \mu\text{s} < t_{\text{del}} < 2 \text{ ms}$ )

### 4.2.3 Résumé

En résumé, dans cette section, nous avons pu confirmer que le SPV mesuré sous illumination par pp-KPFM ( $SPV_{\text{I}}$ ) est dépendant de la densité de défauts situés au milieu de la bande interdite. En particulier, nous avons pu montrer que l'augmentation du niveau de  $D_{\text{it}}$  induit une diminution de l'amplitude de  $SPV_{\text{I}}$  que nous pouvons associer à une augmentation du taux de recombinaison. Par ailleurs, nous avons pu confirmer que la polarité de  $SPV_{\text{I}}$  est bien en accord avec la polarité des charges fixes contenues dans l'empilement de passivation.

Concernant l'analyse temporelle du SPV, nous avons montré par pp-KPFM que le SPV doit être interprété comme la somme de deux sous-composantes avec une composante rapide ( $SPV_{\text{drift}}$ ) liée à la migration des charges à la surface du silicium (étapes 1 et 3) et une composante lente ( $SPV_{\text{trap}}$ ) pouvant être négative ou positive, liée aux mécanismes

de capture des charges dans l'empilement de passivation (étapes 2 et 4). Nous avons pu mettre en évidence que l'amplitude de la composante  $SPV_{\text{trap}}$  peut varier selon le procédé de passivation utilisé, ce que nous attribuons à une augmentation de la densité de pièges à l'origine de cette composante.

Pour finir, il est important de préciser que l'amplitude  $SPV_I$  mesurée dans la section 4.2.1 correspond à la somme des composantes  $SPV_{\text{trap}}$  et  $SPV_{\text{drift}}$ . Ainsi nous supposons que la dépendance observée entre  $SPV_I$  et le niveau de  $D_{\text{it}}$  est induite par un équilibre entre taux de génération et taux de recombinaison qui limite l'amplitude de la composante  $SPV_{\text{drift}}$ , qui limite à son tour l'amplitude de  $SPV_I$ .

### 4.3 Analyse quantitative du SPV

Dans cette section, nous allons proposer une analyse quantitative permettant de quantifier l'évolution du SPV en cours du temps. Pour cela, nous proposerons une description mathématique appliquée au cas d'un dépôt de 13 nm d' $Al_2O_3(H_2O)$  déposé à  $100^\circ C$  par ALD sur un oxyde chimique de type  $SiO_2$ . L'ensemble a été recuit pendant 120 min sous  $N_2$  à  $400^\circ C$

Les résultats que nous présentons dans cette section résultent d'une collaboration avec Benjamin Grévin, qui est l'auteur du modèle mathématique permettant une description quantitative du SPV. Les analyses présentées ayant été publiées [114] et pour des raisons de simplicité, nous raisonnerons dans cette section directement en termes de potentiel de surface (SP) et non de SPV. De plus, nous précisons que les mesures de SP ont été réalisées dans une configuration pp-KPFM à deux boucles pour des raisons d'uniformité entre tous les résultats présentés dans la publication.

Les mesures pp-KPFM sont présentées sur la figure 4.9a et ont été réalisées avec une période de pompe et de sonde de 2 ms et 250  $\mu s$ , sur une période de répétition de 10 ms. Le rectangle vert sur la figure 4.9a illustre la période d'excitation laser et le rectangle rouge illustre la période de sonde pour  $t_{\text{del}} = 2$  ms. L'analyse quantitative du SPV a été réalisée au moyen d'ajustements mathématiques effectués sur les points de données correspondant aux régimes de montée ( $0 \leq t_{\text{del}} \leq 2$  ms) et de descente ( $2 \text{ ms} \leq t_{\text{del}} \leq 10$  ms) du SP. Le modèle mathématique utilisé dérive des travaux de Grévin *et al.* [112] et a été ajusté pour un SPV à deux composantes de polarités opposées comme présenté dans la section 4.2.2.1.

Tout d'abord, l'ajustement mathématique nécessite de fixer les conditions initiales (CI) dans chacun des régimes. Précisément, le niveau du potentiel de surface dans l'obscurité en fin de cycle ( $V_D^*$ ) et sous illumination ( $V_I$ ), détermine les CI pour le régime de montée ( $0 \leq t_{\text{del}} \leq 2$  ms) et de descente ( $2 \text{ ms} \leq t_{\text{del}} \leq 10$  ms), respectivement. Il est important de noter que le potentiel de surface dans l'obscurité  $V_D$  peut être différent de

$V_D^*$  si la constante de temps longue de décroissance du SP est supérieure à la période de répétition (ici 10 ms). Les paramètres  $V_I$ ,  $V_D$  et  $V_D^*$  sont représentés sur la figure 4.8 avec, pour cette mesure,  $V_D^* = 497.5$  mV,  $V_D = 509.1$  mV et  $V_I = 573.8$  mV.

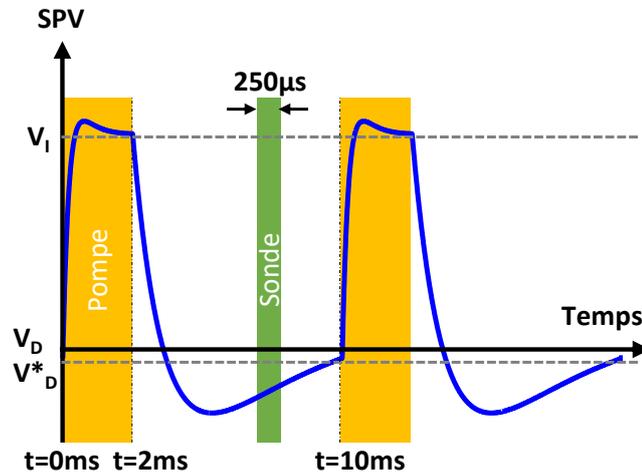


FIGURE 4.8 – Illustration des paramètres permettant de définir les conditions initiales. Il est également représenté sur la figure la période de pompe (2 ms), de sonde (250 µs) et de répétition (10 ms)

Dans un modèle à deux composantes, la somme des sous-composantes, qui est déterminée par le modèle ( $SPV_{drift}$  et  $SPV_{trap}$ ), doit être contrainte par le SPV mesuré. Mathématiquement cela se traduit respectivement pour la phase de montée et de descente par :

$$SPV_{drift} + SPV_{trap} = V_I - V_D^*$$

$$SPV_{drift} + SPV_{trap} = V_I - V_D$$

Les résultats d'ajustement sont présentés sur la figure 4.9b, avec  $SPV_{drift}$  une composante positive et  $SPV_{trap}$  une composante négative.

Tout d'abord, des résultats présentés sur la figure 4.9b, nous pouvons souligner un accord entre les amplitudes déduites des ajustements des régimes de montée et de descente ( $SPV_{drift}$  et  $SPV_{trap}$ ). En effet, pour la composante  $SPV_{drift}$  ( $SPV_{trap}$ ) les résultats de l'ajustement mathématique donnent  $207.8 \pm 18.2$  mV ( $-133.46 \pm 20.9$  mV) et  $197.0 \pm 9.9$  mV ( $-126.7 \pm 4.6$  mV) pour les régimes de montées et de descente, respectivement. Nous soulignons ici que les amplitudes  $SPV_{drift}$  et  $SPV_{trap}$  sont des variables d'ajustement. Dans les deux ajustements, aucune contrainte n'a été imposée pour limiter leurs valeurs, sauf la règle qui impose une égalité entre le SPV total et la somme des amplitudes

négatives et positives.

Nous remarquons également un accord obtenu entre les données expérimentales et les valeurs ajustées pour le potentiel dans l'obscurité  $V_D^*$  et le potentiel atteint à la fin de l'impulsion lumineuse  $V_I$ . Il faut rappeler ici que lorsque l'un de ces deux derniers paramètres est fixé lors de l'ajustement, l'autre est une variable et les rôles sont inversés lorsqu'on passe du régime de montée à celui de descente. Ici aussi nous pouvons souligner, que le  $V_I$  ajusté lors du régime de montée (571.88 mV) correspond à la valeur de  $V_I$  mesurée expérimentalement (i.e. 573.8 mV). Nous pouvons également noter que la valeur de  $V_D$  extraite de l'ajustement du régime de décroissance (508.46 mV) est à peine plus élevée que la valeur de  $V_D^*$  mesuré (497.5 mV). Ce dernier point confirme que la période dans l'obscurité est suffisamment importante pour que le potentiel de surface converge vers son niveau initial avant illumination. Pour finir, nous remarquons que la valeur de  $V_D$  extraite de l'ajustement est en accord avec la valeur de  $V_D$  mesurée expérimentalement (i.e. 510 mV, non présenté sur la figure 4.9a).

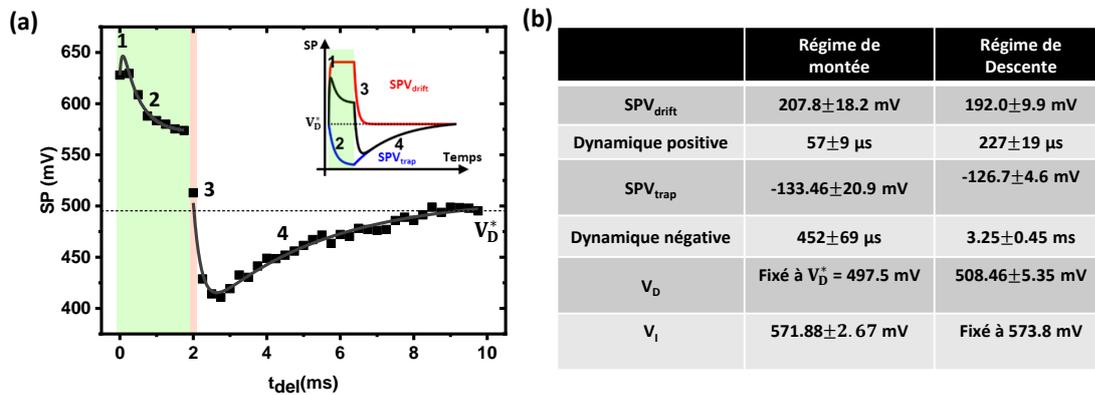


FIGURE 4.9 – Évolution du SP au cours du temps, mesuré par pp-KPFM, avec une période de pompe et de sonde de 2 ms et 250 μs sur une période de répétition de 10 ms. Les rectangles semi-transparents verts et rouges montrent les positions temporelles respectives associées à la pompe et à la sonde pour  $t_{del} = 2$  ms. Le trait discontinu horizontal illustre le niveau du SP mesuré à la fin de la période de répétition. Les étiquettes 1 à 4 mettent en évidence la montée positive du SPV<sub>drift</sub>, la montée négative du SPV<sub>trap</sub>, la décroissance positive du SPV<sub>drift</sub> et la décroissance négative du SPV<sub>trap</sub>, respectivement. L'encart permet d'illustrer l'évolution de la composante SPV<sub>drift</sub> en rouge, SPV<sub>trap</sub> en bleu et du potentiel de surface totale en noir. (b) Résultats des ajustements mathématiques pour les régimes de montée et de descente.

Pour résumer, les données déduites des deux ajustements indépendants sont remarquablement concordantes, ce qui soutient la validité de notre modèle à deux compo-

santes. Ainsi, l'analyse quantitative proposée dans cette section permet de déterminer les constantes de temps de montée et de descente des composantes  $SPV_{\text{drift}}$  et  $SPV_{\text{trap}}$  identifiées sur la figure 4.4 par les étapes (1)-(3) et (2)-(4), respectivement.

#### 4.4 Limites expérimentales de l'analyse du SPV à deux composantes par pp-KPFM

L'analyse du SPV par pp-KPFM peut présenter certaines limites lorsque ce dernier est composé par plusieurs composantes. Dans cette section, nous allons illustrer ce point avec un empilement de  $SiO_2/Al_2O_3(O_3)$ . Le  $SiO_2$  a été formé par voie chimique et le dépôt d' $Al_2O_3$  a été réalisé par ALD thermique à  $325^\circ\text{C}$  avec comme précurseur de l'ozone ( $O_3$ ) et du TMA. L'épaisseur d' $Al_2O_3$  déposée est de 13 nm et nous précisons que l'empilement n'a subi aucun recuit. Les résultats pp-KPFM sont présentés sur la figure 4.10 avec une période de pompe, de sonde et de répétition de respectivement 500  $\mu\text{s}$ , 100  $\mu\text{s}$  et 2 ms.

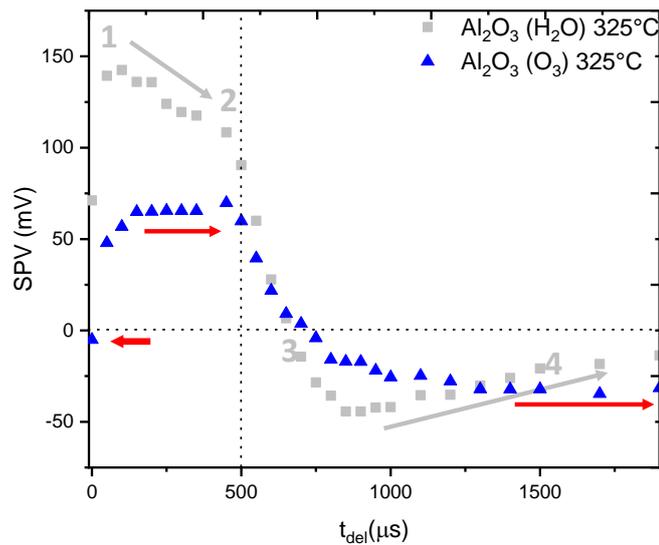


FIGURE 4.10 – SPV résolu en temps mesuré sur un dépôt de 13 nm d' $Al_2O_3(O_3)$  et sur 13 nm  $Al_2O_3(H_2O)$ . Les divergences entre ces deux procédés de passivation sont identifiées par les flèches en rouges.

Sous illumination ( $t_{\text{del}} < 2$  ms), nous observons une rapide augmentation du SPV avant de converger vers une amplitude finale de 75 mV. De plus, nous remarquons que lors du premier délai pompe sonde ( $t_{\text{del}} = 0$   $\mu\text{s}$ ), le SPV semble se diriger vers des valeurs négatives (identifié par la flèche rouge sur la figure 4.10). Dans l'obscurité ( $t_{\text{del}} > 2$  ms), nous observons une rapide décroissance du SPV puis un changement de

#### 4.4. Limites expérimentales de l'analyse du SPV à deux composantes par pp-KPFM121

polarité de celui-ci, avant de saturer autour de -50 mV.

L'analyse temporelle du SPV semble ici être contradictoire avec l'analyse qualitative proposée dans la section 4.2.2.1. En effet, sous illumination nous n'observons pas de décroissance du SPV pouvant indiquer la présence de mécanismes de piégeage de charges alors que dans l'obscurité, nous identifions un changement de polarité caractéristique de la présence de pièges. Dans un souci de clarté, nous avons représenté sur la figure 4.10 le cas de l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  discuté dans la section 4.2.2.1 afin de discuter des divergences observées avec l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{O}_3)$

À présent, nous allons discuter de ces divergences et montrer que ces effets sont induits par une période de répétition trop courte dans le cas de l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{O}_3)$ . Pour cela, nous allons nous appuyer sur des simulations afin de mettre en évidence l'interdépendance entre dynamique de dépiégeage (temps de décroissance de la composante  $\text{SPV}_{\text{trap}}$ ) et évolution du SPV sous illumination. L'outil de simulation a été développé par Garrillo *et al.* et permet de simuler l'évolution du SPV en fonction des dynamiques déterminées en entrée de la simulation [72].

La figure 4.11 illustre le SPV simulé obtenu pour une période sous illumination de  $500 \mu\text{s}$  et une période de répétition de 2 ms. Nous avons simulé en rouge la composante  $\text{SPV}_{\text{drift}}$  et en bleu la composante  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  dans un scénario où des électrons sont piégés dans l'empilement de passivation ( $\text{SPV}_{\text{trap}} < 0$ ). La courbe en noir correspond à la somme des deux sous-composantes où nous avons considéré que la composante  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  représentait 50% de l'amplitude totale. Nous définissons par  $t_{\text{tb}1}$  ( $t_{\text{tb}2}$ ) et  $t_{\text{td}1}$  ( $t_{\text{td}2}$ ) le temps de génération et de décroissance de la composante  $\text{SPV}_{\text{drift}}$  ( $\text{SPV}_{\text{trap}}$ ). La figure 4.11a (4.11b) correspond au cas où  $t_{\text{td}2} = 10 \text{ ms}$  ( $t_{\text{td}2} = 3 \text{ ms}$ ). L'ensemble des constantes de temps sont précisées sur les figures 4.11a et 4.11b.

Les résultats de la simulation montrent que plus la dynamique de décroissance de la composante  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  est courte, plus la décroissance du SPV sous illumination est marquée (identifié par les flèches noires). Cet effet est la conséquence directe du rapport entre la dynamique lente de la composante  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  ( $t_{\text{td}2}$ ) et la période de répétition (ici 2 ms). En effet, si  $t_{\text{td}2}$  est beaucoup plus important que la période de répétition alors l'amplitude de  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  sature vers une valeur constante à la fin de la période de répétition. Il en résulte que l'amplitude de  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  ne varie ensuite pas (ou peu) entre les phases d'illumination et d'obscurité. À l'inverse, si  $t_{\text{td}2}$  se rapproche de la période de répétition (ici 2ms) alors l'amplitude de  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  peut diminuer durant les phases d'obscurité et augmenter durant les phases d'illumination. Ainsi, avec la diminution de  $t_{\text{td}2}$ , le SPV total peut être plus significativement impacté par les variations d'amplitude de  $\text{SPV}_{\text{trap}}$ . Cet effet est identifié par les flèches noires sur la figure 4.11, avec une pente plus marquée lorsque  $t_{\text{td}2}$  diminue.

Physiquement, il faut laisser suffisamment de temps aux charges piégées lors de

l'excitation laser de pouvoir se dépiéger durant la période d'obscurité pour permettre une variation de l'amplitude de  $SPV_{\text{trap}}$  entre illumination et obscurité. Si la phase dans l'obscurité est trop courte, les charges de la composante  $SPV_{\text{trap}}$  restent piégées dans l'empilement de passivation et il en résulte une composante négative constante au cours de la période de répétition. Ce dernier point permet également d'expliquer le décalage vers des valeurs négatives lors du premier délais ( $t_{\text{del}} = 0 \mu\text{s}$ ) identifié par la flèche rouge sur la figure 4.10. En effet, la comparaison des figures 4.11a et 4.11b met en évidence que lors des premiers instants ( $t_{\text{del}} < 100 \mu\text{s}$ ), l'amplitude négative de  $SPV_{\text{trap}}$  est plus importante quand la composante  $t_{\text{d}2}$  augmente (identifié par les flèches rouges). Cet effet et le résultat du non dépiégeage des électrons durant la phase d'obscurité. Ainsi, lors des premiers instants d'excitation laser ( $t_{\text{del}} < 100 \mu\text{s}$ ), l'amplitude négative de la composante  $SPV_{\text{trap}}$  est alors déjà proche de son niveau maximum à saturation. De plus, la valeur du SPV mesurée par pp-KPFM correspond à la valeur moyenne du SPV intégrée durant la fenêtre de mesure (représenté par le rectangle en vert). Par conséquent, en fonction du rapport des amplitudes entre les composantes  $SPV_{\text{trap}}$  et  $SPV_{\text{drift}}$ , le SPV peut être négatif si la composante négative domine durant la fenêtre de mesure.

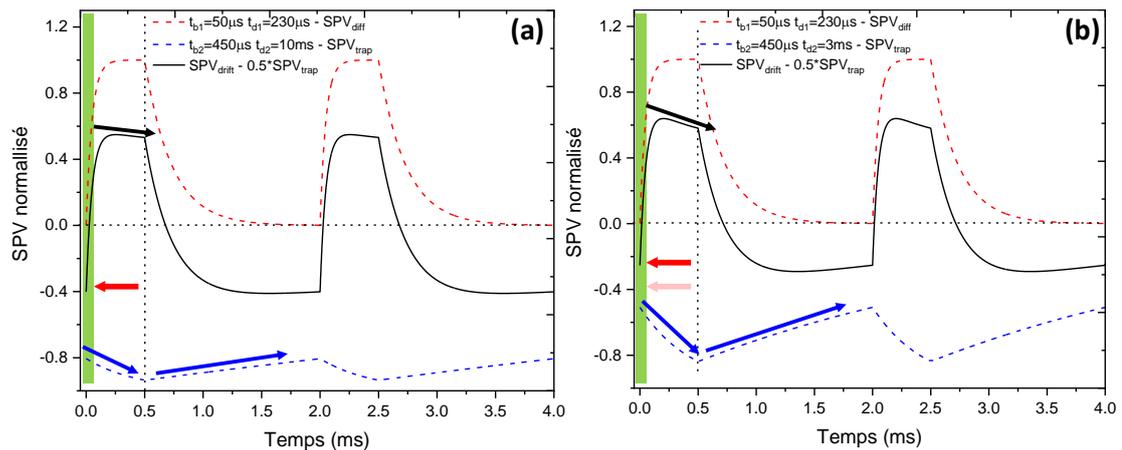


FIGURE 4.11 – Simulation du SPV via l'outil SPECTY, avec une période de répétition de 2 ms et une période d'excitation de  $500 \mu\text{s}$  dans le cas où  $SPV_{\text{trap}} > 0$ .  $t_{\text{tb}1}$  ( $t_{\text{tb}2}$ ) et  $t_{\text{td}1}$  ( $t_{\text{td}2}$ ) correspondent aux temps de génération et de décroissance de la composante  $SPV_{\text{drift}}$  ( $SPV_{\text{trap}}$ ). L'ensemble des constantes de temps utilisées sont directement référencées sur les figures avec respectivement en (a) et en (b) le cas où  $t_{\text{td}2} = 10 \text{ ms}$  et  $t_{\text{td}2} = 3 \text{ ms}$ . Il est à noter l'accentuation de la pente de la flèche noire sur la figure (b) induite par une diminution de la constante  $t_{\text{td}2}$  par rapport à la figure (a). Le rectangle vert permet d'illustrer la fenêtre d'intégration de la sonde. Nous pouvons noter une augmentation vers des valeurs plus positives du SPV intégré durant cette fenêtre lors des premiers instants entre les deux figures (illustré par la flèche rouge)

#### 4.4. Limites expérimentales de l'analyse du SPV à deux composantes par pp-KPFM123

En résumé, les différences observées sur la figure 4.10 entre l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{O}_3)$  et l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  s'expliquent par un temps de décroissance de la composante  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  plus important pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{O}_3)$  pour une même période de répétition. Ainsi, la figure 4.10 ne remet pas en cause l'analyse qualitative proposée dans la section 4.2.2.1.

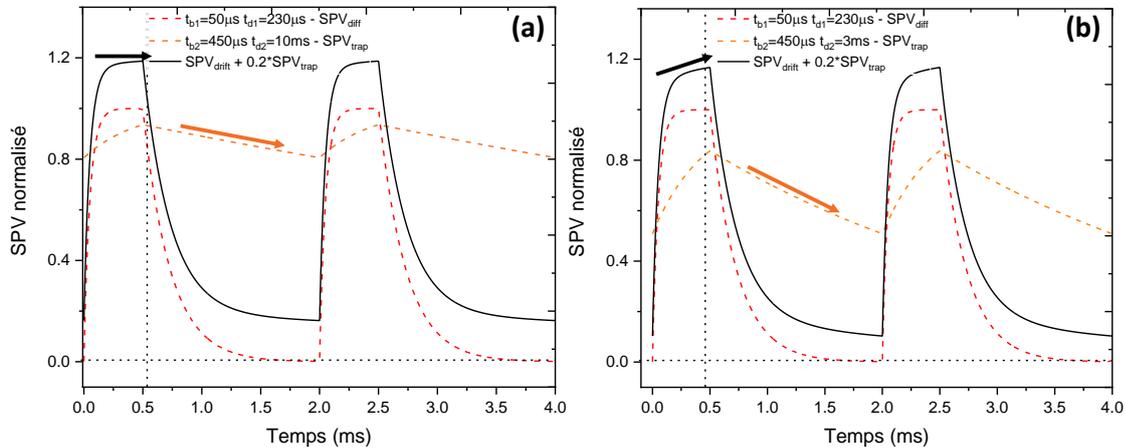


FIGURE 4.12 – Simulation du SPV via l'outil SPECTY avec une période de répétition de 2 ms et une période d'excitation de  $500 \mu\text{s}$  dans le cas où  $\text{SPV}_{\text{trap}} > 0$ .  $t_{\text{tb}1}$  ( $t_{\text{tb}2}$ ) et  $t_{\text{td}1}$  ( $t_{\text{td}2}$ ) correspondent aux temps de génération et de décroissance de la composante  $\text{SPV}_{\text{drift}}$  ( $\text{SPV}_{\text{trap}}$ ). L'ensemble des constantes de temps utilisées sont directement référencées sur les figures avec respectivement en (a) et en (b) le cas où  $t_{\text{td}2} = 10 \text{ ms}$  et  $t_{\text{td}2} = 3 \text{ ms}$ . Il est à noter l'accentuation de la pente de la flèche noire sur la figure (b) induite par une diminution de  $t_{\text{td}2}$  par rapport à la figure (a).

L'analyse des simulations précédentes peut également être réalisée dans le cas où la polarité de  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  est positive. Les résultats sont présentés sur la figure 4.12. Comme précédemment, nous définissons par  $t_{\text{tb}1}$  ( $t_{\text{tb}2}$ ) et  $t_{\text{td}1}$  ( $t_{\text{td}2}$ ) le temps de génération et de décroissance de la composante  $\text{SPV}_{\text{drift}}$  ( $\text{SPV}_{\text{trap}}$ ). Nous fixons ici l'amplitude de la composante  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  à 20% de la composante  $\text{SPV}_{\text{drift}}$ .

Les résultats de la simulation sont présentés sur la figure 4.12a et 4.12b pour  $t_{\text{td}2} = 10 \text{ ms}$  et  $t_{\text{td}2} = 3 \text{ ms}$ , respectivement. Nous pouvons noter qu'à la différence du cas précédent, où la composante  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  était négative, nous n'observons pas de diminution du SPV total sous illumination mais à l'inverse, une augmentation lente de celui-ci à partir de  $250 \mu\text{s}$  vers des valeurs plus positives. Cet effet vient du fait que si les composantes  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  et  $\text{SPV}_{\text{drift}}$  sont de même signe, alors les polarités s'additionnent. À l'inverse, si les composantes sont de signe opposée alors les deux amplitudes s'opposent. Nous observons que plus  $t_{\text{td}2}$  diminue et plus la croissance du SPV sous illumination est prononcée (identifiée par les flèches en noir). Autrement dit, plus  $t_{\text{td}2}$  diminue et plus l'amplitude totale du SPV met du temps à arriver à saturation puisque ce

dernier devient influencé par la composante lente associée à  $SPV_{\text{trap}}$ . Pour les mêmes raisons que précédemment, l'amplitude totale du SPV sous illumination peut permettre l'identification des deux composantes dans le domaine temporel à la condition où les charges piégées (ici des trous) ont suffisamment de temps pour être dépiégées dans l'obscurité. Dans le cas contraire, la composante  $SPV_{\text{trap}}$  sature durant toute la période de répétition.

En résumé, les simulations nous ont permis d'interpréter l'évolution du SPV en fonction des paramètres de mesures. En particulier, nous avons pu mettre en évidence que pour pouvoir identifier l'ensemble des composantes du SPV, la période dans l'obscurité devait être optimisée pour permettre la réémission des charges piégées.

## 4.5 Spectres SPV résolus en temps pour l'analyse de la qualité de passivation

Dans cette section, nous allons proposer de qualifier la qualité de passivation en se basant sur des mesures résolues en temps du SPV obtenues par pp-KPFM. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'effet d'un pré-traitement plasma avant le dépôt de la couche d' $Al_2O_3$ . Ensuite, nous proposerons une analyse sur quatre empilements de passivation ( $HfO_2$ ,  $Al_2O_3(H_2O)100^\circ C$ ,  $Al_2O_3(H_2O)325^\circ C$  et  $Al_2O_3(O_3)$ ) avec et sans recuit final. Pour finir, nous comparerons les mesures SPV avec des mesures de courant d'obscurité obtenues sur des empilement de type  $Al_2O_3/Ta_2O_5$ .

### 4.5.1 Importance de la préparation de surface

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la préparation de surface avant le dépôt de la couche de passivation. Nous avons réalisé par ALD deux dépôts de 10 nm d' $Al_2O_3$  déposés à  $250^\circ C$  en utilisant du TMA et de l'eau comme précurseur. Nous précisons que les deux échantillons n'ont pas subi de recuit après le dépôt de l'alumine. Pour le premier échantillon, l' $Al_2O_3$  a été déposé directement sur le  $SiO_2$  alors que pour le second échantillon, l' $Al_2O_3$  a été déposé après une exposition in situ dans le réacteur ALD du  $SiO_2$  à un plasma radio fréquence  $O_2$  déporté. Pour les deux échantillons, le  $SiO_2$  a été préparé avec le même procédé en voie aqueuse (HF/SC1).

La figure 4.13a représente les résultats pp-KPFM sans pré-traitement plasma avec une période de pompe et de sonde de 1 ms et 500  $\mu s$ , respectivement sur une période de répétition de 10 ms. Sous illumination ( $t_{\text{del}} < 1$  ms) nous observons une rapide saturation du SPV autour de 100 mV puis dans l'obscurité ( $t_{\text{del}} > 1$  ms) nous observons une décroissance rapide de SPV avant de saturer autour de -20 mV à  $t_{\text{del}} = 2$  ms. Finalement, le SPV tend vers zéro à la fin de la période de répétition.

La figure 4.13b correspond au cas où l' $Al_2O_3$  a été déposé après exposition du  $SiO_2$

au plasma. Nous avons utilisé une période de pompe et de sonde de respectivement  $1.5 \mu\text{s}$  et  $500 \text{ ns}$  sur une période de répétition de  $5 \mu\text{s}$ . Sous illumination ( $t_{\text{del}} < 1.5 \mu\text{s}$ ) nous observons une saturation du SPV vers des valeurs négatives autour de  $-40 \text{ mV}$ . Dans l'obscurité ( $t_{\text{del}} > 1.5 \mu\text{s}$ ) nous observons une rapide décroissance du SPV avant de converger vers zéro à la fin de la période de répétition.

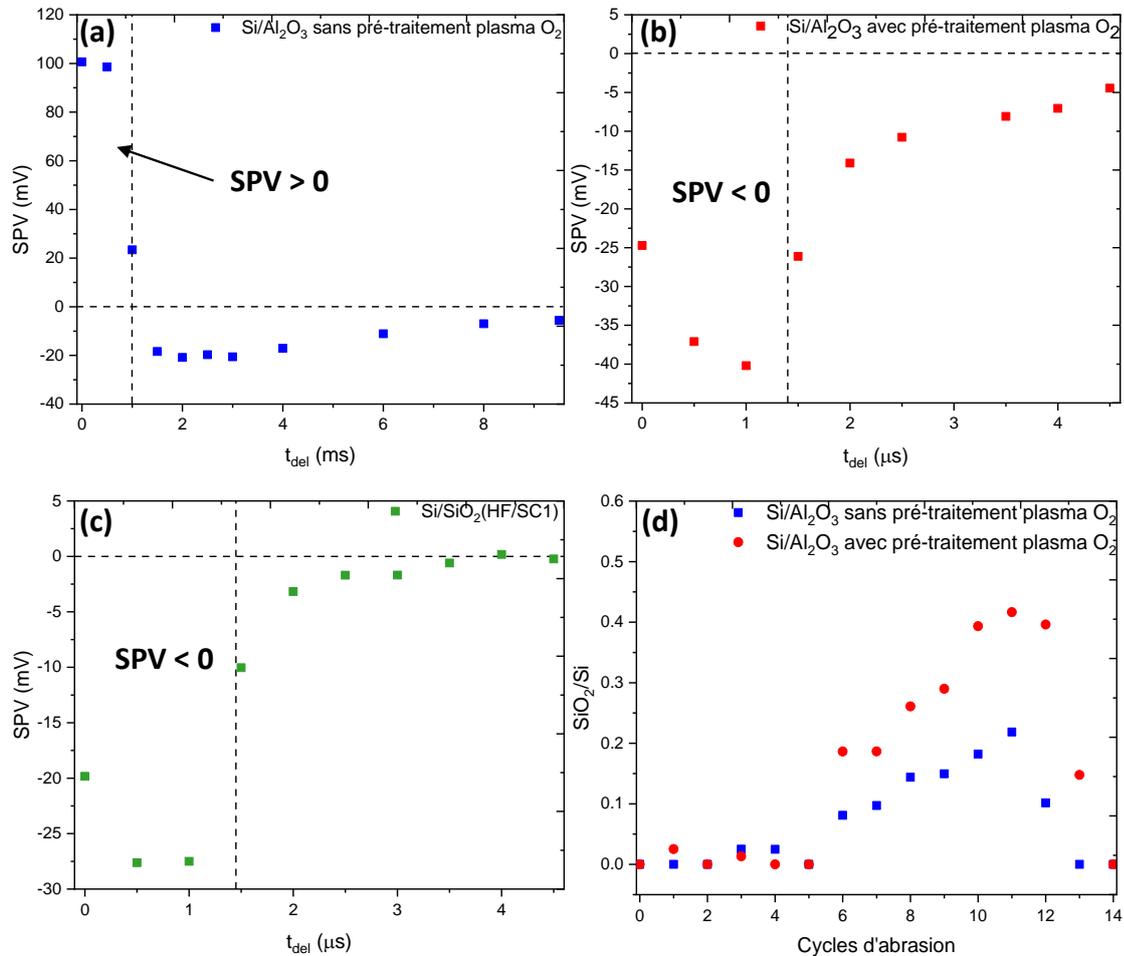


FIGURE 4.13 – (a)-(b) SPV résolu en temps obtenu sur  $10 \text{ nm}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposé sur du  $\text{SiO}_2$  sans et avec pré-traitement plasma, respectivement. (c) Résultats obtenus directement sur la couche de  $\text{SiO}_2$  sans le dépôt de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sur la figure (a), la période de pompe, de sonde et de répétition sont de,  $1 \text{ ms}$ ,  $500 \mu\text{s}$  et  $10 \text{ ms}$ , respectivement. Les résultats présentés sur les figures (b) et (c) ont été obtenus avec une période de pompe, de sonde et de répétition de,  $1 \text{ ms}$ ,  $500 \mu\text{s}$  et  $10 \text{ ms}$ , respectivement. (d) Rapport des aires de la composante  $\text{SiO}_2$  avec la composante  $\text{Si-Si}$  mesurée par XPS, en fonction des cycles d'abrasion (argon mono-atomique,  $1 \text{ keV}$ )

Pour finir, les figures 4.13a et 4.13b peuvent être comparées à la figure 4.13c qui représente les mesures pp-KPFM obtenues après oxydation de la surface du silicium en voie aqueuse (procédé HF/SC1), c-a-d sans couche de passivation. Les mesures ont été obtenues avec une période de pompe, de sonde et de répétition de respectivement, 1.5  $\mu$ s, 500 ns et 5  $\mu$ s. Sous illumination ( $t_{\text{del}} < 1.5 \mu\text{s}$ ), nous observons une saturation rapide du SPV autour de -27 mV, puis dans l'obscurité ( $t_{\text{del}} > 1.5 \mu\text{s}$ ), le SPV décroît rapidement pour converger vers zéro à la fin de la période de répétition.

Tout d'abord, la comparaison des figures 4.13a et 4.13c met en évidence l'effet de la passivation par effet de champ de la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En effet, nous observons que la polarité du SPV devient positive après le dépôt de l'alumine, mettant en évidence la présence de charges fixes négatives contenues dans la couche de passivation. À l'inverse, lorsque le  $\text{SiO}_2$  a été exposé à un plasma  $\text{O}_2$ , nous observons que le SPV est négatif après le dépôt de la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Autrement dit, ce dernier point permet d'identifier la présence de charges fixes positives dans l'empilement  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  lorsque le  $\text{SiO}_2$  a été exposé au plasma  $\text{O}_2$ . Nous pouvons également souligner que lorsque la surface du silicium est en déplétion, le SPV est caractérisé par une dynamique de décroissance rapide. En effet, sur la figure 4.13a, nous observons sur le 3ème délai pompe-sonde (intégré sur une période de 500  $\mu$ s juste après excitation laser) que le SPV n'a pas encore atteint sa valeur minimum. À l'inverse, sur les figures 4.13b et 4.13c, le SPV converge vers zéro à la fin d'un cycle de 5  $\mu$ s. Ce dernier point permet de mettre en évidence une augmentation de l'activité recombinante des défauts et donc, une dégradation des propriétés de passivation lorsque le  $\text{SiO}_2$  est exposé à un plasma  $\text{O}_2$  mais aussi lorsque la couche d'alumine est absente.

Afin d'obtenir une information chimique concernant le  $\text{SiO}_2$  d'interface, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie de photo-électron (XPS) avec des cycles d'abrasion et de mesure. Pour cette étude il était nécessaire d'effectuer des cycles d'abrasion puisque la profondeur d'analyse en XPS est inférieure à l'épaisseur de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 nm), ce qui ne permet pas de détecter le  $\text{SiO}_2$  situé entre le silicium et l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nous avons donc utilisé pour l'abrasion de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  une source d'argon mono-atomique avec une énergie d'accélération de 1 keV. Les résultats sont présentés sur la figure 4.13d, où nous présentons le rapport entre l'aire de la composante  $\text{SiO}_2$  avec l'aire de la composante Si-Si.

Lors des premiers cycles d'abrasion, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est trop épais par rapport à la profondeur d'analyse pour pouvoir détecter la présence du  $\text{SiO}_2$ . Par conséquent, le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  est proche de zéro. Ensuite, pour les deux échantillons, nous observons une augmentation du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  entre le 6ème et le 11ème cycle d'abrasion, avec une intensité de la composante  $\text{SiO}_2$  plus importante pour l'échantillon ayant subi un pré-traitement plasma  $\text{O}_2$ . À partir du 12ème cycle, nous observons une diminution de

l'intensité du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , indiquant l'abrasion du  $\text{SiO}_2$  par l'argon mono-atomique. Nous pouvons noter que le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  augmente et diminue aux mêmes étapes d'abrasion (6ème et 12ème cycle). Ce dernier point tend à confirmer que la vitesse d'abrasion était similaire pour les deux échantillons, ce qui nous permet de pouvoir les comparer. Ainsi à volume d'analyse identique, l'augmentation du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  semble être le témoin d'une oxydation de la surface par le pré-traitement plasma  $\text{O}_2$ . Dans la littérature, Terlinden *et al.* [115] rapportent que l'augmentation de l'épaisseur du  $\text{SiO}_2$  limite la densité des charges négatives contenues dans l'empilement  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En effet, dans leurs travaux, ils décrivent que cette charge négative est induite par le transport d'électrons du silicium vers des états situés dans l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par effet tunnel. Ainsi, au-delà d'une certaine épaisseur de  $\text{SiO}_2$ , l'empilement  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  devient alors chargé positivement puisque dominé par les charges positives contenues dans le  $\text{SiO}_2$  [115].

Nos travaux supportent les conclusions de Terlinden *et al.* puisque nous observons une charge totale positive contenue dans l'empilement  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  déposé après exposition plasma. Nous supposons que dans nos conditions de dépôt de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à  $250^\circ\text{C}$  et sans recuit final, l'oxydation du  $\text{SiO}_2$  d'interface par le plasma  $\text{O}_2$  (confirmée par les mesures XPS) empêche le transport des charges dans l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il en résulte une domination de la charge positive contenue dans le  $\text{SiO}_2$  identifiée par un SPV négatif sous illumination.

Par ailleurs, l'épaississement du  $\text{SiO}_2$  pourrait également limiter la contribution des pièges situés dans l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à l'origine de la composante  $\text{SPV}_{\text{trap}}$ , ce qui pourrait expliquer pourquoi nous n'observons pas cette composante du SPV lorsque le  $\text{SiO}_2$  a été exposé au plasma.

En résumé, nous montrons par pp-KPFM une dégradation de la qualité de passivation lorsque le dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est effectué après une exposition du  $\text{SiO}_2$  à un plasma  $\text{O}_2$ . Pour finir, nous voulons mettre en évidence que le caractère non destructif de l'approche pp-KPFM nous a permis de pouvoir compléter nos analyses par une mesure XPS, par opposition avec les approches capacitives de mesure du SPV qui nécessitent la fabrication d'une structure de test.

## 4.5.2 Influence du recuit sur la densité des pièges et sur le temps de recombinaison

### 4.5.2.1 Densité de pièges

L'influence du recuit a été évaluée sur les empilements suivant :  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  déposé à  $325^\circ\text{C}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  déposé à  $100^\circ\text{C}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2(\text{H}_2\text{O})$  déposé à  $325^\circ\text{C}$  et  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{O}_3)$  déposé à  $300^\circ\text{C}$  avec une épaisseur d'oxyde métallique ( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 13 nm. Dans tous les cas, le  $\text{SiO}_2$  a été formé avec le même procédé en voie aqueuse.

L'ensemble des empilements ont été évalués avant et après un recuit de 120 min sous  $N_2$  à  $400^\circ C$ .

Les résultats pp-KPFM sont présentés sur les figures 4.14a, 4.14b, 4.14c, 4.14d, où l'empilement de passivation est précisé sur chacune des figures. Nous avons utilisé une période de pompe et de sonde de  $500 \mu s$  et  $50 \mu s$ , respectivement sur une période de répétition de 2 ms.

Sous illumination ( $t_{del} < 500 \mu s$ ) et pour l'ensemble des empilements étudiés, nous observons une augmentation du SPV vers des valeurs positives. Dans l'obscurité ( $t_{del} > 500 \mu s$ ), nous observons une rapide décroissance du SPV vers des valeurs négatives ( $SPV_{trap} < 0$ ) à l'exception du procédé  $O_3$  après recuit où le SPV reste positif ( $SPV_{trap} > 0$ ).

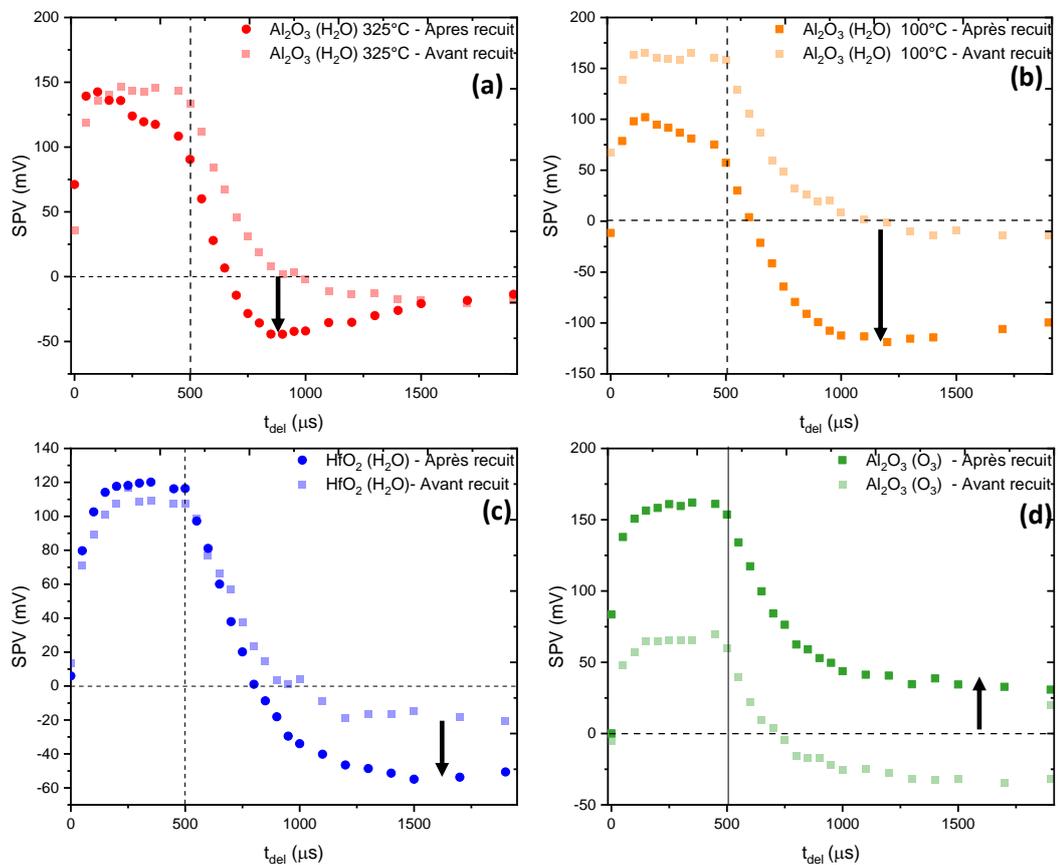


FIGURE 4.14 – SPV résolu en temps obtenu sur quatre procédés de passivation avant et après recuit. Les mesures pp-KPFM ont été réalisées avec une période de pompe, de sonde et de répétition de respectivement  $500 \mu s$ ,  $50 \mu s$  et 2 ms.

Pour les procédés  $H_2O$ , nous remarquons une augmentation de l'amplitude de la

composante  $SPV_{\text{trap}}$  vers des valeurs plus négatives après recuit, avec une augmentation plus significative lorsque la température de dépôt de l'alumine diminue. Ce dernier point tend à montrer que la composante  $SPV_{\text{trap}}$  est d'abord influencée par la température de dépôt devant le type d'oxyde ( $HfO_2$  ou  $Al_2O_3$ ). En effet, les dépôts  $Al_2O_3(H_2O)$  et  $HfO_2(H_2O)$  déposés à  $325^\circ C$  présentent une densité de pièges équivalente. À l'inverse, la diminution de la température de dépôt de l' $Al_2O_3(H_2O)$  montre une augmentation de l'amplitude de la composante  $SPV_{\text{trap}}$  d'un facteur deux.

Concernant le procédé  $O_3$ , nous observons un changement de polarité de la composante  $SPV_{\text{trap}}$  après recuit. Ce dernier point semble indiquer que la nature des pièges après le recuit est dépendante du précurseur oxydant utilisé.

Plus généralement, les mesures pp-KPFM montrent que la composante  $SPV_{\text{trap}}$  est déterminée par le procédé de passivation, ce qui peut induire des mécanismes de capture d'électrons ( $SPV_{\text{trap}} < 0$ ) ou des mécanismes de capture de trous ( $SPV_{\text{trap}} > 0$ ). Cependant, bien que le signe de la composante  $SPV_{\text{trap}}$  détermine la polarité des pièges à l'origine de cette composante, nous ne pouvant pas exclure la présence de pièges de polarité opposée. Par exemple, une diminution de l'amplitude de la composante négative  $SPV_{\text{trap}}$  peut être causée par une diminution de la densité de pièges de cette composante mais aussi par une augmentation de la densité de pièges de polarité opposés.

Parmi les états négatifs (positifs) nous pouvons citer l'oxygène (hydrogène, aluminium) interstitiel ou encore les lacunes d'aluminium (oxygène) [18]. En particulier, la diminution de la température de dépôt de l' $Al_2O_3(H_2O)$  peut induire une diminution du taux de croissance [15], ce qui pourrait provoquer une plus grande densité de lacunes ou d'atomes interstitiels pouvant piéger des charges et expliquer l'augmentation de la composante  $SPV_{\text{trap}}$  à  $100^\circ C$ . Par ailleurs, il est également possible d'identifier des états extrinsèques pouvant piéger des électrons. Nous pouvons citer par exemple le carbone pouvant provenir de la contamination de la chambre, ou encore du précurseur TMA ( $Al(CH_3)_3$ ). Ainsi, la différence d'amplitude de la composante  $SPV_{\text{trap}}$  entre les procédés  $Al_2O_3(H_2O)$  déposés à  $100^\circ C$  et  $325^\circ C$  pourrait également provenir d'une augmentation de la concentration de carbone avec la diminution de la température de dépôt [15] [48].

Concernant l' $Al_2O_3(O_3)$ , l'inversion de polarité pourrait être associée à une augmentation de la concentration d'oxygène en excès induit par le procédé  $O_3$  par rapport au procédé  $H_2O$  [117], pouvant ainsi capturer des charges positives. Par ailleurs, l'inversion de polarité de la composante  $SPV_{\text{trap}}$  pourrait également être induite par une augmentation de l'épaisseur du  $SiO_2$ , comme rapporté par Jordan et al [118], qui pourrait induire une augmentation de la densité de centre  $E'$  ( $O_3 \equiv Si\cdot$ ) dans le  $SiO_2$  après le recuit [119].

L'analyse de la composante  $SPV_{\text{trap}}$  nous permet donc d'identifier les paramètres de dépôt pouvant impacter la densité des pièges (ici, température de dépôt et précurseur oxydant). En plus de l'amplitude de la composante  $SPV_{\text{trap}}$ , il est possible de différencier

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) 325°C - recuit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) 100°C - recuit	HfO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) 300°C - recuit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (O <sub>3</sub> ) 325°C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (O <sub>3</sub> ) recuit
Charges piégées (SPV <sub>trap</sub> )	Électron	Électron	Électron	Électron	Trou
Dynamique de Décroissance	1 ms	8 ms	18 ms	50 ms	800 ms

TABLEAU 4.1 – Polarité des charges piégées et des dynamiques de dépiégeages mesurées par pp-KPFM. Le procédé de passivation utilisé est précisé dans le tableau.

les procédés présentés sur les figures 4.14a-c par la dynamique de décroissance ( $t_d$ ) de la composantes SPV<sub>trap</sub>. Les dynamiques sont présentées sur le tableau 4.1 pour les échantillons ayant une amplitude de SPV<sub>trap</sub> non nulle. Nous précisons que nous n'avons pas utilisé le modèle quantitatif développé dans la section 4.3 pour estimer ces constantes de temps puisque nous pouvions différencier de façon évidente le temps de dépiégeage pour l'ensemble de ces procédés (cf annexe 4.6.2).

Les résultats présentés dans le tableau 4.1 montrent que les mécanismes de piégeage de charges sont réversibles et dépendent du procédé de passivation utilisé. Précisément, l'augmentation du temps de dépiégeage suggère que le niveau d'énergie du piège se rapproche du milieu de la bande interdite [35] en fonction du procédé de passivation. Ces observations semblent traduire que la nature des pièges change en fonction du procédé passivation [120, 121, 18].

Concernant les mesures de courant d'obscurité (non présentées ici), nous voulons souligner que parmi les procédés H<sub>2</sub>O, l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) déposé à 325°C montre les meilleurs résultats devant le procédé Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) déposé à 100°C et devant le procédé HfO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O). Ainsi l'augmentation du temps de dépiégeage pourrait être caractéristique d'une augmentation du niveau de courant d'obscurité. Ce dernier point pourrait s'expliquer par la présence de défauts profonds de type piège, pouvant favoriser la capture d'électrons puis la réémission de ces derniers dans la bande de conduction. Concernant le procédé O<sub>3</sub> les résultats de courant d'obscurité montrent de meilleure performance pour le procédé Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(O<sub>3</sub>) devant les procédés Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) déposé à 100°C et HfO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O). Ce dernier point semble contradictoire avec l'hypothèse énoncée précédemment puisque le procédé O<sub>3</sub> semble indiquer la présence d'états profonds caractérisés par une constante de temps de 800 ms. Néanmoins, nous pouvons souligner qu'à la différence des procédés H<sub>2</sub>O, le procédé O<sub>3</sub> implique la capture et la réémission de trous. En particulier pour le procédé Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(O<sub>3</sub>), nous supposons la présence d'états de type pièges proche de la bande valence. Pour finir, nous voulons souligner que l'hypothèse formulée précédemment doit être approfondie pour pouvoir être confirmée ou

infirmée.

#### 4.5.2.2 Dynamique de recombinaison

Dans cette section, nous allons discuter de la dynamique de décroissance de la composante  $SPV_{drift}$  en prenant comme exemple l' $Al_2O_3(O_3)$ . Pour cet échantillon, le niveau de  $D_{it}$  est de  $9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}eV^{-1}$  et  $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}eV^{-1}$  avant et après recuit, respectivement. La figure 4.15 représente le SPV normalisé après excitation laser. Nous supposons que la composante  $SPV_{trap}$  est constante durant la période de répétition et n'influence pas la composante  $SPV_{drift}$ . Nous observons que la constante de temps associée à la décroissance de la composante  $SPV_{drift}$  ne varie pas avant et après recuit malgré une différence significative du niveau de  $D_{it}$ .

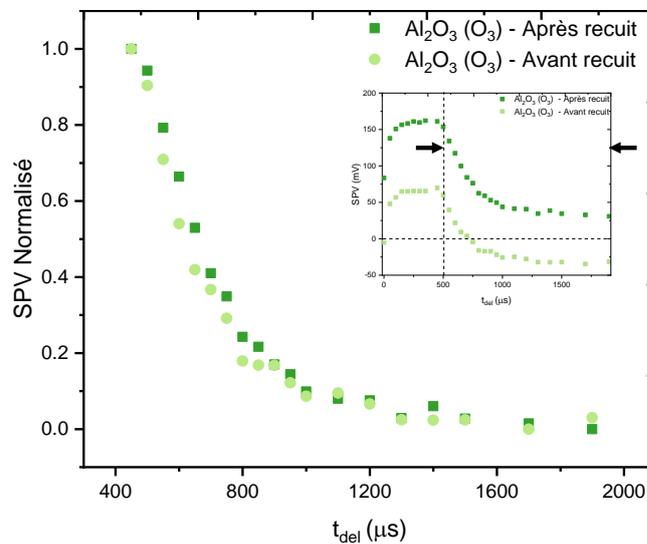


FIGURE 4.15 – SPV normalisé obtenu sur un échantillon d' $Al_2O_3(O_3)$  avant et après recuit. L'encart permet d'illustrer les mesures SPV sans normalisation mesurées par pp-KPFM. Les flèches noires permettent d'identifier la période dans l'obscurité

Les observations effectuées précédemment nous permettent de conclure que la constante de temps associée à la composante  $SPV_{drift}$  ne permet pas d'identifier une amélioration de la qualité de passivation au travers d'une diminution du niveau de  $D_{it}$ . Ce dernier point semble contradictoire avec l'analyse qualitative effectuée dans la section 4.3, puisqu'une diminution du niveau de  $D_{it}$  devrait induire un allongement de cette constante de temps. En effet, dans le cas où cette composante est influencée par les mécanismes de recombinaison SRH, une diminution du niveau de  $D_{it}$  devrait impliquer une diminution du taux de recombinaison et donc une augmentation du temps de recombinaison SRH, ce qui n'est pas observé sur la figure 4.15.

Pour expliquer ce dernier point nous émettons l'hypothèse que la localité de la mesure par KPFM ne permet pas d'identifier une variation du niveau de  $D_{it}$  entre  $9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$  et  $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ . En effet, le signal SPV provient d'une zone sondée de quelques dizaines de nm, déterminée par la taille de la pointe AFM (le rayon de courbure étant d'environ 20 nm). Or, en convertissant le niveau de  $D_{it}$  en  $\text{nm}^{-2}\text{eV}^{-1}$  il vient une densité de défauts avant et après recuit de  $0.09 \text{ nm}^{-2}\text{eV}^{-1}$  et  $0.006 \text{ nm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ , respectivement. Ainsi, nous supposons qu'à l'échelle de la pointe, les variations de  $D_{it}$  ne sont pas significatives pour pouvoir influencer le temps de recombinaison SRH.

### 4.5.3 Comparaison entre piégeage de charges et courant d'obscurité

Un des critères d'amélioration des performances du capteur d'image repose sur la réduction du courant d'obscurité. Cette partie a pour objectif de discuter des mécanismes de dépiégeage en lien avec des mesures de courant d'obscurité. Nous précisons que l'ensemble des résultats présentés dans cette section ont été obtenus dans le cadre du stage de master 2 de Zied Belkhiri sous mon encadrement.

Pour cela, différentes couches de passivation ont été embarquées sur des capteurs intégrant un dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{O}_3)$  et un dépôt de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sur lesquels nous avons fait varier le procédé de dépôt du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Précisément, nous allons étudier trois procédés PVD de 43 nm (figure 4.17a), un procédé PEALD de 43 nm (figure 4.17b) et un procédé où nous avons déposé 12nm par PEALD et 43nm par PVD (figure 4.17c). L'ensemble des empilements ont été recuits à  $400^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$  durant 120 min.

Les résultats présentés sur les figures 4.17a (4.17b) ont été obtenus par pp-KPFM avec une période de pompe et de sonde de 4 ms ( $500 \mu\text{s}$ ) et 2 ms ( $100 \mu\text{s}$ ), respectivement sur une période de répétition de 40 ms (2 ms). Nous observons pour les procédés PVD une polarité de piège négative ( $\text{SPV}_{\text{trap}}$ ) avec une dynamique de dépiégeage autour de la dizaine de ms. À l'inverse, nous n'observons pas la présence de pièges pour le dépôt  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposé par PEALD.

Les résultats présentés sur la figure 4.17c ont été mesurés par KPFM, et non par pp-KPFM, puisque les dynamiques de dépiégeage étaient largement supérieures aux constantes de temps du contrôleur KPFM. Précisément, nous observons après excitation laser (symbolisé par le rectangle jaune) que le potentiel de surface ne retrouve pas son niveau initial après 4 min dans l'obscurité. Par conséquent, nous estimons un temps de dépiégeage de la composante  $\text{SPV}_{\text{trap}}$  supérieur à 4 min.

Pour finir, les mesures de courant d'obscurité sont représentées sur la figure 4.17d. Pour des raisons de confidentialité, nous avons volontairement masqué les valeurs de courant d'obscurité. Nous précisons que les mesures de SPV n'ont pas été réalisées sur le même échantillon que celui qui a été embarqué sur le capteur d'image. En effet, les mesures de courant d'obscurité nécessitent la fabrication d'un capteur d'image

ne permettant pas la réalisation des mesures pp-KPFM ou KPFM. En relatif, nous observons que le procédé PEALD présente le plus faible niveau de courant d'obscurité, puis viennent les procédés PVD puis le bi-couche PEALD/PVD.

Avant d'analyser les spectres SPV, nous présentons sur la figure 4.16a-b respectivement les niveaux de  $D_{it}$  et de  $Q_{tot}$  mesurés par COCOS pour l'ensemble des procédés de dépôt du  $Ta_2O_5$ . Sur la base de ces mesures, nous ne pouvons pas différencier l'ensemble des procédés utilisés, puisque les cinq couches présentent un niveau de  $D_{it}$  et de  $Q_{tot}$  équivalent. À l'inverse, comme nous le verrons par la suite, nous montrons que les mesures pp-KPFM permettent de pouvoir différencier l'ensemble de ces empilements de passivation. Ce dernier point tend à soutenir l'utilisation de l'approche pp-KPFM en complément des mesures COCOS pour la caractérisation des défauts d'interface.

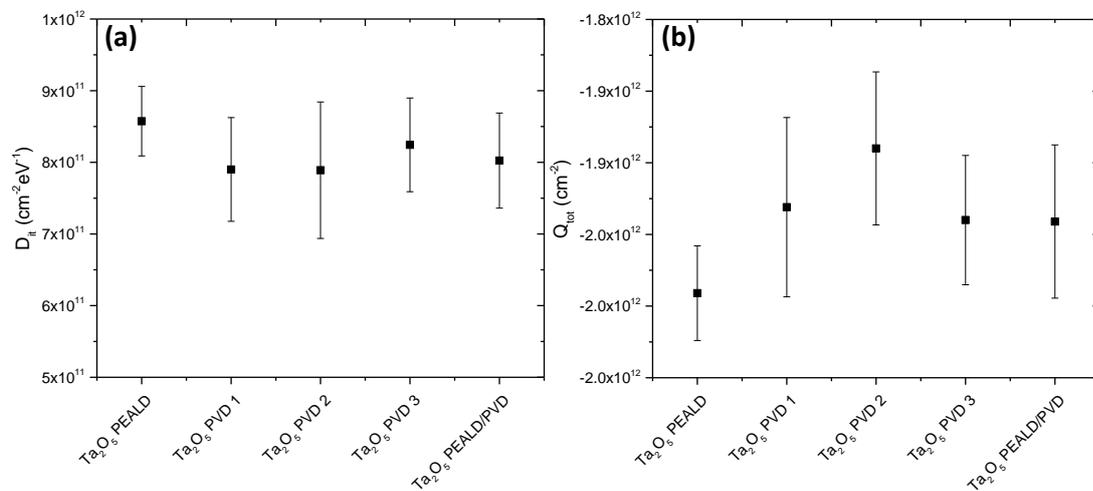


FIGURE 4.16 – Résultats des mesures COCOS avec en (a) le niveau de  $D_{it}$  et en (b) la densité de charges fixes ( $Q_{tot}$ ), obtenus pour les procédés de dépôt du  $Ta_2O_5$  étudiés

L'étude des spectres SPV pour les procédés mono-couche PVD, PEALD et bi-couche PEALD/PVD suggèrent une meilleure passivation pour le procédé mono-couche PEALD puisque nous n'observons pas de mécanismes de piégeage pour cette couche. Ensuite nous supposons que les procédés PVD présentent une meilleure passivation par rapport au bi-couche PEALD/PVD, puisque l'amplitude de  $SPV_{trap}$  est plus faible dans le premier cas, ce qui suggère une plus faible densité de défauts de type piège. Par ailleurs, nous remarquons également une diminution du niveau de courant d'obscurité lorsque la constante de dépiégeage diminue, supportant ainsi l'hypothèse énoncée dans la section précédente.

Plus généralement, les conclusions de ces analyses suggèrent que le dépôt  $Ta_2O_5$  déposé par PEALD présente le meilleur niveau de passivation ( $SPV_{trap} = 0$ ) alors que le bi-couche PEALD/PVD est un empilement à éviter.

À présent nous allons mettre en évidence les différences entre les mesures de SPV et de courant d'obscurité, afin de préciser que les conclusions obtenues à partir de la composante  $SPV_{\text{trap}}$  ne permettent pas d'obtenir une information directe sur les défauts, bien que nous ayons pu identifier certaines tendances.

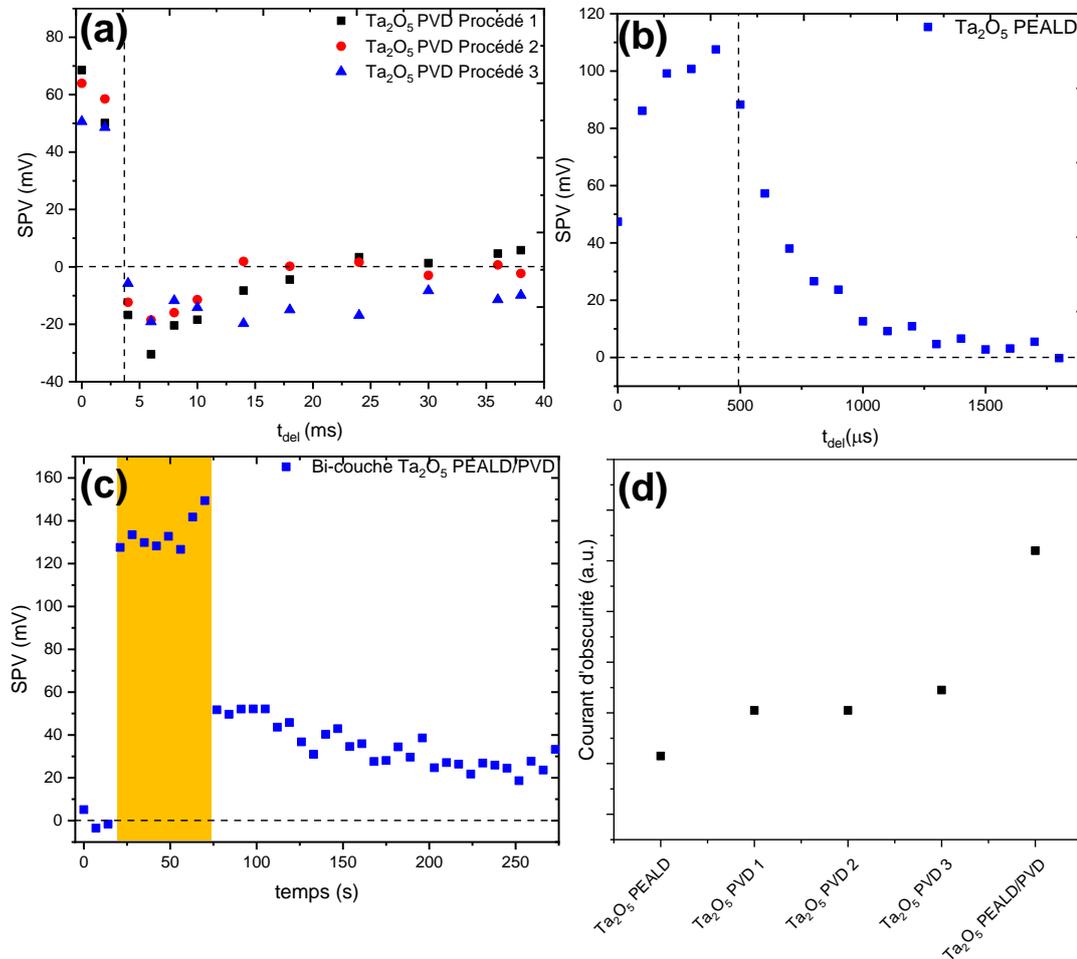


FIGURE 4.17 – (a) Résultats pp-KPFM concernant les procédés de dépôt du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par PVD obtenus avec une période de pompe, de sonde et de répétition de 4 ms, 2 ms et 40 ms, respectivement. (b) Résultats pp-KPFM concernant le procédé de dépôt du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par PEALD obtenue avec une période de pompe, de sonde et de répétition de 500  $\mu$ s, 100  $\mu$ s et 2 ms, respectivement. (c) Résultats KPFM obtenus sur le bi-couche PEALD/PVD. Le rectangle jaune illustre la période d'excitation laser. (d) Niveau de courant d'obscurité obtenu pour l'ensemble des procédés étudiés

Le courant d'obscurité est défini comme un signal indésirable ajouté au signal de sortie de l'imageur dans l'obscurité. La mesure de ce courant d'obscurité est réalisée

sur un capteur d'image via l'acquisition de deux images dans l'obscurité. La première est acquise avec un temps d'intégration long et la deuxième est acquise avec un temps d'intégration court. La différence entre ces deux images donne la quantité de charges générées dans l'obscurité à l'origine du courant d'obscurité.

À l'inverse, la composante  $SPV_{\text{trap}}$  est obtenue après excitation laser. Ainsi, la quantité de charges correspondant à la composante  $SPV_{\text{trap}}$  ne correspond pas à la quantité de charges obtenues lors de la mesure du courant d'obscurité puisque dans cette dernière, il n'y a pas d'excitation laser.

Ainsi les conclusions que nous proposons sur la base des mesures pp-KPFM ne permettent pas une caractérisation directe du niveau de courant d'obscurité à partir de la composante  $SPV_{\text{trap}}$ . À ce stade, nous pouvons seulement mettre en évidence des tendances observées entre la composante  $SPV_{\text{trap}}$  et le niveau de courant d'obscurité. En particulier, nous émettons l'hypothèse que l'augmentation du niveau de courant d'obscurité pourrait être lié à la présence d'états profonds de type piège présent dans la bande interdite du silicium.

## 4.6 Perspectives d'amélioration de l'approche pp-KPFM

### 4.6.1 Constat sur un substrat de 300 mm

Dans l'industrie, la fabrication d'un capteur d'image implique l'enchaînement d'étapes de dépôt sur des substrats de silicium de 300 mm. Par conséquent, le développement du procédé de passivation nécessaire à la fabrication du capteur requiert la capacité de réaliser un empilement de passivation homogène sur l'ensemble du substrat. En particulier, la caractérisation d'un procédé de passivation en se basant sur la composante  $SPV_{\text{trap}}$  suppose que ce paramètre soit constant sur l'ensemble du substrat. Dans le cas contraire, la composante  $SPV_{\text{trap}}$  mesurée par pp-KPFM pourrait ne pas être représentative de l'ensemble du substrat. Il est important de garder à l'esprit que les mesures KPFM sont par nature très locales puisque la taille de la pointe AFM ne représente que quelques dizaines de nanomètres.

Dans cette section, nous allons illustrer avec un exemple que les mesures pp-KPFM peuvent ne pas être homogènes en fonction de la provenance de l'échantillon sur le substrat. Pour cela, nous allons nous intéresser au cas d'un empilement de passivation composé de trois couches avec, un dépôt d' $Al_2O_3(H_2O)$  composé de 10 cycles d'ALD suivi d'un dépôt d' $HfO_2(H_2O)$  composé de 10 cycles suivi d'un dépôt d' $Al_2O_3(H_2O)$  de 13 nm. Les résultats sont présentés sur la figure 4.18, où nous avons prélevé un échantillon au centre et sur les bords du substrat. Nous précisons que les mesures ont été obtenues dans le cadre du stage de master 2 de Zied Belkhiri sous mon encadrement.

Sur la figure 4.18, il apparait de façon évidente que l'amplitude de  $SPV_{\text{trap}}$  et

la dynamique de dépiégeage ne sont pas homogènes en fonction de la localité du prélèvement sur le substrat. Il est important de rappeler que nous avons montré dans le chapitre II la répétabilité de la mesure en comparant les mesures pp-KPFM obtenues sur deux équipements différents 3.2.5.1. Par conséquent, la variabilité du SPV observée sur la figure 4.18 ne peut pas être associée à un artefact de la mesure pp-KPFM.

Dans le cas particulier de l'empilement étudié, nous supposons que le procédé de dépôt du  $\text{HfO}_2$  est à l'origine de la variabilité observée sur la figure 4.18. En effet, il a été observé lors du développement du procédé, une épaisseur non-homogène du dépôt sur le substrat. Cet effet a été associé à la disposition du réacteur ALD permettant le dépôt du  $\text{HfO}_2$  qui dispose d'une arrivée des précurseurs sur le côté de la chambre induisant une répartition non-homogène des précurseurs sur le substrat.

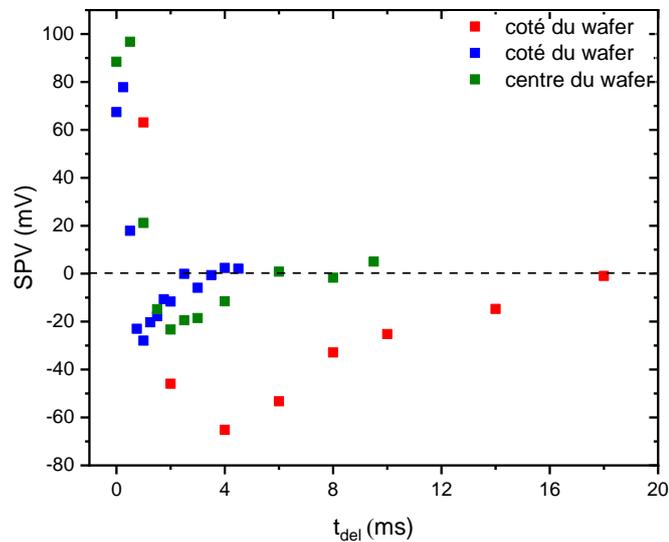


FIGURE 4.18 – Résultats pp-KPFM obtenus sur le centre et sur les coté d'un substrat de 300 mm.

Plus généralement, nous mettons en évidence au travers de la figure 4.18 que la densité de pièges peut, ne pas être constante en fonction de la zone mesurée. Ces résultats mettent également en évidence que la caractérisation d'un substrat de 300 mm nécessite de répéter les mesures pp-KPFM sur l'ensemble du substrat pour obtenir une information représentative. En pratique, ce type de caractérisation est difficilement envisageable, puisque les mesures pp-KPFM sont très locales, ce qui pourrait nécessiter plusieurs jours de mesure pour caractériser l'ensemble du dépôt. Dans la section suivante nous allons proposer une alternative aux mesures pp-KPFM permettant de répondre à cette problématique.

### 4.6.2 Solution proposée : pp-KP

Dans la section précédente, nous avons pu voir que l'étude et le développement des procédés de passivation via des mesures SPV nécessite de pouvoir caractériser l'ensemble d'un substrat de 300 mm. Or, de par la localité de la mesure pp-KPFM, la caractérisation d'une plaque de 300 mm serait particulièrement chronophage. Il faudrait plusieurs jours (voire plus) pour caractériser un substrat de 300 mm. En effet, avec une pointe AFM, nous pouvons couvrir qu'une partie très limitée du substrat avec un temps de mesure raisonnable. Pour cette raison, nous proposons de remplacer la mesure du potentiel de surface par KPFM par une approche de type sonde de Kelvin (KP). Nous précisons que cette approche a fait l'objet d'un brevet qui a été déposé.

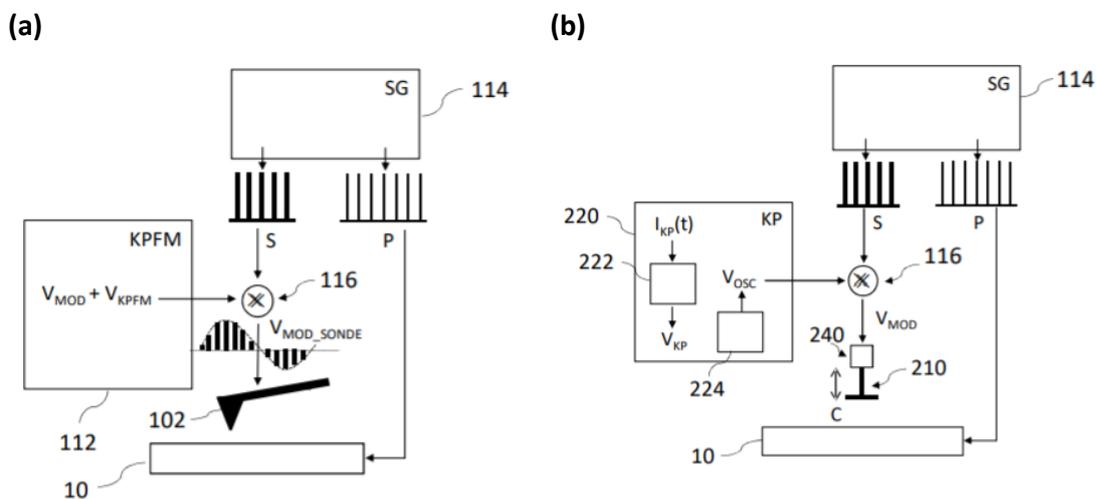


FIGURE 4.19 – Implémentation électrique du mode pp-KPFM (a) et pp-KP (b).

Dans cette section, nous allons détailler l'implémentation de l'approche pompe sonde par KP (pp-KP) présenté sur la figure 4.19b. Cependant, avant de détailler l'approche pp-KP nous allons revenir sur le montage électrique de l'approche pp-KPFM présenté sur la figure 4.19a.

En résumé, le mode pp-KPFM repose sur deux blocs. Tout d'abord le bloc KPFM (112) permet de générer la tension de modulation et la tension de compensation nécessaires à la mesure du potentiel de surface. Ce bloc permet de mesurer le potentiel de surface non-résolu en temps à partir de la composante électrostatique de la force. En sortie de ce bloc, nous retrouvons donc la somme de ces deux tensions. Le deuxième bloc (114) permet la génération de deux tensions crête à crête S et P. La tension S est multipliée avec la somme des tensions  $V_{mod}$  et  $V_{KPFM}$  par un multiplicateur de tension (116). Le résultat de la multiplication est ensuite appliqué sur la pointe (102). La tension P permet de

définir la période d'excitation du laser (pompe). Pour finir, le déphasage entre la tension S par rapport à la tension P permet d'obtenir une mesure résolue en temps du potentiel de surface.

L'approche pp-KP que nous proposons repose sur le remplacement du bloc KPFM par le bloc KP (220). Dans ce bloc nous retrouvons une tension de modulation ( $V_{osc}$ ) et une tension de compensation ( $V_{KP}$ ). En mode non résolue en temps, la tension  $V_{osc}$  est appliquée sur un actionneur mécanique (240), qui permet de faire varier la distance entre la sonde de mesure et la surface. Ce changement de distance permet alors de générer un courant proportionnel au potentiel de surface ( $I_{KP}$ ). Ce courant est ensuite annulé via l'application de la tension  $V_{KP}$  de manière à ce que  $V_{KP}$  soit égale à  $V_{CPD}$  lorsque  $I_{KP} = 0$ . Pour obtenir une mesure résolue en temps par KP, nous proposons de multiplier  $V_{osc}$  par la tension S provenant du bloc (114). Le résultat de cette multiplication peut alors être appliqué sur l'actionneur mécanique (240) ce qui permet une modulation de la distance entre la sonde (210) et la surface de l'échantillon (10) uniquement suivant la période du créneau S (sonde). Ainsi, la boucle de régulation (222) mesure et annule le courant  $I_{KP}$  uniquement durant cette période. Les mesures résolues en temps sont alors obtenues à partir du déphasage entre les tensions P et S générées par le bloc (114).

La sonde de Kelvin macroscopique est une approche industrielle standard permettant la mesure du SPV non résolue sur des substrat de 300 mm directement en salle blanche. Ainsi, nous pensons que le remplacement du bloc KPFM par le bloc KP permettra de réaliser des mesures de SPV résolue en temps sur des substrat 300 mm dans un contexte industriel. Par ailleurs, en plus de la capacité de caractériser des substrats 300 mm, nous pensons que l'approche pp-KP peut avoir d'autres avantages.

Premièrement, nous pensons que l'approche pp-KP permettra d'augmenter la sensibilité en énergie et donc indirectement la résolution temporelle de la mesure (la résolution temporelle de l'approche pompe sonde étant limitée par le rapport signal/bruit). En effet, l'augmentation de la surface de la sonde permet d'améliorer la sensibilité en énergie de la mesure grâce à une plus grande surface sondée. Précisément, il est possible d'effectuer des mesures SPV par KP non résolue en temps sur des couches d'oxyde de 100 nm, avec un rapport signal sur bruit inférieur à 3 mV. Par conséquent, nous pensons qu'il sera possible d'effectuer des mesures de SPV résolues en temps sur des couches d'oxyde plus épaisses (100nm, peut-être plus) par pp-KP. Ce dernier point est particulièrement important pour l'étude des procédés de passivation, puisque l'empilement complet peut être supérieur à 100 nm.

Deuxièmement, avec une sonde de Kelvin, il est possible de changer l'environnement électrique en surface du silicium (accumulation, déplétion) via un dépôt de charge corona sur la surface de l'oxyde. Ainsi, nous pensons que le dépôt de charge permettra de donner un degré de liberté supplémentaire pour la caractérisation des défauts. En

effet, il deviendrait alors possible de sonder les dynamiques du SPV en fonction du niveau d'énergie des défauts en changeant le régime électrique en surface du silicium. Nous représentons l'application de l'approche pp-KP avec un dépôt de charges négatives sur la figure 4.20a et un dépôt de charges positives sur la figure 4.20b. L'impact du dépôt de charge est représenté de façon simplifiée par le changement de signe du SPV. Nous précisons que dans littérature, il a été rapporté un procédé de dépôt de charges corona par KPFM, bien qu'aucune étude montrant l'utilisation de ce type de procédé avec des mesures résolues en temps n'ait été rapportée [122].

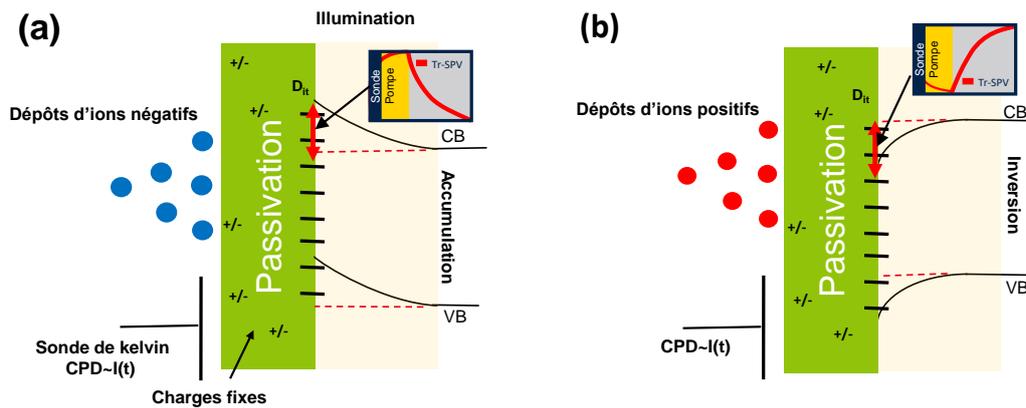


FIGURE 4.20 – Illustration d'un procédé de dépôt de charge permettant de passer d'un régime en accumulation (a) à déplétion (b) dans le cas de mesure pp-KP. Nous illustrons l'impact du dépôt de charge par un changement de signe du SPV.

Pour conclure cette section, nous pensons que l'approche pp-KP peut permettre la caractérisation de substrat 300 mm, d'augmenter la sensibilité de la mesure et de donner un degré de liberté supplémentaire pour la caractérisation des défauts.

**Ce qu'il faut retenir. . .**

Dans ce chapitre, nous avons montré par pp-KPFM que le photo-potentiel de surface devait être modélisé par la somme de deux sous-composantes. Une première induite par la séparation des charges photo-générées et une deuxième induite par des mécanismes de piégeage de charges dans l'empilement de passivation. Concernant la première composante, nous avons montré que la polarité de celle-ci est déterminée par la polarité des charges fixes contenues dans l'empilement de passivation. De plus, nous avons montré que la densité de défauts situé au milieu de la bande interdite peut limiter son amplitude via un équilibre entre le taux de génération et le taux de recombinaison. Concernant la seconde composante, nous avons montré que celle-ci peut être de même signe ou de signe opposée à la première composante. Nous avons également montré que les mécanismes de capture des charges sont déterminés par le procédé de passivation utilisé, avec en particulier, une augmentation de la densité de pièges après recuit, mais aussi avec la diminution de la température de dépôt dans le cas de l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$ . Concernant la comparaison des mesures pp-KPFM avec les mesures de courant d'obscurité, nous avons pu observer des tendances entre ces deux mesures et en particulier proposer une hypothèse permettant d'expliquer ces tendances. Précisément, nous supposons que la densité des pièges et le temps de réémission des charges piégées doivent être diminués.

Dans ce chapitre nous avons également complété notre analyse qualitative par une analyse quantitative du SPV qui a permis de pouvoir modéliser ces deux composantes [114].

Pour finir, nous avons pu proposer des perspectives d'amélioration de l'approche pp-KPFM afin de pouvoir caractériser des substrats de 300 mm en industrie, d'augmenter la sensibilité de la mesure, mais aussi de donner un degré de liberté supplémentaire pour la caractérisation des défauts.

## Bibliographie du présent chapitre

- [8] Dieter K. SCHRODER. *Semiconductor material and device characterization*. 2005. DOI : 10.1002/0471749095.
- [15] G. DINGEMANS et al. « Status and prospects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based surface passivation schemes for silicon solar cells ». In : *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. (2012). DOI : 10.1116/1.4728205.
- [18] Oliver A DICKS et al. « The origin of negative charging in amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films : The role of native defects ». In : *Nanotechnology* 30.20 (2019), p. 205201.
- [35] Karl W. BOER Karl W. *Handbook of the physics of thin-film solar cells*. 2013, p. 1-882. DOI : 10.1007/978-3-642-36748-9.
- [41] S. REIN et al. « Lifetime spectroscopy for defect characterization : Systematic analysis of the possibilities and restrictions ». In : *J. Appl. Phys.* 91.3 (2002), p. 2059-2070. DOI : 10.1063/1.1428095.
- [42] Leeor KRONIK et al. « Surface photovoltage phenomena : theory, experiment, and applications ». In : *Surface science reports* 37.1-5 (1999), p. 1-206.
- [48] J. WANG et al. « Photochemical charge transfer observed in nanoscale hydrogen evolving photocatalysts using surface photovoltage spectroscopy ». In : *Energy Environ. Sci.* 8.10 (2015), p. 2970-2976. DOI : 10.1039/c5ee01701g.
- [72] Pablo A.Fernández GARRILLO et al. « Numerical analysis of single-point spectroscopy curves used in photo-carrier dynamics measurements by Kelvin probe force microscopy under frequency-modulated excitation ». In : *Beilstein Journal of Nanotechnology* (2018). DOI : 10.3762/bjnano.9.175.
- [98] Valentin AUBRIET et al. « Correlative analysis of embedded silicon interface passivation by Kelvin probe force microscopy and corona oxide characterization of semiconductor ». In : *Rev. Sci. Instrum.* 92.8 (2021). DOI : 10.1063/5.0052885.
- [112] Benjamin GRÉVIN et al. « Implementation of data-cube pump-probe KPFM on organic solar cells ». In : *Beilstein journal of nanotechnology* 11.1 (2020), p. 323-337.
- [114] Valentin AUBRIET et al. « Hidden surface photovoltages revealed by pump probe KPFM ». In : *arXiv preprint arXiv :2111.10865* (2021).
- [115] NM TERLINDEN et al. « Influence of the SiO<sub>2</sub> interlayer thickness on the density and polarity of charges in Si/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stacks as studied by optical second-harmonic generation ». In : *Journal of Applied Physics* 115.3 (2014), p. 033708.
- [116] S KÜHNHOLD-POSPISCHIL et al. « Activation energy of negative fixed charges in thermal ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ». In : *Applied Physics Letters* 109.6 (2016), p. 061602.
- [117] Mireia Bargalló GONZÁLEZ et al. « Charge trapping analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by atomic layer deposition using H<sub>2</sub>O or O<sub>3</sub> as oxidant ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 31.1 (2013), 01A101.

- [118] Paul M JORDAN et al. « Trapped charge densities in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based silicon surface passivation layers ». In : *Journal of Applied Physics* 119.21 (2016), p. 215306.
- [119] VV AFANAS'EV et al. « Positive charging of thermal SiO<sub>2</sub> layers : hole trapping versus proton trapping ». In : *Microelectronic engineering* 59.1-4 (2001), p. 85-88.
- [120] Mohammed B ZAHID et al. « Applying complementary trap characterization technique to crystalline -phase-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for improved understanding of nonvolatile memory operation and reliability ». In : *IEEE transactions on electron devices* 57.11 (2010), p. 2907-2916.
- [121] Maria TOLEDANO-LUQUE et al. « Resolving fast V<sub>TH</sub> transients after program/erase of flash memory stacks and their relation to electron and hole defects ». In : *2009 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*. IEEE. 2009, p. 1-4.
- [122] B LÄGEL et al. « Kelvin probe force microscopy on corona charged oxidized semiconductor surfaces ». In : *Applied physics letters* 85.20 (2004), p. 4801-4803.

# Conclusions et perspectives

Le développement et l'optimisation des procédés en matière de passivation pour les capteurs d'images CMOS, nécessitent des moyens de caractérisation spécifiquement adaptés à la prédiction, à l'échelle du substrat, des performances du produit final. Dans ce contexte, ce travail de thèse a porté sur le développement d'un ensemble de méthodes permettant la caractérisation des défauts d'interface.

Le premier point développé a été la présentation des techniques permettant la caractérisation de la qualité de passivation. En particulier, nous avons pu mettre en évidence que les approches basées sur le signal SPV pouvaient être d'intérêt pour la caractérisation des défauts d'interface de part la dépendance du SPV, avec la surface du silicium, zone où se trouve la majorité des défauts. Parmi les méthodes de mesure du SPV, ces travaux de thèse se sont axés sur la technique KPFM qui présente l'avantage de pouvoir mesurer le SPV directement après la déposition de l'empilement de passivation. Dans ce contexte, ST a souhaité évaluer l'intérêt des mesures SPV pour approfondir la caractérisation des défauts d'interface.

Le second point présenté a concerné la description de l'approche h-KPFM implémentée dans notre protocole de mesure, qui présente l'avantage d'augmenter la sensibilité de la mesure du potentiel de surface tout en préservant la dépendance en  $1/z^2$  du signal mesuré. Autrement dit, le mode h-KPFM permet de combiner les avantages des modes AM-KPFM et FM-KPFM. Concernant les mesures SPV, nous avons cherché à évaluer la dépendance entre le signal SPV mesuré par h-KPFM et la qualité de passivation. Pour répondre à cette question, nous avons proposé une analyse combinée avec les mesures COCOS qui est une approche couramment utilisée par ST pour caractériser la qualité de passivation. Sur ce point, nous avons pu montrer sur cinq empilements de passivation ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{SiN}$  et  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ ), que le signal SPV mesuré par h-KPFM permettait de différencier les propriétés de passivation chimique avec les propriétés de passivation par effet de champ. Au meilleur de nos connaissances, cette analyse n'avait jamais été proposée dans la littérature ce qui a conduit à la rédaction d'un article scientifique sur le sujet [98].

Le troisième point présenté dans ces travaux s'est focalisé sur le développement

d'une méthodologie de mesure du SPV afin de s'intéresser aux dynamiques des porteurs de charges. En particulier, nous avons présenté trois approches basées sur une analyse du SPV sous illumination continue, sous illumination pulsée par KPFM et sous illumination pulsée par pp-KPFM. Tout d'abord, nous avons montré que, dans nos conditions expérimentales, l'approche sous illumination continue n'était pas adaptée puisque la profondeur de pénétration des lasers disponibles ne permettait pas de respecter les conditions d'applicabilité de l'approche de Goodman. Concernant les mesures sous illumination pulsée par KPFM (i.e. FMI-KPFM), nous avons pu mettre en évidence, sur plusieurs procédés de passivation, la présence de sous-composantes du SPV sans pouvoir les déterminer directement. Autrement dit, l'approche FMI-KPFM ne permet pas de pouvoir interpréter le signal SPV mesuré ce qui à terme, ne permet pas d'en extraire ses dynamiques. Pour finir, nous avons présenté l'approche pp-KPFM qui permet une mesure résolue en temps du SPV. En particulier, nous avons pu valider l'implémentation de l'approche pp-KPFM dans une configuration à une boucle au travers d'une série de tests électriques et optiques. En bref, nous n'avons pas observé d'effet significatif sur la hauteur mesurée en Z par nc-AFM mais surtout, nous avons pu montrer que notre implémentation permettait de reproduire un signal électrique de référence mais aussi, que les mesures sous illumination dans une configuration à une boucle convergeaient vers les résultats obtenus dans une configuration à deux boucles. Pour finir, nous avons pu comparer les mesures SPV sous illumination continue, sous illumination pulsée par KPFM et sous illumination pulsée par pp-KPFM et pu conclure que l'interprétation du SPV requiert la nécessité d'utiliser une approche résolue en temps.

Le dernier point abordé dans ces travaux s'est focalisé sur l'application des mesures pp-KPFM pour la caractérisation de plusieurs empilements de passivation. Tout d'abord, nous avons montré par pp-KPFM que le photo-potentiel de surface devait être interprété comme la somme de deux sous-composantes. En particulier, nous associons la première composante du SPV à la séparation des charges photo-générées à l'origine de la diminution du potentiel barrière. Ainsi, nous avons pu associer la polarité de cette composante avec la polarité des charges fixes contenues dans l'empilement de passivation. Par ailleurs, nous avons pu montrer que la densité de défauts situés au milieu de la bande interdite pouvait limiter son amplitude via un équilibre entre le taux de génération et le taux de recombinaison. Concernant la relaxation de cette composante dans l'obscurité, nous avons pu mettre en évidence que celle-ci ne variait pas en fonction de la densité de défauts. Sur ce point, nous supposons que la densité de défauts n'est pas suffisante pour impacter significativement les mesures pp-KPFM de par la localisé des mesures. Concernant la deuxième composante, nous avons pu l'associer à des mécanismes de piégeage de charges dans l'empilement de passivation pouvant induire une composante de polarité positive ou négative. En particulier, nous avons pu montrer que les mécanismes de capture des charges étaient déterminés par

le procédé de passivation utilisé avec, une augmentation de la densité de pièges après recuit mais aussi, avec la diminution de la température de déposition dans le cas de l' $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$ . Concernant la comparaison des mesures pp-KPFM avec les mesures de courant d'obscurité, nous avons pu observer des tendances entre ces deux mesures et en particulier, nous avons pu proposer une hypothèse permettant d'expliquer les tendances observées. Précisément, nous supposons que la présence de pièges profonds dans la bande interdite peut contribuer à piéger des charges dans l'obscurité pouvant être réémises dans la bande de conduction. Pour finir, en collaboration avec Benjamin Grévin, nous avons pu compléter notre analyse qualitative par une analyse quantitative qui nous a permis de pouvoir modéliser les deux composantes du SPV. Cette collaboration a conduit à la rédaction d'un article scientifique qui est actuellement en cours de révision [114].

Concernant les perspectives, nous soulignons ici que les mesures pp-KPFM font actuellement l'objet d'une campagne de mesure au CEA pour ST que nous allons rapidement détailler. Pour certaines applications, le capteur d'images peut se trouver en dessous d'un écran OLED complexifiant ainsi les spécificités du capteur. En effet, pour que le capteur puisse fonctionner, celui-ci doit pouvoir détecter les photons provenant de l'extérieur du dispositif, sans être influencé par les photons provenant de l'écran OLED. Pour ce faire, ce type d'intégration repose sur un fonctionnement de l'écran en mode pulsé où le capteur fonctionne uniquement durant les périodes où l'écran est éteint. Ainsi, durant les périodes d'obscurité, le capteur ne doit pas être influencé par les charges qui ont été photo-générées lorsque l'écran était allumé. Or, sur les développements en cours concernant ce type d'intégration, il a été observé des effets de latence au sein du capteur pouvant être induits par des mécanismes de piégeages de charges. Dans ce contexte, les mesures pp-KPFM sont employées afin d'évaluer le temps de relaxation du SPV après illumination puisque cette dynamique pourrait refléter les effets de latence observés sur le capteur.

Pour finir, nous avons pu proposer des perspectives d'amélioration de l'approche pp-KPFM via une mesure du potentiel de surface à partir d'une sonde de Kelvin en remplacement de l'approche KPFM. Nous pensons que cela permettrait de caractériser en industrie des substrats de 300 mm, d'augmenter la sensibilité de la mesure mais aussi de donner un degré de liberté supplémentaire pour la caractérisation des défauts. Sur ce point, nous avons déposé un brevet sur l'approche pp-KP et surtout, nous avons initié des discussions avec l'équipementier SEMILAB afin de proposer un projet de développement sur cette thématique.

## Bibliographie du présent chapitre

- [98] Valentin AUBRIET et al. « Correlative analysis of embedded silicon interface passivation by Kelvin probe force microscopy and corona oxide characterization of semiconductor ». In : *Rev. Sci. Instrum.* 92.8 (2021). DOI : 10.1063/5.0052885.
- [114] Valentin AUBRIET et al. « Hidden surface photovoltages revealed by pump probe KPFM ». In : *arXiv preprint arXiv :2111.10865* (2021).

# Publications, Brevet et Conférences

## Sommaire du présent chapitre

---

Publications	147
Brevet	147
Conférences	147

---

## Publications

**"Correlative analysis of embedded silicon interface passivation by Kelvin probe force microscopy and corona oxide characterization of semiconductor"**, Valentin Aubriet, Kristell Courouble, Mickael Gros-Jean, Lukasz Borowik, Review of Scientific Instruments 92, 083905 (2021)

**"Hidden surface photovoltages revealed by pump probe KPFM"**, Valentin Aubriet, Kristell Courouble, Olivier Bardagot, Lukasz Borowik, Benjamin Grévin, Article présent sur la plateforme arxiv (<https://arxiv.org/abs/2111.10865>) et en cours de révision dans le journal Nanotechnology.

## Brevet

**"Dispositif et procédé de caractérisation d'un matériau semiconducteur"**, Brevet FR2112723 soumis par le CEA 30/11/2021. Inventeurs : Valentin Aubriet, Lukasz Borowik.

## Conférences

**"Measuring photocarrier recombination dynamic at the nanometric scale : From surface to bulk recombination"**, Valentin Aubriet, Kristell Courouble, Mickael Gros-

Jean, Christophe Vallée, Lukasz Borowik, EMRS Fall 2021, Warsaw, présentation d'un poster.

**"Photo-sensitive Kelvin probe force microscopy for embedded silicon-oxide interface characterization"**, Valentin Aubriet, Kristell Courouble, Mickael Gros-Jean, Benjamin Grévin, Łukasz Borowik, 2020 SPM user, Conférence invité,

**"Photo-sensitive Kelvin Probe Force Microscopy for embedded silicon-oxide interface characterization"**, Valentin Aubriet, Kristell Courouble, Mickael Gros-Jean, Benjamin Grévin and Łukasz Borowik, 2020 Virtual MRS Spring/Fall meeting exhibit, présentation orale.

## Annexe de la section 2.3.1

L'objectif de cette section est de présenter l'influence de la surface et du volume de l'échantillon sur le paramètre SPV. La figure 4.21a est une image SEM (de l'anglais scanning electron microscope) représentant la configuration de l'échantillon étudié avec une cavité de type-n dopée au phosphore, une zone épitaxiée de type-p dopée au bore et l'ensemble repose sur un substrat de type  $p^+$  (le substrat n'est pas présenté sur la figure 4.21a). Nous précisons que cet échantillon a été réalisé par Justine Lespiaux dans le cadre de sa thèse à ST.

Le figure 4.21b correspond à la topographie de l'échantillon mesurée par AFM et les figures 4.21c et 4.21d correspondent au potentiel de surface et au SPV mesuré par KPFM, respectivement. Pour chaque figure, la zone de scan est de  $3 \mu\text{m} \times \mu\text{m}$  qui est identifiée par l'encadré en rouge sur la figure 4.21(a), où nous pouvons reconnaître la zone dopée n. Sous illumination (figure 4.21d) nous observons dans la zone n que le SPV atteint une amplitude d'environ -285 mV. Dans la zone p et en bas de l'image nous observons une amplitude d'environ -155 mV avant de diminuer progressivement sur le haut de l'image vers -215 mV.

L'image du SPV présentée sur la figure 4.21d doit être interprétée comme la somme des composantes surfaciques et volumiques dans un problème à 3-dimensions. Premièrement, la formation de la "surface 1" induit une zone de déplétion qui implique la diffusion et l'accumulation des électrons sous cette surface. Ce dernier point est confirmé par une amplitude négative du SPV sur l'ensemble de l'image. Deuxièmement, la jonction p-n présente dans le volume de l'échantillon (i.e. perpendiculairement à la "surface 1") induit la diffusion et l'accumulation des électrons dans la cavité dopée n comme attendu et représenté par le diagramme de bande sur la figure 4.21a. Cette effet induit une augmentation de l'amplitude du SPV dans la cavité. Troisièmement, la jonction entre le substrat de type  $p^+$  avec la zone épitaxiée de type-p provoque la diffusion des électrons du substrat vers la "surface 2". Ce dernier point est à l'origine du gradient observé sur la figure 4.21d entre le bas et le haut de l'image, puisque les électrons se retrouvent bloqués par la "surface 1". Les flèches blanches présentées sur les figures 4.21a et 4.21d illustrent le sens de diffusion des électrons.

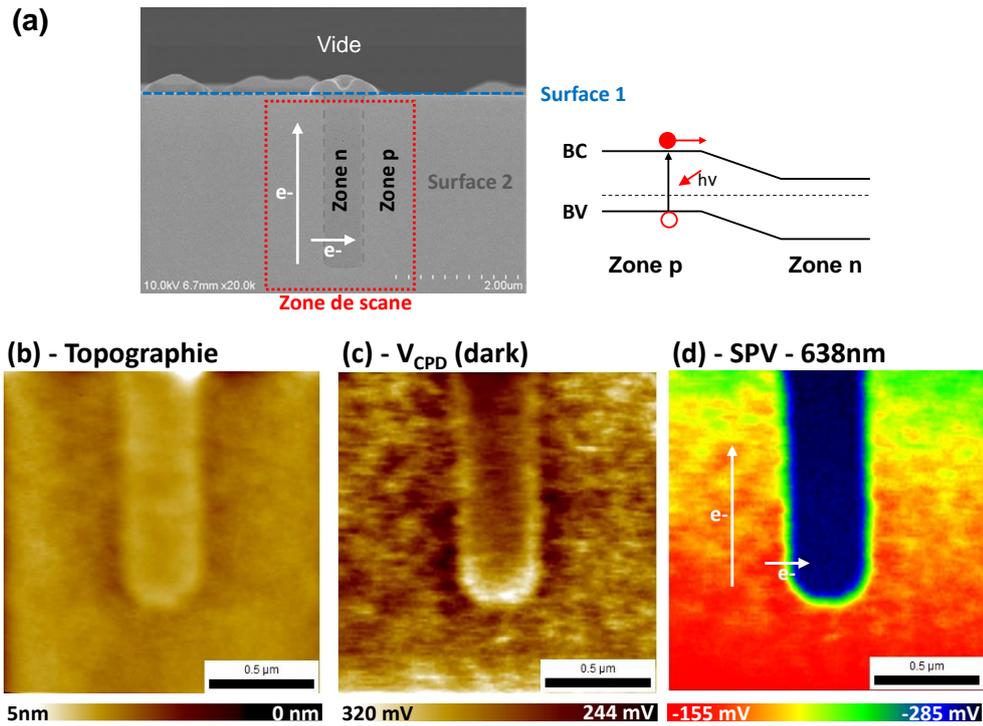


FIGURE 4.21 – (a) Image SEM de la structure de l'échantillon. L'encadré en rouge illustre la zone de scan AFM. Le digramme de bande illustre le sens de diffusion de porteurs photo-générés. (b) Topographie mesurée par AFM. (c) Potentiel de surface mesuré par h-KPFM. (d) SPV mesuré sous illumination continue avec une source laser de 638 nm.

Plus généralement, nous illustrons au travers de cet exemple, que le potentiel de surface mesuré sous illumination est le résultat de la réorganisation des charges induit par le champ électrique présent dans le volume mais aussi en surface de l'échantillon.

## Annexe de la section 4.5.2.1

Cette section regroupe les différentes mesures pp-KPFM, avec des périodes de répétitions étendues, concernant les résultats présentés dans le tableau 4.1 de la section 4.5.2.1. Précisément, les périodes de pompe, de sonde et de répétition sont pour la figure 4.22a, 2 ms, 2 ms, 20 ms, pour la figure 4.22b, 2 ms, 2 ms, 10 ms, pour la figure 4.22c, 50 ms, 50 ms, 200 ms et pour la figure 4.22c, 200 ms, 200 ms, 800 ms.

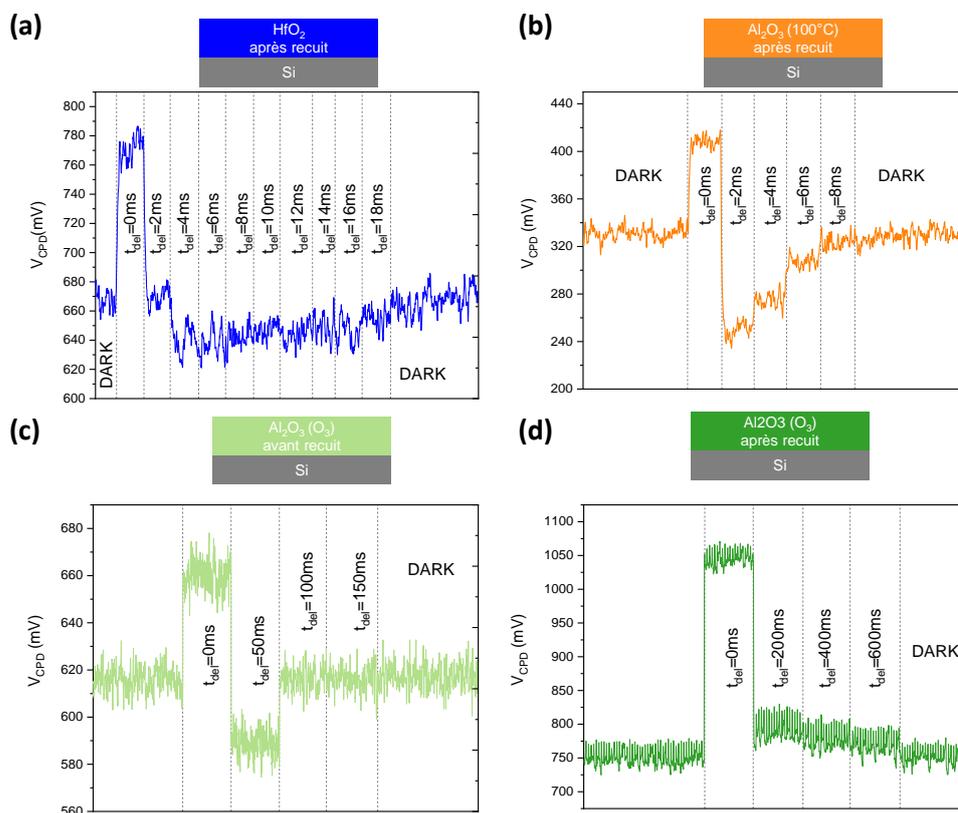


FIGURE 4.22 – Mesures pp-KPFM obtenues sur les échantillons présentés sur le tableau 4.1

Les mesures ont été réalisées sur les empilements de passivation suivant :  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  déposé à  $325^\circ\text{C}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  déposé à  $100^\circ\text{C}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2(\text{H}_2\text{O})$  déposé à  $325^\circ\text{C}$  et  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{O}_3)$  déposé à  $300^\circ\text{C}$  avec une épaisseur d'oxyde métallique ( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 13 nm. Dans tous les cas le  $\text{SiO}_2$  a été formé avec le même procédé en voie aqueuse. Il est précisé sur la figure les empilements qui ont été recuits durant 120 min sous  $\text{N}_2$  à  $400^\circ\text{C}$ .

Sur les figures 4.22(a)-(c), il est à noter le temps de retour à l'équilibre du potentiel de surface après illumination. Précisément, nous observons une dynamique de dépiégeage de 18 ms, 8 ms,  $> 50$  ms et  $> 800$  ms, respectivement.



## ÉTUDE DU PHOTO-POTENTIEL DE SURFACE POUR LA CARACTÉRISATION DES INTERFACES ENTERRÉES PAR MICROSCOPIE À SONDE DE KELVIN

### Résumé

La caractérisation des interfaces est cruciale pour plusieurs types de dispositifs comme les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les photo-détecteurs ou les transistors. Dans le cas particulier des photodétecteurs, les défauts situés aux interfaces sont considérés comme une source de courant d'obscurité, phénomène qu'il est nécessaire de réduire pour améliorer les performances du capteur. Pour surmonter tous les problèmes liés aux défauts, la passivation des interfaces est nécessaire. Nous pouvons citer deux approches de passivation telles que la passivation chimique (c.a.d. diminution de la densité de défaut) et la passivation par effet de champ (c.a.d. diminution de l'activité électrique des défauts).

Ce travail de thèse s'inscrit dans le développement de méthodologies de caractérisation des empilements de passivation via l'étude du photo-potentiel de surface. Cette thèse propose, décrit et utilise un ensemble de méthodologies basées sur la microscopie à sonde de Kelvin sous illumination continue et sous illumination pulsée. L'originalité de ces travaux de thèse repose sur des développements méthodologiques ayant conduit à l'implémentation d'une approche de mesure du potentiel de surface résolue en temps permettant la caractérisation directe des dynamiques du photo-potentiel qui, à leur tour, permettent de caractériser les défauts situés aux interfaces. L'objectif de ces travaux est de proposer une nouvelle approche de caractérisation des défauts afin d'en améliorer leurs compréhensions. Une attention particulière sera accordée à l'étude de plusieurs empilements de passivation comme l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l' $\text{HfO}_2$ , le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et le  $\text{SiN}$ . Enfin, les limites de cette nouvelle approche concernant son application en industrie seront discutées et une solution alternative sera proposée.

**Mots clés :** défauts, passivation, CMOS, SPV, KPFM, pompe-sonde KPFM

---

## SURFACE PHOTO-POTENTIAL STUDY FOR THE CHARACTERIZATION OF BURIED INTERFACES BY KELVIN PROBE FORCE MICROSCOPY

### Abstract

Interface characterization is crucial for several types of devices such as light emitting diodes, solar cells, photodetectors or transistors. In the particular case of photodetectors, defects located at the interfaces are considered as a source of dark current phenomenon that needs to be reduced to improve the sensor performance. To overcome all the problems related to defects, the passivation of interfaces is mandatory. We can mention two passivation approaches such as chemical passivation (i.e. decrease the defect density) and field effect passivation (i.e. decrease the electrical activity of defects). This thesis is part of the development of methodologies for the characterization of passivation stacks via the study of surface photo-potential. We propose, describe and use a set of methodologies based on Kelvin probe microscopy under continuous and pulsed illumination. The originality of this work lies in the methodological developments that led to the implementation of a time-resolved surface potential measurement approach allowing the direct characterization of the dynamics of the photo-potential which, in turn, allow the characterization of defects located at the interfaces. The objectives of this work are to propose a new approach to characterize defects in order to improve their understanding. Particular attention will be paid to the study of several passivation stacks such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{SiN}$ . Finally, the limitations of this new approach regarding its application in industry will be discussed and an alternative solution will be proposed.

**Keywords:** defects, passivation, CMOS, SPV, KPFM, pump-probe KPFM

---

**St Microelectronic** – 850 Rue Jean Monnet, – 38920, Crolles – France  
**Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information** – Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives – 38054, Grenoble – France