



HAL
open science

Étude de la nitruration de surface de silicium par plasma N₂ et de son impact sur l'interface avec une couche antireflet de type SiN(O)

Hiba Beji

► **To cite this version:**

Hiba Beji. Étude de la nitruration de surface de silicium par plasma N₂ et de son impact sur l'interface avec une couche antireflet de type SiN(O). Chimie théorique et/ou physique. Université Clermont Auvergne, 2024. Français. NNT : 2024UCFA0037 . tel-04639561

HAL Id: tel-04639561

<https://theses.hal.science/tel-04639561>

Submitted on 9 Jul 2024

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.

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
INSTITUT PASCAL, UCA/UMR 6602 CNRS
et INSTITUT DE CHIMIE DE CLERMONT-FERRAND, UCA/UMR 6296 CNRS

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Milieux denses et matériaux

Présenté Par

Hiba Beji

Étude de la nitruration de surface de silicium par plasma N₂ et de son impact sur l'interface avec une couche antireflet de type SiN(O)

Soutenue le 22 Mai 2024, devant la commission d'examen.

| | | |
|-------------------------|---|-------------------------|
| Marie Paule Besland | Directrice de Recherche CNRS, IMN de Nantes | Rapporteur |
| Mohammed Belmahi | Professeur d'Université, IJL de Nancy | Rapporteur |
| Damien Aureau | Chargé de Recherche CNRS, ILV de Versailles | Examinateur |
| Dagou Zeze | Professeur d'Université, Université de Durham | Président du jury |
| Christine Robert-Goumet | Maître de conférences HDR, IP | Directrice de thèse |
| Eric Tomasella | Professeur d'Université, ICCF | Co-Directeur de thèse |
| Angélique Bousquet | Maître de conférences HDR, ICCF | Encadrante scientifique |
| Guillaume Monier | Ingénieur de recherche, IP | Encadrant scientifique |

Remerciements

Ce travail de thèse résulte d'une collaboration fructueuse entre l'Institut Pascal et l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, et je tiens à exprimer ma gratitude envers le LABEX IMOBS3 pour avoir financé ce travail de recherche. J'adresse également mes remerciements distingués à l'ensemble des membres du jury qui ont consacré leur expertise et leur temps à l'évaluation de ce travail. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Madame Marie-Paule BESLAND, Directrice de recherche CNRS à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, Monsieur Mohammed BELMAHI, Professeur à l'Institut Jean Lamour à Nancy. Je souhaite également remercier Monsieur Damien AUREAU, Chargé de Recherche CNRS à l'Institut Lavoisier de Versailles, et Monsieur Dagou ZEZE, Professeur à l'Université de Durham, pour leur engagement dans le processus d'évaluation de mon travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus profonds à Madame Christine ROBERT-GOUMET, Monsieur Guillaume MONIER de l'équipe Surfaces et Interfaces de l'Institut Pascal, Monsieur Eric TOMASELLA et Madame Angélique BOUSQUET de l'équipe MATEPP de l'ICCF pour avoir dirigé ma thèse. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour leur contribution à la réussite de ce projet de recherche. Je les remercie sincèrement pour leur aide précieuse et pour l'apport très enrichissant tant au niveau scientifique qu'humain. Je n'oublie pas leurs encouragements constants depuis le début de cette aventure et leur soutien, notamment dans les moments difficiles. L'aboutissement de cette thèse a été rendu possible grâce à leur collaboration, leur soutien et leur expertise. Je leur remercie encore pour leur engagement et leur contribution à la réussite de cette thèse.

Je m'adresse mes remerciements à Monsieur Phillip HOGGAN et Monsieur Luc BIDEUX pour les discussions enrichissantes, le partage de leurs connaissances, leur bienveillance et leur soutien.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements au personnel technique de l'ICCF, notamment à Monsieur Joël CELLIER, Monsieur Rodolphe THIROUARD et Madame Nathalie GAILLARD-CAPERAA. De l'Université de Durham, j'exprime ma profonde reconnaissance à Ridvan ERGUN pour les mesures électriques C-V et au Professeur Dagou ZEZE pour les discussions enrichissantes qui m'ont permis d'acquérir des compétences en mesures électriques. J'adresse mes

remerciements à Monsieur Thierry SAUVAGE du laboratoire du CEMTHI pour la caractérisation RBS des films. Je tiens également à remercier Monsieur Emmanuel GARDES du LMV et Jonathan COLOMBET du LMGE pour les caractérisations par MEB-FIB et HR-TEM.

Mes sincères remerciements vont aussi à tous mes amis qui ont suivi l'évolution de mon projet de thèse : Du côté ICCF, je remercie Aïssatou, Mathias, Mounder, Abdel, Julien, Pierre, Xavier (je n'oublierai jamais tes conseils et tes encouragements). Je les remercie pour leur honnêteté, leur bienveillance, et les moments de rires. Un grand remerciement à ma meilleure amie Alaa (doctorante à ICCF) qui a toujours été là à côté de moi, dans les moments difficiles et les moments de joie. Un grand merci à Wejden et Azza, une belle découverte, pour leur soutien inconditionnel durant la préparation de ma soutenance de thèse. Du côté IP, mes remerciements vont à Charly et Pauline pour les discussions hebdomadaires enrichissantes et leur gentillesse. Je remercie Ilyes, Loïc, Arthur, Emmanuel, Alida, Ismail, Wided pour les moments de rigolade et leur bienveillance. Je remercie Guy, Valentin et Taylor pour partager cette expérience ensemble. Un grand merci à Léa, avec qui nous nous sommes mutuellement encouragées durant les moments compliqués de la thèse pour arriver jusqu'au bout. Mon dernier et profond remerciement va à Romain, un doctorant, plutôt un ami qui m'a soutenu durant cette aventure. Je le remercie pour son honnêteté, sa bienveillance, sa gentillesse, les moments de rigolade, et aussi son soutien durant les moments compliqués. Je remercie mes meilleures amies en Tunisie, Cherifa, Yasmine, Amani, pour leur soutien et leurs encouragements, comme on dit, loin des yeux, près du cœur.

Un remerciement des plus sincères à ma famille, et plus particulièrement à ma mère, mon père, mon frère, ma sœur, et mes grands-parents. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour votre soutien tout au long de cette aventure. Merci infiniment d'avoir toujours cru en moi, d'avoir discerné mes points forts et mes faiblesses, et d'avoir été fiers de mes accomplissements. Votre confiance en mes compétences a été une source constante d'inspiration. Malgré les défis et les moments difficiles, vous n'avez jamais douté de moi, et cela a renforcé ma détermination. Je vous remercie du fond du cœur pour avoir pris le temps de m'écouter attentivement tout au long de cette période. Vos paroles d'encouragement, surtout lors de la dernière ligne droite de la rédaction de ma thèse, ont été cruciales. Cette phase, telle une montagne russe avec ses hauts et ses bas, a trouvé son aboutissement grâce à votre soutien inconditionnel.

Même à distance, vous avez été présents à chaque étape, témoignant de votre amour et de votre soutien constant. Cette thèse représente véritablement le fruit de vos efforts, de vos soutiens, et de vos encouragements constants. Merci du fond du cœur pour tout ce que vous avez fait pour moi.

Dédicace

A ma mère

A mon père

A ma sœur

A mon frère

A mes ami(e)s

A la mémoire de mon grand père

Né baisse pas les bras, tu risquerais de le faire deux secondes avant le miracle

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Remerciements | 1 |
| Introduction Générale | 8 |
| Chapitre I : État de l'art sur le matériau étudié et sur l'interface film/Substrat | 11 |
| Introduction..... | 12 |
| 1.1.Contexte énergétique : besoin mondial en énergie solaire | 12 |
| 1.2.Les différentes technologies photovoltaïques | 14 |
| 1.3.Effet photovoltaïque | 15 |
| 1.3.1.Structure de la cellule : principe de jonction PN : | 15 |
| 1.3.2.Effet photovoltaïque (PV) au sein d'une jonction PN : | 15 |
| 1.4.Les pertes fondamentales et technologiques | 16 |
| 1.5.Diminution des pertes optiques..... | 20 |
| 1.5.1.Phénomène d'interférence..... | 21 |
| 1.5.2.Structure antireflet | 21 |
| 1.5.3.Utilisation de couche à gradient d'indice | 22 |
| 1.5.4.Emplacements multicouches antireflets..... | 23 |
| 1.5.5.Texturation de surface..... | 24 |
| 1.6.Revêtements antireflets et leur élaboration..... | 24 |
| 1.6.1.Matériaux utilisés pour les revêtements antireflets | 24 |
| 1.6.2.Méthode d'élaboration des couches minces de nitrure de silicium | 27 |
| 1.7.Interface couche antireflet SiN _x / semi-conducteur (Si) | 30 |
| 1.7.1.Les différents aspects de l'interface (SiN _x /Si)..... | 30 |
| 1.7.2.Passivation de surface | 32 |
| 1.7.2.1.Généralité sur la passivation de surface..... | 32 |
| 1.7.2.2.Passivation par SiN _x | 34 |
| 1.7.2.3.Solution pour l'amélioration de l'interface SiN _x /Si : Nitruration du substrat Si | 36 |
| Conclusion | 41 |
| Référence chapitre I | 42 |
| Chapitre II : Description des procédés d'élaboration des films minces et des techniques d'analyse..... | 52 |
| Introduction..... | 53 |
| 2.1.Généralité sur la pulvérisation cathodique RF | 53 |
| 2.1.1.Pulvérisation cathodique RF | 53 |
| 2.1.2.Pulvérisation cathodique magnétron | 54 |
| 2.1.3.Croissance des couches minces..... | 58 |

| | |
|---|------------|
| 2.1.4. Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt des couches antireflet | 59 |
| 2.2. Processus de nitruration | 61 |
| 2.2.1. Généralité sur la nitruration | 61 |
| 2.2.2. Description du bâti ultra vide | 61 |
| 2.3. Méthode de caractérisation | 69 |
| 2.3.1. Méthodes de caractérisation utilisés Caractérisation optique | 69 |
| 2.3.1.1. Caractéristique optique dans des structures cristallines et amorphes | 69 |
| 2.3.1.2. La spectroscopie ultraviolet-visible | 71 |
| 2.3.1.3. Ellipsométrie spectroscopie | 74 |
| 2.3.1.4. Spectroscopie de réflectivité | 79 |
| 2.3.2. Caractérisation chimique et microscopique | 79 |
| 2.3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF) | 80 |
| 2.3.2.2. Spectroscopie photoélectrons induits par rayon X (XPS) | 85 |
| 2.3.2.3. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) : | 87 |
| 2.3.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 89 |
| 2.3.2.5. Microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) | 90 |
| 2.3.3. Caractérisation électrique | 91 |
| Conclusion | 104 |
| Référence chapitre II | 105 |
| Chapitre III : Etude AR-XPS de la nitruration de silicium Si(100) et Si(111) par plasma N₂..... | 110 |
| Introduction..... | 111 |
| 3.1. Préparation des surfaces..... | 111 |
| 3.1.1. Désoxydation chimique des surfaces Si (100) et Si (111) | 111 |
| 3.1.2. Choix des paramètres de nitruration..... | 113 |
| 3.2. Construction d'un modèle bicouche décrivant la couche de nitrure | 114 |
| 3.2.1. Méthodologie de décomposition des spectres AR-XPS..... | 114 |
| 3.2.2. Calcul des intensités XPS théoriques | 119 |
| 3.2.3. Description du modèle bicouche | 120 |
| 3.3. Etude de la nitruration avec la source GDS..... | 122 |
| 3.3.1. Influence de l'état initial et l'orientation cristallographique..... | 122 |
| 3.3.2. Influence de la température de nitruration | 123 |
| 3.3.3. Etude des phénomènes se déroulant lors de nitruration | 125 |
| 3.3.4. Effet du temps de nitruration | 127 |
| 3.3.5. Effet d'un post recuit sur la composition de la couche nitrurée | 129 |
| 3.4. Etude de la nitruration avec la source ECR..... | 131 |

| | |
|---|------------|
| 3.4.1. Impact de la température de nitruration | 131 |
| 3.4.2. Impact de l'orientation cristallographique sur la nitruration..... | 133 |
| 3.4.3. Etude phénoménologie de la nitruration par ECR..... | 134 |
| 3.4.4. Effet du temps de nitruration | 136 |
| 3.5. Etude microscopique..... | 140 |
| 3.6. Evolution des couches nitrurées avant dépôt de la couche antireflet..... | 145 |
| 3.6.1. Exposition à l'air des couches tampon (SiN_x) | 145 |
| 3.6.2. Influence d'un traitement thermique à 400°C | 149 |
| Conclusion | 152 |
| Références Chapitre III | 153 |
| Chapitre IV : Etude de l'interface entre la couche antireflet SiN(O) et le substrat de silicium..... | 158 |
| Introduction..... | 159 |
| 4.1. Croissance par PVD des films SiN(O) | 160 |
| 4.1.1. Préparation des surfaces Si et SiN_x/Si | 160 |
| 4.1.2. Paramètre de croissance..... | 160 |
| 4.2. Etude structurale des films SiN(O) | 160 |
| 4.2.1. Détermination de l'environnement chimique par XPS et IRTF..... | 160 |
| 4.2.2. Composition chimique du film SiN(O) par RBS et XPS..... | 165 |
| 4.3. Etude morphologique par AFM et HR-TEM | 169 |
| 4.3.1. Des films SiN(O) déposés sur Si | 169 |
| 4.3.2. Des films SiN(O) déposés sur SiN_x | 170 |
| 4.4. Caractérisation des propriétés optiques | 172 |
| 4.4.1. Des films SiN(O) déposé sur Si..... | 172 |
| 4.4.1.1. Indice de réfraction et Coefficient d'extinction | 172 |
| 4.4.1.2. Gap optique | 174 |
| 4.4.1.3. Mesure de la réflectivité et de la transmittance | 175 |
| 4.4.1.4. Paramètre d'Urbach E_u | 177 |
| 4.4.2. Des films SiN(O) déposé sur SiN_x/Si | 180 |
| 4.4.2.1. Indice de réfraction..... | 180 |
| 4.4.2.2. Mesure de la réflectivité et de la transmittance | 180 |
| 4.5. Caractérisation électriques de l'hétérostructure MIS du type Al/SiN(O)/Si et $\text{Al/SiN(O)/SiN}_x/\text{Si}$ | 181 |
| 4.5.1. Elaboration des structures MIS | 182 |
| 4.5.2. Mesures C-V et G-V pour des hétérostructures Al/SiN(O)/Si sans couche tampon.... | 185 |

| | |
|---|-----|
| 4.5.2.1.Constante diélectrique ϵ_{ox} des films SiN(O) | 186 |
| 4.5.2.2.Densité de charges dans l'isolant..... | 187 |
| 4.5.2.3.Densité d'états d'interface D_{it} | 190 |
| 4.5.3.Mesures C-V et G-V pour des hétérostructures Al/SiN _x /SiN(O)/Si avec couche tampon élaborée par GDS.... | 192 |
| 4.5.3.1.Rôle de la désoxydation du substrat de Si | 192 |
| 4.5.3.2.Impact de la température de nitruration..... | 194 |
| 4.5.4.Mesures C-V et G-V pour des hétérostructures Al/SiN/SiN(O)/Si avec couche tampon élaboré par ECR.... | 196 |
| 4.5.5.Comparaison des résultats obtenus avec et sans couche tampon SiN _x | 197 |
| Conclusion | 200 |
| Références chapitre IV | 202 |
| Conclusion générale | 211 |
| Annexe..... | 215 |
| Résumé..... | 219 |
| Abstract | 220 |

Introduction Générale

Dans le domaine du photovoltaïque (PV), la majorité des études ont porté sur l'amélioration des propriétés optiques et électriques des films minces diélectriques afin d'obtenir une passivation efficace et d'excellentes propriétés antireflets. Cependant, une problématique qui n'a pas été largement étudiée est l'interface entre le substrat et la couche antireflet, jouant un rôle clé dans les performances des cellules photovoltaïques.

Ce travail de thèse s'articule en deux parties. La première partie concerne l'élaboration et la caractérisation des couches antireflets de nitrure de silicium déposées sur une surface de silicium, visant à réduire la réflexion sur une plage de longueurs d'onde allant de 200 à 1500 nm, correspondant au spectre solaire. Le nitrure de silicium est très largement employé dans le domaine du photovoltaïque en tant que matériau antireflet de par ses propriétés (haut indice de réfraction et une faible absorption optique). Ces matériaux visent ainsi à augmenter le taux de transmission des rayons solaires, améliorant ainsi leurs performances solaires, grâce à leurs propriétés contrôlables dépendant des conditions expérimentales de dépôt, d'où leur choix pour ce travail. Les couches antireflets de nitrure de silicium ont été élaborées dans cette étude par pulvérisation réactive magnétron (RF) en utilisant une cible de silicium et un mélange de précurseurs gazeux non toxiques, à savoir l'argon (Ar) et l'azote (N_2).

La deuxième partie, qui est l'étude principale de ce travail, vise à améliorer l'interface entre la couche antireflet et le substrat de silicium. En effet, le processus de croissance de couches minces génère des défauts à l'interface, entraînant une diminution des performances des cellules. Dans le cadre de cette thèse, une solution envisageable pour améliorer l'interface de l'interface couche antireflet /Si est étudiée. Cette approche consiste à modifier la surface de Si (100) ou Si (111) par un processus de nitruration en utilisant un plasma N_2 avant le dépôt de la couche antireflet. L'utilisation d'une couche tampon ultra-mince est envisagée comme une solution pour réduire la densité d'états d'interface.

Le manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le chapitre I présentera le contexte général de l'étude et sera divisé en trois parties. La première partie exposera les matériaux utilisés pour les revêtements antireflets en se concentrant sur la famille des matériaux SiN_x . La deuxième partie exposera les différentes techniques de dépôt utilisées et leur influence sur les propriétés de ce matériau. La troisième partie détaillera les

différents types de passivation de la surface du silicium et examinera l'impact de certains paramètres sur la nitruration du silicium visant à réduire les défauts à l'interface.

Le chapitre II décrira les méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces réalisées au cours de ce travail de thèse, présentes à l'Institut Pascal (IP UMR CNRS 6602) et à l'institut de chimie de Clermont-Ferrand (ICCF, UMR CNRS, 6296). Au sein de l'Institut Pascal, différents dispositifs ont été mis en œuvre pour élaborer des couches ultra-minces ($d < 10$ nm), notamment par la nitruration plasma N_2 , ainsi que les techniques de caractérisation de ces films, notamment l'AR-XPS. Le réacteur de croissance PVD permettant de déposer des couches antireflets est installé à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Différentes techniques de caractérisation ex-situ permettant d'étudier les propriétés optiques et électriques des couches antireflets, ainsi que d'investiguer l'interface couche antireflet/substrat, seront détaillées dans ce chapitre.

Dans le chapitre III, une étude phénoménologique de la nitruration de surfaces Si (100) et Si (111) utilisant deux types de sources plasma N_2 (ECR et GDS) sera développée en s'appuyant sur les résultats de spectroscopie de photoélectrons par rayons X résolue en angle (ARXPS), combinés à une modélisation des intensités des signaux ARXPS. Dans un premier temps, nous avons identifié les environnements chimiques des atomes de Si et N par AR-XPS dans le but de modéliser la surface de silicium nitrurée. Une analyse non destructive de la variation de la composition des couches nitrurées en fonction de la profondeur sera détaillée basé sur un modèle théorique développé dans ce travail. Une fois que le processus de nitruration est bien maîtrisé, nous avons étudié l'impact de la remise à l'air et le post-recuit des couches nitrurées en se focalisant sur l'évolution de la composition et de l'épaisseur.

Le chapitre IV sera consacré à l'étude de la croissance des couches antireflets de nitrure de silicium élaborées par pulvérisation cathodique magnétron. Les différents environnements chimiques des atomes constituant les films, la composition et la densité seront étudiés. Les propriétés optiques et la réflectivité de ces films de nitrure de silicium seront également étudiées.

Nous finalisons cette étude en examinant l'influence de la couche tampon réalisées entre la couche antireflet et le substrat de silicium. Cette couche tapon est créée par le processus de nitruration, étudié dans le chapitre III, et nous nous concentrerons l'évolution des propriétés optiques de la couche antireflet et sur la qualité de l'interface couche antireflet/Si. L'objectif de cette investigation est de confirmer ou d'infirmer que ce processus permet de diminuer notamment la densité d'état d'interface.

Cette thèse résulte d'une collaboration entre l'Institut Pascal (IP) et l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF). L'expertise en science des surfaces et interfaces de l'IP, et en croissance de couches minces par procédé plasma de l'ICCF m'a permis de développer une coopération fructueuse, mettant en avant leur complémentarité et leur engagement à atteindre les objectifs principaux de la thèse.

Le soutien financier de l'État, au travers l'Agence Nationale de la Recherche, dans le cadre des programmes 'Investissements d'Avenir' et des initiatives d'excellence (Laboratoire d'Excellence IMobS3 et Initiative d'Excellence IDEX-ISITE CAP 20-25, via son Centre International de Recherche "Innovative Transportation and Production Systems"), a également contribué de manière significative à la réalisation de ce travail.

*Chapitre I : État de l'art sur le matériau étudié et sur
l'interface film/Substrat*

Introduction

Comme nous l'avons présenté dans l'introduction générale, l'objectif de ce travail de thèse est de résoudre les deux problématiques majeures impactant les performances des cellules solaires : les pertes par réflexion et les pertes par recombinaison. Nous présenterons une brève description tirée de la littérature des solutions possibles pour réduire les pertes par réflexion, notamment les couches antireflets de type nitrure de silicium. Nous nous intéresserons également à l'interface entre la couche antireflet et le substrat en silicium, où nous tenterons d'identifier les différents types de perturbations pouvant être rencontrées à cette interface. Nous citerons ainsi les solutions possibles pour diminuer les pertes par recombinaison, notamment la passivation chimique et la passivation par effet de champ. Nous proposerons dans ce travail une solution visant à réduire les centres de recombinaison, à savoir la nitruration. Enfin, une dernière partie sera consacrée à la présentation du processus de nitruration par plasma.

1.1. Contexte énergétique : besoin mondial en énergie solaire

Les besoins mondiaux en énergie ne cessent d'augmenter, principalement en raison de la croissance de la population mondiale et des progrès technologiques. Les principales sources d'énergie primaires pour la production d'électricité comprennent le charbon, le gaz, le pétrole, l'énergie nucléaire, et les sources renouvelables (l'éolien, le solaire, l'hydraulique).

La plupart de ces sources d'énergie sont d'origine fossiles, sont limitées, non renouvelables et polluantes, notamment en termes d'émissions de gaz à effet de serre. L'utilisation excessive des énergies fossiles entraîne non seulement la pollution, mais contribue également au changement climatique, provoquant le réchauffement de la planète. La lutte contre le changement climatique nécessite la réduction de la consommation d'énergie fossile et le développement des énergies renouvelables. L'utilisation de l'énergie solaire permet ainsi de réduire les émissions de CO₂ associé à la production d'énergie.

En France, la production d'électricité à partir d'énergies renouvelables se développe avec le temps. Nous notons une croissance rapide depuis une dizaine d'années de la production d'électricité à partir d'énergies renouvelables comme le montre la figure 1.

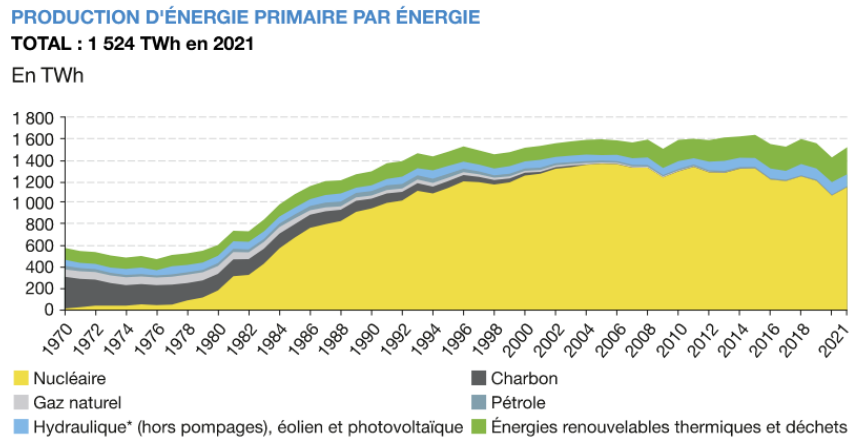


Figure 1: Production d'énergie primaire par énergie. Source : SDES, Bilan énergétique de la France.

Dans une perspective de transition énergétique, la France a fixé des objectifs ambitieux (figure 2). Pour promouvoir les énergies renouvelables, la France prévoit d'atteindre une part de 32 % dans la consommation finale d'énergie d'ici 2030, ainsi qu'une contribution de 40 % à la production d'électricité. En 2050, la production d'électricité à partir d'énergies renouvelables, y compris le photovoltaïque et l'hydraulique, représentera plus de 50 % de la production totale d'électricité. Plusieurs travaux de recherche sont actuellement en cours afin de contribuer à la réalisation de ces objectifs ambitieux [1].

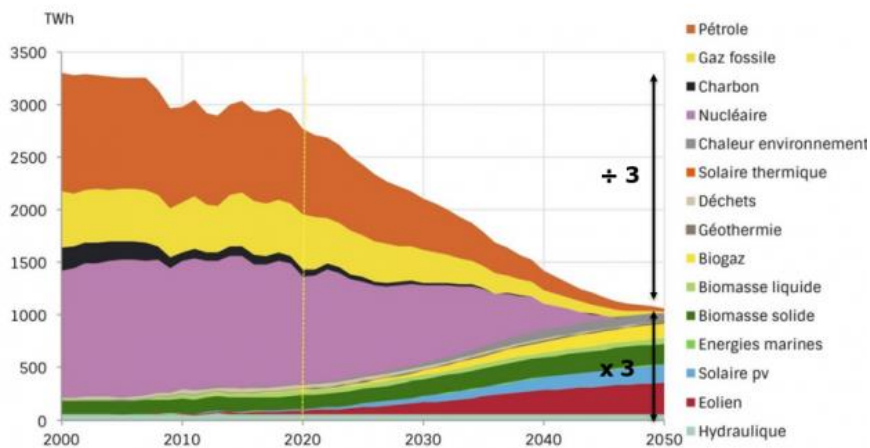


Figure 2: Prospective énergétique : le scénario ANCRE pour la loi de transition énergétique.

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons à la filière photovoltaïque. Par conséquent, nous présenterons par la suite les différentes générations de cellules photovoltaïques, en mettant l'accent plus particulièrement sur celles qui sont actuellement les plus présentes sur le marché.

1.2. Les différentes technologies photovoltaïques

Actuellement, Il existe trois générations principales pour les technologies photovoltaïques. La plus répandue est la filière à base de silicium cristallin, englobant à la fois le silicium monocristallin et polycristallin, représentant environ 70% de la production mondiale. La deuxième génération à couche mince, représentant environ 10 % des parts de marché. Cette génération est à base de silicium amorphe, tellure de cadmium, cuivre indium sélénium et arseniure de gallium. Une troisième catégorie de technologies, comprenant les cellules organiques, polymères ou à base de fullerènes, les quantum dots et les Pérovskites, représente une part de marché également inférieure à 17 % (figure 3).

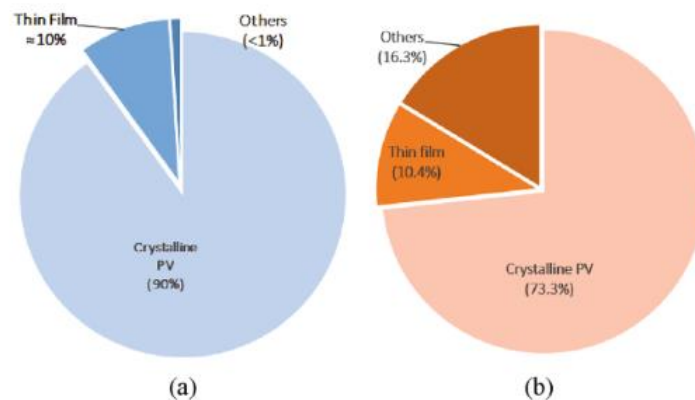


Figure 3: Estimation de la part de marché des technologies photovoltaïques en (a) 2014, (b) 2020 [2].

Le silicium cristallin continue d'être le matériau dominant dans l'industrialisation mondiale des cellules solaires, grâce à ses caractéristiques intéressantes. En effet, il représente le deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre (28%) juste après l'oxygène (46%) et devant l'aluminium (8%). De plus, il est assez simple de doper le silicium.

Les cellules monocristallines sont considérées comme les plus performantes avec un rendement compris entre 16 et 24 % [3]. Pour les panneaux au silicium multicristallin, le rendement en industrie est situé entre 12% et 16%.

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons à la filière à base de silicium. Il est essentiel de comprendre les principes de fonctionnement de ces cellules photovoltaïques.

1.3.Effet photovoltaïque

1.3.1. Structure de la cellule : principe de jonction PN :

Une jonction P-N est constituée de deux types de semi-conducteurs : L'un dopé N (où les porteurs de charge majoritaires sont les électrons) et l'autre dopé P (où les porteurs majoritaires sont les trous). L'association de ces deux semi-conducteurs va conduire à la succession de deux phénomènes : la diffusion des trous dans la région N, laissant derrière eux des ions fixes négatifs et en parallèle la diffusion des électrons dans la région P, laissant derrière eux des ions fixes positifs. Cela engendre une zone dépourvue de charges libres et contenant des charges fixes positives et négatives. Cette zone de déplétion est appelée zone de charge d'espace (ZCE), aux bornes de laquelle apparaît un champ électrique E interne dirigé de la région N vers la région P. Ce champ s'oppose à la diffusion des porteurs libres (majoritaires) de chaque zone. Ces deux phénomènes sont schématisés sur la figure 4.

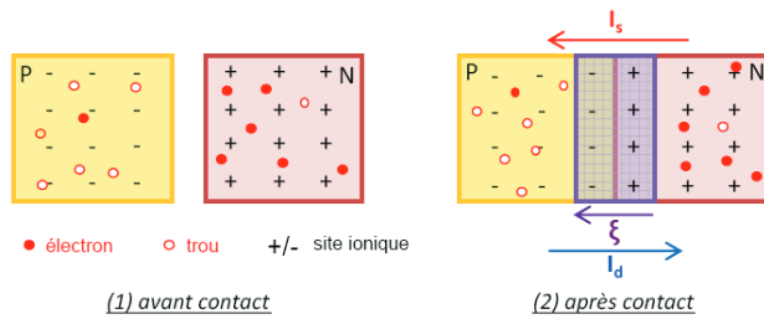


Figure 4: Illustration de la zone de déplétion au sein d'une jonction PN [4].

Le franchissement de la zone de déplétion (ZCE) par les porteurs minoritaires engendrent le courant I_s , appelé courant de saturation. Cependant un courant de diffusion I_d est créé, quand les porteurs majoritaires ont une énergie suffisante pour franchir la zone (ZCE).

1.3.2. Effet photovoltaïque (PV) au sein d'une jonction PN :

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque repose sur l'utilisation d'une jonction P-N (figure 5).

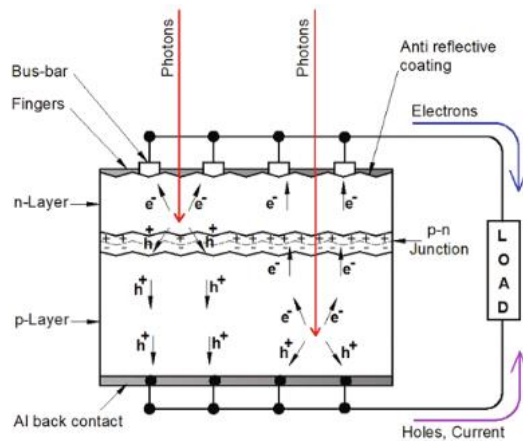


Figure 5: Schématisation d'une cellule photovoltaïque[2].

Si un photon incident a une énergie notée $h\nu$, égale ou supérieure à l'énergie de gap E_g (1.12 eV pour le silicium), il cède son énergie à un électron de la bande de valence. Celui-ci passe vers la bande de conduction, engendrant ainsi la création d'une paire électron-trou. Une fois que la paire électron-trou est générée, il est nécessaire de les collecter par un circuit extérieur avant que les porteurs de charge ne se recombinent. Le champ électrique généré à la jonction P-N favorise la séparation des paires électron-trou, repoussant les électrons vers la zone N et les trous vers la zone P. Ensuite, ces porteurs de charge sont collectés par des contacts métalliques déposés à la surface des deux zones N et P. La circulation de ces charges entraîne un courant électrique à travers le circuit extérieur.

Après un rappel sur le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque (PV), nous abordons dans la section suivante, les facteurs qui impactent le rendement de ces cellules.

1.4. Les pertes fondamentales et technologiques

Le rendement de conversion est limité par différents types de pertes, qui sont les pertes fondamentales liées à la nature du matériau et les pertes technologiques associées à la technologie de fabrication. Celui-ci est peut-être exprimé par l'équation (1) :

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

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

- 1^{er} terme : L'absorption incomplète de photons : Les photons possédant une énergie inférieure à celle associée à l'énergie du gap ($E < E_g$) ne transmettent pas assez d'énergie pour le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Ils ne contribuent donc pas à la génération de paires électron-trou, et leur énergie est donc perdue. Ces pertes sont évaluées à 23.5% sous un éclairciment standard (zone 1 dans la figure 6)[5].

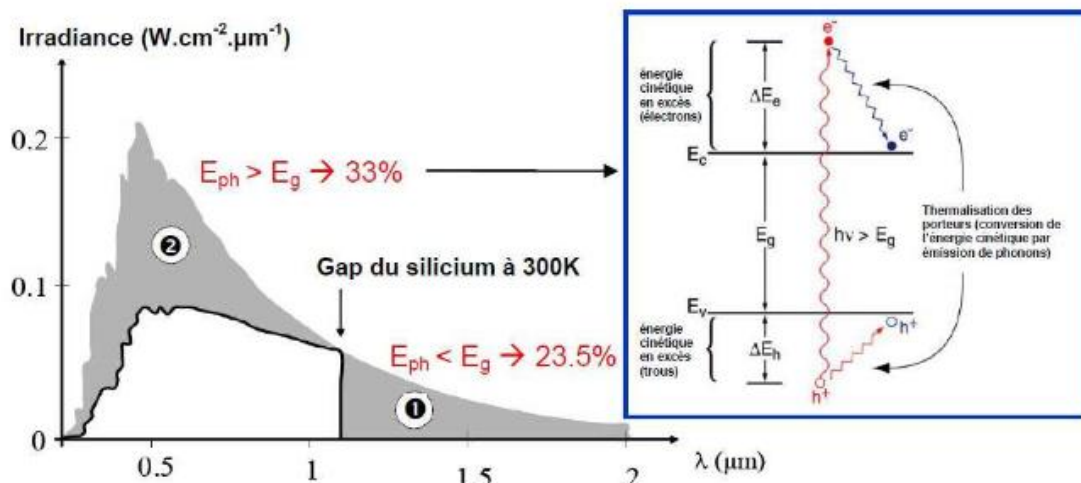


Figure 6: Principales pertes pour un panneau photovoltaïque en silicium. La zone (1) correspond aux pertes dues aux photons avec une énergie E_p inférieure à E_g . La zone (2) représente les pertes attribuées à l'énergie excédentaire des photons. Le schéma à droite illustre le phénomène de thermalisation[6].

- 2^{ème} terme : Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons : les photons dont l'énergie est supérieure à celle du gap du matériau ne créent qu'une seule paire électron-trou. L'excès d'énergie sera dissipé par des vibrations du réseau cristallin sous forme d'émission d'un phonon. On parle alors de thermalisation dans ce cas. Ces pertes sont évaluées à environ 33% sur le rendement de la cellule en silicium (figure 6) [6].

Afin de réduire les pertes lors de la transmission ($h\nu < E_g$) ou par thermalisation ($h\nu > E_g$), Shockley et Queisser [7] ont déterminé une valeur idéale de la bande interdite à 1.35 eV, assurant un rendement de conversion maximal de 33.7%[8].

-3^{ème} terme : Facteur de tension : la tension de circuit ouvert (V_{oc}) ne peut pas dépasser l'énergie du gap E_g/q . En pratique, la tension de la cellule ne correspond qu'à une fraction de la tension de la largeur de la bande interdite E_g . Cette différence est généralement attribuée aux recombinaisons Auger, limitant le V_{oc} à 0.65V pour une cellule solaire épaisse et à 0.72 V pour une cellule de 20 μm . Pour une cellule au silicium, le facteur de tension entraîne une perte de 40% [5,9,10].

-4^{ème} terme : Facteur de forme (FF) : Le FF est associé à la forme de la caractéristique courant-tension de la cellule, régie par les équations de Boltzmann. La courbe I(V) ne peut pas avoir une forme rectangulaire en raison du caractère exponentiel de cette dernière. Dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme ne dépasserait pas 0.89 [6,10].

Les pertes technologiques englobant les pertes optiques, le taux d'ombrage et les pertes par recombinaisons peuvent potentiellement être diminuées en optimisant le procédé de fabrication.

-5^{ème} terme : Les pertes par réflexion : le silicium présente un indice de réfraction élevé (>3.5) induit ainsi une réflexion importante en surface (figure 7). Ces réflexions peuvent être réduites par des traitements de surface et par l'élaboration de couches antireflets [11].

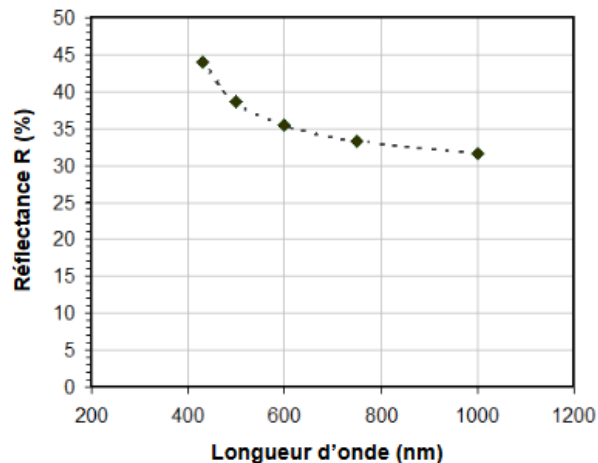


Figure 7: Réflectance du Silicium de 400 nm à 1000 nm [11].

-6^{ème} terme : Le taux d'ombrage : Le dépôt des contacts métalliques sur la face nécessaire à la collecte des porteurs photogénérés engendre des zones d'ombrage où les photons ne peuvent pas pénétrer. Cependant, si les dimensions des métallisations sont trop petites, cela entraîne des pertes résistives. Par conséquent, il est nécessaire de trouver un compromis entre ces deux aspects.

- 7^{ème} terme : Les pertes par défaut d'absorption : Lorsqu'une cellule n'est pas suffisamment épaisse, les photons de faible énergie (grandes longueurs d'onde) ne sont pas absorbés dans l'épaisseur du matériau (figure 8). Cela indique que le silicium est partiellement transparent à ces photons. Ce phénomène est d'autant plus prononcé lorsque la cellule solaire est très fine (<100 μm).

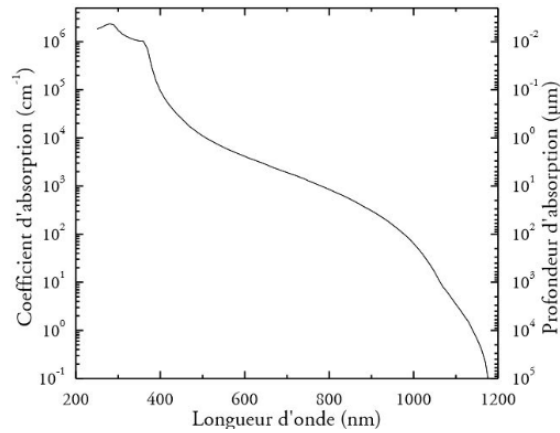


Figure 8: Illustration du coefficient absorption et de la profondeur de pénétration de la lumière dans le silicium en fonction de la longueur d'onde à 300K [6].

– 8^{ème} terme : Les pertes par recombinaisons : Bien qu'un champ électrique est créé par la jonction P-N, des recombinaisons au sein de la cellule pourront avoir lieu.

Dans le volume du matériau, les principaux mécanismes de recombinaisons sont les recombinaisons radiatives, Auger et Shockley-Read-Hall [12]:

- La recombinaison radiative est la transition d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence avec l'émission d'un photon ayant une énergie correspondant au gap du matériau (figure 9).

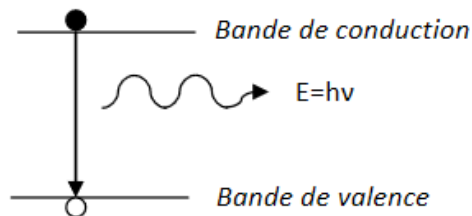


Figure 9: Schéma de la recombinaison radiative [12].

- Lors d'une recombinaison Auger, un électron et un trou se recombinent en cédant leur énergie cinétique à un autre électron ou trou. Ce phénomène se manifeste lorsque la densité de porteurs libres dépasse 10^{17}cm^{-3} (Figure 10).

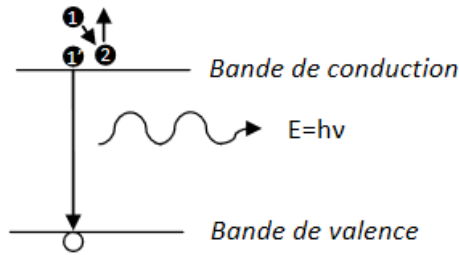


Figure 10: Schéma de la recombinaison Auger. L'électron 1 transfère son énergie cinétique à l'électron 2. Ce dernier a donc une énergie plus grande. L'électron 1 se trouve alors en position 1', où il va se recombiner avec un trou en émettant un phonon d'énergie $h\nu$ [12].

- La recombinaison Shockley-Read-Hall se produit lorsque des défauts, tels que des défauts structuraux ou des impuretés, sont présents dans le volume du matériau. Ces défauts peuvent agir en tant que centres recombinants pour des porteurs libres.

En fonction de la position du défaut dans le gap d'énergie, des sections efficaces de capture de ce défaut et de la densité des défauts, un type de porteur peut être plus facilement capturé qu'un autre. Le phénomène inverse peut également se produire, où un trou ou un électron peut être émis. La Figure 11 illustre ces phénomènes de recombinaison avec les coefficients d'émission et de capture des électrons et des trous.

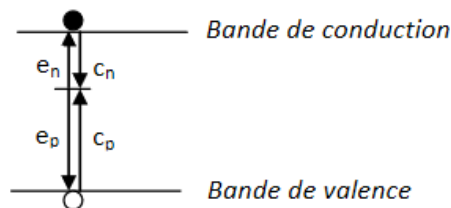


Figure 11: Schéma de la recombinaison Shockley-Read-Hall avec les coefficients d'émission (e_n , e_p) et de capture des électrons et des trous (c_n , c_p) [12].

Dans ce manuscrit, nous porterons notre attention sur la réduction des pertes par réflexion et par recombinaison. Par la suite, nous allons présenter certains traitements permettant de limiter les pertes par réflexion par le biais d'un traitement antireflet monocouche ou multicouches, ainsi que par la texturation.

1.5. Diminution des pertes optiques

La présence d'une couche antireflet (CAR) entraîne une diminution considérable de la réflectivité de la surface des cellules photovoltaïques. La structure antireflet repose sur les phénomènes d'interférences, que nous présenterons par la suite.

1.5.1. Phénomène d'interférence

La Figure 12 présente le principe du phénomène d'interférences optique dans une couche mince. Lorsqu'un faisceau incident rencontre une couche mince, cela engendre un faisceau réfléchi à l'interface air/couche et un autre faisceau réfléchi à l'interface couche/substrat. Leur recombinaison peut être soit destructive, soit constructive. En cas de différence de phase de 180° , les faisceaux interfèrent de manière destructive, atteignant ainsi un maximum d'absorption (annihilation des deux réflexions). En revanche, lorsque la phase est de 0° ou 360° , ils interfèrent de manière constructive. Des cas intermédiaires correspondent à d'autres valeurs de phase [13].

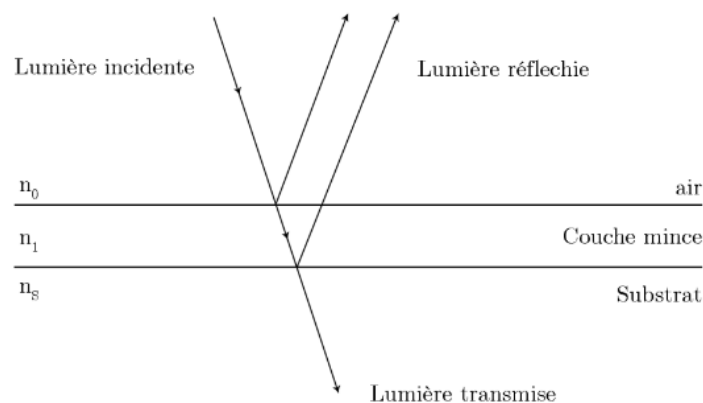


Figure 12: Principe du phénomène d'interférences dans une couche mince [13].

1.5.2. Structure antireflet

Les structures antireflets visent à réduire voire à annuler les réflexions de la lumière incidente pour une longueur d'onde ou une gamme de longueurs d'onde donnée, facilitant ainsi la pénétration de la lumière dans le matériau [13]. De ce fait, cette couche ne doit pas, ou très faiblement, absorber la lumière (voir Figure 13).

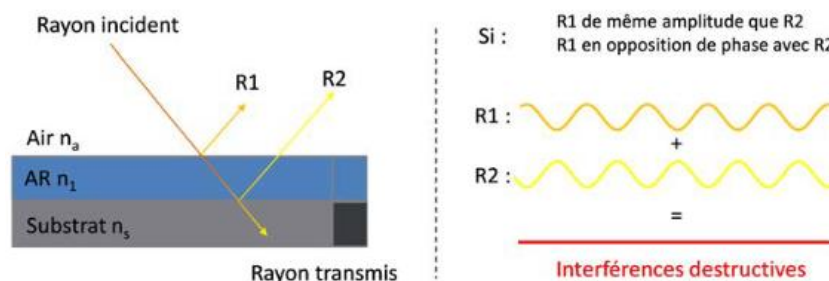


Figure 13: Schéma de principe d'un traitement antireflet monocouche [14].

Le phénomène d'interférence devient destructif entre deux faisceaux réfléchis issus des deux interfaces (air/monocouche) et (monocouche/substrat), en satisfaisant les conditions suivantes [15]:

- ❖ Afin d'obtenir une intensité résultante nulle, il est impératif que les amplitudes des deux rayons soient identiques. De ce fait, l'indice de réfraction optimal de la couche antireflet est déterminé par l'équation :

$$n_{CAR} = \frac{1 - \frac{n_0}{n_1}}{1 + \frac{n_0}{n_1}} = \frac{1 - \frac{n_1}{n_S}}{1 + \frac{n_1}{n_S}} \rightarrow \frac{n_0}{n_1} = \frac{n_1}{n_S} \rightarrow n_1 = \sqrt{n_0 n_S} \quad (2)$$

Avec n_0 est l'indice de l'air (égal à 1) et n_S l'indice du substrat.

- ❖ Les épaisseurs possibles, notées d_{CAR} , de la couche antireflet sont déterminées à la condition que $\phi = \pi$:

$$d_{CAR} = \frac{\lambda}{4 n_{CAR}} \quad (3)$$

La couche antireflet peut donc être considérée comme une couche quart d'onde. Ses paramètres optiques sont examinés à une longueur d'onde λ de 633 nm (1.95 eV), correspondant au voisinage du maximum d'émission du spectre solaire [16]. Pour les cellules solaires à base de silicium, une couche antireflet optimale devrait avoir un indice de réfraction d'environ 2 et une épaisseur de 75 nm, avec $n_{air}=1$ et $n_{silicium}=3.95$ [16].

Cependant, l'utilisation de multicouches antireflets ou un antireflet à gradient d'indice permet une baisse de la réflectivité sur une plage spectrale plus importante, comme cela sera expliqué dans la section suivante.

1.5.3. Utilisation de couche à gradient d'indice

L'utilisation d'une antireflet à gradient d'indice est une approche consistant à créer une couche où l'indice de réfraction varie graduellement entre celui de l'air ($n_a=1$) et celui du substrat (n_s), tout au long de l'épaisseur du film [17]. En pratique, le gradient d'indice est obtenu lorsque l'indice de réfraction diminue progressivement de l'indice du substrat vers l'indice de l'air ($n = 1$) (figure 14). Cette méthode permet ainsi d'obtenir une faible réflectivité sur une large gamme de longueurs d'onde [18].

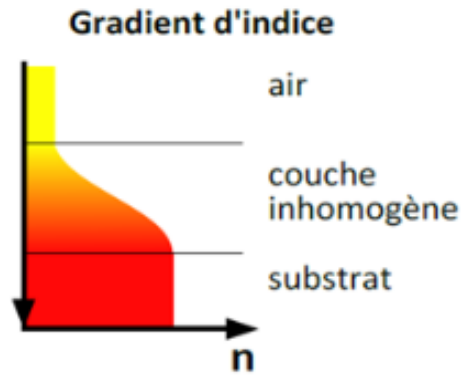


Figure 14: Schéma illustrant des antireflets à gradient d'indice[19].

1.5.4. Empilements multicouches antireflets

La deuxième méthode, appelée interférentielle, consiste à empiler plusieurs couches d'épaisseurs et d'indices de réfraction différents, ce qui permet de créer des interférences destructrices sur une gamme spectrale plus large (figure 15). Ainsi, les empilements de matériaux différents entraînent une diminution de la réflectivité sur une large plage de longueurs d'onde. Cependant, ces empilements de matériaux peuvent générer des défauts d'interfaces, réduisant ainsi l'efficacité du système.

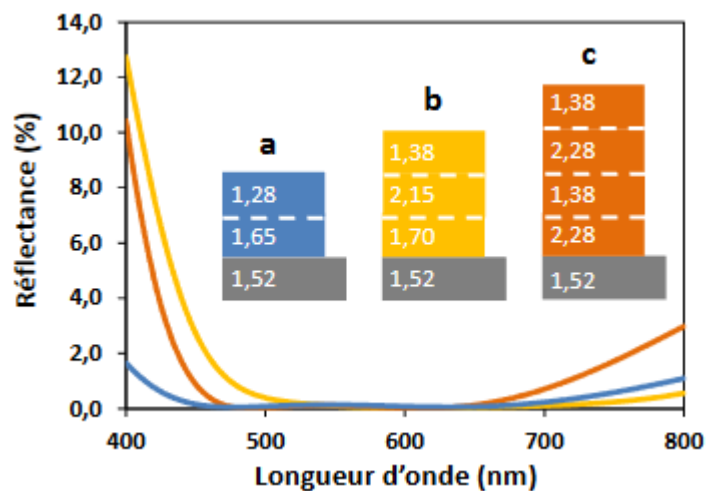


Figure 15: Courbes de réflectances pour 3 empilements interférentiels multicouches[14].

Une autre approche pour diminuer davantage la réflectivité consiste à utiliser un traitement de surface par texturation.

1.5.5. Texturation de surface

La texturation de la surface des substrats de silicium cristallin consiste à créer des reliefs micrométriques en forme de pyramides. Pour le silicium monocristallin, le procédé de texturation de surface le plus utilisé est l'attaque chimique à l'hydroxyde de potassium (KOH), créant ainsi des rugosités de formes pyramidales (figure 16) [20]. Pour la texturation de surface du silicium polycristallin, un mélange d'acide est généralement utilisé.

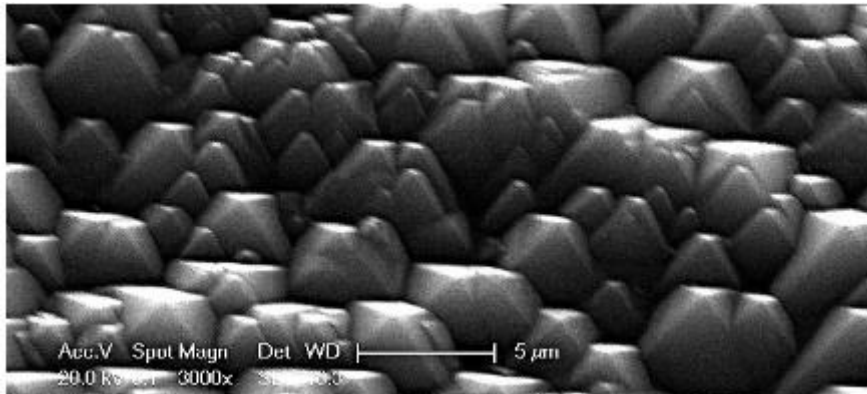


Figure 16: Texturation de la surface d'un substrat de silicium par KOH observée au MEB [21].

Cette approche permet de réduire la réflectivité lumineuse de la surface et d'augmenter le piégeage de la lumière, améliorant ainsi l'efficacité des cellules solaires. Elle conduit à des réflectivités basses et à un rendement de 22.3 % [22].

En revanche, la texturation n'est pas seulement effectuée sur une seule face du substrat, mais également sur sa face arrière. Cela peut entraîner une diminution de la qualité de la passivation de cette dernière et potentiellement la création de liaisons pendantes, ce qui pourrait réduire le rendement de la cellule photovoltaïque.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un antireflet en monocouche visant à réduire les pertes par réflexion.

1.6. Revêtements antireflets et leur élaboration

1.6.1. Matériaux utilisés pour les revêtements antireflets

Les couches minces élaborées, doivent présenter des propriétés optiques spécifique, à savoir être antireflet et non absorbantes pour diminuer les pertes par réflexion.

Plusieurs types de diélectriques sont utilisés en tant que revêtements antireflets, tels que l'oxyde de silicium (SiO_2) qui possède une bonne transparence dans le domaine du rayonnement Visible.

Ce matériau présente une valeur élevée de gap (E_g de l'ordre 8 eV) tandis qu'il est caractérisé par un faible indice de réfraction, d'environ 1.46.

La technique la plus utilisée pour élaborer l'oxyde de silicium est l'oxydation thermique à haute température ($\approx 1000^\circ\text{C}$) [23–25]. Ces températures de croissance élevées peuvent entraîner une dégradation de la durée de vie des porteurs minoritaires [25–27]. Malgré ses nombreux avantages, le dioxyde de silicium thermique (SiO_2) est devenu indésirable pour une industrialisation en raison des températures élevées de croissance et des temps d'élaboration assez longs. De nombreux efforts sont faits afin de résoudre ce problème en utilisant d'autres techniques à des températures inférieures à 500°C , telles que l'oxydation par l'ozone (O_3) et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) en utilisant le Tetramethylsilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) comme gaz précurseurs [28,29]. Néanmoins, ces procédés ont introduit l'utilisation de gaz toxiques tels que le silane SiH_4 et le Tetramethylsilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), ainsi que d'un gaz polluant comme l'ozone O_3 , ce qui impose des dispositifs de sécurité coûteux limitant l'utilisation de ce procédé.

Par conséquent, un autre type de matériau, le nitrure de silicium (SiN_x), a fait l'objet d'études approfondies, car il combine une excellente qualité de passivation de surface avec d'excellentes propriétés antireflets.

Les films de nitrure de silicium se révèlent être un bon choix pour la passivation de la face arrière des cellules solaires bifaciales, atteignant des rendements au-delà de 20 % grâce à l'optimisation de certaines propriétés par rapport au SiO_2 [30].

Le nitrure de silicium présente un indice de réfraction relativement élevé d'environ 2.0 [31] et une large fenêtre de transparence allant des longueurs d'onde du visible à l'infrarouge moyen, de 400 nm à 6702.41 nm ($25000\text{-}1492\text{ cm}^{-1}$) [32]. Sa bande interdite importante ($E_g \approx 4.5\text{ eV}$), sa faible densité (comprise entre 3.2 à 3.5), son caractère isolant électrique et sa résistance à l'oxydation [33], lui confèrent des propriétés intéressantes dans plusieurs domaines d'application, notamment le photovoltaïque.

Le nitrure de silicium se présente sous deux formes principales : cristalline (c- SiN_x) et amorphe (a- SiN_x).

❖ Structure cristalline de type SiN_x :

La composition stœchiométrique du nitrure de silicium est Si_3N_4 . Le motif de base du Si_3N_4 est le tétraèdre SiN_4 , où un atome de silicium est au centre d'un tétraèdre, entouré de quatre atomes d'azote aux sommets. Il existe trois configurations cristallographiques pour le Si_3N_4 cristallin (α , β , γ). Les phases (α , β) représentent les deux structures thermodynamiquement privilégiées du Si_3N_4 , dépendant de la température. A basse température, la phase alpha (α) est présente. En augmentant la température du matériau (à partir de 1400 °C en présence d'une phase liquide), la structure évolue jusqu'à l'apparition de la phase (β) (Figure 17)[34]. Ces deux phases ont une structure hexagonale et peuvent se former sous pression normale. En revanche la phase γ - Si_3N_4 (réseau de spinelle cubique) se forme à des températures et pressions élevées.

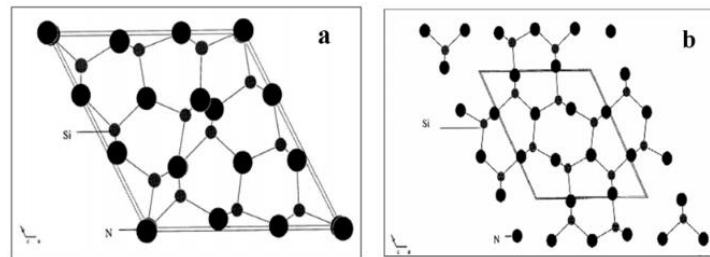


Figure 17: Structures cristallines de : (a) α - Si_3N_4 et (b) β - Si_3N_4 [35].

❖ Structure amorphe de type SiN_x :

La phase amorphe a- SiN_x est considérée comme une configuration métastable par rapport aux structures cristallines. Cependant, il est possible d'observer un ordre local à l'échelle atomique (environnement tétraédrique du silicium et trivalent de l'azote), avec des coordinations et des longueurs de liaisons comparables à celles des structures cristallines [36,37]. L'étude des configurations des premiers voisins révèle que l'ordre varie en fonction de la quantité d'azote dans les films. Pour des faibles quantités d'azote, les atomes N incorporés se lient à trois atomes de silicium (Si). Comme illustré dans la figure 18, cette organisation ne s'étend pas sur de longues distances, chaque tétraèdre SiN_4 est désordonné par rapport à ses voisins.

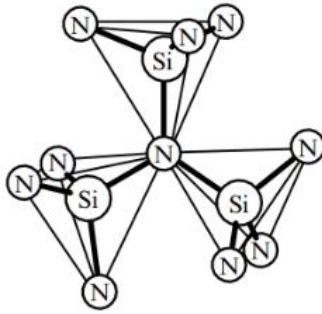


Figure 18: Représentation des environnements locaux des atomes au sein de $a\text{-SiN}_x$ [38].

Les principales caractéristiques du silicium et des composés cristallins SiO_2 et Si_3N_4 , sont résumées dans le tableau 1.

| | Indice | Constante diélectrique | densité |
|-------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| Si | 3.87 | 11.7-13 | 2.32-2.33 |
| SiO_2 | 1.42-1.59 | 3.9-4.65 | 2.2-2.65 |
| Si_3N_4 | 2.05 | 7 | 3.1-3.19 |

Tableau 1 : Différentes caractéristiques du silicium, du SiO_2 , du Si_3N_4 [39–42].

Au cours de cette étude, nous nous intéresserons plus particulièrement au nitrure de silicium amorphe. Dans cette section, nous présentons une brève bibliographie sur l'élaboration des couches de SiN_x par différentes méthodes de croissance.

1.6.2. Méthode d'élaboration des couches minces de nitrure de silicium

Les films de nitrure de silicium peuvent être déposés par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD), permettant d'obtenir des matériaux avec d'excellentes propriétés optiques. Cependant cette méthode de croissance nécessite des températures de croissance élevées ($\approx 700^\circ\text{C}$) et est principalement utilisée pour la croissance de couches épaisses de nitrure de silicium ($> 500 \text{ nm}$) [43].

Une alternative est le dépôt chimique en phase vapeur par plasma à couplage inductif (ICP-CVD) qui a été employée pour élaborer des films de SiN_x à basse température (75°C) avec une épaisseur allant jusqu'à $2 \mu\text{m}$. Ces films épais ont été utilisés en tant que couche antireflet à la surface des cellules [44].

L'intérêt d'utiliser un procédé de dépôt à basse température est de réduire la complexité du processus de croissance à haute température tout en diminuant le budget thermique du procédé.

Des couches minces de SiN_x ont également été déposées par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) à des températures inférieures à 450 °C, une technique largement utilisée dans le domaine photovoltaïque. Cependant, cette méthode de croissance implique l'utilisation de différents mélanges de précurseurs toxiques tels que le dichlorsilane (SiH_2Cl_2) avec l'ammoniac (NH_3), le silane (SiH_4) avec de l'azote (N_2), ou l'ammoniac (NH_3) avec le silane (SiH_4) [45–49].

Les revêtements de nitrure de silicium (SiN_x) peuvent être synthétisés à l'aide d'une autre technique de croissance utilisant des gaz non toxiques, en utilisant la pulvérisation réactive radiofréquence à partir d'une cible de silicium et d'un mélange de précurseurs gazeux tels que l'azote (N_2) et l'argon (Ar) [47,50,51].

Le tableau 2 résume les propriétés électriques et optiques du SiN_x obtenues par CVD, PECVD, ALD et PVD telles qu'elles sont compilées dans la littérature. Les données présentées démontrent clairement que les propriétés du film SiN_x dépendent fortement de la technique de dépôt utilisée (CVD, ALD, PECVD, PVD) et des conditions expérimentales [52].

| | SiN _x (teneur en H <5%) | | | |
|------------------------|--|--|--|--|
| | ALD | CVD | PE-CVD | PVD |
| Densité | TMS + NH ₃ + He : 2.34-2.4 [53] | NH ₃ + SiCl ₂ H ₂ : 2.8 [54] | TMS + NH ₃ + He : 2 .21 [53] SiH ₄ + NH ₃ +N ₂ : 2.7 [53] | Ar+N ₂ : 2.98 [19] |
| Indice de réfraction | 1.8 @ 589.3 nm [55] | 2.02-2.29 [56] 1.76-1.46 [57] En fonction de la température du substrat et des débits des réactifs | 2.15 < n < 2.31 @ 632 nm [58] 1.85 < n < 2.01 @ 632 nm [59] | 2.06 @ 600 nm [51] 2.04–1.87 @650 nm [60] |
| Constante diélectrique | 4.25–4.71 [53] | 6 [54] | 6.31–7.56 [61] | 6 [62] |

Tableau 2: Différentes propriétés optiques électriques du SiN_x élaboré par CVD ALD et PE-CVD.

En résumé, la pulvérisation cathodique (PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) sont les deux méthodes de croissance les plus utilisées. Néanmoins, le dépôt en phase vapeur physique présente plusieurs avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. En effet, les films élaborés par PVD sont denses, le processus de croissance est facile à contrôler, et n'entraîne pas de pollution [63]. Dans notre étude, nous nous concentrons sur l'élaboration des couches nitrure de silicium par PVD.

Néanmoins, la croissance de la couche AR par cette méthode peut entraîner la formation de défaut d'interface. Ainsi, nous allons voir quelles améliorations de l'interface entre la couche antireflet de nitrure de silicium et le substrat de silicium permettront de réduire les recombinaisons des porteurs photogénérés entraînant ainsi une amélioration du rendement de la cellule.

1.7. Interface couche antireflet SiN_x / semi-conducteur (Si)

1.7.1. Les différents aspects de l'interface (SiN_x/Si)

Une interface isolant/semi-conducteur est dite abrupte lorsqu'en observant les plans atomiques parallèles à la surface, on s'attend à trouver un plan atomique du matériau semi-conducteur juxtaposé au matériau isolant, comme illustré dans la figure 19a. Cependant, cette configuration est rare, ce qui donne lieu à l'apparition d'une zone perturbée (figure 19b). Plusieurs types de perturbations peuvent être rencontrer à l'interface isolant/semiconducteur, entraînant une forte densité d'états d'interface et par conséquent, une diminution de la performance de la cellule photovoltaïque.

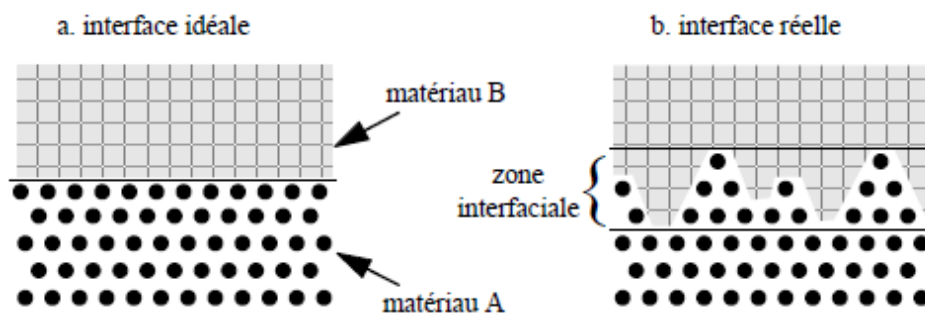


Figure 19: Illustration d'une interface idéale (a) et d'une interface réelle (b).

Les perturbations spatiales : Ces perturbations sont dues à deux causes principales : soit la surface du semi-conducteur présente une rugosité avant le dépôt, soit la méthode de croissance employée entraîne une destruction de cette surface pendant la croissance du film.

Ils sont identifiés par la présence d'une zone interfaciale, comme présenté dans la figure 19 b. La microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) permet de déterminer l'épaisseur de la zone interfaciale. Le bombardement ionique est la principale source de perturbation lors du dépôt par PVD sur les substrats de silicium. Il devient donc crucial de contrôler l'énergie des ions atteignant le substrat afin d'éviter la destruction du substrat de silicium.

Les perturbations du réseau cristallin : Ces perturbations se forment lorsqu'il y a une rupture de la périodicité et de la symétrie du réseau cristallin à la surface du semi-conducteur. Ces perturbations existent également à l'interface isolant/semi-conducteur, représentant ainsi une limitation majeure à la qualité de l'interface. Ces perturbations peuvent être considérées comme intrinsèques au système isolant/semiconducteur [64].

Les perturbations de la microstructure : Lorsqu'un isolant est déposé sur une surface de semi-conducteur, la majorité des atomes de surface du semi-conducteur se lient aux atomes du matériau diélectrique, cependant certaines liaisons restent non satisfaites. Ces liaisons pendantes peuvent agir comme des pièges pour les électrons ou les trous. Seules celles qui ont un niveau énergétique localisé dans la bande interdite du semi-conducteur présentent un comportement dynamique par rapport aux porteurs dans le semi-conducteur. Les défauts microstructuraux sont identifiés à l'aide de la résonance paramagnétique électronique (RPE) dans le but de comprendre l'origine des états électroniques d'interface.

Des études [49,65] ont montré que lors du dépôt du film de nitrure de silicium sur la surface du silicium, la couche native ultra mince de SiO_x (<2 nm) se transforme en une fine couche d'oxynitrure de silicium SiN_xO_y .

La Figure 20 présente le diagramme de bande simplifié de l'interface Si/SiN_x (la courbure de bande n'est pas représentée). Le gap du nitrure présenté est de 5.3 eV, correspondant à celui du nitrure de silicium stœchiométrique Si₃N₄. Cependant, la valeur du gap peut varier en fonction de la stœchiométrie de film SiN_x. Le centre K, qui est une liaison pendante du silicium lié à trois atomes d'azote ($\text{N}_3\equiv\text{Si}^\cdot$), est le centre de recombinaison le plus dominant dans le nitrure de silicium. Ce dernier contribue majoritairement à la quantité de charge dans l'isolant. Les états d'interface résultent de liaisons pendantes du silicium lié à des atomes de N et/ou O, représenté par les configurations $\text{O}_2\text{N} \equiv \text{Si}^\cdot$ ou $\text{ON}_2 = \text{Si}^\cdot$. Ces défauts au sein de la couche peuvent contribuer à la quantité de charge dans l'isolant Q_0 [49,65].

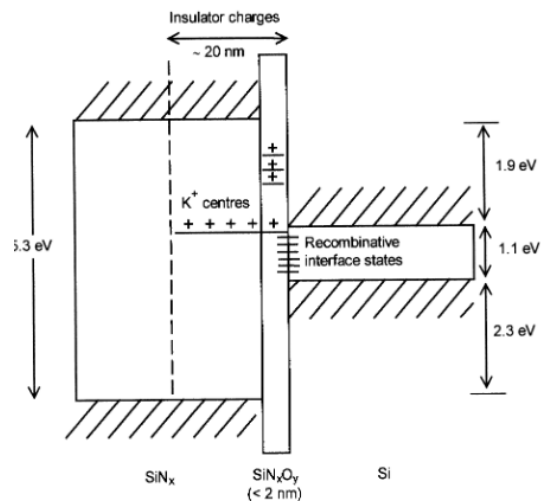


Figure 20: Illustration du schéma simplifiée de bande de l'interface Si-SiN_x [49].

Les perturbations électroniques : Les états électroniques d'interface introduisent des niveaux d'énergie dans la bande interdite du semi-conducteur. Ces états ont la capacité d'émettre ou de capturer une charge positive ou négative. Chaque état d'interface est associé à un piège, caractérisé par une énergie (E_t), une charge (Q_t), et une section efficace de capture (σ_t). La densité d'états d'interface ($D_{it}(E)$) représente le nombre d'états d'interface par unité de surface ayant une énergie comprise entre E et $E+dE$.

La mesure de la densité d'états d'interface peut être réalisée à l'aide de différentes méthodes de caractérisations électriques sur des structures MIS, notamment les mesures C-V, comme nous le verrons dans le chapitre 2.

Dans cette perspective, l'intérêt de l'optimisation de l'interface est de réduire les états électroniques d'interface, car leur présence favorise la recombinaison électrons-trous.

1.7.2. Passivation de surface

1.7.2.1. Généralité sur la passivation de surface

Les processus physiques et chimiques permettant de diminuer les vitesses de recombinaison des porteurs en surface du semi-conducteur sont regroupés sous le terme de "passivation de surface".

Deux types de passivation sont alors distingués :

- **Passivation chimique** : Cette méthode vise à combler les liaisons pendantes avec des éléments extérieurs tels que l'hydrogène et l'oxygène, afin de réduire la densité des centres de recombinaison. La réduction de la densité de défauts d'interface entraîne la diminution de la probabilité de recombinaison des porteurs et, par conséquent, de leur vitesse de recombinaison (Figure 21).

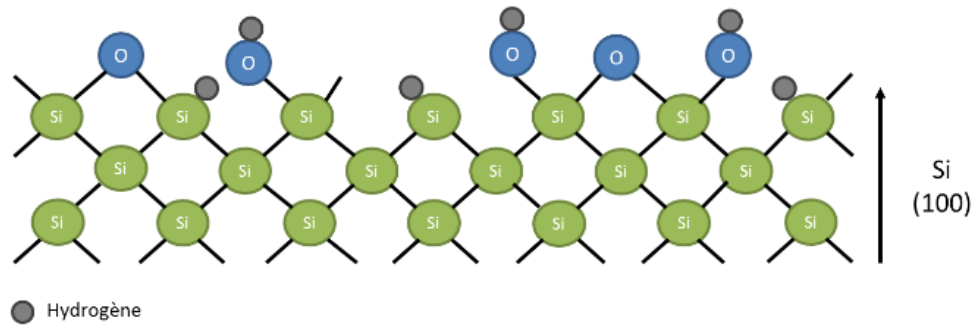


Figure 21: Passivation chimique en comblant les liaisons pendantes[66].

- **Passivation par effet de champ (FEP)** : La présence de charges dans l'isolant génère un champ électrique à l'interface isolant/semi-conducteur. Cela permet de réduire la concentration d'un des deux types de porteurs minoritaires, conduisant ainsi à la diminution du taux de recombinaison. Pour un substrat de type N, les charges positives induisent près de l'interface une couche d'accumulation, attirant les électrons majoritaires. Pour un substrat de type P, une couche d'inversion se forme, repoussant les trous majoritaires. Dans ce cas, la probabilité de recombinaison est diminuée par la réduction de la densité de porteurs (figure 22).

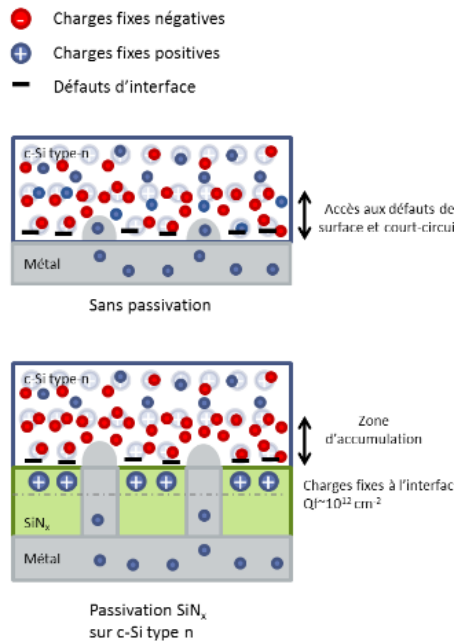


Figure 22: illustration de la passivation par effet de champ[66].

Il existe deux types de passivation par effet de champ (FEP) : Passivation par effet de champ intrinsèque et par effet de champ extrinsèque. La passivation par effet de champ intrinsèque se produit à partir des charges intrinsèques présentes dans l'isolant, tandis que la passivation par effet de champ extrinsèque est générée par des charges introduites après le dépôt du film [67].

La combinaison de la passivation par effet de champ et de la passivation chimique permet d'obtenir une recombinaison minimale en surface. La recombinaison de surface (U_s) peut être décrite de manière simplifiée comme étant proportionnelle au produit de deux composantes principales : la composante chimique, représentée par la densité des états à l'interface (D_{it}), et la composante d'effet de champ, définie par la concentration des porteurs minoritaires à la surface (p_s dans le type n et n_s dans le type p) : $U_s \propto D_{it} \cdot p_s$ [67–69].

1.7.2.2. Passivation par SiN_x

Les films de nitrure de silicium (SiN_x) sont également utilisés en tant que revêtement de passivation pour minimiser le taux de recombinaison et réduire la densité d'états d'interface (D_{it}). L'utilisation de couches de nitrure de silicium riche en hydrogène, $SiN_x:H$, permet de réduire la densité d'états d'interface de manière significative [70]. Un traitement thermique entraîne la rupture des liaisons Si-H et N-H, ainsi que la libération d'hydrogène atomique.

Cet hydrogène comble les liaisons pendantes à la surface du silicium ou s'échappe de la couche sous forme de H_2 [71]. Le processus de passivation chimique s'effectue également lors du recuit des couches antireflets de nitrure de silicium SiN_x faiblement riches en hydrogène dans une atmosphère riche en hydrogène [72]. Par conséquent, un post-recuit à haute température (700 °C - 800 °C) des couches SiN_x entraîne une amélioration de la qualité de la passivation de surface [70,73,74]. De plus, les films de SiN_x présentent une concentration importante de charges positives par rapport au SiO_2 thermique, induisant une passivation efficace par effet de champ [75–79].

Cuevas et *al.* [80] ont obtenu des valeurs de vitesse de recombinaison (S_{eff}) comprises entre 1 cm/s et 100 cm/s, dépendant des paramètres de dépôt, pour un film SiN_x élaboré sur des substrats de silicium de type P avec un dopage de 10^{15} cm^{-3} . Ces mêmes auteurs ont obtenu des valeurs comparables pour du silicium de type N avec un dopage de même ordre de grandeur. De ce fait, le nitrure de silicium présente une passivation de surface plus supérieure à celle obtenue par un oxyde thermique [81,82].

En résumé, les propriétés de passivation du SiN_x combinent à la fois la passivation chimique et la passivation par effet de champ. Les films SiN_x riches en silicium, présentant une structure proche à celle du silicium amorphe, assurent principalement la passivation chimique en réduisant les taux de recombinaison. En revanche, pour les films SiN_x riches en azote, la passivation par effet de champ prédomine par rapport à la passivation chimique [25]. Cependant, il est très difficile de contrôler les paramètres de dépôt de manière à obtenir de bonnes propriétés de passivation tout en préservant les propriétés antireflets du film.

De ce fait, l'élaboration d'une couche tampon entre le silicium et la couche antireflet (SiN_x) est nécessaire afin de réduire la densité d'états d'interface. En effet, l'élaboration de quelques monocouches de dioxyde de silicium (SiO_2) ou nitrure SiN_y entre le substrat de silicium et la couche antireflet (SiN_x) permet de neutraliser les liaisons pendantes à l'interface, réduisant ainsi la densité d'états d'interface (D_{it}) [71,83–87]. Les travaux de Christoph Boehme et *al.* [71], Li Cai et *al.* [83] et V. Misra et *al.* [84] ont démontré que l'insertion de monocouches de SiO_2 entre le film SiN_x et le substrat silicium entraîne une diminution de la densité d'états d'interface et de la vitesse de recombinaison en surface. De plus, Szlufcik Jozef et *al.* [74] ont mis en évidence qu'une multicouche SiO_2/SiN_x offre une meilleure passivation de surface pour un silicium peu dopé, ainsi qu'une plus grande résistance à un traitement thermique.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous intéresserons à une autre possibilité d'améliorer l'interface couche antireflet/silicium, notamment par la nitruration des substrats de silicium.

1.7.2.3. Solution pour l'amélioration de l'interface SiN_x/Si : Nitruration du substrat Si

La nitruration du silicium est un traitement de surface visant à réduire les défauts à l'interface entre le semi-conducteur et l'isolant. Différents procédés de nitruration de silicium sont proposés dans la littérature, tels que la nitruration par l'azote moléculaire N₂, que ce soit par réaction à haute température ($\geq 1000^\circ\text{C}$) [88–90], ou par ionisation [91], l'implantation ionique d'azote à haute et à basse énergie [92,93], la nitruration sous l'ammoniac NH₃ à des températures relativement basses (625°C) [94–97] et sous ammoniac et argon à des températures élevées ($\geq 900^\circ\text{C}$) [98,99]. De plus, le processus de nitruration gazeuse et/ou ionique est influencé par plusieurs facteurs, notamment la température, l'orientation du substrat et la durée de nitruration. L'impact de ces paramètres sur la cinétique de la nitruration, ainsi que sur la microstructure et les différents mécanismes qui se déroulent durant ce processus, a fait l'objet de nombreuses études.

Dans l'étude décrite par Toshiko Mizokuro et *al.* [100], la nitruration d'un silicium oxydé à des températures inférieures à 700 °C est réalisée à partir d'un plasma d'azote généré par un faisceau d'électrons d'énergie comprise dans l'intervalle [25-50 eV], entraînant ainsi la formation de couches ultra-mince de nitrure de silicium ($\leq 6\text{nm}$). Les auteurs ont expliqué les différents phénomènes physiques associés au processus de nitruration. Ils ont montré que les ions N⁺ réagissent avec l'oxyde de silicium, conduisant à la formation de liaisons N-Si. Cette réaction implique le remplacement d'un atome d'oxygène dans la couche d'oxyde (SiO₂) par un ion N⁺ : $\text{Si-O-Si-N}^+ \rightarrow \text{Si-N}^+-\text{Si}+1/2\text{O}_2$. Par ailleurs, les ions N₂⁺ génèrent un champ électrique à la surface, favorisant ainsi la migration des ions N⁺ vers l'interface (figure 23). Cette migration des ions N⁺ provoque une accumulation d'azote près de l'interface. Ces auteurs ont identifié les mécanismes se produisant lors de la nitruration en s'appuyant sur les résultats des profils XPS en profondeur. Bien que cette méthode permette d'obtenir la composition chimique du film en profondeur et d'avoir accès aux différents phénomènes physiques, elle reste cependant destructive.

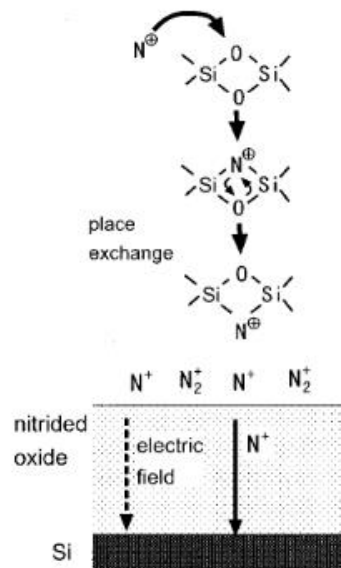


Figure 23: Mécanisme proposé pour la nitruration d'un silicium oxydé à travers un plasma d'azote généré par faisceau d'électrons de faible énergie [100].

Dans une autre étude menée par K. H. Park et *al.* [93], l'élaboration du nitrure de silicium (SiN_x) sur du silicium désoxydé est réalisée par la dissociation du diazote (N_2) sous l'impact d'électrons (1-300 eV). Au cours de ce processus, les ions incidents sont neutralisés à proximité de la surface du silicium. Ces espèces neutres conservent la majeure partie de leur énergie cinétique initiale et réagissent avec la matrice de silicium. Elles se dissocient en espèces d'azote atomiques, qui réagissent ensuite avec le silicium pour former le nitrure de silicium. Les résultats de la spectroscopie d'électrons Auger et de la spectrométrie photoélectronique UV (UPS) ont permis de confirmer les mécanismes proposés par ces auteurs. Cependant, un profil de composition en profondeur n'a pas été réalisé dans cette investigation.

A. Bahari et *al.* [101] ont nitruré du silicium (111) à des températures comprises entre 300 °C et 800 °C en utilisant un plasma d'azote obtenu par excitation micro-onde (2.5 GHz). Les auteurs ont démontré que l'épaisseur du film nitruré augmente avec le temps de nitruration, atteignant environ 3 nm après un traitement de 160 minutes (figure 24). À des températures inférieures ou égales à 500 °C, le film de nitrure de silicium élaboré est amorphe (a-SiN_x). Cette plage de température (≤ 500 °C) a été choisie dans le but de synthétiser une couche de passivation présentant d'excellentes propriétés électriques. Dans cette étude, les auteurs ont étudié les environnements chimiques constituant le film de nitrure, sa structure et l'épaisseur en fonction des paramètres expérimentaux. Cependant, ils n'ont pas identifié les mécanismes se produisant lors de ce processus de nitruration.

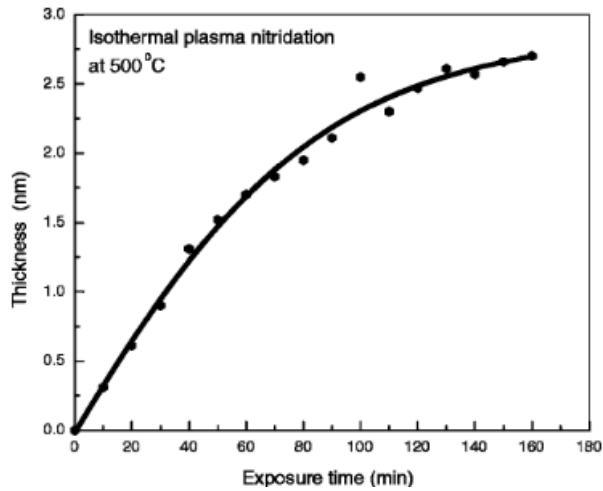


Figure 24: Évolution de l'épaisseur de la couche de nitrure en fonction du temps de nitruration à une température de 500 °C.

Dans le même contexte, Wu et *al.* [102] ont travaillé sur la nitruration du silicium (100) par des atomes d'azote radicalaire à haute température > 700°C. Les auteurs ont développé un modèle cinétique décrivant l'évolution du processus de nitruration thermique. Ce modèle repose sur la diffusion de l'azote atomique dans le silicium. La Figure 25 illustre l'évolution de l'épaisseur de la couche de nitrure en fonction du temps de nitruration.

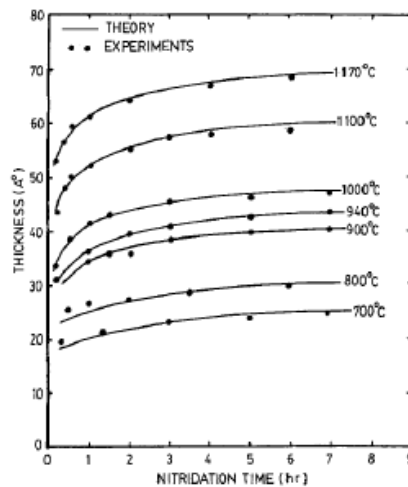


Figure 25: Comparaison entre les données expérimentales d'épaisseur des films de nitrures de silicium en fonction du temps et les résultats du modèle cinétique théorique pour différentes températures [102].

Les auteurs ont démontré que la vitesse de nitruration diminue avec le temps de nitruration. La quasi-saturation rapide de l'épaisseur de la couche de nitrure de silicium s'explique par le fait que les atomes d'azote radicalaires atteignent peu l'interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Cela est attribuée à la densité de structure élevée de la couche de nitrure de silicium Si_3N_4 , entraînant une très faible longueur de diffusion des atomes d'azote. Les auteurs ont présenté des résultats cohérents entre les

données expérimentales de l'épaisseur de la couche de nitrure et les résultats du modèle cinétique. Cependant, une étude de la composition en profondeur du film n'a pas été réalisée.

Kamath *et al.* [103] ont étudié la nitruration du Si(100) sous ammoniaque (NH₃) à une température dépassant 520°C (température de désorption de l'hydrogène de la surface du silicium). Ils ont observé que durant les 10 à 30 premières secondes, le processus de croissance du Si₃N₄ est rapide. Cependant, une fois qu'un film de Si₃N₄ est formé, la diffusion de l'azote dans Si₃N₄ devient plus lente. Cela est attribué à la densité élevée du film de Si₃N₄, ce qui empêche la migration de l'azote vers l'interface.

Un modèle cinétique pour la croissance du Si₃N₄, exprimé sous la forme :

$$d_{\text{Si}_3\text{N}_4} = A \exp(-E_{\text{act}} / kT) * t^n$$

Où $d_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ est l'épaisseur du film, t est le temps de croissance en minutes, T est la température en kelvins, E_{act} est l'énergie d'activation ($E_{\text{xact}} = 0.30$ eV). Les paramètres ajustés sont notés $A=255$ Å, et $n = 0.15$.

Les épaisseurs de film de nitrure de silicium (Si₃N₄) obtenues varient de 3 Å (correspondant à 1 monocouche de Si₃N₄) à 560°C pendant 10 s, à 17 Å pendant 60 s à 950°C (figure 26(a)). Il est nécessaire de choisir une épaisseur minimale du film de nitrure d'environ ~ 9 Å pour obtenir un film stœchiométrique de nitrure de silicium (Si₃N₄) avec une interface Si₃N₄/Si abrupte, garantissant ainsi une faible densité de défauts (figure 26(b)). Malgré l'étude approfondie de la composition chimique et de l'épaisseur du film de nitrure de silicium, les mécanismes se déroulant lors de ce processus de nitruration ne sont pas identifiés.

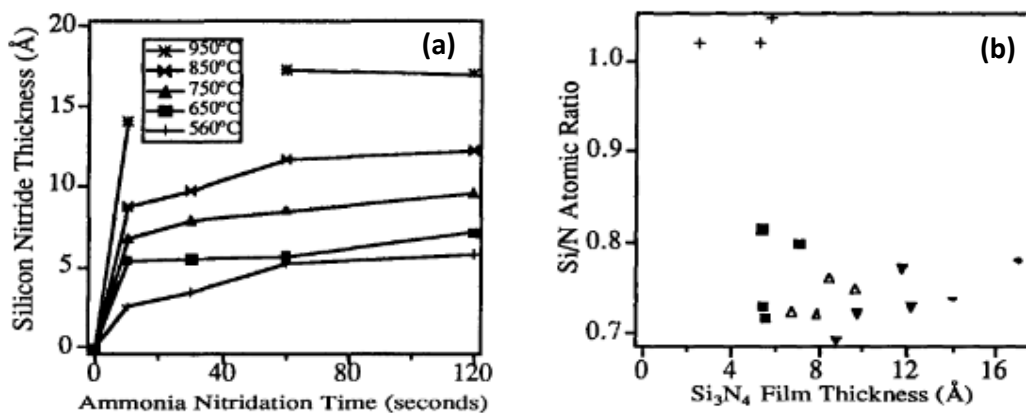


Figure 26: (a) Évolution de l'épaisseur de la couche de nitrure en fonction du temps de nitruration, (b) Évolution du rapport Si/N pour des films de Si₃N₄ de différentes épaisseurs.

I. J. R. Baumvol et *al.* [104] ont étudié la nitruration thermique (à des températures supérieures à 650 °C) des films d'oxyde SiO₂ (d'une épaisseur de 16 nm) sous ammoniac (NH₃). Les auteurs ont démontré que l'ammoniac (NH₃) se chimisorbe à la surface du film d'oxyde selon la réaction : Si-O-Si+NH₃ ⇌ SiNH₂+SiOH. Au cours des premières étapes de la nitruration, les atomes d'oxygène du film d'oxyde sont remplacés par les atomes d'azote provenant de l'ammoniac (NH₃). Ce processus de désoxydation s'accompagne de la migration des atomes d'oxygène vers la surface, où ils se désorbent. De plus, une migration des atomes d'oxygène vers l'interface SiO₂/Si est également observée. Les atomes d'azote (N) s'incorporent dans l'oxyde, formant ainsi une couche superficielle d'oxynitride de silicium. Une quantité moindre d'atomes d'azote se trouve également dans la région d'interface entre le dioxyde de silicium (SiO₂) et le silicium (Si). Ces phénomènes physiques sont identifiés en se basant sur les résultats du profilage par réactions nucléaires résonantes (NRP), permettant de déterminer la composition en profondeur du film. En revanche, cette étude est concentrée uniquement sur la nitruration thermique, ce qui implique un budget plus important que celui de la nitruration à basse température.

Ce que nous retenons de ces travaux que ce processus de nitruration repose principalement sur le phénomène de diffusion. Cependant, d'autres réactions se produisent simultanément, telles que la recombinaison de l'oxygène soit avec l'azote, soit avec l'oxygène en surface du silicium ou de l'oxyde (SiO₂), ainsi que la désorption des espèces formées. Par conséquent, l'identification de l'ensemble des mécanismes intervenant lors de la nitruration reste complexe en raison des réactions simultanées se déroulant durant ce processus. De plus, il est à noter que la diffusion de l'azote atomique dans le silicium a une cinétique très lente, entraînant la formation de couches nitrurées ultra-minces (<5 nm). L'utilisation des sources produisant des espèces chargées d'azote permet d'atteindre des profondeurs de pénétration importantes.

Cependant, dans ces travaux, la composition en profondeur des films de nitrure n'est pas toujours déterminée. Dans certaines études, elle est obtenue par des méthodes de caractérisation destructives. De plus, la corrélation entre les mécanismes se déroulant lors du processus de nitruration et la composition en profondeur des films n'est pas toujours établie. L'objectif de notre travail est de maîtriser le processus de nitruration à basse température (≤ 500°C) en parvenant à déterminer la composition en profondeur du film à l'aide d'une méthode de caractérisation non destructive. Cela nous permettra ainsi d'identifier les différents mécanismes en jeu lors de la nitruration.

Conclusion

Ce chapitre a porté sur les matériaux antireflets et de passivation utilisés dans l'application photovoltaïque. Nous avons présenté la famille de matériaux SiN_x qui pourrait être utilisée en tant que couches antireflet et de passivation pour les cellules photovoltaïques à base de silicium. Cependant, il est très difficile de contrôler les paramètres de dépôt de manière à obtenir de bonnes propriétés de passivation tout en conservant les propriétés antireflets du film. De plus, nous avons démontré que la croissance de ces couches antireflets peut entraîner des défauts au niveau de l'interface. Cela conduit à une chute de rendement des cellules photovoltaïques en raison des fortes réactions de recombinaison au niveau de ces défauts. Nous avons également présenté une brève revue bibliographique sur le traitement par nitruration. Ce traitement de surface sera utilisé dans notre étude comme une approche d'amélioration de l'interface Si/diélectrique, visant à réduire les états d'interface et ainsi à diminuer les pertes de recombinaison à ce niveau. Dans le chapitre suivant, nous présenterons le dispositif expérimental pour la croissance des couches antireflets et la nitruration du silicium. De plus, les améliorations de l'interface seront évaluées à l'aide de mesures électriques C-V, comme détaillé dans le chapitre 2.

Référence chapitre I

- [1] N. Alazard-Toux, P. Criqui, J.-G.D. de Lavergne, E. Hache, E. Le Net, D. Lorne, P. Menanteau, S. Mima, F. Thais, Prospective énergétique France 2050 : le scénario de la Loi de Transition Energétique, Encyclopédie de l'énergie, 2018. <https://www.encyclopedie-energie.org/prospective-energetique-scenario-ancree/>.
- [2] S. Ghosh, R. Yadav, Future of photovoltaic technologies: A comprehensive review, *Sustain. Energy Technol. Assessments.* 47 (2021) 101410. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101410>.
- [3] R. Brendel, T. Dullweber, R. Gogolin, H. Hannebauer, N.-P. Harder, J. Hensen, S. Kajari-Schroeder, R. Peibst, J.H. Petermann, U. Römer, J. Schmidt, H. Schulte-Huxel, V. Steckenreiter, Recent Progress And Options For Future Crystalline Silicon Solar Cells, 28th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib, (2013) 676–690.
- [4] V. Froger, Couches minces de chalcogénures de zinc déposées par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge pour des applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, HAL Id: tel-00797548, pp.250, 2012.
- [5] A. Goetzberger, J. Knobloch, B. Voss, *Crystalline Silicon Solar*, ISBN: 978-0-471-97144-3, pp.245, 1998.
- [6] P. Papet, Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts interdigités sur substrats minces en silicium cristallin, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, pp.155, 2007.
- [7] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510–519. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>.
- [8] A. Rivalland, Elaboration et caractérisation de cellules solaires photovoltaïques tandem CuGaSe₂ / silicium cristallin : vers une approche monolithique à deux terminaux, Thèse doctorat, Université de Nantes, pp.122, 2020.
- [9] J. Szlufcik, G. Agostinelli, F. Duerinckx, E. Van Kerschaver, G. Beaucarne, Low cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells, *Proc. IEEE*, (1997) 711–730. <https://doi.org/10.1016/B978-185617457-2/50006-8>.
- [10] M.A. Green, S. Member, Limits on the Open-Circuit Voltage and Efficiency of Silicon Solar Cells Imposed by Intrinsic Auger Processes, *IEEE Trans. Electron Devices.* 31 (1984) 671–678. <https://doi.org/10.1109/T-ED.1984.21588>.

- [11] K.N. Nguyen, Étude et caractérisation des propriétés d'absorption électromagnétique du silicium micro / nano-structuré, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, pp.204, 2012.
- [12] V. Gorge, Caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, HAL Id : tel-00707717, pp.216, 2012.
- [13] A. Joerg, Couches minces photosensibles pour la réalisation d'éléments optiques diffractifs et de filtres optiques structurés, Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, HAL Id : tel-01451390, pp.209, 2017.
- [14] M. Boudot, Elaboration et caractérisation d'un vernis antireflet sol-gel innovant pour application dans les systèmes d'écrans embarqués en aéronautique, Thèse de doctorat, Université Pierre-et-Marie-Curie, HAL Id: tel-01165001, pp.164, 2014.
- [15] J. F. Lelièvre, Elaboration de SiN_x:H par PECVD: optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, N° d'ordre 2007-ISAL-0021, pp.197, 2007.
- [16] B. Plujat, Etude des interactions plasma / surface pour la compréhension de la croissance de couches minces SiCN:H et leur interface film / substrat : répercussions sur leurs propriétés, Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, HAL Id : tel-01590593, pp.194, 2017.
- [17] M. Chen, H. Chang, A.S.P. Chang, S.-Y. Lin, J.-Q. Xi, E.F. Schubert, Design of optical path for wide-angle gradient-index antireflection coatings, *Appl. Opt.* 46 (2007) 6533–6538. <https://doi.org/10.1364/AO.46.006533>.
- [18] R. Jacobsson, Light Reflection from Films of Continuously Varying Refractive Index, *Prog. Opt.* 5 (1966) 247–286. [https://doi.org/10.1016/S0079-6638\(08\)70454-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6638(08)70454-2).
- [19] François Guillemot, Couches poreuses de silice structurées par des latex : structure, propriétés mécaniques et applications optiques, Thèse de doctorat, Ecole polytechnique de paris, HAL Id: pastel-00543809, pp.191, 2010.
- [20] Y. Boye, Réalisation de cellules solaires intégrées par oxydation localisée d'un substrat de silicium fritté poreux, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, HAL Id: tel-02003388, pp.213, 2019.
- [21] C. Ternon, A. Kaminski, D. Constantin, L. Claudon, F. Volpi, L. Vincent, Q. Rafhay, A. Bsiesy, Simulation , élaboration et caractérisation de cellules photovoltaïques, *J3eA*.(2014) 11. <https://doi.org/10.1051/j3ea/2015013>.

- [22] M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, S.R. Wenham, Very high efficiency silicon solar cells-science and technology, *IEEE Trans. Electron Devices.* 46 (1999) 1940–1947. <https://doi.org/10.1109/16.791982>.
- [23] H. Park, S. Bae, S.J. Park, J.Y. Hyun, C.H. Lee, D. Choi, D. Kang, H. Han, Y. Kang, H.S. Lee, D. Kim, Role of polysilicon in poly-Si/SiO_x passivating contacts for high-efficiency silicon solar cells, *R. Soc. Chem.* 9 (2019) 23261–23266. <https://doi.org/10.1039/c9ra03560e>.
- [24] N. Balaji, S.Q. Hussain, C. Park, J. Raja, J. Yi, R. Jeyakumar, Surface passivation schemes for high-efficiency c-Si solar cells - A review, *Trans. Electr. Electron. Mater.* 16 (2015) 227–233. <https://doi.org/10.4313/TEEM.2015.16.5.227>.
- [25] R.S. Bonilla, B. Hoex, P. Hamer, P.R. Wilshaw, Dielectric surface passivation for silicon solar cells: A review, *Phys. Status Solidi.* 214 (2017) 1700293. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700293>.
- [26] A. Dimoulas, *Defects in High-k Gate Dielectric Stacks*, ISBN-13 978-1-4020-4367-3, pp.494, 2006.
- [27] S.W. Glunz, F. Feldmann, SiO₂ surface passivation layers – a key technology for silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 185 (2018) 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.04.029>.
- [28] S. Ichimura, A. Kurokawa, K. Nakamura, H. Itoh, H. Nonaka, K. Koike, Ultrathin SiO₂ film growth on Si by highly concentrated ozone, *Thin Solid Films.* 377–378 (2000) 518–524. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01376-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01376-6).
- [29] L.M. Han, J.-S. Pan, S.-M. Chen, N. Balasubramanian, J. Shi, L.S. Wong, P.D. Foo, Characterization of Carbon-Doped SiO₂ Low k Thin Films : Preparation by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition from Tetramethylsilane, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) F148. <https://doi.org/10.1149/1.1375797>.
- [30] J. Schmidt, M. Kerr, Highest-quality surface passivation of low-resistivity p-type silicon using stoichiometric PECVD silicon nitride, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 65 (2001) 585–591. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00145-8](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00145-8).
- [31] J. Kischkat, S. Peters, B. Gruska, M. Semtsiv, M. Chashnikova, M. Klinkmüller, O. Fedosenko, S. MacHulik, A. Aleksandrova, G. Monastyrskyi, Y. Flores, W.T. Masselink, Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride, *Appl. Opt.* 51 (2012) 6789–6798. <https://doi.org/10.1364/AO.51.006789>.

- [32] P.M. Gloria Micó, Luis A. Bru, Daniel Pastor, David Doménech, Juan Fernández, Ana Sánchez, Josep M. Cirera, Carlos Domínguez, Silicon nitride photonics: from visible to mid-infrared wavelengths, *Sensors*. 17 (2017) 2088. <https://doi.org/10.3390/s17092088>.
- [33] H. Du, R.E. Tressler, K.E. Spear, C.G. Pantano, Oxidation Studies of Crystalline CVD Silicon Nitride, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1527–1536. <https://doi.org/10.1149/1.2096955>.
- [34] C.M. Wang, X. Pan, M. Rühle, F.L. Riley, M. Mitomo, Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 5281–5298. <https://doi.org/10.1007/BF01159294>.
- [35] D. Bučevac, S. Bošković, B. Matović, Kinetics of the α - β phase transformation in seeded Si₃N₄ ceramics, *Sci. Sinter.* 40 (2008) 263–270. <https://doi.org/10.2298/SOS0803263B>.
- [36] T.H. K. Niihara, Chemical vapour-deposited silicon nitride, *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 1243–1242. <https://doi.org/10.1007/BF02426863>.
- [37] R.D. Carson, S.E. Schnatterly, Valence-band electronic structure of silicon nitride studied with the use of soft-x-ray emission, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 2432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.2432>.
- [38] V.A. Gritsenko, Electronic structure of silicon nitride, *Physics-Uspexhi.* 55 (2012) 498–507. <https://doi.org/10.3367/ufne.0182.201205d.0531>.
- [39] P. Pascal, *Nouveau traite de chimie minerale Tome VIII (silicium)*, pp.692, 1965.
- [40] S.M. Sze, “*Physics of semiconductor devices*” 2nd edition, ISBN 978-0470-53794-7, pp.590, 1981.
- [41] J.F. Lynch, *Engineering Property Data on Selected Ceramics. Volume II. Carbides*, Accession Number: ADA087519, pp.143, 1997.
- [42] E.G. Cox, Structural inorganic chemistry, *Nature.* 157 (1946) 386–387. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/157386a0>.
- [43] A. Gondarenko, J.S. Levy, M. Lipson, High confinement micron-scale silicon nitride high Q ring resonator, *Opt. Express.* 17 (2009) 11366. <https://doi.org/10.1364/oe.17.011366>.
- [44] Z. Shao, Y. Chen, H. Chen, Y. Zhang, F. Zhang, J. Jian, Z. Fan, L. Liu, C. Yang, L. Zhou, S. Yu, Ultra-low temperature silicon nitride photonic integration platform, *Opt. Express.* 24 (2016) 1865. <https://doi.org/10.1364/oe.24.001865>.
- [45] A.J. Lowe, M.J. Powell, S.R. Elliott, The electronic properties of plasma deposited films of hydrogenated amorphous SiN_x (0<x<1.2), *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 1251–1258. <https://doi.org/10.1063/1.336513>.

- [46] S. V. Deshpande, E. Gulari, S.W. Brown, S.C. Rand, Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 6534–6541. <https://doi.org/10.1063/1.359062>.
- [47] L.Y. Beliaev, E. Shkondin, A. V. Lavrinenko, O. Takayama, Optical, structural and composition properties of silicon nitride films deposited by reactive radio-frequency sputtering, low pressure and plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*. 763 (2022) 139568. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139568>.
- [48] N. Hegedüs, K. Balázsi, C. Balázsi, Silicon nitride and hydrogenated silicon nitride thin films: A review of fabrication methods and applications, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 1–21. <https://doi.org/10.3390/ma14195658>.
- [49] A.G. Aberle, Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 65 (2001) 239–248. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00099-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00099-4).
- [50] J. Vohánka, I. Ohlídal, M. Ohlídal, Š. Šustek, M. Čermák, V. Šulc, P. Vašina, J. Ženíšek, D. Franta, Optical characterization of non-stoichiometric silicon nitride films exhibiting combined defects, *Coatings*. 9 (2019)416. <https://doi.org/10.3390/COATINGS9070416>.
- [51] S.S. Bharadwaj, G. Rajkumar, B.W. Shivaraj, M. Krishna, Effect of RF Sputtering Process Parameters on Silicon Nitride Thin Film Deposition, *ArXiv Prepr. ArXiv*. 1711.09556 (2017) 9.
- [52] A.E. Kaloyeros, Y. Pan, J. Goff, B. Arkles, Review—Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: State-of-the-Art Processing Technologies, Properties, and Applications, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 9 (2020) 063006. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/aba447>.
- [53] H. Kim, H. Song, C. Shin, K. Kim, W. Jang, H. Kim, S. Shin, H. Jeon, Dielectric barrier characteristics of Si-rich silicon nitride films deposited by plasma enhanced atomic layer deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 35 (2017) 01A101. <https://doi.org/10.1116/1.4964889>.
- [54] B.C. Joshi, G. Eranna, D.P. Runthala, B.B. Dixit, P.D. Yyas, LPCVD and PECVD silicon nitride for microelectronics technology, *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 7 (2000) 303–309.
- [55] W. Jang, H. Kim, Y. Kweon, C. Jung, H. Cho, S. Shin, H. Kim, K. Lim, H. Jeon, H. Lim, Remote plasma atomic layer deposition of silicon nitride with bis(dimethylaminomethyl-silyl) trimethylsilyl amine and N₂ plasma for gate spacer, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 36 (2018) 031514. <https://doi.org/10.1116/1.5024605>.
- [56] C. Yang, J. Pham, Characteristic Study of Silicon Nitride Films Deposited by LPCVD and PECVD, *Silicon*. 10 (2018) 2561–2567. <https://doi.org/10.1007/s12633-018-9791-6>.

- [57] S. Kuk, H.K. Nam, Z. Wang, D.J. Hwang, Effect of Laser Beam Dimension on Laser-Assisted Chemical Vapor Deposition of Silicon Nitride Thin Films, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18 (2018) 7085–7089. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15727>.
- [58] A.F. Braña, H. Gupta, R.K. Bommali, P. Srivastava, S. Ghosh, R.P. Casero, Enhancing efficiency of c-Si solar cell by coating nano structured silicon rich silicon nitride films, *Thin Solid Films.* 662 (2018) 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.06.043>.
- [59] R. Kou, N. Yamamoto, G. Fujii, T. Aihara, T. Tsuchizawa, A. Ishizawa, K. Hitachi, H. Gotoh, M. Ukibe, K. Yamada, Spectrometric analysis of silicon nitride films deposited by low-temperature liquid-source CVD, *J. Appl. Phys.* 126 (2019) 133101. <https://doi.org/10.1063/1.5114675>.
- [60] S. Guruvenket, J. Ghatak, P. V. Satyam, G.M. Rao, Characterization of bias magnetron-sputtered silicon nitride films, *Thin Solid Films.* 478 (2005) 256–260. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.031>.
- [61] M. Maeda, Y. Arita, Electrical properties and their thermal stability for silicon nitride films prepared by plasma-enhanced deposition, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 6852–6856. <https://doi.org/10.1063/1.330024>.
- [62] R.D. Gould, S.A. Awan, Dielectric properties of RF-sputtered silicon nitride thin films with gold electrodes, *Thin Solid Films.* 433 (2003) 309–314.
- [63] A.Z.M. Fardeheb, Dépôt par pulvérisation magnétron de couches minces de nitrure d'aluminium à axe C incliné en vue de la réalisation de dispositifs à ondes acoustiques vibrant en mode de cisaillement, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré - Nancy, HAL Id: tel-01748461, pp.202, 2009. <https://doi.org/10.1063/1.369725>.
- [64] F. Delmotte, Dépôts de films minces SiN_x assistés par plasma de haute densité. Etude corrélées de la phase gazeuse, de l'interface SiN_x/InP et de la passivation du transistor bipolaire à hétérojonction InP, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, HAL Id: tel-00430327, pp.243, 1998.
- [65] J. Schmidt, A.G. Aberle, Carrier recombination at silicon-silicon nitride interfaces fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 3626–3633. <https://doi.org/10.1063/1.369725>.
- [66] M. Pawlik, Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lille, HAL Id : tel-01278366, pp.208, 2015.

- [67] R.S. Bonilla, F. Woodcock, P.R. Wilshaw, Very low surface recombination velocity in n-type c-Si using extrinsic field effect passivation, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 054102. <https://doi.org/10.1063/1.4892099>.
- [68] F.J. Ma, G.G. Samudra, M. Peters, A.G. Aberle, F. Werner, J. Schmidt, B. Hoex, Advanced modeling of the effective minority carrier lifetime of passivated crystalline silicon wafers, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 054508. <https://doi.org/10.1063/1.4749572>.
- [69] S.W. Glunz, D. Biro, S. Rein, W. Warta, Field-effect passivation of the SiO₂-Si interface, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 683–691. <https://doi.org/10.1063/1.370784>.
- [70] F. Duerinckx, J. Szlufcik, Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 72 (2002) 231–246. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(01\)00170-2](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00170-2).
- [71] C. Boehme, G. Lucovsky, Origins of silicon solar cell passivation by SiN_x:H anneal, *J. Non. Cryst. Solids.* 299–302 (2002) 1157–1161. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)01135-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)01135-8).
- [72] C. Leguijt, P. Löngen, J.A. Eikelboom, A.W. Weeber, F.M. Schuurmans, W.C. Sinke, P.F.A. Alkemade, P.M. Sarro, C.H.M. Marée, L.A. Verhoef, Low temperature surface passivation for silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 40 (1996) 297–345. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00155-7](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00155-7).
- [73] A. Upadhyaya, M. Sheoran, A. Rohatgi, Study of direct PECVD SiN_x-induced surface emitter and bulk defect passivation P - type silicon solar cells, *Conf. Rec. Thirty-First IEEE Photovolt. Spec. Conf.*(2005) 1273–1276. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2005.1488372>
- [74] J. Szlufcik, K. Clercq, P. Schepper, Improvement in multicrystalline silicon solar cells after thermal treatment of PECVD silicon nitride AR coating, *12th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.*(1994) 1018–1021.
- [75] H. Mäckel, R. Lüdemann, Detailed study of the composition of hydrogenated SiN_x layers for high-quality silicon surface passivation, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 2602–2609. <https://doi.org/10.1063/1.1495529>.
- [76] J.-F. Lelievre, E. Fourmond, A. Kaminski, O. Palais, D. Ballutaud, M. Lemiti, Study of the composition of hydrogenated silicon nitride SiN_x: H for efficient surface and bulk passivation of silicon, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 1281–1289. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.01.023>.

- [77] S. Duttagupta, F. Lin, M. Wilson, M.B. Boreland, B. Hoex, A.G. Aberle, Extremely low surface recombination velocities on low-resistivity n -type and p -type crystalline silicon using dynamically deposited remote plasma silicon nitride films, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 22 (2012) 641–647. <https://doi.org/10.1002/pip>.
- [78] Y. Wan, K.R. McIntosh, A.F. Thomson, Characterisation and optimisation of PECVD SiN_x as an antireflection coating and passivation layer for silicon solar cells, *AIP Adv.* 3 (2013) 032113. <https://doi.org/10.1063/1.4795108>.
- [79] M. Bazilchuk, H. Haug, E.S. Marstein, Modulating the fixed charge density in silicon nitride films while monitoring the surface recombination velocity by photoluminescence imaging, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 143505.
- [80] A. Cuevas, M.J. Kerr, J. Schmidt, Passivation of crystalline silicon using silicon nitride, *3rd World Conf. Photovolt. Energy Convers.* 1(2003) 913–918.
- [81] B. Sopori, Dielectric films for Si solar cell applications, *J. Electron. Mater.* 34 (2005) 564–570. <https://doi.org/10.1007/s11664-005-0066-9>.
- [82] M.J. Kerr, Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells, Thesis, Australian National University, pp.228, 2002. http://ssc.cecs.anu.edu.au/files/mark_kerr_thesis.pdf.
- [83] L. Cai, A. Rohatgi, Effect of post-PECVD photo-assisted anneal on multicrystalline silicon solar cells, *IEEE Trans. Electron Devices.* 44 (1997) 97–103. <https://doi.org/10.1109/16.554799>.
- [84] V. Misra, H. Lazar, Z. Wang, Y. Wu, H. Niimi, G. Lucovsky, J.J. Wortman, J.R. Hauser, Interfacial properties of ultrathin pure silicon nitride formed by remote plasma enhanced chemical vapor deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 17 (1999) 1836–1839. <https://doi.org/10.1116/1.590835>.
- [85] J.Y. Lee, J. Dicker, S. Rein, S.W. Glunz, Investigation of various surface passivation layers using oxide/nitride stacks of silicon solar cells, *3rd World Conf. on Photovoltaic Energy Convers.* (2003) 1069–1072.
- [86] S. Gatz, J. Schmidt, B. Veith, T. Dullweber, R. Brendel, Firing stability of SiN_y/SiN_x and Al₂O₃/SiN_x stacks for the rear-surface passivation of industrial-type crystalline silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 96 (2012) 180–185. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.solmat.2011.09.051>.

- [87] C. Zhou, J. Zhu, S.E. Foss, H. Haug, Ø. Nordseth, E.S. Marstein, W. Wang, SiO_yN_x/SiN_x stack anti-reflection coating with PID-resistance for crystalline silicon solar cells, *Energy Procedia*. (2015) 434–439. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.061>.
- [88] C. Maillot, H. Roulet, G. Dufour, Thermal Nitridation of Silicon: an Xps and Leed Investigation, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 2 (1984) 316–319. <https://doi.org/10.1116/1.582816>.
- [89] R.G. Frieser, Direct Nitridation of Silicon Substrates, *J. Electrochem. Soc. SOLID STATE Sci.* 115 (1968) 1092–1094.
- [90] T. Ito, S. Hijiya, T. Nozaki, H. Arakawa, M. Shinoda, Y. Fukukawa, Very Thin Silicon Nitride Films Grown by Direct Thermal Reaction with Nitrogen, *J. Electrochem. Soc. SOLID-STATE Sci. Technol.* 125 (1978) 448–452.
- [91] A.G. Schrott, S.C. Fain, Nitridation of Si(111) by nitrogen atoms. II, *Surf. Sci.* 123 (1982) 204–222. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90323-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90323-5).
- [92] A. Markwitz, H. Baumann, W. Grill, A. Knop, E.F. Krimmel, K. Bethge, Investigations of ultrathin silicon nitride layers produced by low-energy ion implantation and EB-RTA, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 89 (1994) 362–368. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)95201-9](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)95201-9).
- [93] K.H. Park, B.C. Kim, H. Kang, Silicon nitride formation by low energy N⁺ and N₂⁺ ion beams, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 2742–2749. <https://doi.org/10.1063/1.463064>.
- [94] S.M. Chérif, J.P. Lacharme, C.A. Sébenne, Surface properties of Si(100)2 × 1 upon NH₃ adsorption and vacuum annealing, *Surf. Sci.* 262 (1992) 33–41. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)90457-H](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)90457-H).
- [95] J.L. Bischoff, L. Kubler, D. Bolmont, C.A. Sébenne, J.P. Lacharme, J.E. Bonnet, K. Hricovini, A photoemission study of ammonia adsorption on Si(100)2 × 1 and Si(111)2 × 1 surfaces, *Surf. Sci.* 293 (1993) 35–40. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90240-K](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90240-K).
- [96] E.K. Hlil, L. Kubler, J.L. Bischoff, and D. Bolmont, Photoemission study of ammonia dissociation on Si(100) below 700 K, *Am. Phys. Soc.* 35 (1987) 5913–5916. <https://doi.org/doi.org/10.1103/PhysRevB.35.5913>.
- [97] F. Bozso, P. Avouris, Photoemission studies of the reactions of ammonia and N atoms with Si(100)-(2×1) and Si(111)-(7×7) surfaces, *Phys. Rev. B.* 38 (1988) 3937–3942. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.3937>.

- [98] M. Moslehi, K. Saraswat, Thermal nitridation of silicon and silicon dioxide in a cold-wall RF-heated reactor, Proc.- Electrochem. Soc.(1983) 324–345. <https://doi.org/10.1109/T-ED.1985.21920>
- [99] S.P. Murarka, C.C. Chang, and A.C. Adams, Thermal Nitridation of Silicon in Ammonia Gas : Composition and Oxidation Resistance of the Resulting Films, J. Electrochem. Soc. SOLID-STATE Sci. Technol. 126 (1979) 996–1003. <https://doi.org/10.1149/1.2129223>.
- [100] T. Mizokuro, K. Yoneda, Y. Todokoro, H. Kobayashi, Mechanism of low temperature nitridation of silicon oxide layers by nitrogen plasma generated by low energy electron impact, J. Appl. Phys. 85 (1999) 2921–2927. <https://doi.org/10.1063/1.369633>.
- [101] A. Bahari, U. Robenhagen, P. Morgen, Growth of ultrathin silicon nitride on Si (111) at low temperatures, Phys. Rev. B. 72 (2005) 205323. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.205323>.
- [102] C. Wu, C. King, M. Lee, C. Chen, Growth Kinetics of Silicon Thermal Nitridation, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 1559–1563. <https://doi.org/10.1149/1.2124207>.
- [103] A. Kamath, B.Y. Kim, P.M. Blass, Y.M. Sun, J.M. White, D.L. Kwong, growth chemistry of ultrathin silicon nitride and oxynitride passivation layers on Si(100), Mater. Res. Soc. 477 (1997) 340–355. <https://doi.org/doi.org/10.1557/PROC-477-335>.
- [104] I.J.R. Baumvol, F.C. Stedile, J.-. J. Ganem, I. Trimaille, S. Rigo, Thermal Nitridation of SiO₂ Films : Isotopic Tracing of Nitrogen and Oxygen in the Initial Stages, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2938–2945.

**Chapitre II : Description des procédés d'élaboration
des films minces et des techniques d'analyse**

Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première section, nous décrivons la technique de pulvérisation cathodique magnétron, utilisée dans notre étude pour déposer des couches antireflets du type nitrure de silicium et celle dédiée à nitruration des substrats de silicium, qui vise à réduire le taux de défauts à l'interface, et par conséquent, à diminuer la densité d'états d'interface.

Dans la deuxième partie, nous présentons les moyens de caractérisations optiques permettant de déterminer l'épaisseur, le gap du film, les indices de réfraction (n) et les indices d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde des films déposés. Nous abordons également dans cette section les différents diagnostics permettant d'avoir accès à l'environnement chimique, la composition et la densité du film élaboré.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des techniques de caractérisation électrique, permettant de déterminer les charges dans l'isolant, la constante diélectrique de l'isolant et la densité d'états d'interface. Un tableau récapitulatif de toutes les techniques utilisées durant cette étude est présenté à la fin de ce chapitre.

2.1. Généralité sur la pulvérisation cathodique RF

2.1.1. Pulvérisation cathodique RF

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt de films minces sous vide, qui consiste à « arracher » les atomes d'une cible par bombardement avec des ions énergétiques (généralement des ions d'argon, Ar^+). Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. La polarisation de la cible peut être générée par une tension continue (DC). Avec un procédé diode DC, il est envisageable de déposer des matériaux conducteurs, mais pas les diélectriques, car les charges électriques apportées par les ions sur la cible ne peuvent être évacuées par le matériau isolant. Pour contourner ce problème, il faut remplacer l'alimentation DC ordinaire par une alimentation radiofréquence. Le principe est basé sur la différence de mobilité entre les ions et les électrons. Dans un champ électrique RF, les électrons sont plus mobiles et répondent instantanément au champ oscillant, tandis que les ions, plus massifs, ne voient que le champ électrique moyen. De ce fait, la fréquence appliquée doit se situer entre la fréquence du plasma (f_{pe}) et la fréquence ionique (f_{pi}), qui caractérise la capacité des ions à répondre à un champ électrique alternatif. La fréquence généralement choisie qui satisfait à ces critères est de 13.56 MHz.

La Figure 27 montre que pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions positifs. Ces ions pulvérisent la cathode mais la chargent aussi positivement. Pendant l'alternance positive, cette électrode est capable d'attirer les électrons et de se décharger. En revanche, le flux des électrons attirés durant l'alternance positive est beaucoup plus important que le flux d'ions attirés pendant l'alternance négative en raison de leur mobilité plus grande. Pour compenser cela, il y a donc apparition d'une tension négative, appelée d'autopolarisation, à la surface de la cible. La présence de ce potentiel permet d'augmenter la durée de l'alternance négative et de diminuer celle de l'alternance positive, de manière à égaliser le flux d'électrons et d'ions positifs. La valeur de cette tension V_b dépend de la puissance de la décharge, de la nature de la cible, de la pression, et de la géométrie des électrodes [1].

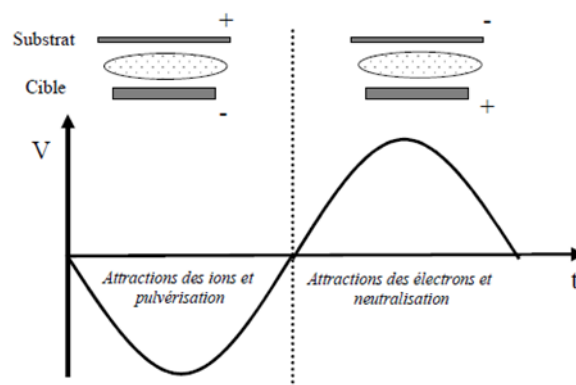


Figure 27: Alternances positive et négative d'une polarisation RF.

2.1.2. Pulvérisation cathodique magnétron

Une modification du dispositif implique la superposition d'un champ électrique et d'un champ magnétique au voisinage de la cathode, généré par un ou plusieurs aimants permanents. Cette nouvelle configuration permet aux électrons d'avoir des trajectoires qui s'enroulent autour des lignes du champ magnétique.

Ce dispositif engendre l'augmentation de la probabilité de collision entre un électron et un atome neutre, favorisant ainsi l'augmentation du nombre d'ions incidents et, donc la vitesse de dépôt. Cependant, les zones de pulvérisation sont très localisées sur la surface de la cible, l'érosion n'est pas uniforme, comme le montre la Figure 28.

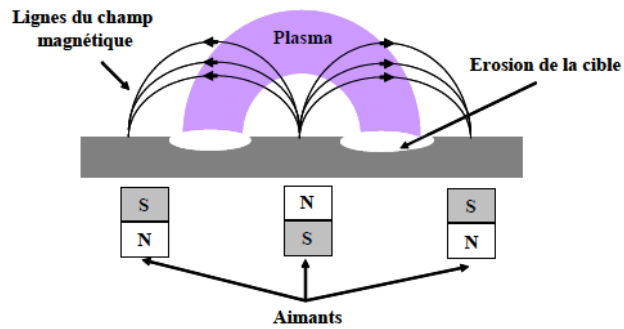


Figure 28: Schéma de la configuration d'un dispositif de pulvérisation réactive magnétron.

La pulvérisation, processus couramment utilisé dans le domaine du dépôt de films minces, comporte deux régimes en fonction des plasmas utilisés : la pulvérisation non réactive et la pulvérisation réactive. La pulvérisation non réactive est caractérisée par une atmosphère de décharge chimiquement inerte, généralement composée d'argon (Ar). Un transfert d'énergie entre les ions incidents d'argon et les atomes de la cible est engendré lors du bombardement du matériau cible par les ions Ar^+ très énergétiques. Par conséquent, une éjection d'atomes de la surface de la cible se produit, comme le montre la Figure 29. Les particules pulvérisées subissent des collisions en phase gazeuse entre la cible et le substrat.

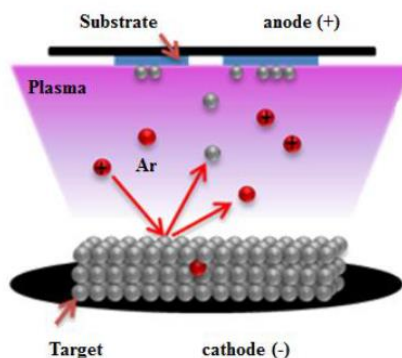


Figure 29: Principe de la pulvérisation non réactive.

Lorsque les ions d'argon incidents entrent en collision avec la surface de la cible, différents effets cinématiques se manifestent, dépendant à la fois de l'énergie incidente des ions et de la nature du matériau constituant la cible. Deux types d'interactions ion-surface de la cible, peuvent être distingués : les collisions élastiques et les collisions inélastiques. La collision inélastique englobe l'émission d'électrons secondaires. En revanche, les collisions élastiques comprennent (i) la réflexion des ions et des atomes neutres, (ii) la pulvérisation des atomes de la cible, (iii) l'implantation d'ions d'argon dans la cible, et (iv) la modification structurale de la surface de la cible (figure 30).

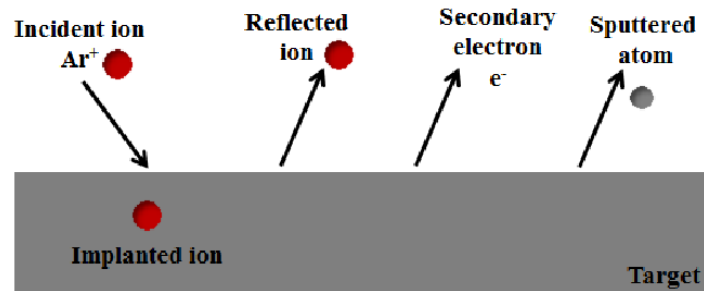


Figure 30: illustration des interactions entre les ions argon incidents et le matériau cible.

On distingue trois régimes d'énergie, identifiées en comparant l'énergie de l'ion incident (E_i) à l'énergie de cohésion (E_{coh}) du matériau cible :

1. $E_i < E_{coh}$: L'énergie de l'ion incident n'est pas suffisante pour pulvériser les atomes de la cible. La collision engendre des transitions électroniques, représentées par des transitions de résonance et l'effet Auger.
2. $E_i \approx E_{coh}$: L'énergie de l'ion incident est suffisante pour éjecter les atomes de la cible, mais il n'y aura pas de collisions en cascade.
3. $E_i > E_{coh}$: Les ions incidents très énergétiques sont capables non seulement de pulvériser les atomes de la cible, mais aussi de provoquer une cascade de collisions. Ce régime est connu sous le nom de régime de cascade linéaire, le régime prédominant de la pulvérisation cathodique, où l'énergie des ions du plasma dans la gaine est de quelques centaines d'électrons-volts (eV).

La pulvérisation réactive consiste à introduire un gaz réactif en plus du gaz inerte (Ar) dans l'enceinte de pulvérisation. Le choix du gaz réactif dépend du matériau que l'on souhaite déposer. Les électrons du plasma jouent un rôle essentiel dans les processus de dissociation, d'excitation et d'ionisation de ces gaz réactifs. Les espèces neutres ainsi générées réagissent avec les espèces pulvérisées de la cible, formant ainsi le dépôt. Par exemple, la pulvérisation d'une cible du silicium dans un mélange Ar/CH₄/N₂ et Ar/N₂ a conduit à l'obtention de films antireflets carbonitrurés et nitrurés du silicium, respectivement [2]. En ajustant le débit du gaz réactif, il devient possible de réguler de manière précise la composition de la couche mince déposée. Néanmoins, l'utilisation des gaz réactifs peut engendrer un empoisonnement de la cible ou des phénomènes d'instabilité. En effet, le gaz réactif injecté réagit avec le film en croissance mais aussi avec la cible. Par conséquent, la formation d'un composé stœchiométrique (oxyde, nitrure, carbure, sulfure, etc.) se produit à la surface de la cible, entraînant l'empoisonnement de la cible.

Nous présentons dans la figure 31 l'évolution de la pression en fonction du flux du gaz réactif.

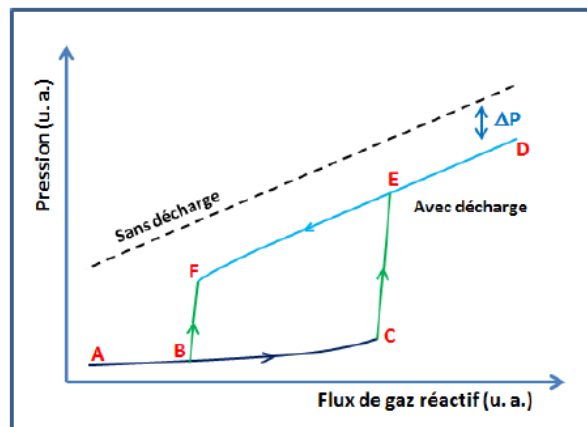


Figure 31: Schématisation de l'hystérèse de la pression en relation avec le débit de gaz réactif.

A → C : À faibles débits de gaz réactif, la majorité des espèces réactives interagissent avec le film en croissance. Le reste des espèces est évacué par le groupe de pompage. Le gaz réactif réagit avec la surface de la cible, tandis que celle-ci subit également un bombardement ionique. Ce bombardement est suffisant pour pulvériser le composé formé. Il s'agit du régime de pulvérisation élémentaire.

C → E : À des débits de gaz réactif supérieurs à un débit critique (point C), le bombardement ionique n'est plus suffisant pour éliminer le composé formé sur la surface de la cible. Nous notons que les deux principaux phénomènes de la pollution de la surface d'une cible sont l'implantation et la chimisorption des espèces réactives.

D → F : Étant donné que le rendement de pulvérisation d'un composé est plus faible que celui de la cible élémentaire, le bombardement ionique demeure insuffisant pour l'enlever.

F → A : En dessous d'un certain débit (point F), le bombardement ionique permet de limiter la formation de composé sur la surface de la cible. Par conséquent, la cible redevient élémentaire.

En résumé, la pulvérisation cathodique magnétron présente de nombreux avantages. La réalisation de dépôts par pulvérisation cathodique se fait en général à basse température. De plus, nous soulignons la reproductibilité des dépôts en termes de qualité et d'épaisseur, ce qui explique le grand succès dans le milieu industriel [3].

2.1.3. Croissance des couches minces

Comme nous l'avons expliqué précédemment, les atomes pulvérisés vont se re-condenser sur la paroi du réacteur et sur le substrat. Différents phénomènes peuvent avoir lieu à la surface du substrat dépendant de la nature de l'atome et de l'état de la surface (voir Figure 32).

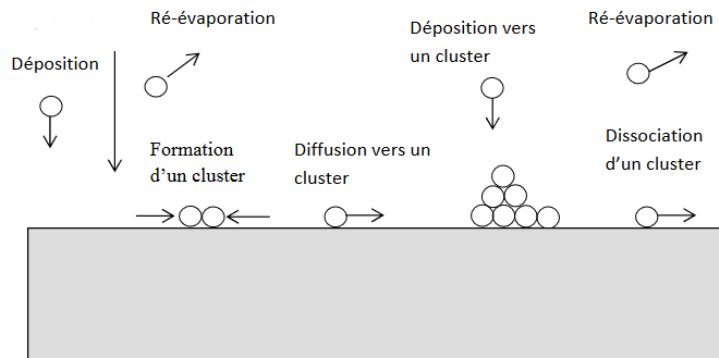


Figure 32: Illustration du processus de croissance d'une couche mince d'atomes pulvérisés sur un substrat.

Une fois que les atomes arrivent sur le substrat, ils lui cèdent de l'énergie. Ces particules ne sont pas thermodynamiquement stables et migrent pendant un certain temps sur toute la surface. Par conséquent, ces entités, connues sous le nom d'adatoms, sont soit réinjectées dans la phase plasma, soit chimisorbées. Les atomes chimisorbés subissent une nucléation et une coalescence. En effet, ces adatoms se regroupent, entraînant ainsi la formation des îlots de croissance (appelés clusters en anglais), dont la densité dépend de leur interaction avec la surface. Les îlots continuent de croître en nombre et en dimension jusqu'à atteindre une densité de nucléation appelée la saturation [4]. La croissance d'un îlot peut se faire soit parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées, soit perpendiculairement par l'impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. Les îlots s'agglomèrent entre eux, réduisant ainsi la surface du substrat non recouverte, conduisant progressivement à la formation d'un dépôt continu sur la surface du substrat [5].

Dans certaines conditions, Ces espèces peuvent être réinjectées dans la phase gazeuse par le biais d'un processus de recombinaison de surface ou de rétrodiffusion. Cela se produit si l'atome se lie chimiquement à une espèce provenant de la surface, formant ainsi une espèce volatile.

On distingue trois modes de croissance des couches minces, comme le montre la figure 33:

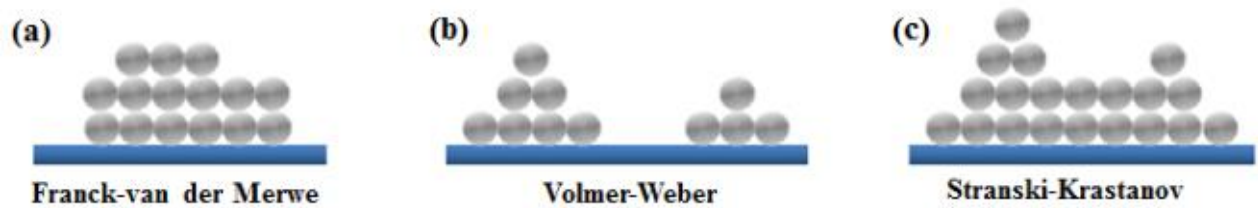


Figure 33: Illustration des trois modes de croissance des couches minces (a) Franck-van der Merwe, (b) Volmer-Weber, (c) Stranski-Krastanov.

(a) Croissance bidimensionnelle ou Franck-van der Merwe :

Ce mode de croissance est favorisé quand l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. Par conséquent, la croissance se fera couche atomique par couche atomique.

(b) Croissance tridimensionnelle ou croissance de Volmer-Weber : Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), des îlots se forment, et c'est leur coalescence qui permet d'obtenir une couche continue [6]. Ce mode apparaît quand les interactions entre les atomes sont supérieures aux énergies de liaison entre les atomes et le substrat.

(c) Croissance de type mixte (appelé Stranski-Krastanov) : Cette croissance est une combinaison des deux modes précédents. Le processus de croissance commence par la nucléation bidimensionnelle et devient tridimensionnel après une ou plusieurs monocouches, et la formation d'îlots devient énergétiquement favorable.

2.1.4. Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt des couches antireflet

Durant cette thèse, l'élaboration de couches antireflets de nitrure de silicium par pulvérisation réactive magnétron est réalisée à l'aide d'un réacteur de croissance sous vide de la marque Plassys, installé à l'Institut de chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) (figure 34). Les couches minces ont été déposées en pulvérisant une cible de silicium à l'aide d'un plasma d'Argon et d'azote.



Figure 34: Photographie de l'extérieur et de l'intérieur du réacteur de dépôt et de l'armoire de pilotage associée.

Ce réacteur est commandé par une armoire de contrôle et est composé de :

- ❖ Trois générateurs radiofréquences (13.56 MHz) qui alimentent le porte-substrat et les deux cathodes, avec une puissance maximale de 300 W. Dans le cadre de notre étude, une puissance de 200 W (correspondant à 4.4 W.cm^{-2}) est appliquée pour pulvériser la cible de silicium.
- ❖ Un régulateur de température pour contrôler la résistance chauffante du porte-substrat. Ce système de chauffage nous permet d'élaborer des couches minces à une température allant jusqu'à 700°C . La température de dépôts choisie pour cette étude est de 400°C .
- ❖ Un système de contrôle de gaz, constitué de trois débitmètres massiques. Ces débitmètres permettent de mesurer et de réguler les débits de gaz. Pendant le processus de croissance, les débits de gaz d'argon et d'azote sont respectivement fixés à 13 sccm et 1 sccm.
- ❖ Un système de pompage permettant d'atteindre une pression résiduelle de l'ordre 10^{-6} Pa) avant chaque dépôt. La pression de travail est maintenue entre 0.5 et 0.8 Pa en fonction des débits de gaz introduits dans l'enceinte.
- ❖ Un système de mesure de la pression composé de deux jauges, une Baratron et une Penning, permettant de suivre la pression à l'intérieur du réacteur depuis la pression atmosphérique jusqu'au vide résiduel, ainsi que pendant le dépôt.

2.2. Processus de nitruration

2.2.1. Généralité sur la nitruration

De manière générale, le processus de nitruration consiste à incorporer de l'azote par diffusion de la surface vers le bulk du matériau. Dans notre étude, des couches tampons ultra-minces de nitrure de silicium sont formées sur des substrats de silicium. La surface du semi-conducteur est exposée à de l'azote provenant d'une source d'azote (N_2) à des températures et des pressions suffisantes permettant ainsi la formation d'une couche nitrurée SiN_x . Le chauffage du substrat pendant la nitruration permet d'éliminer les impuretés provenant de la source de nitruration, engendrant ainsi une augmentation des vitesses et de la réactivité des espèces azotées, et par conséquent, des profondeurs de nitruration plus importantes. Les températures de chauffage choisies sont suffisamment basses pour éviter tout endommagement du substrat de silicium.

L'utilisation de la nitruration par plasma N_2 vise à diminuer les défauts au niveau de l'interface couche antireflet / substrat silicium générés lors de la croissance. Ces défauts agissent comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charge, entraînant ainsi une diminution le rendement des cellules photovoltaïques. Après la nitruration, des analyses AR-XPS in-situ sont réalisées dans un bâti ultravide installé à l'Institut Pascal (IP).

2.2.2. Description du bâti ultra vide

Le bâti ultravide est constitué de trois chambres (la chambre d'introduction, de préparation et d'analyse) isolées par des vannes, assurant leur communication via une canne de transfert. La première chambre facilite une introduction rapide des échantillons, la deuxième est consacrée à la structuration et au nettoyage de leurs surfaces, et la troisième permet l'analyse des échantillons à l'aide de diverses techniques de spectroscopie électronique (voir figure 35)[7]. Ces différentes chambres sont toutes en acier inoxydable amagnétique.

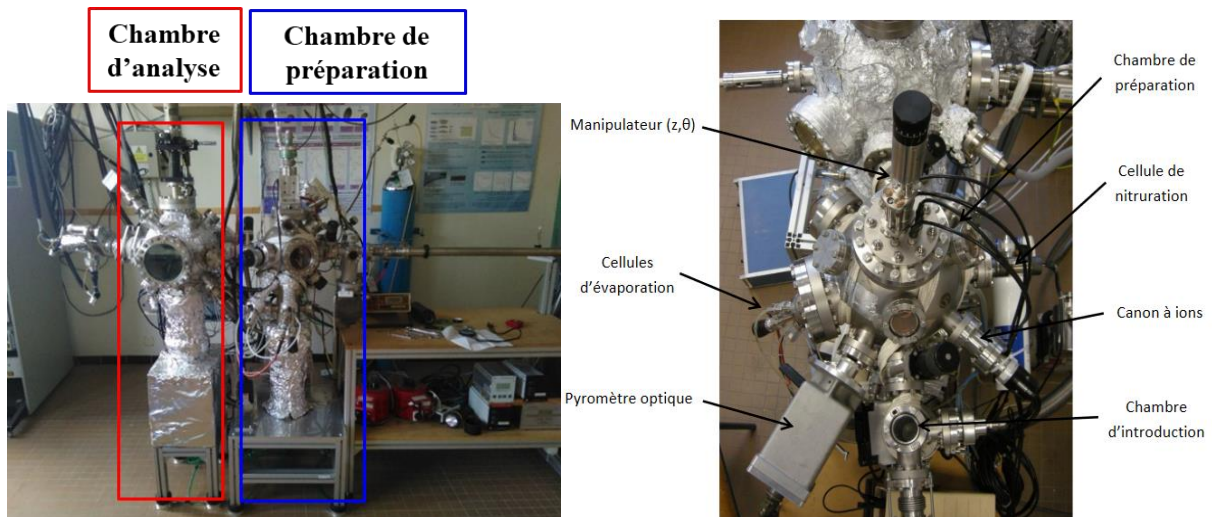


Figure 35: Configuration du bâti ultravide et ses différentes composantes.

❖ Chambre d'introduction

Cette chambre est située entre la canne de transfert qui permet d'amener les échantillons dans les différentes parties du bâti et la chambre de préparation. Elle est connectée à une pompe turbomoléculaire pour une descente rapide en pression. La chambre d'introduction permet une introduction rapide des échantillons (environ 30 min pour atteindre 10^{-5} Pa).

❖ Chambre de préparation

Cette chambre est dédiée à la structuration et au nettoyage de la surface des échantillons. Pour le nettoyage de la surface, un bombardement ionique d'argon est réalisé afin d'éliminer les contaminations résultant de l'exposition des échantillons à l'air. La couche de contamination constituée d'oxygène et de carbone formée à la surface lors de cette exposition est éliminée par des ions Ar^+ ayant une énergie comprise entre 150 et 2000 eV. La densité de courant d'ions Ar^+ est mesurée à l'aide d'un ampèremètre. Par exemple, à une énergie de 1000 eV, la densité de courant est de l'ordre de $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Dans cette chambre, deux cellules de nitruration, trois cellules d'évaporation (gallium, or et nickel) et un porte-échantillon chauffant ($25\text{-}700^\circ\text{C}$) sont installés. Ces dispositifs peuvent être employés pour la structuration de la surface des échantillons selon les besoins de l'étude (voir figure 35).

Durant cette thèse, deux cellules de nitruration sont employées : une source de type plasma à décharge, appelée GDS (Glow Discharge Source), génère principalement des espèces ioniques telles que N_2^+ et N^+ . Une deuxième source de type MPS-ECR (Mini-Plasma-Source Electron

Cyclotron Resonance) produit majoritairement des atomes d'azote radicalaires (N). Nous notons que la distance entre la source de nitruration GDS ou ECR et le porte échantillon ne dépasse pas 10 cm.

Source de type plasma à décharge (GDS) :

La source de type plasma à décharge génère un plasma en utilisant une décharge électrique capable de fragmenter la molécule de diazote (voir figure 36).

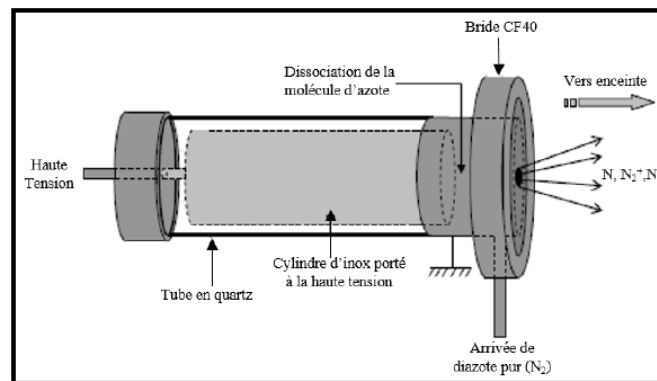


Figure 36: Schématisation de la source plasma à décharge GDS (Glow Discharge Source).

Une différence de potentiel de 2.5 kV est appliquée entre une anode constituée par un cylindre en acier inoxydable et une cathode reliée à l'enceinte sous ultra-vide, placée à la masse, fournissant un courant de décharge (DC) de 2 mA. La cathode possède un deuxième trou latéral permettant l'introduction du diazote régulé par une micro-fuite à des pressions de 10^{-2} à 10^{-1} Pa. Les électrons quittant l'anode subissent des collisions avec les molécules de diazote (N_2). La dissociation de ces molécules engendre la création d'ions azote chargés positivement tels que N_2^+ et N^+ . La différence de potentiel appliquée accélère les ions (N_2^+ , N^+) se dirigeant vers la surface de l'échantillon. La puissance de cette source est très faible, ne dépassant pas les 10 W. L'inconvénient de cette source réside dans la quantité d'ions d'azote (N_2^+ , N^+) générés agissant comme un bombardement ionique de la surface [7].

Source de type résonance cyclotron électronique

La source de type ECR employée est nommée MPS-ECR (Mini-Plasma-Source Electron Cyclotron Resonance) et est de marque SPECS. Cette source ECR utilisée en mode atomique peut atteindre une puissance de 60 W, ce qui lui permet de générer une quantité d'espèces actives supérieure à celle d'une source de type plasma à décharge (GDS). Les différentes composantes de la source sont illustrées dans la figure 37.

Un magnétron génère des micro-ondes d'une fréquence de 2.45 GHz. Ces dernières sont guidées par une antenne en cuivre qui est entourée par un quadripôle magnétique générant un champ magnétique comme illustré dans la figure 37. Les molécules de diazote (N_2) introduites par une micro-fuite subissent une ionisation due à l'impact électronique des électrons. La dissociation des molécules de diazote provoque la production d'atomes d'azote radicalaire et d'ions azote chargés positivement, localisés dans un plasma. Un orifice en spirale en nitrure de bore est placée en sortie de la source pour réduire les espèces ioniques émises (mode à faisceau d'atomes).

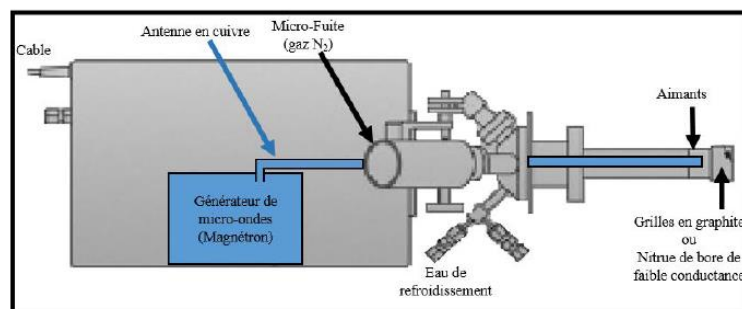


Figure 37: Schématisation de la source MPS-ECR de marque SPECS.

❖ Porte échantillon chauffant

Le processus de nitruration, réalisé dans le cadre de ce travail, est effectué à des températures comprises entre 25 °C et 500 °C. Le porte-échantillon est équipé d'un système de chauffage permettant d'atteindre une température de 700°C. Il se compose de deux parties : une première partie mobile en forme rectangulaire en molybdène, sur laquelle l'échantillon est fixé, et une deuxième partie fixée sur un manipulateur. Cette dernière est constituée d'une glissière en acier inoxydable amagnétique et d'un bloc en céramique [7]. À l'intérieur de ce bloc, serpente un filament de tantale. Le chauffage du porte-échantillon et de l'échantillon est réalisé par rayonnement en faisant circuler un courant dans le filament. Le manipulateur permet les déplacements en x, y, et z, ainsi que la rotation de l'échantillon.

Un thermocouple de type K, placé sur la glissière le plus près possible de l'échantillon, est utilisé pour contrôler la température. Une étape de calibration de la température a été réalisée à l'aide d'un pyromètre optique (plage de mesure de 50 à 450 °C), en mesurant en même temps les températures du thermocouple placé sur la glissière et le pyromètre pointé sur l'échantillon [7].

Une relation entre la température déterminée par le thermocouple ($T_{\text{affiché}}$) et la température réelle de l'échantillon a été établie en degrés Celsius : $T_{\text{affiché}} = 0.53 \times T_{\text{réelle}} + 20$

❖ Chambre d'analyse

La chambre est équipée de divers appareils d'analyse de surface, permettant la réalisation de différentes spectroscopies électroniques, notamment la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), et ils sont tous de la marque OMICRON (Figure 38).

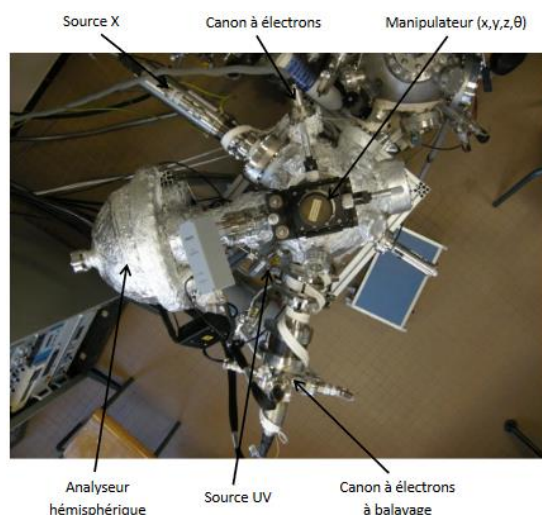


Figure 38: Chambre d'analyse.

Source de rayons X

Différents types de sources utilisées en spectroscopies de photoélectron produisent des rayons X, que ce soit par rayonnement synchrotron d'énergie variable, ou par une source à rayons X d'énergie fixe, telle que les tubes à rayons X que nous allons décrire (voir figure 39).

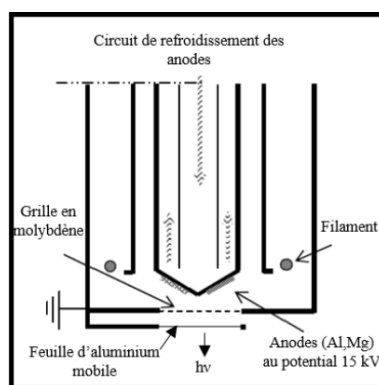


Figure 39: Schématisation d'une source à rayons X à double anodes.

Une source X à double anodes, l'une en aluminium ($h\nu = 1486.6$ eV) et l'autre en magnésium ($h\nu = 1253.6$ eV), de modèle DAR 400 Omicron, est placée dans la chambre d'analyse (voir figure 35).

Un filament incandescent émet des électrons, et ces derniers sont accélérés par une différence de potentiel de 15 kV entre le filament et l'anode [7].

Ces électrons ionisent les atomes de l'anode, émettant ainsi un rayonnement X caractéristique du matériau (Al ou Mg). Les électrons sont fortement décélérés lorsqu'ils percutent la surface de l'anode, entraînant également un dégagement d'énergie sous forme d'émission d'un rayonnement X appelé Bremsstrahlung qui constitue le niveau de fond. La quantité de rayons X émise est proportionnelle à l'intensité du courant et à la valeur de la différence de potentiel. Une feuille d'aluminium très fine est placée à la sortie de la source pour stopper les électrons secondaires créés par l'anode.

Dans ce travail, nous utilisons la source Mg car les raies d'émission sont plus fines que pour la source Al, ce qui entraîne une meilleure résolution des spectres XPS. L'anode Mg ionisée émet une raie d'émission principale $K\alpha$ à une énergie de 1253.6 eV. Cependant, le rayonnement émis n'est pas monochromatique. L'intérêt du monochromateur est de sélectionner une raie unique du doublet non résolu $K\alpha_{1,2}$ du rayonnement X, d'éliminer les pics satellites.

L'anode est refroidie par un système composé d'un circuit refroidi d'eau dé-ionisée, peu conductrice (résistance de l'ordre de $10^8 \Omega$), évitant ainsi les pertes de courant.

Analyseur hémisphérique (HSA)

Un analyseur hémisphérique électrostatique (HSA) EA125 de marque Omicron, de 125 mm de rayon est utilisé pour collecter les électrons émis par une surface de matériau bombardée par des rayons X (voir figure 40).

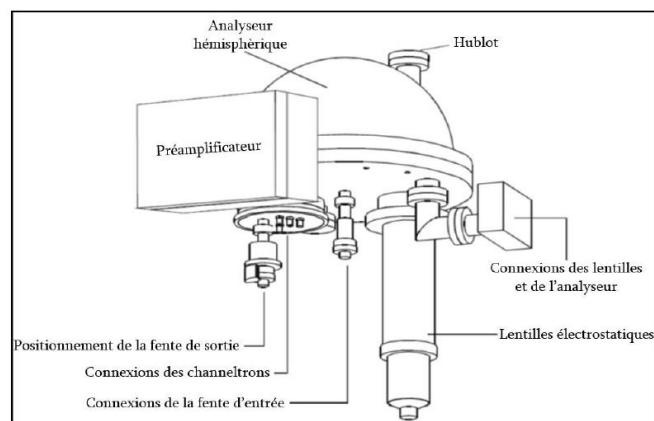


Figure 40: Schématisation d'un analyseur hémisphérique HSA.

L'analyseur est constitué de lentilles d'entrée, de deux hémisphères concentriques, de channeltrons et d'un système de comptage situé en sortie de l'analyseur (voir figure 40). Deux types de lentilles électrostatiques sont positionnés à l'entrée de l'analyseur.

La première lentille permet de définir l'aire d'analyse et de sélectionner l'angle solide d'analyse. Cette lentille n'induit pas de changement d'énergie des électrons et maintient une focalisation constante sur toute la plage d'énergie. La seconde lentille accélère ou ralentit les électrons pour atteindre l'énergie de passage (E_p) choisie par l'utilisateur dans l'analyseur. Cette lentille utilise une fonction de zoom pour focaliser les électrons à l'entrée de l'analyseur, permettant ainsi une présélection des électrons. Les électrons pénètrent entre les deux hémisphères disposés de manière concentrique et portés à un potentiel de $E_p \pm \Delta E$, respectivement, permettant ainsi de trier les électrons en fonction de leurs énergies.

Comme la résolution dépend de l'énergie de passage, le choix de cette valeur impacte la qualité du spectre enregistré. Une faible valeur d'énergie de passage située entre 10 eV et 20 eV engendre une résolution importante mais un signal plus faible par rapport à une énergie de passage élevée proche de 50 eV.

Plusieurs fentes de formes et tailles variables sont positionnées à l'entrée et à la sortie des deux hémisphères. Elles permettent de réduire la dispersion en énergie des électrons, améliorant ainsi la résolution mais diminuant le signal. Elles influencent également la zone d'analyse de l'échantillon.

Comme le signal obtenu est difficile à détecter en raison du faible nombre d'électrons transmis par l'analyseur, un système d'amplification composé de cinq photomultiplicateurs d'électrons (channeltrons) résout ce problème. Ces photomultiplicateurs, situés dans le plan de sortie de l'analyseur, amplifient le courant d'électrons d'un facteur 10^8 . La faible impulsion de courant à la sortie des channeltrons est dirigée vers un préamplificateur ensuite vers un compteur, permettant la construction d'un spectre.

Pour notre analyseur, la fonction de travail est de 4.25 eV.

❖ Système de pompage et contrôle de vide

Différents types de pompes permettent d'atteindre l'ultravide dans l'enceinte. La figure 41 résume les plages d'utilisation des pompes utilisées dans le cadre de cette étude.

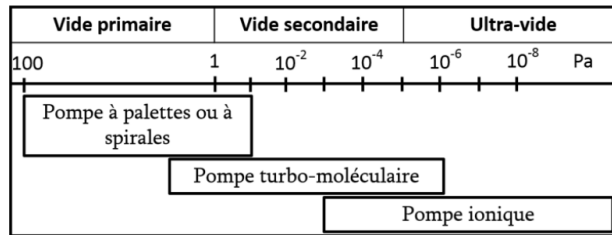


Figure 41: Plages d'utilisation des différentes pompes ainsi que les différents domaines de vide correspondant.

On distingue deux types de pompes primaires : une pompe sèche à spirale et une pompe à palettes. Ces pompes permettent d'obtenir un vide primaire (10^{-1} Pa). La pompe à palettes utilisée dans cette étude est équipée d'un filtre à zéolithes situé entre la pompe et l'enceinte pour prévenir toute remontée d'huile dans l'enceinte [7].

Une pompe turbo-moléculaire est connectée à la chambre d'introduction, permettant l'obtention d'un vide secondaire (environ 10^{-5} Pa). Elle est composée d'une turbine constituée d'un empilement de rotors et stators à ailettes, tournant à des vitesses très élevées (pouvant aller jusqu'à 70 000 tr/min). Cette pompe turbo-moléculaire fonctionne à condition que la pression en sortie atteigne environ 10^{-1} Pa.

Une pompe appelée pompe ionique permet d'obtenir un ultra-vide (10^{-6} - 10^{-9} Pa). Les particules libres dans l'enceinte sont ionisées par une tension de quelques kV entre une anode multicellulaire composée de petits cylindres en acier inoxydable et une double cathode constituée de deux plaques planes en titane. Un champ magnétique induit par des aimants dirige les molécules gazeuses ionisées vers les plaques de titane, qui les adsorbent.

Après remise à l'air, un étuvage du bâti est réalisé pour retrouver l'ultravide. Le bâti est chauffé par des rubans et une lampe UV, atteignant une température de 100°C . L'ensemble de l'enceinte est recouvert de papier aluminium pour homogénéiser le chauffage.

Plusieurs types de jauges permettent de contrôler et de mesurer la pression dans le bâti, tels que la jauge d'ionisation Bayard-Alpert et la jauge Penning, également appelée jauge à cathode froide. La jauge Penning est utilisée pour mesurer la pression dans la chambre d'introduction entre 10^{-1} et 10^{-5} Pa, tandis que la jauge d'ionisation Bayard-Alpert mesure un vide entre 10^{-2} et 10^{-8} Pa.

Après avoir défini le principe de fonctionnement de l'enceinte de croissance et du bâti ultravide, nous abordons dans la section suivante les méthodes que nous avons utilisées pour caractériser les films minces dans le cadre de cette étude.

2.3.Méthode de caractérisation

2.3.1. Méthodes de caractérisation utilisés Caractérisation optique

L'objectif de cette partie est de déterminer les propriétés optiques (indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k , ainsi que la valeur de la bande d'énergie interdite E_g) des films de nitrure de silicium déposés par pulvérisation cathodique magnétron RF.

Le premier paragraphe introduit la notion de gap pour les solides amorphes, ainsi que les techniques expérimentales employées au cours de cette étude, telles que l'ellipsométrie spectroscopique et la spectroscopie ultraviolet-visible.

2.3.1.1. Caractéristique optique dans des structures cristallines et amorphes

La distribution de la densité d'états en fonction de l'énergie dans les matériaux cristallins et amorphes a été présentée par de nombreux auteurs [8].

Pour une structure cristalline, chaque atome occupe une position parfaitement définie dans l'espace, ce que l'on appelle un réseau périodique. Cette position est définie par rapport aux premiers voisins, mais également par rapport à l'ensemble des atomes du système. On parle donc d'ordre à longue distance. Cet ordre à longue distance conduit à l'existence de bandes de conduction et de bandes de valence séparées par une bande d'énergie interdite appelée Gap. Ces bandes d'énergies sont représentées par des densités d'état en fonction de l'énergie. Dans un cristal, les bords des bandes de valence et de conduction sont paraboliques, comme indiqué sur la figure 42 (a).

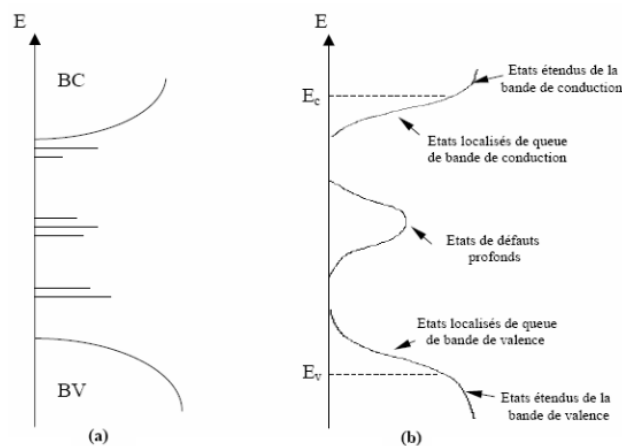


Figure 42: Densité d'état en fonction de l'énergie électronique dans un cristal (a) et dans un amorphe (b).

Dans le cas des structures amorphes, l'ordre atomique à longue distance n'existe pas. L'existence d'un ordre local à courte distance conserve la présence d'une bande de valence et de conduction. Le désordre entraîne une distribution dans la longueur des liaisons interatomiques et des angles entre ces atomes. La présence de défauts intrinsèques dans les matériaux amorphes va générer des états électroniques localisés qui s'étendent sous la forme de queues de bande dans la bande interdite, comme illustré sur la figure 42 (b). Il existe également des défauts de coordination pour certains atomes. Ces défauts, appelés défauts profonds, génèrent des états localisés à l'intérieur de la bande interdite avec de larges bandes d'énergies (figure 42 (b)).

On peut remonter à la valeur de la bande d'énergie interdite par une simple étude de l'absorption en fonction de la longueur d'onde. En effet l'absorption d'un photon peut entraîner le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

Nous rappelons que l'énergie qui sépare la bande de conduction et la bande de valence est appelée énergie de bande interdite ou gap (E_g). La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur : le diagramme $E(k)$ - Énergie (vecteur d'onde) (Figure 43)[9]. Ce diagramme permet de définir spatialement les extrema des bandes de conduction et de valence d'un semi-conducteur.

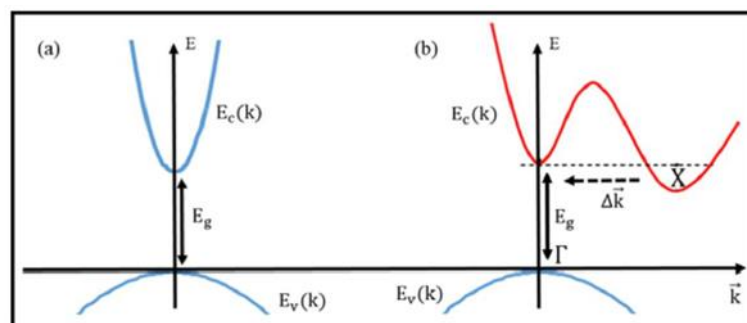


Figure 43: Structure de bande d'un semi-conducteur à gap (a) direct et (b) indirect.

Nous parlons de semi-conducteur à gap direct lorsque le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) se situent au même point c'est-à-dire qu'ils possèdent la même valeur du vecteur d'onde \vec{k} (cas du GaAs). Par conséquent, les électrons ayant une énergie égale à l'énergie de la bande interdite (E_g) passent de la bande de valence vers la bande de conduction sans modifier leur quantité de mouvement. Par conséquent, la probabilité de génération et de recombinaison de paires d'électron-trou est importante.

Inversement, nous parlons d'un semi-conducteur à gap indirect lorsque les deux bandes de valence et de conduction se situent sur deux vecteurs d'ondes différentes sur le diagramme $E(k)$ (cas du Si). Dans ce cas, la recombinaison d'un électron et d'un trou de vecteurs d'ondes différentes se produit par l'intermédiaire d'un phonon en modifiant sa quantité de mouvement $p = \hbar \cdot \Delta k \vec{}$. De la même manière, on ne peut exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction que s'il intervient un phonon de vecteur d'onde $k \vec{}$. Par conséquent, les semi-conducteurs à gap indirect sont de mauvais absorbeurs de lumière.

2.3.1.2. La spectroscopie ultraviolet-visible

Le principe de cette technique repose sur la mesure de l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon, permettant ainsi de déterminer la valeur du gap (Figure 44).

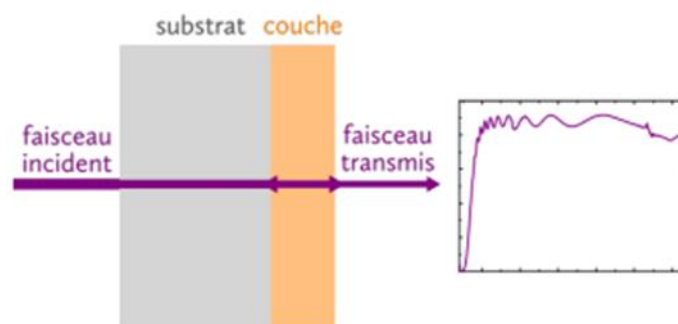


Figure 44: Schéma de principe de la transmission UV-visible

On peut établir une relation entre l'intensité transmise I_t et le coefficient d'absorption en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$I_t(\lambda, d) = I_0(\lambda) e^{-\alpha d} \quad (1)$$

Où I_0 représente l'intensité incidente, d l'épaisseur traversée, λ la longueur d'onde et α le coefficient d'absorption.

La présence de différentes transitions électroniques en fonction de l'énergie des photons dépend de l'évolution du coefficient d'absorption α , comme présenté sur la figure 45.

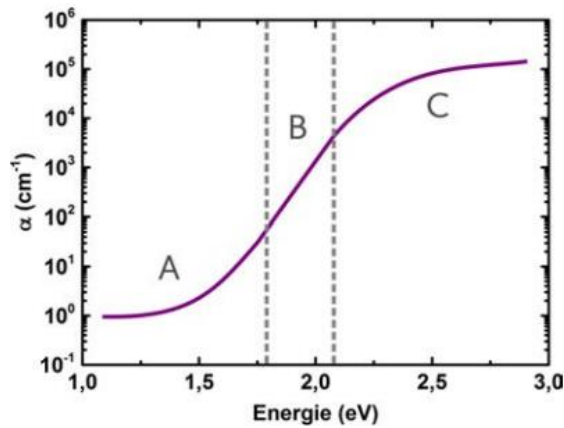


Figure 45: Evolution du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie des photons.

✓ Des transitions entre états situés de milieu du gap et des états étendus :

La faible densité des états localisés de ces transitions est la raison pour laquelle elles sont peu probables. Ces transitions provoquent une faible absorption, observée aux faibles énergies (correspondant à grandes longueurs d'onde) dans la zone de transparence indiquée par la **zone A** sur la figure 45.

✓ Des transitions entre des états localisés des queues de bande (queue de la bande de valence ou et de la conduction) et des états étendus : dans ce cas l'écart énergétique entre les deux bandes d'énergies permises est légèrement supérieur aux énergies d'absorption. Cependant ces transitions engendrent la présence d'une zone de moyenne absorption correspondant à la **zone B**. Dans cette zone, le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie suit une forme exponentielle appelée loi d'Urbach :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (2)$$

Avec α_0 représentant le coefficient d'absorption d'Urbach, et E_u l'énergie d'Urbach.

Le paramètre E_u est obtenu en traçant $\ln \alpha$ en fonction de (hv) qui correspond à l'inverse de la pente. Ce paramètre caractérise le désordre résultant des variations des longueurs interatomiques et des angles entre les liaisons.

✓ Des transitions entre des états étendus de la bande de valence et de la bande de conduction : Ces transitions engendrent une forte absorption qui est attribuée à la **zone C**. Cette zone C est étudiée pour déterminer le gap optique E_g , basé sur la formule de Tauc, qui relie le gap au coefficient d'absorption selon la relation [10]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

Avec :

A : une constante représentant le degré de désordre de la structure amorphe.

n : un paramètre pouvant prendre deux valeurs en fonction de la nature de la transition, soit 2 pour les transitions indirectes, soit 1/2 pour les transitions directes. Il est à noter que pour les nitrures de silicium, le gap optique est considéré comme indirect, donc n=2.

La valeur de E_g est obtenue en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ et en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$.

Instrument :

Des mesures en transmission sont réalisées à l'aide d'un spectromètre UV-Visible Perkin Elmer à double faisceau, couvrant une gamme de longueurs d'onde de 200 à 900 nm. Le spectromètre est composé de deux sources lumineuses : une lampe à incandescence pour les longueurs d'onde visibles et une lampe à arc de deutérium pour les longueurs d'onde inférieures à 350 nm. Une photodiode de détection enregistre l'intensité de faisceau lumineux traversant l'échantillon.

Acquisition des spectres :

Des substrats en quartz ont été choisis pour le dépôt des couches minces de nitrure de silicium pour faire des mesures d'absorption. Ces substrats sont transparents sur une large gamme spectrale, notamment dans l'UV. Ces analyses permettent de déterminer les valeurs du gap pour des matériaux présentant des bandes interdites larges.

Tout d'abord, un premier spectre est enregistré sans échantillon (le faisceau passant dans l'air) pour établir la ligne de base. Ensuite, spectre de référence est réalisé sur un substrat de quartz nu. Enfin, le spectre d'absorbance de la couche déposée sur le substrat de quartz est enregistré pour déterminer les différents paramètres optiques (E_g et E_u).

Un exemple de détermination du gap optique et du paramètre d'Urbach d'un film de nitrure de silicium SiN(O) déposé par pulvérisation cathodique magnétron (RF) est présenté dans la figure 46.

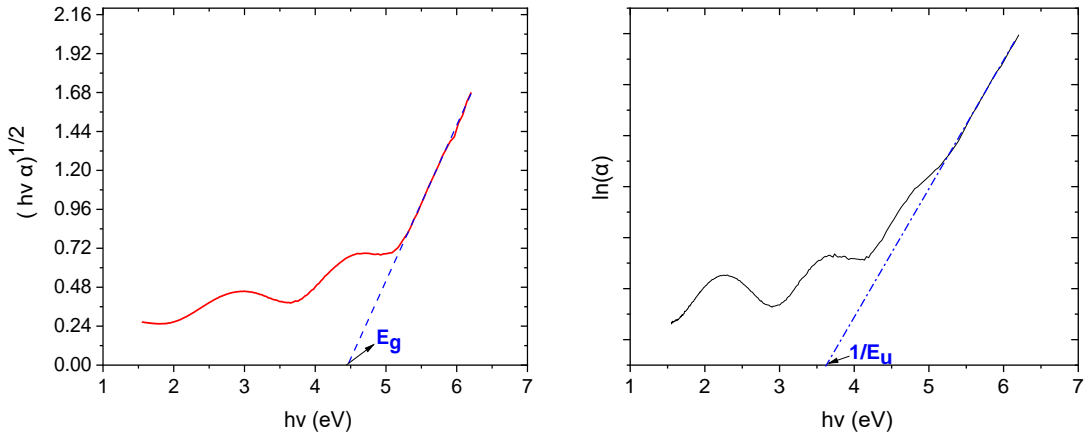


Figure 46: Détermination du gap optique et de l'énergie d'Urbach d'un film de nitrure de silicium.

2.3.1.3. Ellipsométrie spectroscopie

Principe de l'ellipsométrie :

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode de caractérisation optique non destructive, complémentaire aux mesures de transmission UV-Visible, permettant de déterminer d'autres constantes optiques (indices n , k et E_g) ainsi que l'épaisseur de la couche mince. Cette technique consiste à mesurer le changement de la polarisation d'une onde électromagnétique après réflexion sur une surface plane. Cette modification s'explique par le fait que les coefficients de réflexion pour les composantes du champ électrique parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence sont différents. Ces coefficients dépendent de la nature de la matière, principalement de sa constante diélectrique.

La réflexion d'une onde électromagnétique sur une surface entraîne une modification de son état de polarisation. Le champ de l'onde incidente \vec{E}_i se déplace dans un milieu d'indice complexe $N_0 = n_0 + jk_0$.

L'onde incidente se réfléchit sur une surface d'indice complexe $N_1 = n_1 + jk_1$ avec un angle θ_0 .

\vec{E}_i se décompose en deux composantes : une composante parallèle au plan d'incidence $\vec{E}_{i\parallel}$ et une composante perpendiculaire au plan d'incidence $\vec{E}_{i\perp}$ (figure 47). Le champ réfléchi se décompose en $\vec{E}_{r\parallel}$ et $\vec{E}_{r\perp}$.

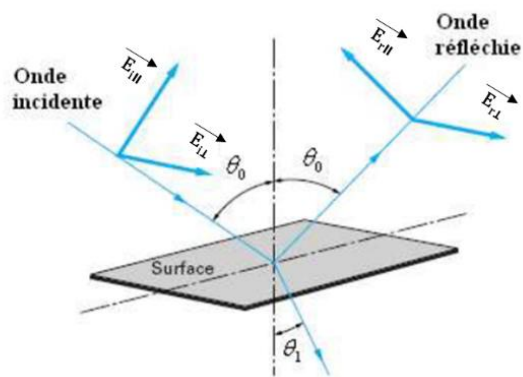


Figure 47: Représentation de la réflexion d'une onde électromagnétique sur une surface plane et des composantes parallèle et perpendiculaire de champ E incident et réfléchi.

Les coefficients de réflexion de Fresnel dépendent de N_0 , N_1 , θ_0 , et θ_1 (l'angle de réfraction), et sont définis comme :

$$r_{\parallel} = \frac{N_0 \cos \theta_0 - N_1 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_0 + N_0 \cos \theta_1} = \frac{E_{r\parallel}}{E_{i\parallel}} = |r_{\parallel}| e^{j\delta_{\parallel}} \quad \text{et} \quad r_{\perp} = \frac{N_0 \cos \theta_0 - N_1 \cos \theta_1}{N_0 \cos \theta_0 + N_1 \cos \theta_1} = \frac{E_{r\perp}}{E_{i\perp}} = |r_{\perp}| e^{j\delta_{\perp}} \quad (4)$$

$|r_{\parallel}|$ et $|r_{\perp}|$ représentent les rapports des amplitudes des champs électriques incidents et réfléchis, et δ_{\parallel} et δ_{\perp} sont les déphasages entre l'onde incidente et réfléchi.

Expérimentalement, une analyse ellipsométrique permet de mesurer le rapport :

$$\rho = \frac{r_{\parallel}}{r_{\perp}} = \tan \psi e^{j\Delta} \quad (5)$$

Avec $\tan \psi = \frac{|r_{\parallel}|}{|r_{\perp}|}$ et $\Delta = \delta_{\parallel} - \delta_{\perp}$; ψ et Δ sont appelés les angles ellipsométriques.

On peut déterminer N_1 en connaissant N_0 et l'angle θ_0 . Ce cas le plus simple ne considère qu'un simple dioptre.

Ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase

Lorsqu'une couche est déposée sur un matériau massif, il est nécessaire de prendre en compte les coefficients de réflexion aux deux interfaces air-film et film-substrat. Le déphasage de l'onde dans le film entraîne l'émergence d'interférences résultant des réflexions sur ces différentes interfaces. La grandeur ρ est une fonction des différentes grandeurs système (n , k , épaisseur).

En mesurant les angles ellipsométriques ψ et Δ à plusieurs longueurs d'onde on peut alors déterminer les paramètres de systèmes complexes.

Dans un ellipsomètre à modulation de phase, les angles ellipsométriques ψ et Δ sont obtenus en mesurant l'intensité du faisceau réfléchi.

Le faisceau réfléchi est modulée par le déphasage entre les composantes perpendiculaires et parallèles, engendré par un modulateur photoélastique. Cette lumière est donc polarisée elliptiquement après avoir traversé le modulateur et déphasage modulé s'écrit sous forme :

$$\Delta(t) = A_m \sin \omega t \quad (6)$$

avec A_m correspondant à l'amplitude du signal de déphasage et $\omega = 2\pi f$.

Ensuite, le faisceau traverse un analyseur, et l'intensité mesurée par le détecteur est exprimée par la relation suivante :

$$I(t, \lambda) = I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t) \quad (7)$$

Ces grandeurs I_s et I_c sont exprimées en fonction des angles ellipsométriques ψ et Δ :

$$I_s = \sin 2\psi \sin \Delta \quad \text{et} \quad I_c = \sin 2\psi \cos \Delta \quad (8)$$

Un couple de valeurs I_s et I_c est obtenue pour chaque valeur de longueur d'onde λ .

Procédure expérimentale :

Les couches minces de nitrure de silicium déposées sur un substrat de silicium poli ont été analysées par ellipsométrie en fixant un angle d'incidence à 70° . Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un ellipsomètre Jobin-Yvon Uvisel. Le faisceau incident provenant d'une source lumineuse polychromatique (une lampe à arc Xénon haute pression de 125 W) traverse un polariseur. Ensuite, le faisceau traverse un modulateur de phase avant d'arriver sur un analyseur après la réflexion sur l'échantillon. Ce signal polychromatique est dirigé vers un monochromateur IHR 320, qui possède trois réseaux, et l'intensité lumineuse est détectée par des photomultiplicateurs UV-visible ou infrarouge (selon la longueur d'onde étudiée). Dans notre étude, la gamme spectrale s'étend de 0.59 à 4.96 eV (voir figure 48).

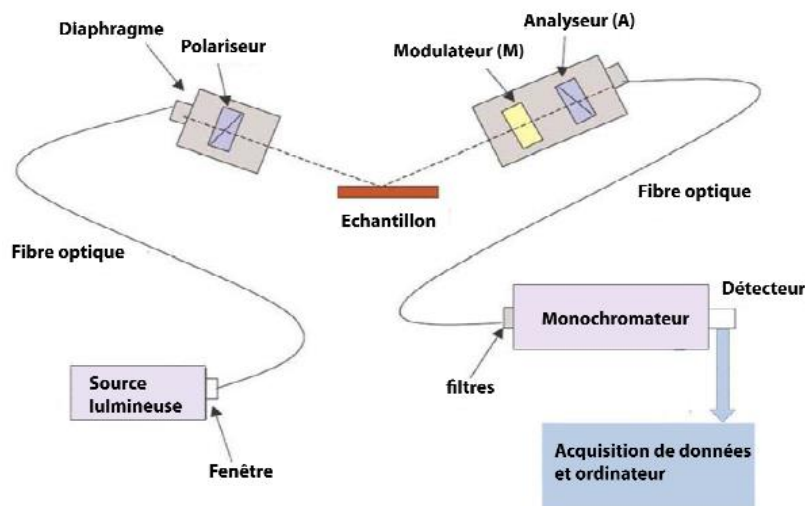


Figure 48: Dispositif expérimental d'un ellipsomètre spectroscopique [11].

Méthodes de modélisation des spectres d'ellipsométrie :

les spectres (ψ, Δ) ou ($I_s - I_c$) enregistrés ne permettent pas de déterminer directement les différents grandeurs optiques. Un ajustement des données expérimentales à une fonction diélectrique simulée, décrivant la réponse de l'ensemble couche mince + substrat, est nécessaire. Des paramètres optimisés sont obtenus en réduisant l'écart entre les valeurs expérimentales et simulées de I_s et I_c . Le point clé pour obtenir des valeurs adaptées aux films déposés est de choisir les bonnes lois de dispersion.

Dans cette étude, nous avons utilisé un modèle constitué d'un substrat de silicium cristallin(c-Si), d'un film mince et d'une rugosité modélisée par une couche ultra-mince de nitrure de silicium contenant 50% de l'air (figure 49).

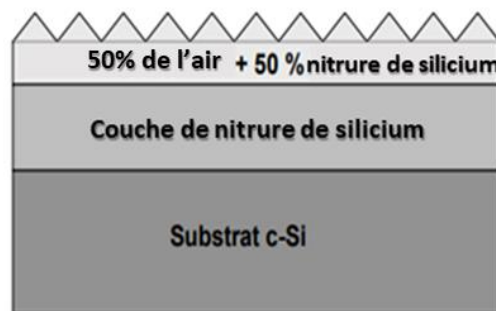


Figure 49: Schéma du modèle utilisé pour les ajustements des mesures ellipsométrie.

Différents modèles sont disponibles dans le logiciel Delta Psi 2 , et leur choix dépend de la nature de l'échantillon (absorbant ou transparent) ainsi que de l'information recherchée [12].

Parmi les nombreux modèles existants, on peut citer le modèle de Sellmeier, le modèle de Cauchy, le modèle de Tauc-Lorentz [13,14], le modèle de Bruggemann [15–17], le modèle de Lorentz-Lorentz [17,18], etc. Le modèle "Tauc-Lorentz" a déjà été employé pour décrire les mesures ellipsométriques des films de nitrure de silicium élaborés par PVD [19,20]. Par conséquent, ce modèle a été utilisé dans le cadre de cette étude.

Le modèle de Tauc-Lorentz :

La fonction de dispersion de Tauc-Lorentz a été développée par Jellison et Modine [13,14]. Ce modèle permet de paramétrer les fonctions optiques de semi-conducteurs, des isolants amorphes, microcristallins et nanocristallins et de déterminer le gap. Nous définissons la partie imaginaire de la fonction diélectrique comme étant le produit de la partie imaginaire de la loi de Tauc pour les absorptions interbandes et de la partie imaginaire d'un oscillateur lorentzien. Elle peut être exprimée sous la forme [10,21]:

$$\varepsilon_2(E) = \frac{1}{E} \frac{A E_0 C (E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)+C^2E^2} \text{ Pour } E > E_g \quad (9)$$

$$\varepsilon_2(E)=0 \quad \text{pour } E < E_g \quad (10)$$

Avec E représente l'énergie du photon et E_g l'énergie du gap de Tauc. Les paramètres E_0 et C sont des paramètres de l'oscillateur lorentzien, représentant respectivement l'énergie du centre du pic et la largeur à mi-hauteur. A représente le produit du coefficient de Tauc par la force de l'oscillateur lorentzien (l'amplitude du pic). Pour ce modèle, l'absorption avant le gap optique est considérée comme nulle.

L'énergie de gap peut être déterminée à l'aide de deux techniques, la spectroscopie UV-Visible et l'ellipsométrie spectroscopique. Les valeurs obtenues par ces deux analyses peuvent présenter des variations légères. En effet, la spectroscopie de transmission utilise un modèle prenant en compte les zones d'Urbach et de Tauc. En revanche, le modèle de Tauc-Lorentz employé en ellipsométrie spectroscopique calcule la valeur du gap à partir de laquelle l'absorption devient non nulle, englobant ainsi toutes les transitions impliquant les queues de bande.

Dans ce cas, il est nécessaire de déterminer le gap en calculant le coefficient d'absorption (α) à partir du coefficient d'extinction (k), comme le montre l'équation 11 :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (11)$$

Cette valeur obtenue du gap est ensuite comparée avec celle obtenue par spectroscopie UV-Visible afin de valider le choix de la loi de dispersion.

2.3.1.4. Spectroscopie de réflectivité

La spectroscopie de réflectivité consiste à analyser l'intensité du faisceau lumineux réfléchi par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Pour effectuer ces mesures, un montage spécifique a été utilisé et installé à l'institut de chimie de Clermont-Ferrand, comme le montre la figure 50.

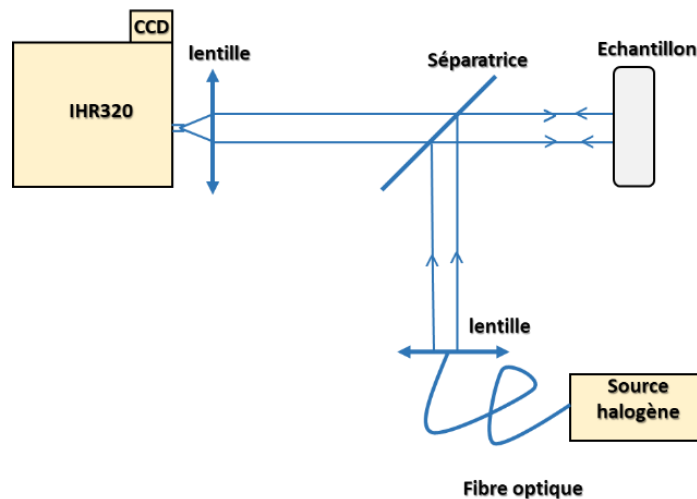


Figure 50: Schéma du spectromètre de réflectivité.

La source utilisée est une lampe halogène fibrée. Le faisceau collimaté arrive en incidence normale sur l'échantillon à l'aide d'une lame séparatrice. Le signal réfléchi par l'échantillon est ensuite focalisé sur les fentes d'entrées d'un monochromateur de 320 mm de focale (iHR320) équipé d'un réseau 300 traits par mm blazé à 500 nm. Le signal est détecté par une caméra CCD.

2.3.2. Caractérisation chimique et microscopique

Dans cette partie, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation non destructives pour étudier les différents environnements chimiques, ainsi que la composition et la densité du film élaboré. Ces techniques sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) et la Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS).

Nous décrirons également deux techniques de microscopie, à savoir la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et la Microscopie Électronique en Transmission) (TEM).

2.3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)

Cette technique nous a permis de déterminer l'empreinte chimique des couches minces en fournissant des informations sur la nature des liaisons. Elle repose sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et le matériau analysé. Lorsque le matériau est soumis à des rayonnements IR, ces derniers interagissent avec les molécules et sont absorbés s'ils induisent une variation du moment dipolaire.

Le matériau absorbe le rayonnement lorsque l'énergie de celui-ci correspond à l'un des modes de vibration d'une de ses molécules. Les charges électriques présentes dans le matériau sont considérées comme un ensemble d'oscillateurs. Ces charges vont entrer en résonance avec le champ électrique associé au rayonnement IR pour certaines fréquences, engendrant ainsi une absorption d'énergie. Les liaisons qui possèdent un moment dipolaire entrent en vibration, donnant lieu à des bandes d'absorption dans l'infrarouge.

Les fréquences de vibration des liaisons dépendent principalement des forces de celles-ci, de l'électronégativité et de la masse des atomes. Elles varient également en fonction de l'environnement chimique des liaisons. Les principaux modes de vibrations comprennent :

- L'élongation (stretching), correspondant à une variation de la longueur de la liaison (les angles restent constants),
- Le balancement (wagging),
- La déformation hors du plan (rocking),
- Le cisaillement (scissors)...

La Figure 51 et la Figure 52 illustrent les différents modes de vibration existant pour les liaisons Si-N et les liaisons Si-O.

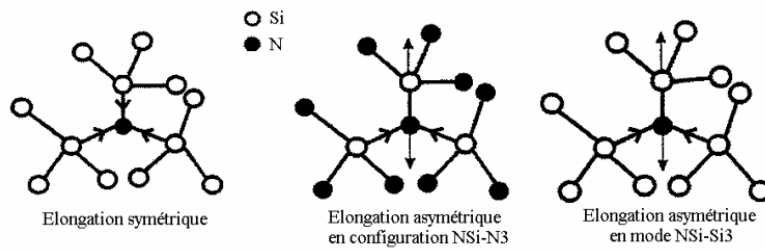


Figure 51: Modes de vibration de la liaison Si-N.

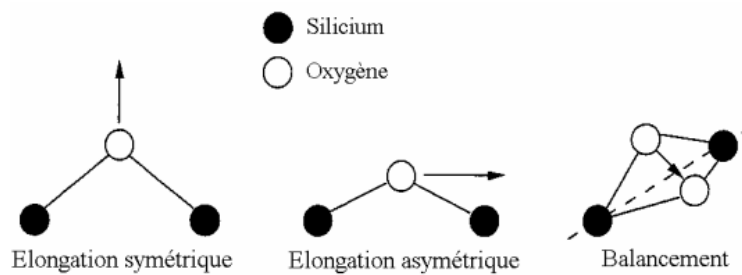


Figure 52: Modes de vibration de la liaison Si-O.

Instrumentation utilisé

Les substrats utilisés sont du silicium d'orientation (100), spécialement adaptés aux analyses d'absorption infrarouge. Ils sont faiblement dopés, présentent une grande résistivité (> 10 000 $\Omega \cdot \text{cm}$), et les deux faces sont polies, garantissant une grande transmittance dans la gamme infrarouge étudiée.

L'équipement utilisé est un spectromètre Nicolet 5700 à transformée de Fourier, l'acquisition des spectres infrarouges (80 scans avec une résolution de 4 cm^{-1}) est réalisée en mode absorbance.

L'absorption suit la loi de Beer-Lambert, exprimée comme suit :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-\alpha d) \quad (12)$$

où $I_0(\lambda)$ et $I(\lambda)$ sont les intensités du faisceau IR incident et transmis, α est le coefficient d'absorption et d est l'épaisseur du milieu. L'absorbance A est directement proportionnelle à l'absorption du milieu :

$$A = \log\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \quad (13)$$

Où $T(\lambda)$ est la transmittance.

L'absorbance mesurée comprend à la fois l'absorbance du film et celle du substrat. Une mesure du substrat seul est nécessaire pour soustraire sa contribution. Après la soustraction de la contribution du substrat, le spectre obtenu présente des oscillations dues aux interférences dans le film mince. Ensuite, l'absorbance est normalisée par l'épaisseur du film afin de pouvoir comparer les échantillons. La spectroscopie d'absorption infrarouge ne permet pas seulement d'identifier les différentes liaisons vibrantes, mais également de déterminer la densité des liaisons, et la concentration des différents éléments chimiques.

Modes de vibration des différentes liaisons

Les fréquences de vibration dépendent fortement de la nature de la liaison et également des proches voisins. Dans les composés de type de nitrure de silicium, la bande d'absorption varie entre 790 et 870 cm^{-1} , correspondant à des nitrures de silicium faiblement azotés attribués à la configuration NSiSi_3 [22,23]. Ce pic se déplace jusqu'à 980 cm^{-1} pour les nitrures riches en azote (proches de la stœchiométrie Si_3N_4), correspondant à la configuration NSiN_3 (chaque atome d'azote est entouré d'atomes de Si premiers voisins et d'atomes d'azote seconds voisins)[24,25]. Pour Si-O, la vibration de l'élongation asymétrique pour les faibles concentrations d'oxygène est observée à 940 cm^{-1} et l'élongation symétrique à 650 cm^{-1} [26]. Cependant la fréquence d'élongation asymétrique pour les matériaux de type $\alpha\text{-SiO}_2$ est situé à 1080 cm^{-1} .

Le tableau 3 résume les données de la littérature pour différents modes de vibration :

| Liaison | Mode de vibration | Nombre d'onde (cm^{-1}) | Références |
|----------------|------------------------------------|--|-------------------|
| Si-N | NSiSi_3 stretching | 790-890 | [22,26–29] |
| Si-N | NSiN_3 stretching | 960-970 | [22,30,31] |
| O-Si-N | | 850 – 1000 | [32] |
| Si-O | stretching | 1030 - 1070 | [27–29,33–35] |
| Si-H | H-Si-Si ₃ | 2000 | [29,33] |
| Si-H | H-Si-HSi ₂ | 2060 | [30,33] |
| Si-H | H-Si-NSi ₂ | 2100 | [33] |
| Si-H | H-Si-SiN ₂ et H-Si-HSiN | 2140 | [33] |
| Si-H | H-Si-HN ₂ | 2170 | [33] |
| Si-H | H-Si-N ₃ | 2220 | [33] |
| N-H | N-H...N stretching | 3340 | [33] |
| N-H | N-H stretching | 3400 | [35,36] |

Tableau 3: Différents modes de vibrations existant pour les films de nitrure de silicium.

Détermination de la densité absolue de la liaison X-Y

Le modèle de Lorentz qui considère le solide comme un ensemble d'oscillateurs, nous permet de corréler l'aire de la bande d'absorption de la liaison avec la concentration (densité) de cette liaison en utilisant la relation suivante [22,32,37] :

$$[X - Y] = K_{X-Y} \int_{\nu_0} \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu \quad (14)$$

Avec $\alpha(\nu)$ est le coefficient d'absorption à un nombre d'onde ν , K_{X-Y} est une constante de proportionnalité, correspondant à l'inverse de la force de l'oscillateur de la liaison .

L'aire de la bande d'absorption est approximée par la relation :

$$\frac{\alpha_0 \Delta\nu_{1/2}}{d} \quad (15)$$

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

Dans ce cas, la densité absolue des liaisons X-Y, en cm^{-3} , peut-être s'écrire sous forme :

$$[X - Y] = K_{X-Y} * \frac{\alpha_0 \Delta\nu_{1/2}}{\nu_0 d} \quad (16)$$

Où ν_0 correspond au maximum d'absorption du mode de vibration .

Les constantes de proportionnalité des différentes liaisons K_{X-Y} sont récapitulés dans le tableau 4 [37].

| Mode de vibration | Nombre d'onde (cm^{-1}) | K (cm^{-2}) |
|--|------------------------------------|------------------------|
| Stretching SiN | 845-870 | $2.07 \cdot 10^{19}$ |
| Wag-rock NH | 1175 | $2.07 \cdot 10^{19}$ |
| Stretching NH | 3445 | $5 \cdot 10^{20}$ |
| Stretching HSiN ₂ Si / H ₂ SiNSi | 2140 | $1.1 \cdot 10^{20}$ |
| Stretching H ₂ SiN ₂ | 2175 | $4 \cdot 10^{20}$ |
| Stretching HSiN ₃ | 2220 | $2 \cdot 10^{20}$ |

Tableau 4: Facteurs K_{X-Y} de différents modes de vibrations.

Détermination de la concentration des différents éléments chimiques :

Pour tout système covalent chimiquement lié, il existe une relation générale entre la concentration absolue $[A_{\alpha}^i]$ d'un atome α -coordonné de type i et les densités des liaisons chimiques $[A_{\alpha}^i-A_{\beta}^j]$ impliquant cet atome dans un site α -coordonné exprimée sous la forme [37]:

$$\alpha [A_{\alpha}^i] = \sum_{i \neq j, \alpha \neq \beta} [A_{\alpha}^i - A_{\beta}^j] + 2[A_{\alpha}^i - A_{\alpha}^i] \quad (17)$$

Dans notre cas les concentrations des éléments présents dans les films SiN ([Si], [N] et [O]) sont déterminés à partir de l'équation (17) :

$$3[N] = [Si - N] + [N - H] + [O - Si - N] \quad (18)$$

$$4[Si] = [Si - N] + [Si - H] + [Si - O] + 2[Si - Si] + [O - Si - N] \quad (19)$$

$$2[O] = [Si - O] + [O - Si - N] + [O - H] \quad (20)$$

La densité de liaison Si-Si peut être déduite des équations (18),(19) et (20) , en combinant deux techniques de caractérisation [38]:

$$x = \frac{[N]}{[Si]} \quad (21)$$

Le rapport x peut être calculé à partir de plusieurs techniques telles que XPS, RBS. Dans ce travail, le rapport x est déterminé par RBS, qui sera expliqué en détail dans le paragraphe suivant.

En connaissant la densité absolue des liaisons Si-Si dans les dépôts, calculée à partir de l'équation (22), nous pouvons déterminer la concentration [Si] :

$$[Si-Si] = 2 \frac{[N]}{x} - \frac{1}{2} [Si-N] + [Si-H] + [Si-O] \quad (22)$$

2.3.2.2. Spectroscopie photoélectrons induits par rayon X (XPS)

Principe de la spectroscopie XPS :

La spectroscopie de photoélectron induits par rayon X (XPS) a été développée par Kai Siegbahn [39]. Elle consiste à irradier le matériau avec des rayons X d'énergie connue et fixe. Ces photons X sont absorbés, induisant l'ionisation des atomes constituant le matériau. Les électrons sont émis par effet photoélectrique provenant des niveaux de cœur (ou des niveaux électroniques la bande de valence) (Figure 53). Les photoélectrons provenant de la surface des matériaux sont détectés, et leurs énergies cinétiques sont mesurées. Il est ainsi possible de déterminer l'énergie de chaque photoélectron à partir de la relation suivante (23) :

$$E_L = h\nu - E_c - W \quad (23)$$

Avec $h\nu$ l'énergie des photons X incidents, E_L l'énergie de liaison du photoélectron sur son niveau de cœur, E_c l'énergie cinétique du photoélectron émis par le matériau et W le travail de sortie de l'analyseur.

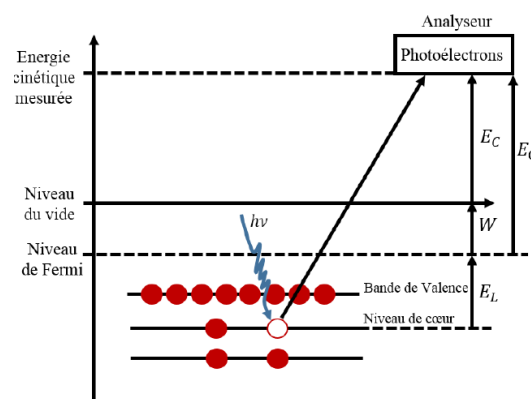


Figure 53: Emission d'électrons provenant des niveaux de cœur suite l'excitation d'un matériau par un rayonnement énergétique.

L'énergie de liaison de ces photoélectrons recueillis est caractéristique des atomes émetteurs. Les énergies de liaison de ces photoélectrons émis par chaque élément sont résumées dans une base de données NIST (National Institute of Standard and Technology) [40] et dans la littérature.

L'énergie de liaison d'un électron ne dépend pas seulement du niveau sur lequel le mécanisme de photoémission se produit, mais aussi de l'état de valence de l'atome et de son environnement. En effet, l'électron de cœur est soumis à une force coulombienne exercée par les charges de l'atome voisin.

Si cet atome est remplacé par un autre élément, cette force varie, entraînant une redistribution spatiale des charges de valence et génère un nouveau potentiel vu par l'électron considéré. Ainsi, son énergie de liaison est modifiée. Un changement d'environnement chimique des électrons de cœur induit des déplacements ("shifts") dans le pic caractéristique d'un élément. Ce déplacement chimique dépend de la nature et du nombre d'atomes liés à l'atome émetteur, mais également de l'électronégativité des atomes voisins.

La variation de la profondeur analysée du substrat dépend de l'angle θ , qui représente l'angle entre l'axe de l'analyseur et la normale à la surface (figure 54). La profondeur d'analyse correspondante à chaque angle θ est égale à $3 \cdot \lambda \cdot \cos \theta$. Cette expression indique que la profondeur d'analyse diminue avec l'augmentation de l'angle θ . Grâce à la technique ARXPS, nous allons schématiser l'hétérostructure couche tampon (nitrurée) /Si afin de calculer théoriquement les signaux AR-XPS.

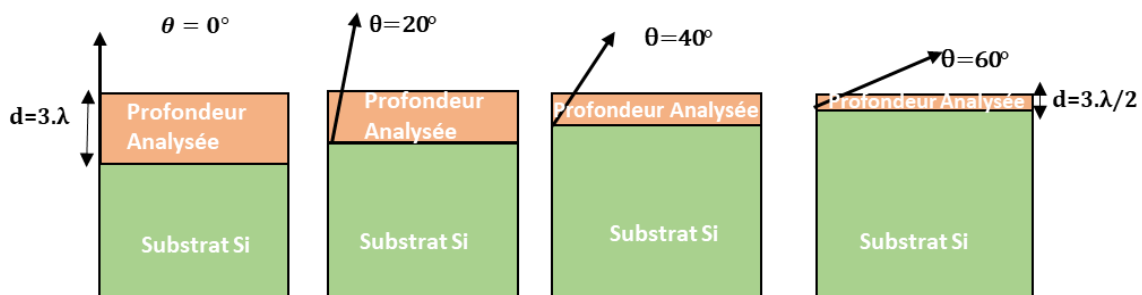


Figure 54: Schématisation de la profondeur analysée en fonction de l'angle θ . La flèche indique les photoélectrons collectés par l'analyseur.

Intensité des photoélectrons émis :

L'intensité du pic de photoélectrons [41,42] provenant d'un élément A peut s'écrire de façon empirique :

$$I_{A(\text{tot})} = \Phi \cdot \sigma_A(E_0) \cdot L_A \cdot T(E_C) \cdot A(E_C) \int_0^\infty N_A(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_A^B(E_C) \cdot \cos \theta}\right) \cdot dz \quad (24)$$

Avec :

Φ est le flux des rayons X incidents,

$N_A(z)$ représente la densité surfacique en élément A à la profondeur z ,

$\sigma_A(E_0)$ est la section efficace d'ionisation de l'atome A, définie comme la probabilité qu'un photon incident d'énergie E_0 transmette son énergie à un électron provoquant ainsi sa photoémission,

$\lambda_A^B(E_C)$ est le libre parcours moyen inélastique du photoélectron d'énergie cinétique E_C traversant le matériau B,

$\exp\left(\frac{-z}{\lambda_i^A(E_c)\cos\theta}\right)$ représente le terme qui tient compte de l'atténuation des photoélectrons traversant l'épaisseur z du matériau,

θ est l'angle entre la normale à la surface du matériau et l'axe de détection des photoélectrons,

$T(E_c)$ et $A(E_c)$ sont : la fonction de transmission et l'aire d'analyse de l'analyseur HSA. Ces paramètres sont exprimés en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons $T(E_c)=E_c^{0,59}$ et $A(E_c)=E_c^{1,21}$ [42].

$L_A = 1 + \frac{\beta_A \cdot \left(\frac{3 \cdot \sin^2(\gamma) - 1}{2}\right)}{2}$ est le facteur de symétrie des orbitales, où β_A est une constante qui dépend du niveau électronique mis en jeu et γ est l'angle entre la source de rayons X et le détecteur qui est égale à 55° dans notre configuration électronique, ce qui amène à $L_{Si}=1$.

Les sections efficaces de photoionisation associées à la sous-couche 1s pour l'azote et l'oxygène et à la sous-couche 2p pour le silicium sont déterminées par le calcul de J.H. Scofield [43] avec une source Mg(K α) de 1254.6 eV.

Les calculs des libres parcours moyens inélastiques des électrons émis sont déterminés par la méthode définie par Tanuma et al. [44] et intégrée dans le logiciel Quases IMFP-TPP2M développé par Tougaard. Les libres parcours moyens inélastiques dépendent de l'énergie cinétique des photoélectrons émis, ainsi que du matériau analysé. Ce logiciel nous donne la valeur des $\lambda_i(E_c)$ (tableau 5).

| Sous couche | E_c (eV) | λ_{SiO_2} (Å) | $\lambda_{Si_3N_4}$ (Å) |
|-------------|------------|-----------------------|-------------------------|
| Si2p | 1151 | 32.45 | 25.05 |
| O1s | 721 | 22.78 | 18.77 |
| N1s | 875 | 26.31 | 21.69 |

Tableau 5: Libres parcours moyens inélastiques des différentes structures SiO_2 , Si_3N_4 .

Lors de ces calculs, nous avons utilisé les valeurs du libre parcours moyen qui correspondent à une moyenne du libre parcours moyen des électrons émis par les atomes de silicium dans SiO_2 et celui dans Si_3N_4 . Ceci prend en compte la présence d'oxygène (espèces contaminantes) dans nos films.

2.3.2.3. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) :

La spectroscopie de rétrodiffusion élastique RBS est une technique non destructive qui permet de sonder la distribution des éléments chimiques, notamment des éléments lourds. Cette méthode quantitative est adaptée à l'étude des matériaux en couches minces.

Elle permet des analyses en volume pour des couches d'une épaisseur de 3 nm à quelques microns sans érosion ionique. Ces analyses ont été réalisées au laboratoire CEMHTI situé à Orléans.

Le principe de cette technique consiste à irradier une cible par des ions de haute énergie de l'ordre de quelques MeV. Un choc élastique se produit alors entre ces particules et les noyaux de la cible, entraînant ainsi une rétrodiffusion une direction donnée des particules. Ces particules diffusées sont ensuite détectées et leur énergie est mesurée en fonction de l'angle de détection (figure 55).

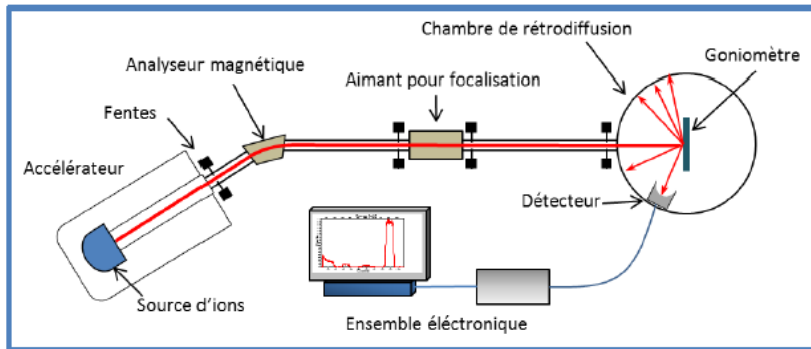


Figure 55: Schématisation de l'expérience RBS.

Étant donné que l'énergie des particules incidentes E_0 est connue, nous pouvons mesurer l'énergie des particules rétrodiffusées, notée E_1 , où $E_1 = k.E_0$ (Figure 56). Il est important de noter que k représente le facteur cinématique qui permet de déterminer la nature de l'élément sondé. L'écart d'énergies ΔE entre l'énergie E_1 des particules rétrodiffusées à la surface de l'échantillon et celle des particules rétrodiffusées sur la surface du substrat, E_2 , permet de connaître l'épaisseur x de la couche étudiée. Le spectre expérimental présente un pic pour chaque élément détecté, la largeur de chaque pic étant proportionnelle à l'épaisseur de la couche. L'aire des pics est proportionnelle au nombre d'atomes détectés par unité de surface, permettant ainsi d'accéder à la composition de la couche.

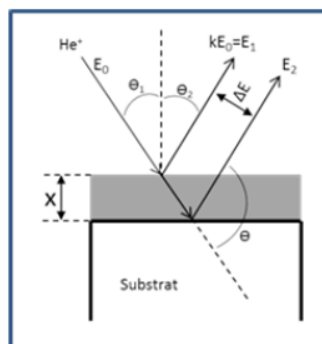


Figure 56: Principe de la RBS.

Dans ce travail, nous avons déposé des couches minces de nitrure de silicium sur du carbone vitreux. Ce substrat est constitué d'un élément plus léger que les constituants des couches, qui permet d'éviter le chevauchement des signaux RBS de ces différents éléments.

Les particules Alpha incidentes (${}^4\text{He}^+$) ont une énergie de 2 MeV. Ces particules alpha sont focalisées sur l'échantillon qui est placé sur un goniomètre dans la chambre de rétrodiffusion sous vide poussé permettant de régler l'angle d'incidence des particules alpha. Les particules rétrodiffusées sont collectées par un détecteur silicium dispersif placé à un angle de 165° .

Ensuite, le signal est traité et amplifié par un système électronique analogique avant d'être transféré à un ordinateur d'acquisition de données. La calibration de la chaîne de détection est effectuée en mesurant quatre étalons (C, Si, Au, Co), et chaque canal est corrélé à l'énergie de la particule diffusée. Les spectres expérimentaux sont simulés par le programme SIMNRA [45].

La densité des films peut être calculée à partir de la densité atomique surfacique déterminée par la spectroscopie RBS en utilisant la formule suivante :

$$\rho = \frac{A_D \times M}{d \times N_A} \quad (25)$$

Où N_A représente le nombre d'Avogadro, d représente l'épaisseur de la couche élaborée (en cm), M est la masse molaire moyenne de la couche (en g/mol) et A_D est la densité atomique surfacique (en at/cm²) déterminée par RBS.

2.3.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique couramment employée pour examiner la morphologie de la surface des matériaux. Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur l'échantillon à l'aide d'un canon à électrons. Le canon d'électrons est composé d'une anode (sous forme d'anneau) qui joue le rôle d'accélérateur, d'une cathode (source d'électrons) et d'un Wehnelt permettant de concentrer le faisceau. Des lentilles électromagnétiques sont positionnées à la sortie de l'anode, tout au long de la colonne du MEB, permettant de converger le faisceau d'électrons sur l'axe optique (figure 57). Le microscope est sous vide afin d'éviter les collisions entre les particules d'air et les électrons.

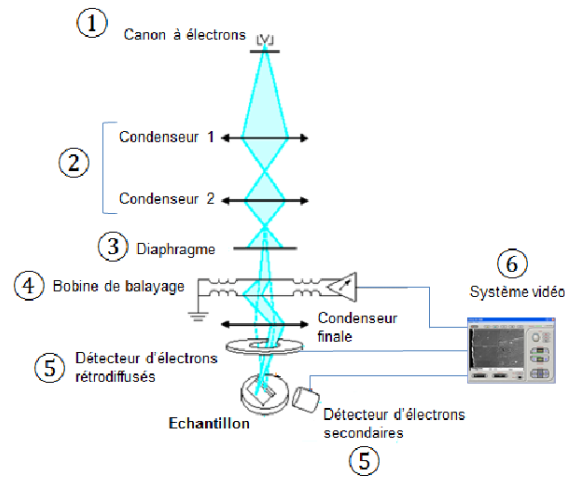


Figure 57: Schéma des éléments constitutifs d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Quand les électrons du faisceau arrivent à la surface de l'échantillon, une partie d'entre eux pénètre dans le matériau et interagit avec la matière de façon à réémettre d'autres électrons, notamment les électrons secondaires. Les électrons "secondaires" sont les électrons éjectés des atomes du matériau. Ces électrons, qui sont détectés, permettent la construction de l'image MEB. En revanche, les électrons primaires accumulés sur la surface vont influencer la construction de l'image MEB. Il est donc nécessaire d'évacuer ces charges pour améliorer l'image. Dans le cas de matériaux isolants, la surface à analyser est métallisée au carbone afin de la rendre conductrice. Le MEB utilisé dans ce travail est un Helios 5 PFIB CXe (Thermofisher) installé dans le laboratoire Magmas et Volcans (LMV) situé à Clermont-Ferrand. Les mesures ont été effectuées avec une tension d'accélération des électrons de 2 kV et en utilisant un détecteur d'électrons secondaires de TLD (Through the Lens).

2.3.2.5. Microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM)

La microscopie électronique en transmission à haute résolution est une technique qui utilise des électrons de haute énergie. Elle permet ainsi la réalisation de l'imagerie haute résolution et la caractérisation de la structure des échantillons. Le principe de fonctionnement de cette technique consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur un échantillon à analyser et à détecter les électrons transmis suite à l'interaction électrons/matière (figure 58).

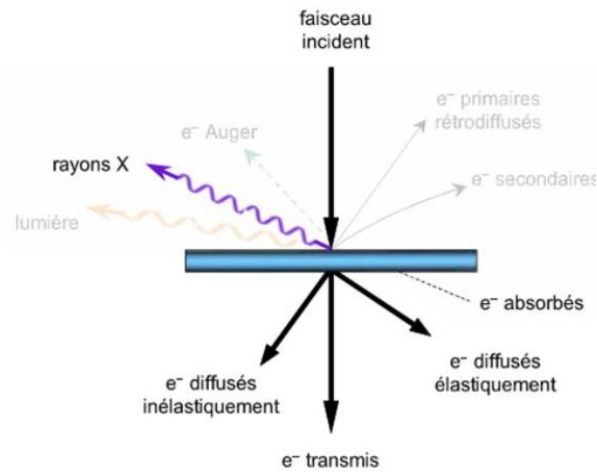


Figure 58: Principe de fonctionnement de la microscopie électronique en transmission à haute résolution.

L'appareil que nous avons utilisé est le microscope JEM-2100F, fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV, équipé d'une source à effet de champ et installé au laboratoire Microorganismes : Génome Environnement (LMGE) situé à Clermont-Ferrand. La préparation d'échantillons minces, transparents aux électrons, pour des analyses en microscopie électronique HRTEM a été réalisée par un faisceau d'ions focalisés (FIB) en utilisant des ions Xe (figure 59). Afin de protéger les films élaborés, une couche de protection en carbone et en platine a été déposée.

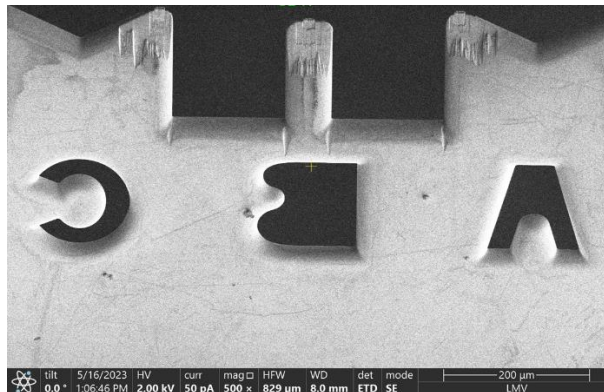


Figure 59: La préparation des lames minces par un faisceau d'ions focalisés (FIB).

2.3.3. Caractérisation électrique

Métal-Isolant -Semi-conducteur (MIS ou MOS) : Une structure MIS est une structure formée par la superposition d'hétérojonctions Métal-Isolant-Semi-conducteur. C'est l'un des composants élémentaires les plus importants en technologie microélectronique.

La structure illustrée dans la figure 60 se compose d'un semi-conducteur surmonté d'un isolant et d'une électrode métallique dénommée grille.

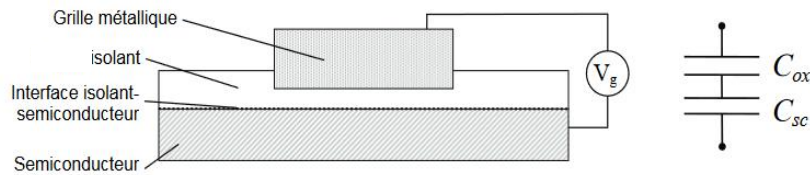


Figure 60: Structure Métal-isolant-Semi-conducteur [46].

La caractérisation des structures MIS à partir de mesures électriques en fonction de la tension appliquée ou de la fréquence permet d'obtenir quelques paramètres caractéristiques de la structure. Nous pouvons obtenir des informations sur la qualité de la couche isolante elle-même, telles que la densité de charges dans l'isolant et la constante diélectrique. De plus, nous pouvons examiner la qualité de l'interface entre le semi-conducteur et la couche isolante, en déterminant la densité d'états d'interface et la durée de vie des porteurs minoritaires à l'interface. Dans cette section, nous présentons un bref rappel du principe de fonctionnement des structures MIS.

Diagramme de bandes d'énergie d'une structure MIS

Le diagramme de bande de la structure MIS doit prendre en considération les niveaux de Fermi de chaque matériau, ainsi que l'impact du champ électrique sur les porteurs dans le semi-conducteur. Lorsque le métal et le semi-conducteur sont reliés électriquement, ils forment un seul système thermodynamique. Leurs niveaux de Fermi s'alignent, et une différence de potentiel est générée par les différences de travaux de sortie. Prenons l'exemple d'une structure MIS avec un semi-conducteur de type N, où le travail de sortie $e\Phi_{sc}$ est inférieur à celui du métal $e\Phi_m$ (figure 61).

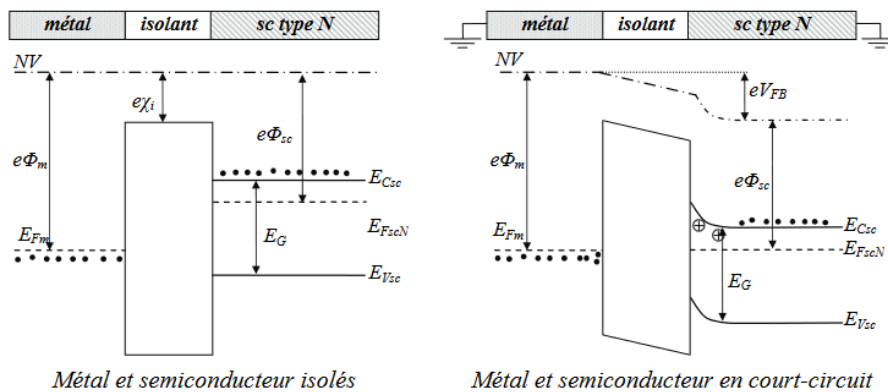


Figure 61: Diagramme de bandes d'énergie d'une structure MIS sur substrat Si de type N pour $e\Phi_{sc} < e\Phi_m$ [46].

Le diagramme de bande révèle qu'en court-circuit (figure 61), la densité de charge à l'interface isolant-semi-conducteur a évolué. Lorsque $e\Phi_{sc} < e\Phi_m$, on observe une déplétion des électrons à l'interface isolant-semi-conducteur de type N en court-circuit. En revanche, lorsque $e\Phi_{sc} > e\Phi_m$, une accumulation d'électrons se produit à l'interface isolant-semi-conducteur de type N.

Le même raisonnement peut être appliqué à une structure MIS avec un semi-conducteur de type P. Un résumé de l'état de la densité des porteurs à l'interface isolant-semi-conducteur pour les deux types de semi-conducteur et pour chaque cas est présenté dans le tableau 6.

| | MIS sur substrat N | MIS sur substrat P |
|------------------------|---|--|
| $e\Phi_{sc} < e\Phi_m$ | Déplétion d'électrons ($Q_{sc} > 0$) | Accumulation de trous ($Q_{sc} > 0$) |
| $e\Phi_{sc} > e\Phi_m$ | Accumulation d'électrons ($Q_{sc} < 0$) | Déplétion de trous ($Q_{sc} < 0$) |

Tableau 6: Etat de l'interface isolant- semi-conducteur dans une structure MIS en court-circuit [46].

Principe de fonctionnement d'une structure MIS

La figure 62 illustre la caractéristique C-V à basse et haute fréquence d'une structure MIS idéale [47].

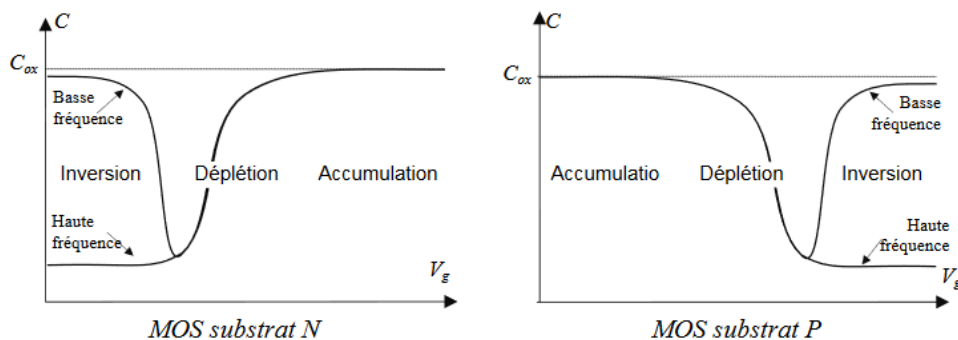
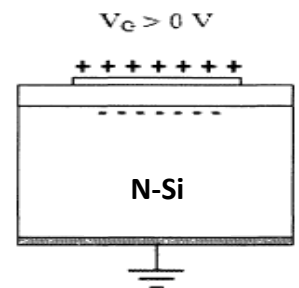


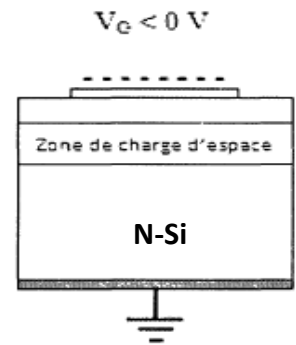
Figure 62: Allure des courbes $C(V)$ d'une structure MIS pour un substrat de type N et de type P, où V_g est la tension appliquée sur la grille et C représente la capacité totale de la structure.

A partir de la figure 62, on peut définir trois régimes [47–49]:

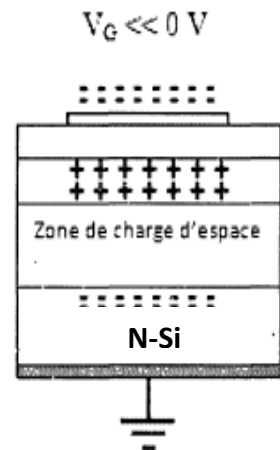
Le régime d'accumulation : Les porteurs majoritaires s'accumulent à l'interface isolant/semi-conducteur quand V_g est positif, et dans ce cas, la capacité mesurée est équivalente à la capacité de l'isolant (C_{ox}).



Le régime de déplétion : Les porteurs majoritaires sont repoussés de l'interface lorsque V_g devient négatif, créant ainsi une zone de déplétion dans le semi-conducteur, nommée zone de charge d'espace (ZCE). Étant donné que la capacité de l'isolant (C_{ox}) est en série avec la capacité de la zone de déplétion (C_{sc}), la capacité totale diminue.



Le régime d'inversion : Les porteurs majoritaires sont repoussés loin de l'interface, tandis que les porteurs minoritaires s'accumulent à l'interface isolant/semi-conducteur pour une tension V_g très négative. À basse fréquence, les charges présentes dans le semi-conducteur peuvent suivre le signal alternatif (ac). Dans ce cas, la capacité devient égale à la capacité de l'isolant (C_{ox}). En revanche, à haute fréquence, les charges ne sont plus capables de suivre le signal ac, et la capacité devient égale à la somme en série de la capacité de l'isolant et de la capacité de déplétion.



Les différences observées par rapport à la courbe idéale, telles que la dispersion, l'hystérésis, sont associées aux défauts présentes dans la couche isolante et à l'interface isolant/semi-conducteur (comme les états de surface, les charges fixes dans l'isolant, etc.).

Ces défauts peuvent engendrer :

- Un décalage en tension : Ce décalage est associé à la présence de charges fixes dans l'isolant, d'états de surface et de charges mobiles, définissant ainsi la tension de bande plate ΔV_{FB} (figure 63 a) [47–49].
- Une hystérésis : En analysant le sens de l'hystérésis, il est possible de déterminer s'il s'agit de charges mobiles ou de pièges situés près de l'interface [47–49]. Ces charges mobiles peuvent être des impuretés ioniques (Na^+ , H^+ etc.), ou des impuretés métalliques [48]. La détection des charges mobiles dans le diélectrique est plus facile à des températures élevées, généralement dépassant $200^\circ C$ [50] (figure 63 b).
- Un étalement du régime de déplétion: cet élargissement est attribué à la présence d'états d'interface (figure 63 c) [50] .

- Une dispersion de la capacité en fonction de la fréquence : Cette dispersion se manifeste par un décalage de la courbe C-V vers le bas en fonction de la fréquence. Elle est généralement associée à une forte densité d'états mais peut également être attribuée à une résistance série créée par un semi-conducteur peu dopé ou par un mauvais contact à la masse (contact non ohmique) [50] (figure 63 d).

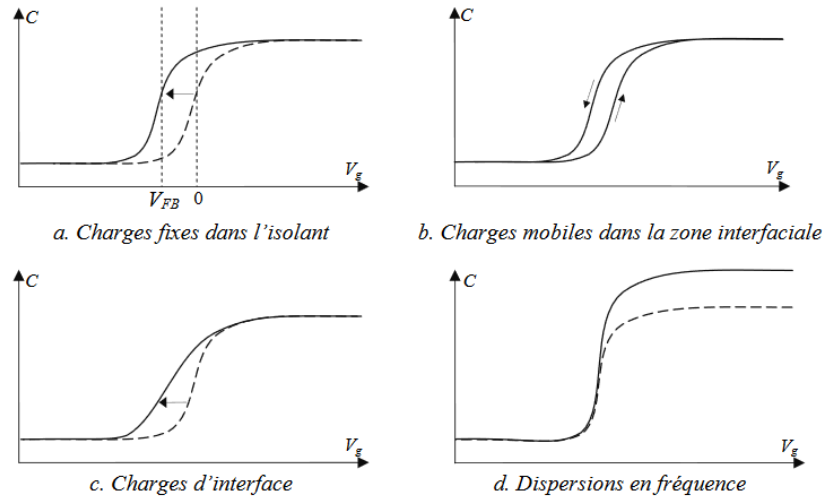


Figure 63: Modification de la courbe C(V) théorique (en traits pointillés) d'une structure MIS sur substrat de type N: en présence (a) de charges fixes dans l'isolant, (b) de charges mobile dans la zone interfaciale (c) de charges d'interface $Q_{interface} \neq 0$ (d) dispersion en fréquence [51].

La capacité mesurée C, peut alors s'écrire sous la forme [52]:

$$C = \frac{c_{ox} \cdot c_{sc}}{c_{ox} + c_{sc}} \quad (26)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{c_h + c_b + c_e + c_{it}} + \frac{1}{c_{ox}} \quad (27)$$

Avec C_h représente la capacité associée à la densité de charge des trous, C_b est la capacité associée à la densité de charge issue du dopage du matériau brut, C_e est la capacité associée à la densité de charge des électrons, et C_{it} est la capacité associée aux charges d'interface avec l'oxyde [52] (figure 64).

Avec :

-La capacité du silicium C_{sc} qui est la somme de toutes les capacités :

$$C_{sc} = C_h + C_b + C_e + C_{it} \quad (28)$$

- La capacité du diélectrique C_{ox} qui est définie par :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} \cdot S}{d_{ox}} \quad (29)$$

Où ϵ_{ox} est la permittivité de l'isolant et d_{ox} son épaisseur et S la surface de la grille.

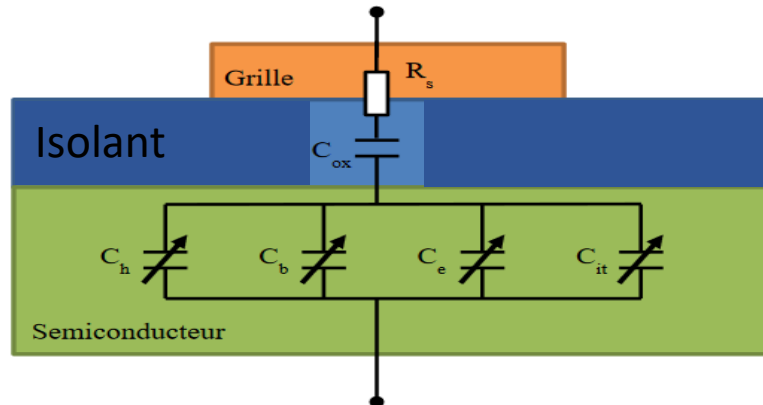


Figure 64: Modèle électrique équivalent de la structure MOS [52] .

Exploitation des courbes C-V

L'analyse des courbes C-V et G-V permet d'extraire les caractéristiques de l'isolant et de son interface avec le semi-conducteur. Les données extraites de cette étude sont la densité de charges dans l'isolant (ρ) et la densité de défauts d'interface (D_{it}).

Bilan de la charge totale

La présence de charges au sein d'un isolant modifie les caractéristiques C-V. En effet, la couche isolante peut contenir des charges réparties entre son volume, ses interfaces avec le semi-conducteur et le contact métallique. De plus, des charges fixes d'interface positives ou négatives peuvent être générées suivant la nature du substrat sur lequel elles sont élaborées. La quantité de charges et leur répartition sont impactées par la nature de la couche, des composants d'interface, mais aussi de la technique de dépôt utilisée.

Q_0 représente les charges dans l'isolant, considérée comme nulle dans le cas d'une structure idéale mais définie dans la structure réelle par la somme des charges suivantes :

$$Q_0 = Q_f + Q_{ot} + Q_m + Q_{it} \quad (30)$$

Q_f : Il s'agit des charges fixes localisées dans l'isolant ou proche de son interface avec le semi-conducteur. Ces charges sont fortement influencées par les conditions de préparation du substrat avant le dépôt, le processus de dépôt lui-même, ainsi que par le recuit après dépôt (figure 65).

Q_{ot} : Il s'agit des charges piégées dans l'isolant, provenant principalement de défauts de stœchiométrie dans le matériau. La capture d'un porteur injecté dans le diélectrique ou par l'émission de porteurs préalablement piégés peut évoluer leur état électrique (figure 65).

Q_m : Il s'agit des charges mobiles présentes dans l'isolant, provenant d'impuretés ionisées telles que des contaminations métalliques issues des chambres de croissance ou d'éléments présents dans les précurseurs utilisés pour le dépôt, tels que l'hydrogène, l'azote, etc (figure 65).

Q_{it} : Il s'agit des charges d'interface générées par le remplissage des états d'interface. Les liaisons pendantes sont responsables de la création de ces états, caractérisés par des niveaux d'énergie situés dans le gap du silicium (figure 65).

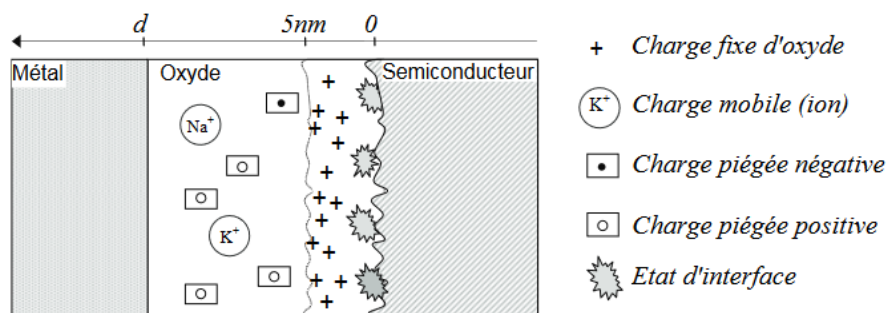


Figure 65: Répartition des charges au sein d'un diélectrique déposé sur du silicium type N [46].

Pour déterminer la charge dans l'isolant (Q_0) et la densité totale de charge (ρ), il est nécessaire de calculer la tension de la bande plate, notée V_{FB} .

Obtention de la tension de bande plate V_{FB}

On définit alors la tension de bande plate V_{FB} comme la tension V_g qu'il faut appliquer pour que les bandes d'énergie soient plates [51]. Elle s'écrit sous la forme :

$$V_{FB} = \Phi_{ms} - \frac{Q_0}{C_{ox}} \quad (31)$$

Avec

Q_0 : la charge totale présente dans le diélectrique,

C_{ox} : la capacité de l'oxyde, déterminée à partir de l'équation (29),

Φ_{ms} : la différence des travaux de sortie entre le métal et le semi-conducteur. Dans le cas idéal $\Phi_{ms} = 0$. Il existe une différence qui ne permet pas d'obtenir des bandes d'énergie plates en l'absence de polarisation. Si l'isolant est parfait, la tension de bandes plates correspond alors à la différence des travaux de sortie[51].

$$\Phi_{ms} = \Phi_m - \Phi_s \quad (32)$$

Avec Φ_m représente le travail de sortie du métal : c'est l'énergie nécessaire pour sortir un électron du métal, dans le cas de l'aluminium, $\Phi_m=4.3$.

Et Φ_{sc} représente le travail de sortie du semi-conducteur.

$$\Phi_{sc} = \chi + \frac{E_g}{2} \pm \Phi_F \quad (33)$$

Avec χ l'affinité électronique du semi-conducteur. Pour le silicium, $\chi \approx 4.1$ eV.

E_g est la bande interdite du semi-conducteur, $E_g \approx 1.12$ eV pour le silicium.

Φ_F est le potentiel correspondant à la position du niveau de Fermi par rapport au niveau d'énergie intrinsèque. Le signe de Φ_F dépend du signe du dopage du semi-conducteur (+ pour un dopage N, - pour un dopage P) [51].

$$\Phi_F = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_D}{n_i}\right) \quad (34)$$

Durant cette étude, nous déterminons la tension de la bande plate V_{FB} à partir des deux méthodes présentées ci-dessous :

Méthode 1 du $1/C^2$

La méthode dite du $1/C^2$ implique à calculer l'inverse de la capacité totale mesurée au carré. La capacité mesurée et définie grâce aux relations [53]:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_{sc}} + \frac{1}{c_{ox}} \quad (35)$$

Avec $c_{sc} = -\frac{dQ_{sc}}{dV_s}$, avec Q_{sc} est la charge dans le semi-conducteur qui est la somme de la charge dans la couche d'inversion (Q_{inv}) et de la charge dans la région de déplétion (Q_w) : $Q_{sc}=Q_{inv}+Q_w$ et le potentiel de surface V_s est la différence de potentiels entre le substrat et l'interface entre l'isolant-et le semi-conducteur.

La charge Q_{sc} dans la région de déplétion s'écrit sous forme [53]:

$$Q_{sc} = -q N_D W_{\max} = -\sqrt{2 q \epsilon_{sc} N_D V_S} \quad (36)$$

L'inverse du carré de la capacité totale mesurée s'exprime comme indiqué dans les références [52,53] :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{ox}^2} + \frac{2}{q \epsilon_{sc} \epsilon_0 N_D} (V_g - V_{FB}) \quad (37)$$

La courbe résultante révèle une zone linéaire en régime de déplétion. L'intersection de la tangente à la courbe $1/C^2 - V$ en régime de déplétion et l'axe des tensions donne deux valeurs de la tension de bande plate V_{FB}^+ et V_{FB}^- qui est due à la présence de l'hystérésis. La différence entre V_{FB}^+ et V_{FB}^- permet d'obtenir la valeur ΔV_{FB} .

Méthode 2 : Résolution graphique

La deuxième méthode consiste à déterminer la capacité de la bande plate C_{FB} graphiquement en traçant C en fonction de V .

Pour simplifier, on définit la capacité de bandes plates comme étant égale à [54].

$$C_{FB} = C_{\min} + 85\% * \Delta C \quad (38)$$

Avec ΔC est la différence entre C_{\max} et C_{\min} .

La projection de la valeur C_{FB} sur l'axe des abscisses permet d'obtenir deux valeurs de tension de la bande plate V_{FB}^+ et V_{FB}^- dans le cas d'une hystérésis, comme illustré sur la figure 66. Par conséquent, la variation de la tension de la bande plate, ΔV_{FB} est définie comme $\Delta V_{FB} = V_{FB}^+ - V_{FB}^-$.

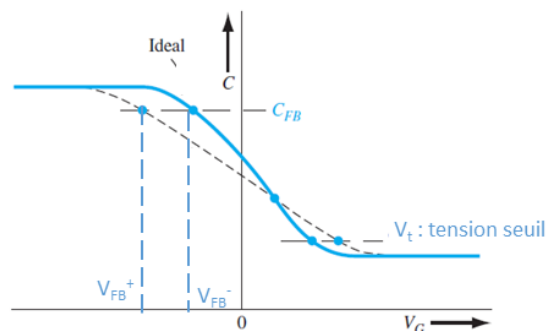


Figure 66: Le positionnement de la capacité de la bande plate par rapport la courbe C-V d'une structure MIS idéale [53].

Ces deux méthodes permettent de déterminer la valeur de la tension de la bande plate en se basant sur la théorie et la résolution graphique. La détermination de la valeur de la tension de bande plate est nécessaire pour l'obtention de la quantité de charge dans la couche isolante Q_0 .

Détermination de la densité de charge dans l'isolant

Nous pouvons calculer la quantité de charge dans l'isolant en connaissant les valeurs de la tension de la bande plate V_{FB}^+ et V_{FB}^- .

La quantité de charge stockée dans l'isolant Q_0 peut être estimée par l'équation [54] :

$$Q_0 = \Delta C \cdot \Delta V_{FB} \quad (39)$$

Avec $\Delta C = C_{max} - C_{min}$ et $\Delta V_{FB} = V_{FB}^+ - V_{FB}^-$.

En connaissant Q_0 , la densité des charges fixes est calculée à partir de l'équation [53] :

$$\rho = \frac{Q_0}{q \cdot S} \quad (40)$$

Avec $q = 1.6 \cdot 10^{-19}C$ et $S =$ surface des plots.

Détermination de la densité de défauts d'interface D_{it}

La densité de défauts d'interface est déterminée en exploitant les mesures C-V et G-V. Il existe plusieurs méthodes mentionnées dans la littérature permettant d'extraire la densité de défauts d'interface :

(i) Méthode de Terman :

La méthode de Terman repose sur l'analyse différentielle des mesures C-V. À haute fréquence, les états d'interface ne répondent pas à la tension alternative appliquée (signal a.c), ce qui fait que la capacité mesurée ne sonde pas ces états. La seule influence des états d'interface sur la caractéristique C-V se traduit par un étirement de la courbe avec la tension de grille, étant donné que l'occupation des pièges varie en fonction de cette tension. La méthode implique ainsi de calculer la pente de cette courbe et de la comparer à la courbe théorique (idéale). La densité des états d'interface est inversement proportionnelle à cette pente [52].

(ii) Méthode de Castagné-Vapaille :

La méthode de Castagné-Vapaille, également connue sous le nom de méthode HF-LF est basée sur la détermination de la différence entre les courbes expérimentales mesurées (C-V) à haute fréquence (HF) et à basse fréquence (LF).

À des fréquences trop élevées, les défauts n'entrent pas en compte dans le processus de mesure de la capacité en fonction de la tension. En revanche, à basse fréquence, les défauts interviennent dans la mesure de la capacité. La formule suivante permet ainsi de déterminer la valeur de la densité D_{it} en fonction de la tension V_g et des capacités mesurées à haute et basse fréquences, notées respectivement c_p^{lf} et c_p^{hf} [52].

$$D_{it}(V_g) = \frac{c_{ox}}{q} \left(\frac{c_p^{lf}}{c_{ox} - c_p^{lf}} - \frac{c_p^{hf}}{c_{ox} - c_p^{hf}} \right) \quad (41)$$

(iii) Méthode de la conductance :

La technique (Gp- ω) implique la mesure de la conductance en fonction de la pulsation ω pour différentes tensions de polarisation. Cette méthode permet d'évaluer la cinétique des charges à l'état d'interface isolant/semi-conducteur. Le circuit équivalent simplifié associé à la méthode de conductance est illustré sur la figure 67. Il est constitué de la capacité de l'oxyde C_{ox} , de la capacité du semi-conducteur C_{sc} , et de la capacité des pièges d'interface C_{it} [47,52].

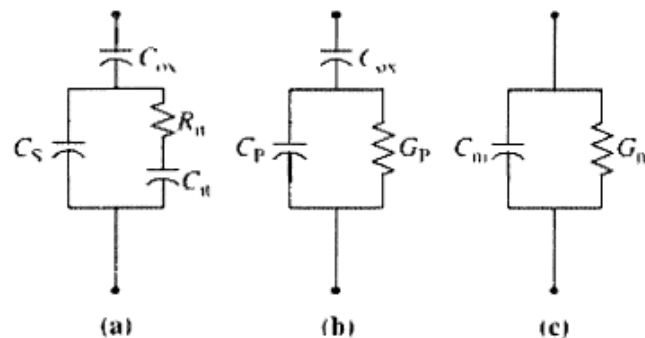


Figure 67: Schéma équivalent pour la mesure de la conductance (a) avec une constante de relaxation des pièges $\tau_{it} = R_{it} \cdot C_{it}$ (b) circuit simplifié (c) circuit mesuré [47].

La possibilité de remplacer le circuit équivalent de la figure 67 (a) par celui simplifié de la figure 67 (b) facilite la détermination de C_p et G_p , définis par les équations suivantes :

$$C_p = C_{sc} + \left(\frac{C_{it}}{1 + (\omega \tau_{it})^2} \right) \quad (42)$$

$$\left(\frac{G_p}{\omega} \right) = \left(\frac{\omega G_m C_{ox}^2}{G_m^2 + \omega^2 (C_{ox} - C_m)} \right) \quad (43)$$

La densité d'états d'interface D_{it} est peut-être estimée à partir des relations suivantes :

$$\left(\frac{G_P}{\omega}\right) = \frac{q \omega \tau_{it} D_{it}}{1 + (\omega \tau_{it})^2} \quad (44)$$

$$D_{it} = \frac{\frac{G_P}{\omega} (1 + (\omega \tau_{it})^2)}{q \omega \tau_{it}} \quad (45)$$

Lorsque $\frac{G_P}{\omega}$ est maximal pour $\omega = 1/\tau_{it}$, la densité d'états d'interface sera alors :

$$D_{it} = 2 \left(\frac{G_P}{q \omega}\right)_{\max}$$

Les deux méthodes de Terman et de Castagné-Vapaille présentent des limites. En effet, la méthode de Terman devient inutilisable lorsque $D_{it} < 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ car dans ce cas, les écarts entre les courbes expérimentales et théoriques sont trop faibles pour permettre une évaluation précise de D_{it} . En ce qui concerne la méthode de Castagné-Vapaille, il serait nécessaire d'effectuer des mesures C-V à basses fréquences, ce qui n'est pas le cas dans notre étude.

De ce fait, nous utiliserons la méthode de la conductance pour déterminer la densité d'états d'interface (D_{it}).

Le tableau 7 présente un récapitulatif des techniques utilisées et les informations recherchées.

| | Techniques | Informations recherchées |
|-----------------------------|---|--|
| <u>Chimique</u> | Spectroscopie de photoélectrons (XPS) | -Nature des liaisons chimiques -Composition chimique |
| | Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) | -Composition chimique |
| | Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF) | - Nature des liaisons et leur densité -La concentration des différents éléments chimiques |
| <u>Morphologique</u> | Microscopie électronique à balayage (MEB) | - morphologie |
| | La microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) | -Épaisseur du film - Epaisseur de la zone interfaciale |
| <u>Optique</u> | Ellipsométrie spectroscopique | -Indice de réfraction - Coefficient d'extinction - Gap optique - Épaisseur |
| | Spectroscopie UV-Visible | -Coefficient d'absorption - Gap optique |
| | Spectroscopie de réflectivité | -Réflectivité du film |
| <u>Electrique</u> | Mesures électriques sur structures MIS | -Densité d'états d'interface $D_{it}(E)$. -Densité de charge dans l'isolant. -Constante diélectrique du film. |

Tableau 7: Techniques de caractérisations utilisées pour les travaux de thèse.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le dispositif expérimental utilisé pour le dépôt des couches antireflets de type nitrure de silicium. Nous avons également décrit le procédé de nitruration par plasma N_2 , visant à améliorer la qualité de l'interface entre la couche antireflet et le substrat. De plus, nous avons présenté les différentes techniques d'analyse permettant d'examiner les propriétés des films en relation avec l'application visée. Par exemple, les propriétés optiques, les environnements chimiques des espèces constituant les couches minces élaborées durant ce travail, leur composition chimique et leur densité ont été déterminées par le biais de l'ellipsométrie spectroscopique, la spectroscopie Ultraviolet-Visible, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie photoélectronique induite par rayons X (XPS) et la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS). Une étude de l'interface diélectrique/semi-conducteur est envisagée en utilisant des mesures électriques C-V et G-V. Le prochain chapitre se concentrera sur une investigation approfondie de la nitruration de la surface des substrats de silicium par plasma N_2 .

Référence chapitre II

- [1] G. Turban, Interaction plasma froid matériaux, in: Journées d'études "Oléron 87," 1987: p. 87.
- [2] B. Abdellatif, Apport de l'excitation microonde ECR a la pulverisation reactive pour le depot de couches minces $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, etude des proprietes optiques et electriques, Thèse de doctorat, Université Clermont-Ferrand, HAL Id: tel-02613007, pp.241, 2019.
- [3] A. Richardt, A.-M. Durand, La pratique du vide et des dépôts de couches minces, Editions In Fine pp, ISBN 978-2-84046-038-1, pp.423, 1995.
- [4] V. Gunasekaran, Intégration et caractérisation de couches sensibles de ZnO : Ga et de cobaltites spinelles ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$; $1 \leq x \leq 3$) sur véhicules de test pour la détection de dioxyde d'azote sub-ppm et d'éthanol, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, HAL Id: tel-03592964, pp.188, 2022.
- [5] Ibrahim Sara, Synthesis of Bismuth-Based Thin Films and Nanoparticles by Reactive Magnetron Sputtering for Photocatalytic Applications, Thesis, Université Clermont Auvergne, pp.264, 2020.
- [6] L. Cacot, Couplage d'une décharge à barrière diélectrique avec un aérosol pour le dépôt de couches minces (multi) fonctionnelles : rôle de l'injection pulsée de précurseurs, Thèse de doctorat, Université de Montréal et Université de Toulouse, pp.273, 2022.
- [7] Guillaume Monier, Nanostructuration de surfaces de GaAs : oxydation et nitruration, Thèse de doctorat, Université Clermont Auvergne, HAL Id: tel-00673419, pp.165, 2011.
- [8] W.E. Spear, P.G. le Comber, Electronic properties of substitutionally doped amorphous Si and Ge, Philos. Mag. 33 (1976) 935–949. <https://doi.org/10.1080/14786437608221926>.
- [9] A.F. Allah, Regroupement de techniques de caractérisation de matériaux destinés à l'énergie solaire pour optimisation et mesures industrielles, Thèse de doctorat, Université Paris Sud, HAL Id : tel-01194694, pp.156, 2015.
- [10] J. Tauc, R. Grigorovi, A. Vanc, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, Phys. Stat. Sol. 15 (1966) 627–637. <https://doi.org/doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
- [11] Arnaud le Febvrier, Couches minces et multicouches d'oxydes ferroélectrique (KTN) et diélectrique (BZN) pour applications en hyperfréquences, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1 , HAL Id: tel-00795542, pp.267, 2012.

- [12] S. Charvet, Étude de la croissance et des propriétés d'émission dans le visible de nanograins de silicium dans une matrice de silice amorphe : analyse quantitative par ellipsométrie spectroscopique, Thèse de doctorat, Université de Caen, HAL Id: tel-00004183, pp.217, 1999.
- [13] E. Ritter, Optical film materials and their applications, *Appl. Opt.* 15 (1976) 2318–2327.
- [14] W. Heitmann, Properties of Evaporated SiO_2 , SiO_xN_y , and TiO_2 , Films, *Appl. Opt.* 10 (1971) 2685–2689.
- [15] D.A.G. Bruggeman, Dielectric constant and conductivity of mixtures of isotropic materials, *Ann. Phys.* 24 (1935) 636–679.
- [16] D.S. Mclachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham, Electrical Resistivity of Composites, *J. Am. Ceram. Soc. A1.* 73 (1990) 2187–2203.
- [17] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, O. Hunderi, Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials, *Appl. Opt.* 20 (1981) 26–30.
- [18] O.S. Heavens, Optical properties of thin solid films, ISBN-10 0486669246, pp.272, 1965.
- [19] J. Freitas, S. Pimenta, V.H. Rodrigues, M.F. Silva, Silicon nitride thin-films deposited by radiofrequency reactive sputtering : Refractive index optimization with substrate cooling in a nitrogen-rich atmosphere, *Opt. Mater. (Amst.)* 149 (2024) 115130. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115130>.
- [20] G.E. Jellison, F.A. Modine, P. Doshi, A. Rohatgi, Spectroscopic ellipsometry characterization of thin-film silicon nitride, *Thin Solid Films.* 313–314 (1998) 193–197. [https://doi.org/doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00816-X](https://doi.org/doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00816-X).
- [21] F. Wooten, S.P. Davis, Optical Properties of Solids, *Am. J. Phys.* 41, 41 (1973) 939–940. <https://doi.org/https://doi.org/10.1119/1.1987434>.
- [22] M. Molinari, Corrélation entre propriétés structurales et propriétés de luminescence de films minces d'oxyde et de nitrure de silicium élaborés par évaporation, Thèse de doctorat, Université Nancy, tel-01746718, 2002.
- [23] J.P. Luongo, Infrared Characterization of α - and β -Crystalline Silicon Nitrid, *J. Electrochem. Soc. SOLID-STATE Sci. Technol.* 130 (1983) 1560–1562.
- [24] G.N. Parsons, J.H. Souk, J. Batey, G.N. Parsons, J.H. Souk, J. Batey, Low hydrogen content stoichiometric silicon nitride films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 1553–1560. <https://doi.org/10.1063/1.349544>.

- [25] S. Hasegawa, H. Anbutsu, Y. Kurata, Connection between Si-N and Si-H vibrational properties in amorphous SiNx : H films, *Philos. Mag. Part B.* 59 (1989) 65–375. <https://doi.org/10.1080/13642818908220184>.
- [26] P.G.Pai, S.S.Chao, Y.Takagi, G. Lucovsky, Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition, *J. Vac. Sci.* 4 (1986) 691–694.
- [27] A.R. Chauhan, G. Bhatt, A.D. Yadav, Synthesis of silicon oxynitride layers by dual ion-implantation and their annealing behaviour, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B.* 212 (2003) 451–457. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)01837-8](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)01837-8).
- [28] J.A. Diniz, A.P. Sotero, G.S. Lujan, P.J. Tatch, J.W. Swart, High quality of ultra-thin silicon oxynitride films formed by low-energy nitrogen implantation into silicon with additional plasma or thermal oxidation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B.* 166–167 (2000) 64–69.
- [29] L. He, T. Inokuma, Y. Kurata, S. Hasegawa, Vibrational properties of SiO and SiH in amorphous SiO_x:H films (0 < x < 2.0) prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J. Non. Cryst. Solids.* 185 (1995) 249–261.
- [30] A.R. Chauhan, A.D. Yadav, S.K. Dubey, T.K.G. Rao, Structural studies of silicon oxynitride layers formed by low energy ion implantation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B.* 266 (2008) 1537–1541. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.12.079>.
- [31] C. Savall, J.C. Bruyère, J.P. Stoquert, Chemical bonds and microstructure in nearly stoichiometric PECVD aSi_xN_yH_z, *Thin Solid Films.* 260 (1995) 174–180.
- [32] G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler, W. Czubytyj, Oxygen-bonding environments in glow-discharge-deposited amorphous silicon-hydrogen alloy films, *Phys. Rev. B.* 28 (1983) 3225–3233.
- [33] F. Giorgis, F. Giuliani, C.F. Pirri, E. Tresso, C. Summonte, R. Rizzoli, A. Desalvo, P. Rava, Optical , structural and electrical properties of device-quality hydrogenated amorphous silicon- nitrogen films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition, *Philos. Mag. Part B.* 77 (1998) 925–944. <https://doi.org/10.1080/13642819808206395>.
- [34] J. Viard, Caractérisations de couches minces d’oxynitrides de silicium élaborées par PECVD, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, pp.194, 1996.
- [35] M.F. A. D. Prado, E. S. Andrés, F. L. Martínez, I. Mártil, G. González-Díaz, W. Bohne, J. Röhrich, B. Selle, Composition and optical properties of silicon oxynitride films deposited by electron cyclotron resonance, *Vacuum.* 67 (2002) 507–512.

- [36] P.S. Hoffmann, N.I. Fainer, O. Baake, M.L. Kosinova, Y.M. Rumyantsev, V.A. Trunova, A. Klein, B. Pollakowski, B. Beckhoff, W. Ensinger, Silicon carbonitride nanolayers-Synthesis and chemical characterization, *Thin Solid Film.* 520 (2012) 5906–5913. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.04.082>.
- [37] E. Bustarret, M. Bensouda, M.C. Habrard, J.C. Bruyere, S.Poulin, S.C.Gujrahti, Configurational statistics in a-Si_xN_yH alloys: A quantitative bonding analysis, *Phys. Rev. B.* 38 (1988) 8171–8184.
- [38] H. Mickel, R. Lüdemann, *J. App. Phys.* 92 (2002) 2602.
- [39] K. Siegbahn, Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed, *Rev. Mod. Phys.* 54 (1982) 709–728.
- [40] J. R. Rumble, Jr, D. M. Bickham, C.J. Powell, The NIST x-ray photoelectron spectroscopy database, *Surf. Interface Anal.* 19 (1992) 241–246.
- [41] C.S. Fadley, Instrumentation for surface studies: XPS angular distributions, *Int. Conf. Electron Spectrosc.* 5 (1974) 725–754.
- [42] F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn, Quantitative Analysis of XPS Intensities for Supported Catalysts, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1612–1619.
- [43] J.H. Scofield, hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 8 (1976) 129–137. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1).
- [44] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths, *Surf. INTERFACE Anal.* 21 (1993) 165–176. <https://doi.org/10.1002/sia.740210302>.
- [45] M. Mayer, SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA, *AIP Conf. Proc.*(1999) 541–544. <https://doi.org/10.1063/1.59188>.
- [46] O. Fruchier, Etude du comportement de la charge d'espace dans les structures MOS pour la microélectronique: Vers une analyse du champ électrique interne par la méthode de l'onde thermique, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, HAL Id: tel-00140084, pp.155, 2006.
- [47] Ahmed Chakroun, réalisation de structures métal - isolant - semi-conducteur sur GaN par déposition PECVD de Si_xN_y, Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke (Québec) Canada, pp.124, 2010.
- [48] D.K. Schröder, *Semiconductor material and device characterization*, third édition, ISBN:9780471749097, pp.790, 2006.

- [49] E. H. Nicollian, J.R. Brews, MOS (Métal Oxide Semiconductor) Physics and Technology, 1er édition, ISBN-13 978-0471430797, pp.928, 1982.
- [50] F. Delmotte, Dépôts de films minces SiN_x assistés par plasma de haute densité. Etude corrélées de la phase gazeuse, de l'interface SiN_x/InP et de la passivation du transistor bipolaire à hétérojonction InP, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, HAL Id: tel-00430327, pp.243, 1998.
- [51] O. Fruchier, Etude du comportement de la charge d'espace dans les structures MOS pour la microélectronique: Vers une analyse du champ électrique interne par la méthode de l'onde thermique, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, HAL Id: tel-00140084, pp.155, 2006.
- [52] M. Pawlik, Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lille, HAL Id : tel-01278366, pp.208, 2015.
- [53] D. Zeze, Metal Oxide Semiconductor Devices Basic MOS structure, in: Handouts 01- ENGI 3331- Semicond. Phys. Devices, pp. 1–25.
- [54] A. Sleiman, A. Albuquerque, S.J. Fakher, M.F. Mabrook, Gold nanoparticles as a floating gate in Pentacene/PVP based MIS memory devices, IEEE International Conf. Nanotechnol. (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1109/NANO.2012.6322160>

*Chapitre III : Etude AR-XPS de la nitruration de silicium
Si(100) et Si(111) par plasma N₂*

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude phénoménologique de la nitruration de substrats de Si (100) et Si (111) par la source GDS (générant majoritairement des ions N^+ et N_2^+) et la source ECR (produisant principalement des atomes d'azote radicalaire (N)).

Nous commencerons par présenter la préparation de la surface du silicium en utilisant un nettoyage chimique, puis indiquerons les différents paramètres expérimentaux utilisés lors de la nitruration. Nous nous focaliserons ensuite sur l'étude des couches nitrurées, notamment sur la détermination des différents environnements chimiques des espèces Si, N, O par ARXPS (Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy). Nous proposerons un modèle détaillé des signaux ARXPS permettant d'estimer l'épaisseur et la composition de la couche nitrurée. La combinaison des résultats expérimentaux et théoriques nous conduira à identifier les différents phénomènes se déroulant lors du processus de nitruration.

Nous étudions également dans ce chapitre, par spectroscopie ARXPS, l'évolution de la couche de nitrure, notamment les modifications de l'environnement chimique en fonction de différents post-traitements tels que la remise à l'air et un recuit après son exposition à l'air.

3.1. Préparation des surfaces

3.1.1. Désoxydation chimique des surfaces Si (100) et Si (111)

Les substrats de silicium utilisés dans ce travail qui proviennent de la société Siegert Wafer, sont élaborés par tirage Czochralski et orientés selon les plans (100) et (111). Les wafers sont dopés au phosphore de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} et polis double face, avec une épaisseur de 400 μm .

La surface de ces wafers n'est pas protégée de l'environnement, par conséquent elle est contaminée par une couche d'oxyde natif en surface. En effet, la surface de silicium est fortement réactive et il est difficile d'obtenir un état de surface propre sans nettoyage chimique.

Le but du nettoyage est d'éliminer les contaminations et la couche d'oxyde native de la surface du substrat afin d'assurer une bonne adhérence du dépôt et une bonne qualité des interfaces [1].

L'élimination de la couche superficielle, formée principalement de dioxyde de silicium, est effectuée en utilisant une solution diluée de 5% d'acide fluorhydrique (HF) dans de l'eau, pendant 3 minutes à température ambiante.

La réaction bilan est la suivante :



Les échantillons sont ensuite séchés sous un jet d'air comprimé. Après le nettoyage chimique, l'échantillon est transféré rapidement dans la chambre d'introduction d'un bâti ultra-vide dans lequel s'effectuera la nitruration. La rapidité d'introduction est très importante pour éviter la réoxydation de la surface à l'air ($t < 3$ min)[2].

Afin de confirmer ou infirmer l'efficacité du nettoyage chimique des substrats, les surfaces ont été analysées par XPS en utilisant une source Mg K α (1253.6 eV) non monochromatique, décrite en détail dans le chapitre II.

Après enregistrement, le pic Si2p (figure 68) est décomposé à l'aide d'une fonction Gaussienne-Lorentzienne avec un couplage spin-orbite de 0.6 eV pour le doublet Si2p $_{1/2}$ - Si2p $_{3/2}$ [3]. Pour faciliter la décomposition du pic Si2p, nous présentons une seule enveloppe regroupant les pics Si2p $_{1/2}$ et 2p $_{3/2}$.

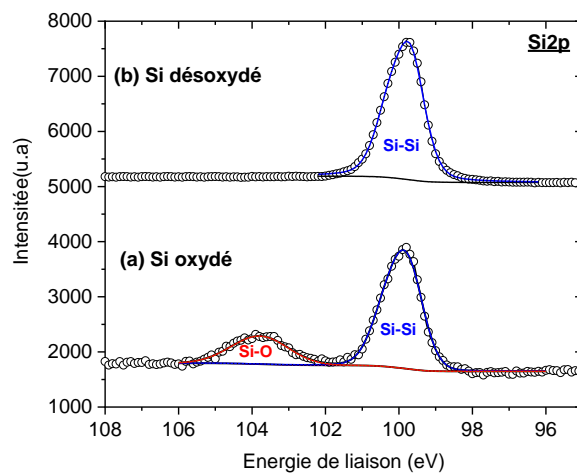


Figure 68 : Pic Si2p(a) avant et (b) après nettoyage chimique d'une surface Si(100).

Avant le nettoyage de la surface du silicium, le pic Si2p présenté figure 68(a) est décomposé en deux contributions. La première correspond à des liaisons Si-Si $_4$ à BE = 99.6 eV, signal provenant du substrat tandis que la deuxième à BE = 103.6 eV, est attribuée à des liaisons Si-O $_4$ [4], signal provenant de la couche de contamination de surface. En utilisant les intensités enregistrées et en se basant sur les travaux [5–7], nous avons estimé l'épaisseur de la couche d'oxyde natif à 1.1 nm pour les deux orientations cristallographiques (100) et (111).

Après nettoyage, nous constatons la disparition du pic représentatif aux liaisons Si-O₄. Seule une contribution Si-Si à 99.6 eV est observée, comme le montre la figure 68(b). On note qu'aucune contribution liée à des liaisons Si-F n'est observée. De plus, aucuns pics O1s, C1s et F1s n'ont été détectés pour les deux orientations cristallographiques.

Nous montrons l'efficacité d'un traitement HF pour éliminer la couche d'oxyde native de la surface du silicium orienté (100). Les mêmes conclusions (non montrées ici) ont été également faites pour un substrat Si (111).

3.1.2. Choix des paramètres de nitruration

Par la suite, nous allons travailler sur des surfaces de Si (100) et Si (111), oxydées et désoxydées. Les échantillons sont nitrurés à différentes températures et différents temps à l'aide de deux sources plasmas : sources GDS et MPS-ECR. La puissance des deux sources plasma GDS et ECR utilisées sont 5 W et 45 W respectivement.

La source GDS produit un flux d'azote constitué majoritairement d'espèces à l'état ionique (N⁺, N₂⁺). Tandis que la source MPS-ECR, utilisée en mode atomique, génère principalement des atomes d'azote radicalaires (N). De ce fait, la densité de courant mesurée en surface du Si est de 1 μA/cm² lors de la nitruration par GDS, 100 fois supérieure à celle mesurée lors de la nitruration par ECR, qui est de 0.01 μA /cm². Pour la source ECR, le flux d'azote atteint le substrat Si grâce à une différence de pression entre la source plasma et la chambre de préparation dans la direction normale à la surface. Dans le cas de la source GDS, les ions (N⁺, N₂⁺) sont accélérés par une différence de potentiel de l'ordre de 2.5 kV.

Lors de la thèse de Hussein Mehdi [8], une étude complète de la nitruration de surfaces de GaAs(100) a été réalisée avec le même type de sources. En nous basant sur ces résultats, nous avons pu cibler certains paramètres d'influence et nous avons fait le choix de travailler :

- à deux températures de nitruration : la température ambiante notée (RT) et une température de 500°C
- à une pression d'azote de 4.10⁻³ mbar pour la source GDS et 7.10⁻⁵ mbar pour la source ECR
- en faisant varier le temps de nitruration de 10 à 480 min pour la source GDS tandis que nous n'avons utilisé que deux durées pour l'ECR (60 et 180 min).

3.2. Construction d'un modèle bicouche décrivant la couche de nitrure

3.2.1. Méthodologie de décomposition des spectres AR-XPS

Dans cette section, tous les spectres ARXPS ont été enregistrés pour des angles situés dans la gamme [0-60°] avec un analyseur OMICRON EA125 utilisant une source non monochromatique Mg K α (1253.6 eV), séparée par un angle de 55°. L'énergie de passage de l'analyseur est fixée à 20 eV, assurant une résolution spectrale de 0.9 eV.

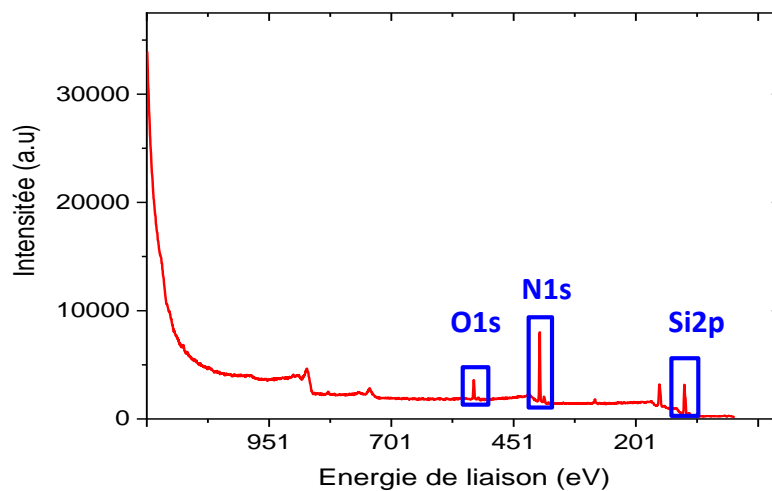


Figure 69: Spectre général d'un échantillon désoxydé Si(100) et nitruré par GDS à RT.

La figure 69 présente le spectre générale d'un échantillon Si (100) désoxydé et nitruré par GDS à température ambiante. Nous constatons la présence d'un pic N1s, confirmant la nitruration de la surface de silicium. De plus, nous observons la présence d'un pic O1s provenant d'une contamination résiduelle lors de la nitruration (présence d'un pic Mo3d relatif au porte échantillon).

Après un processus de nitruration d'une durée de 1h par GDS sur des surfaces de Si (100) et Si (111) oxydés et désoxydés, à température ambiante, les niveaux de cœur Si2p, N1s et O1s ont été enregistrés (figure 70). Après une soustraction du niveau de fond en utilisant une fonction de type Shirley [9,10], les spectres Si2p, N1s et O1s sont décomposés en une ou plusieurs composantes (Lorentzien-Gaussien) en fonction des environnements chimiques présents à la surface.

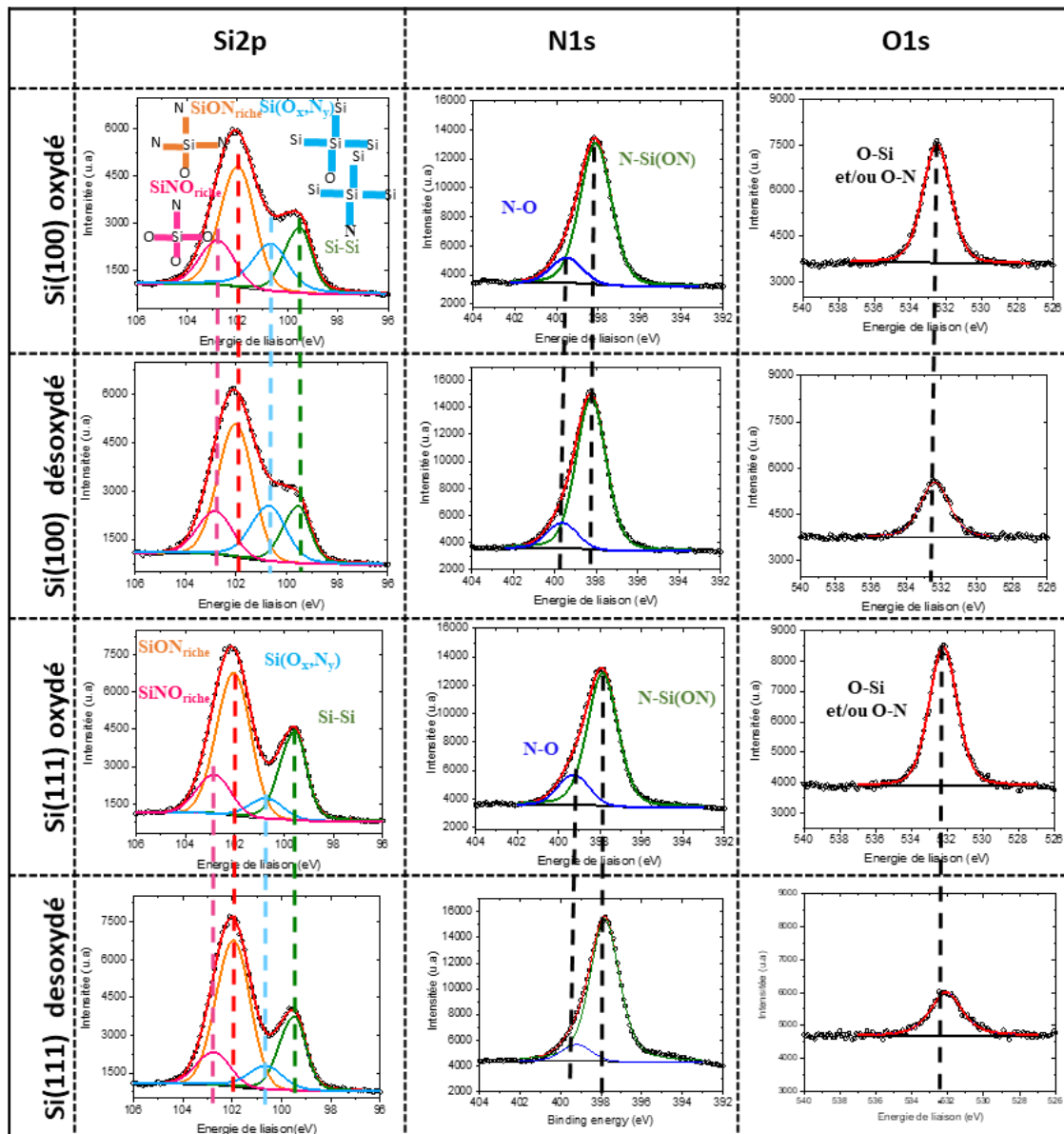


Figure 70: Décomposition des pics Si2p, N1s et O1s pour un Si(100) et Si(111), non désoxydé et désoxydé chimiquement après 1h de nitruration à température ambiante par la GDS.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 70, le processus de nitruration entraîne un élargissement du pic Si2p, suggérant la formation de nouveaux états chimiques. Dans le cas de la source GDS, ce processus de nitruration est basé sur la diffusion d'espèces ioniques N^+ , N_2^+ et O^+ (pollution provenant de la source) dans la matrice de Si.

En conséquence, les atomes de Si peuvent être liés à deux, trois ou quatre autres atomes, formant différentes combinaisons avec l'azote ou l'oxygène, rendant la décomposition du Si2p complexe.

En premier lieu, une contribution attribuée aux liaisons Si-Si provenant du substrat a été détectée à BE=99.6 eV [4][11,12].

Puis, afin de suivre de manière fiable l'évolution de la surface pendant la nitruration, nous avons choisi d'assembler les contributions possibles en trois composantes, décrites comme suit.

Une composante nommée $\text{Si}(\text{O}_x, \text{N}_y)$, décalée de +1.1 eV par rapport à la contribution Si-Si, est attribuée à un nitrure de silicium non stœchiométrique et/ou à un oxyde de silicium non stœchiométrique [4][11]. En effet, ces composés correspondent à un atome de silicium central lié à trois atomes de silicium et à un atome d'oxygène (tétraèdre Si-Si₃O), ou à un atome d'azote (tétraèdre Si-Si₃N)[4].

Une deuxième composante, décalée de +2.4 eV par rapport à la contribution Si-Si, correspond au nitrure de silicium Si₃N₄ et/ou à l'oxynitrure de silicium SiO_xN_y avec $y > x$ [4] [11]. Les composés Si₃N₄ et SiO_xN_y avec $y > x$ correspondent respectivement à un atome de silicium lié à quatre atomes d'azote (tétraèdre Si-N₄) et à un atome central de silicium lié un atome de silicium, à un atome d'oxygène et deux atomes d'azote (tétraèdre Si-SiON₂). Par la suite, cette contribution sera nommée SiON_{riche}.

Une troisième composante, décalée de +3.2 eV par rapport à la contribution Si-Si, correspond à l'oxynitrure de silicium SiO_xN_y avec $x > y$ [4]. Le composé SiO_xN_y avec $x > y$ correspond à un atome central de silicium lié à trois atomes d'oxygène et un atome d'azote (tétraèdre Si-O₃N). Cette contribution est nommée SiNO_{riche}.

Notons que la largeur à mi-hauteur (FWHM) des contributions correspondant au film de nitrure est supérieure à la FWHM de la contribution Si-Si provenant du substrat cristallin, indiquant que la couche de nitrure formée est amorphe. Nous avons donc réalisé une étude LEED de la surface nitrurée. Aucun cliché LEED n'a été observé, indiquant bien l'amorphisation de la surface.

En ce qui concerne le pic N1s, aucune contribution Si₃N₄ (N-Si₃) à 397.7 eV n'est observée, ce qui entraîne donc que la contribution observée dans le pic Si2p, nommée SiON_{riche}, correspond uniquement à du SiO_xN_y avec $y > x$. Le pic N1s possède une contribution à 398.1 eV.

Cette contribution, nommée N-Si(O,N), est attribuée aux liaisons N-Si(ON₂) et/ou N-Si(O₂N), comme observé par G. Dinescu et *al.* [11]. Une deuxième contribution à 399.5 eV correspondant à la liaison N-O est également détectée [13–15].

En raison d'une contamination résiduelle par l'oxygène observée lors du processus de nitruration [16,17], un pic O1s de faible intensité apparaît.

Ce pic peut être attribué comme la résultante d'une ou deux contributions : les liaisons O-N et/ou O-Si. En effet, les énergies de liaison associées à ces deux contributions sont très proches, respectivement de 532.5 eV et 532.7 eV [11]. La différenciation entre ces deux contributions s'avère complexe en raison de l'utilisation d'une source Mg K α non monochromatique (1253.6 eV) [18].

Il est à noter, qu'aucun pic C1s n'est détecté. Afin de calibrer l'énergie de liaison, nous avons choisi la contribution N-Si(O, N) du spectre N1s comme pic de référence. En effet, l'énergie de liaison de cette contribution est très peu influencée par l'environnement chimique de ses seconds voisins comme observé par G. Dinescu et *al.* [11], comme nous l'avons observé lors de l'analyse angulaire.

Ces différentes contributions sont représentées sur la figure 70 et leurs paramètres sont résumés dans le tableau 8. Après avoir réalisé une étude bibliographique, mentionnée précédemment, nous avons optimisé les paramètres d'ajustement pour chaque contribution. Ces paramètres ont ensuite été utilisés pour tous les angles d'émission enregistrés (0°, 20°, 40°, 60°) de manière à obtenir une décomposition plus robuste des différents pics.

Nous pouvons noter que les décompositions des pics Si2p, N1s et O1s ne révèlent aucune nouvelle contribution ni changement d'énergie de liaison entre les deux orientations (100) et (111), et pour les deux préparations de surfaces : avec et sans nettoyage chimique. La même méthodologie a été réalisée pour étudier les couches nitrurées élaborées à l'aide de la source ECR. Les mêmes paramètres d'ajustement sont obtenus et sont résumés dans le tableau 8.

| Niveaux de coeur | Energie de liaison (eV) | FWHM | Liaison chimique | Nom attribué |
|------------------|-------------------------|----------|---|-------------------------------------|
| Si2p | 99.6 | 1 | Si-Si [4] [11,12][14] | Si-Si |
| | 100.7 | 1.45 | Si-Si ₃ N, Si-Si ₃ O Correspondant à SiO _x et/ou SiN _y non stœchiométrique[4][11] | Si(O _x ,N _y) |
| | 102 | 1.45 | Si-SiON ₂ Correspondant à SiO _x N _y avec y>x [4][11] | SiON _{riche} |
| | 102.8 | 1.45 | Si-O ₃ N Correspondent à SiO _x N _y avec x>y [4] | SiNO _{riche} |
| N1s | 398.1 | 1.6 | N-Si(ON ₂) et/ou N-Si(O ₂ N) [11] | N-Si(O,N) |
| | 399.5 | 1.6 | N-O [13-15] | N-O |
| O1s | 532.6 | [1.8, 2] | O-Si et/ou O-N [11] | O-Si et/ou O-N |

Tableau 8: Énergie de liaison et FWHM de chaque contribution pour les spectres Si2p, N1s et O1s.

A partir de ces décompositions, l'évolution des rapports des aires de chaque contribution Si2p par rapport au pic Si-Si en fonction de l'angle d'émission est représentée sur la figure 71 pour des surfaces désoxydées chimiquement et pour les deux orientations (100) et (111).

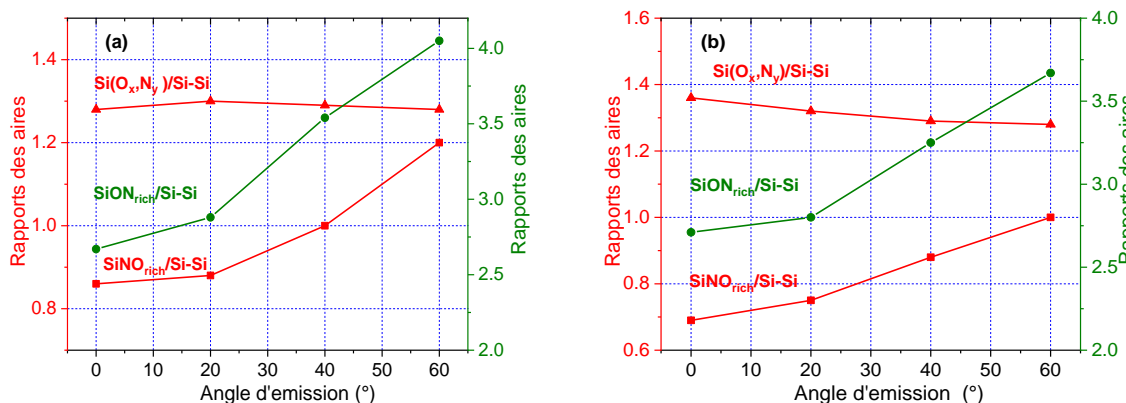


Figure 71 : Rapport des aires des pics Si(O_x,N_y), SiON_{riche} et SiNO_{riche} par rapport au pic Si-Si en fonction de l'angle d'émission après nitruration du (a) Si(100) et (b) Si(111). Paramètres de nitruration : 1 h à température ambiante, GDS.

La figure 71 montre que les rapports des aires sont influencés par l'angle d'émission, suggérant que la composition de la couche de nitrure n'est pas homogène. En effet, les rapports des aires des contributions $\text{SiON}_{\text{riche}}$ et $\text{SiNO}_{\text{riche}}$ par rapport à Si-Si augmentent avec l'angle d'émission, la couche de surface est composée de Si-SiON₂ et Si-O₃N. Le rapport d'aire de la contribution Si (O_x, N_y) par rapport à Si-Si reste constant. Cette observation nous permet de conclure que l'interface est composée de SiN_x et SiO_x, ce qui suggère la création d'une couche de nitrure interfaciale non stœchiométrique.

A partir des observations expérimentales précédentes, nous allons développer un modèle permettant de calculer les intensités XPS théoriques afin de déterminer la composition et l'épaisseur de la couche de nitrure formée.

3.2.2. Calcul des intensités XPS théoriques

Les intensités théoriques XPS de chaque élément Si, N, O peuvent être calculées en utilisant la formule empirique [7] décrivant l'intensité du pic des photoélectrons émis par un élément A à une profondeur z.

L'intensité du pic de photoélectrons provenant d'un élément A émis à une profondeur z s'écrit sous la forme :

$$I_A = \phi \cdot \sigma_A(E_0) \cdot L_A \cdot T(E_C) \cdot A(E_C) \int_0^{\infty} N_A(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_B^A(E_C) \cdot \cos\theta}\right) \cdot dz$$

Avec :

ϕ est le flux des rayons X incidents,

$N_A(z)$ représente la densité surfacique en élément A à la profondeur z,

$\sigma_A(E_0)$ est la section efficace d'ionisation de l'atome A, définie comme la probabilité qu'un photon incident d'énergie E_0 transmette son énergie à un électron provoquant ainsi sa photoémission,

$\lambda_B^A(E_C)$ est le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons d'énergie cinétique E_C provenant de B traversant la couche A.

Le terme $\exp\left(\frac{-z}{\lambda_B^A(E_C) \cdot \cos\theta}\right)$ représente l'atténuation des photoélectrons venant de B traversant l'épaisseur z du matériau A,

θ est l'angle entre la normale à la surface du matériau et l'axe de détection des photoélectrons par l'analyseur,

$T(E_c)$ et $A(E_c)$ sont respectivement la fonction de transmission de l'analyseur HSA utilisé et l'aire d'analyse [19]. De nombreux auteurs considèrent ces deux paramètres comme une seule fonction $F_c(E_c)$, appelée facteur de correction[19].

3.2.3. Description du modèle bicouche

En se basant sur les observations expérimentales ci-dessus, un modèle monocouche (SiN_x/Si) n'est pas suffisant pour suivre l'évolution des rapports expérimentaux. De ce fait, un modèle bicouche a été développé en tenant compte de la présence d'oxygène dans la couche de nitrure de silicium (Figure 72). Le film créé est modélisé par deux couches $\text{Si}_{x_i}\text{N}_{y_i}\text{O}_{z_i}$ d'épaisseurs et de compositions chimiques différentes. La couche $i=1$ correspond à la couche de surface et la couche $i=2$ correspond à la couche interfaciale.

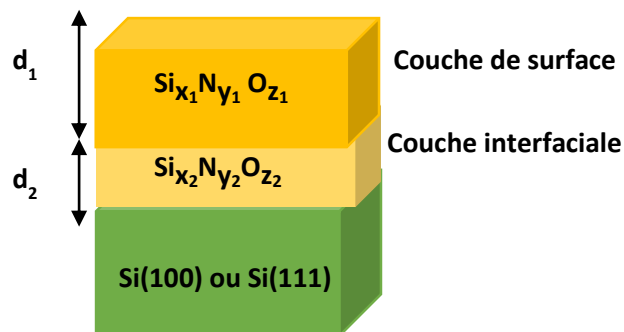


Figure 72 : Schématisation d'un modèle bicouche où x_i, y_i, z_i sont les coefficients de stœchiométrie, et d_i est l'épaisseur de la couche de surface ($i=1$) et de la couche interfaciale ($i=2$).

Les formules décrivant les intensités théoriques de chaque élément sont détaillées dans l'annexe. Pour chaque élément, les intensités théoriques sont calculées pour tous les angles d'émission mesurés (0° , 20° , 40° et 60°). La figure 73 présente l'algorithme du code MATLAB développé.

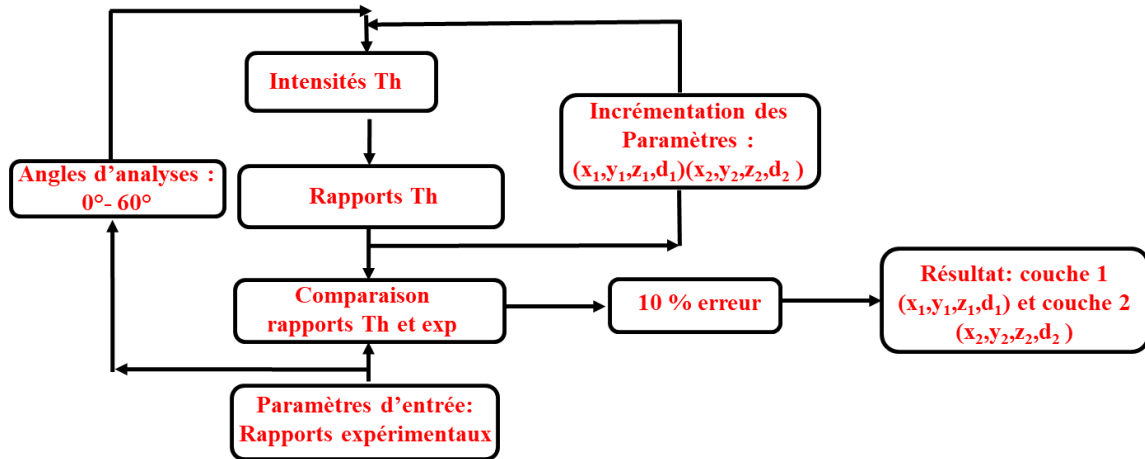


Figure 73: Algorithme du code Matlab développé pour un modèle bi-couche.

Ce code MATLAB permet de calculer les rapports d'intensité théoriques $R_1 =$

$$\frac{I_{SiON\ riche} + I_{SiNO\ riche}}{I_{Si-si}}, R_2 = \frac{I_{Si(Ox,Ny)}}{I_{Si-si}}, R_3 = \frac{I_{O1s}}{I_{Si2p}}, R_4 = \frac{I_{N1s}}{I_{Si2p}}$$

pour des valeurs de x_i , y_i et z_i variant entre 0 et 1 (par pas de 0.01) et pour des épaisseurs d_i comprises entre 0 et 10 nm.

Afin de réduire le nombre de solutions possibles, quelques contraintes ont été appliquées. Dans un premier temps, la concentration de Si dans la couche 1 doit être inférieure à celle de la couche 2 ($x_1 < x_2$), en accord avec le phénomène de diffusion de l'azote dans la matrice de Si. Dans un deuxième temps, la couche 2 est composée d'un film de SiO_x et/ou SiN_y non stœchiométrique ce qui correspond à des valeurs de $x_2 \leq 0.66$, comme mentionné dans [4].

Les rapports théoriques des signaux ARXPS ont été calculés à partir des intensités I_{Si2p} , I_o , I_N présentées ci-dessus et sont comparés aux rapports expérimentaux afin de déterminer les couples (x_1, y_1, z_1, d_1) and (x_2, y_2, z_2, d_2) en tenant compte d'une barre d'erreur de +/- 10 % correspondant aux incertitudes des différents paramètres utilisés pour l'analyse XPS. Une valeur moyenne de chaque paramètre (x_i, y_i, z_i, d_i) est alors déterminée.

À partir des résultats du modèle bicouche fournissant la composition élémentaire en pourcentages atomiques en profondeur et l'épaisseur de la couche mince de nitrure, l'influence de l'état initial du substrat (préparation de la surface et orientation cristallographique), ainsi que l'influence de la température et du temps de nitruration seront étudiées et discutées dans la section suivante.

3.3. Etude de la nitruration avec la source GDS

3.3.1. Influence de l'état initial et l'orientation cristallographique

Dans cette section, nous étudions l'influence de l'état initial de la surface du substrat et de son orientation cristallographique sur le processus de nitruration. Pour cela, nous avons étudié deux échantillons de silicium (100) et (111), oxydés et désoxydés. Ces deux échantillons ont été nitrurés à température ambiante pendant 1 heure en utilisant la source GDS. Le tableau 9 résume la composition chimique et l'épaisseur estimée de la couche de surface (couche 1) et de la couche interfaciale (couche 2).

| | | Couche 1 : Couche de surface | | | | Couche 2 : Couche interfaciale | | | | d |
|---------|----------|------------------------------|-----|-----|---------------------|--------------------------------|-----|-----|---------------------|--|
| | | Si % | N % | O % | d ₁ (nm) | Si % | N % | O % | d ₂ (nm) | (d ₁ +d ₂) (nm) |
| Si(100) | oxydé | 45 | 50 | 5 | 3.1 | 60 | 10 | 30 | 2.8 | 5.9 |
| | désoxydé | 45 | 50 | 5 | 3.6 | 60 | 10 | 30 | 2.9 | 6.5 |
| Si(111) | oxydé | 45 | 45 | 10 | 3.1 | 60 | 25 | 15 | 2.8 | 5.9 |
| | désoxydé | 45 | 50 | 5 | 3.1 | 60 | 25 | 15 | 2.8 | 5.9 |

Tableau 9 : Composition chimique et épaisseurs obtenues par le modèle bicouche pour les surfaces Si(100) et Si(111) oxydées et désoxydées et après nitruration pendant 1 heure à température ambiante par la GDS.

Quelle que soit la préparation initiale des substrats de silicium (oxydées et désoxydées) et leur orientation cristallographique (100) et (111), la couche de surface est constituée principalement de silicium (45%) et d'azote (45-50 %). Une très faible quantité d'oxygène (5-10%) est observée. Cependant, la couche interfaciale révèle une composition très différente. Une diminution de la concentration d'azote et une augmentation de la concentration d'oxygène sont observées par rapport à la couche de surface. En effet, quelle que soit la préparation de surface, la concentration d'azote passe de 50 à 10 % pour le Si (100) et à 25 % pour le Si (111). Tandis que la concentration d'oxygène passe de 0-5% à 30% pour le Si (100) et seulement 15% pour le Si (111).

Malgré ces variations de composition, l'épaisseur des deux couches sont proches et la couche de nitrure possède une épaisseur totale comprise entre 5.9 et 6.5 nm (tableau 9).

Nous remarquons une quantité d'oxygène identique dans l'échantillon désoxydé par rapport à celui qui est naturellement oxydé. Cela est attribué à un processus de désoxydation de la surface du silicium oxydé, se produisant lors de la nitruration, comme nous allons l'expliquer plus en détail ci-dessous.

Nous notons également une différence de composition chimique de la couche interfaciale entre les deux orientations cristallographiques qui met en évidence l'impact de la compacité cristallographique sur les vitesses de diffusion des différentes espèces.

3.3.2. Influence de la température de nitruration

Pour étudier l'effet de la température de nitruration sur la composition chimique et l'épaisseur des couches de nitrure élaborés, le processus de nitruration a également été effectué à une température de 500°C.

La décomposition des spectres N1s a montré que la contribution N-O disparaît complètement à 500°C pour les deux orientations cristallographiques (voir Figure 74). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Song et *al.* [20] qui ont observé que la liaison N-O n'est pas stable à une température $\geq 500^\circ\text{C}$. De ce fait, le pic O1s enregistré n'est plus attribué à des environnement O-Si et/ou O-N mais uniquement attribué à l'environnement O-Si.

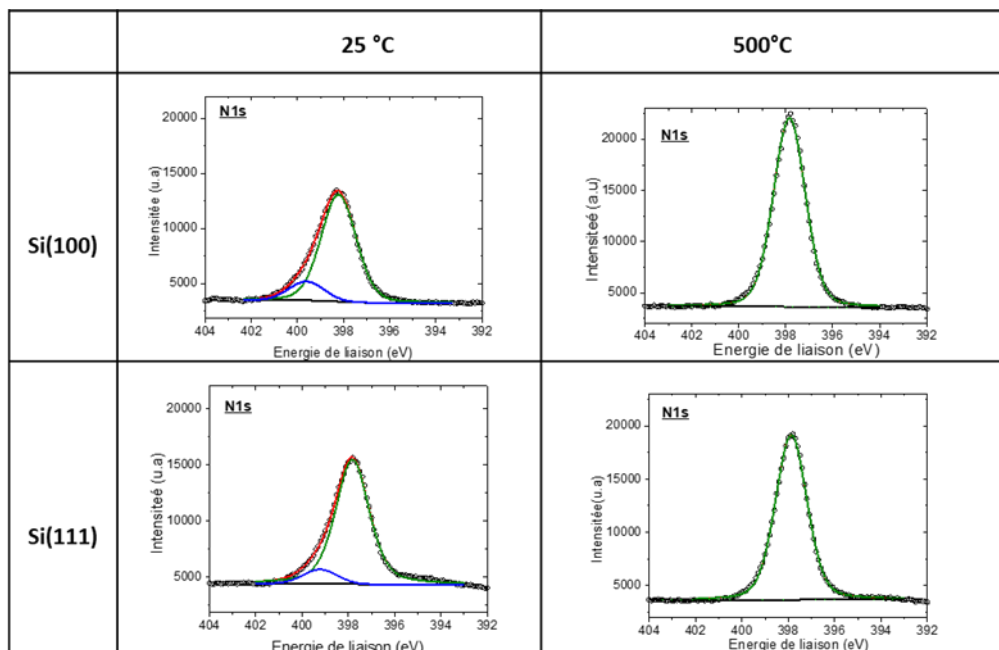


Figure 74 : Décomposition du pic N1s pour Si(100) et Si(111) désoxydé chimiquement après 1 h de nitruration à 25°C et à 500°C. Spectres enregistrés à un angle d'émission de 0°.

Le tableau 10 résume la composition chimique ainsi que les épaisseurs obtenues pour les deux échantillons de silicium (100) et (111), oxydés et désoxydés après nitruration pendant 1h à 500°C.

| | | Couche 1 : couche de surface | | | | Couche 2 : Couche interfaciale | | | | d (d ₁ +d ₂) (nm) |
|---------|----------|------------------------------|-----|-----|------------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------------|--|
| | | Si % | N % | O % | d ₁ (nm) | Si % | N % | O % | d ₂ (nm) | |
| Si(100) | oxydé | 50 | 50 | 0 | 3.5 | 55 | 5 | 40 | 1.2 | 4.7 |
| | désoxydé | 50 | 50 | 0 | 3.7 | 60 | 25 | 15 | 1.3 | 5 |
| Si(111) | oxydé | 50 | 45 | 5 | 3.7 | 60 | 30 | 10 | 1.1 | 4.8 |
| | desoxydé | 50 | 45 | 5 | 3.7 | 60 | 35 | 5 | 1.3 | 5 |

Tableau 10: Composition chimique et épaisseur de la couche de nitrure de silicium obtenue par le modèle bicouche pour un Si (100) et un Si (111) oxydés et désoxydés chimiquement, et après nitruration pendant 1h à 500°C par la GDS.

Pour la nitruration du Si (100), la couche de surface (couche 1) est composée de 50 % de Si et de 50 % de N, quelle que soit la préparation de l'état initial et la température de nitruration. Lorsque la température de nitruration est de 500 °C, la couche interfaciale est plus riche en azote (25 %) qu'en oxygène (15 %) pour le Si (100) désoxydé, contrairement à la température ambiante (tableau 9 et tableau 10). Cependant, pour le Si (100) oxydé, une faible quantité d'azote (5 %) et une forte proportion d'oxygène (40 %) sont observées, ce qui présente des similarités avec les résultats à température ambiante (tableau 9 et tableau 10). Par conséquent, pour le Si (100) désoxydé, nous constatons un changement de composition de la couche interfaciale avec l'augmentation de la température de nitruration, marqué par une forte diminution de la concentration d'oxygène, contrairement au cas d'un silicium oxydé.

Pour la nitruration du Si (111) à 500 °C, la couche de surface est constituée de 50 % de Si et de 45 % de N, avec une faible quantité d'oxygène (5 %), ce qui est similaire aux résultats obtenus pour la nitruration à température ambiante. Quelle que soit la préparation de la surface initiale, une légère augmentation de la teneur en azote est détectée dans la couche interfaciale lorsque la température de nitruration est de 500 °C en comparaison avec 25°C (tableau 9 et tableau 10). Quel que soit l'état initial du substrat Si (111), nous observons une légère variation de la composition de la couche interfaciale en fonction de la température. Nous pouvons affirmer que l'incorporation de l'azote et de l'oxygène (espèces contaminante) dans la couche est moins influencée par la température pour l'orientation (111) par rapport à l'orientation (100).

Par la suite, nous examinons l'évolution de l'épaisseur de la couche de surface et de l'interface en fonction de la température. Indépendamment de l'orientation cristallographique du silicium, de la préparation de la surface ou de la température de nitruration, l'épaisseur de la couche de surface (couche 1) reste stable autour de 3.1 à 3.7 nm. En revanche, l'épaisseur de la couche interfaciale (couche 2) obtenue pour une nitruration à 500 °C est environ deux fois moins importante que pour une nitruration à température ambiante. De ce fait, l'épaisseur totale du film de silicium nitruré est plus fine qu'à température ambiante et atteint 4.8-5 nm (tableau 10).

Sur la base des résultats obtenus en comparant les mesures expérimentales d'intensité XPS et les modélisations théoriques, l'influence de la température de nitruration a été mise en évidence dans l'incorporation de l'azote et de l'oxygène dans le film créé, l'impact étant plus marquée pour l'orientation (100). Cependant, la diminution de la concentration en oxygène dans la couche interfaciale à 500 °C pour les deux orientations cristallographiques semble difficile à expliquer à première vue. Nous examinerons donc, dans la prochaine section, la cinétique de ce processus de nitruration à haute température.

3.3.3. Etude des phénomènes se déroulant lors de nitruration

À partir des observations précédentes, nous tentons dans cette section de décrire les différents phénomènes de nitruration se produisant de manière simultanée mais aussi concurrentielle (figure 75).

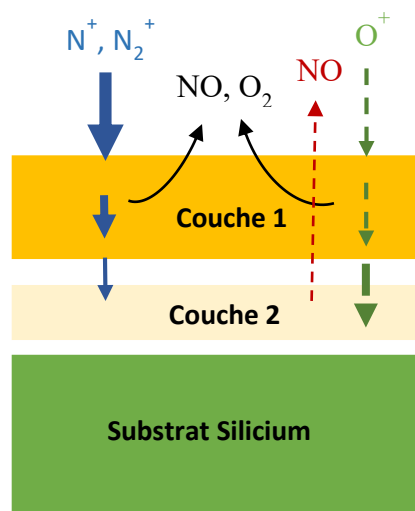


Figure 75 : Schématisation des différents phénomènes se déroulant pendant le processus de nitruration (la flèche rouge indique la désorption additionnelle de NO de la couche 2 à 500°C).

En effet, le processus de nitruration repose principalement sur la diffusion et la réaction des espèces ioniques N_2^+ , N^+ et O^+ produites par la source GDS, de la région de concentration la plus élevée vers la région de concentration la plus faible.

Dans le cas de la surface de silicium oxydé, au cours des premières étapes du processus de nitruration, les espèces ioniques d'azote sont incorporées dans l'oxyde de silicium. Cette incorporation s'accompagne de la substitution des atomes d'oxygène par les atomes d'azote. Ainsi, une partie de cet oxygène présent dans la couche d'oxyde de silicium migre vers la surface et se désorbe sous forme d'espèces NO et/ou O_2 , comme observé dans les travaux [21,22], ou diffuse dans la matrice de silicium. Ce phénomène engendrant la désoxydation de la surface du Si est dû à un effet de bombardement, lequel est accentué lorsque la température de nitruration augmente, comme le montre le tableau 10.

Ensuite, pour tous les échantillons (oxydés ou désoxydés), les espèces azotées (N^+ et N_2^+) diffusent et réagissent avec la matrice de silicium pour former les couches de nitrure de silicium.

Parallèlement, les ions oxygène présents dans le plasma peuvent réagir avec les ions azote dans la couche 1 pour former des espèces NO dans celle-ci et se désorber de la surface, comme observé par Song et al. [20]. Ce phénomène conduit à une faible concentration d'oxygène dans la couche 1, par rapport à la couche 2, et est renforcé par l'augmentation de la température de nitruration, comme indiqué dans le tableau 10. Cependant, les espèces oxygène (O^+) provenant de la contamination de la source GDS et/ou de la couche de surface d'oxyde natif [22] peuvent également migrer vers l'interface, enrichissant ainsi en oxygène la couche 2. Ces interprétations sont renforcées par le fait que la diffusion de l'oxygène est plus rapide que celle de l'azote dans le nitrure de silicium à température ambiante, comme observé dans [23].

Lorsque la température de nitruration augmente, la diffusion et la réactivité des espèces N^+ , N_2^+ et O^+ augmentent [24,25]. Cependant, nous constatons que la concentration en oxygène diminue dans la couche 2 (tableau 10), suggérant qu'un autre phénomène opposé apparaît. Ce phénomène est d'autant plus important lorsque la température de nitruration augmente. En effet, l'augmentation de la diffusion des espèces ioniques (N^+ , N_2^+ et O^+) favorise la rencontre entre un ion d'azote et un ion d'oxygène, entraînant ainsi la formation d'espèces NO dans la couche 2. Ces espèces se désorbent à haute température. Ce phénomène de désorption des espèces NO engendrent ainsi la diminution de l'épaisseur de la couche 2. Par conséquent, la couche interfaciale devient plus fine pour une nitruration à haute température.

L'orientation du silicium influence également le processus de nitruration notamment la cinétique de diffusion de l'azote, car une concentration plus élevée d'azote par rapport à l'oxygène dans la couche 2 est observée dans le cas de l'orientation (111) par rapport à l'orientation (100) (tableau 9 et tableau 10). Cette observation peut être expliquée par les calculs DFT [26], qui révèlent une faible barrière de diffusion des espèces d'azote dans le Si₃N₄ élaboré sur Si (111).

3.3.4. Effet du temps de nitruration

Dans le cadre de cette étude visant à comprendre comment l'épaisseur de la couche nitrurée et sa composition chimique évoluent en fonction du temps de nitruration, plusieurs substrats Si (100) désoxydés chimiquement ont été soumis à une nitruration par la source GDS à 500°C pour des durées spécifiques : 10, 60, 180 et 360 minutes.

La composition chimique et l'épaisseur du film de nitrure de silicium à différents temps de nitruration sont résumées dans le tableau 11.

| Temps de nitruration | Couche 1: Couche de surface | | | | Couche 2: Couche interfaciale | | | | d = d ₁ + d ₂ (nm) |
|----------------------|-----------------------------|-----|-----|---------------------|-------------------------------|-----|-----|---------------------|--|
| | Si % | N % | O % | d ₁ (nm) | Si % | N % | O % | d ₂ (nm) | |
| 10 min | 50 | 45 | 5 | 0.8 | 60 | 35 | 5 | 0.7 | 1.5 |
| 1h | 50 | 50 | 0 | 3.7 | 60 | 25 | 15 | 1.3 | 5 |
| 3h | 50 | 50 | 0 | 5.5 | 60 | 5 | 35 | 1.8 | 7.3 |
| 6h | 50 | 50 | 0 | 6.3 | - | - | - | 2 | 8.3 |

Tableau 11 : Composition chimique et épaisseur de la couche de nitrure de silicium à différents temps de nitruration pour un Si(100) désoxydé et nitruré à 500°C.

Nous remarquons que la composition de la couche de surface reste constante, quelle que soit la durée de nitruration, composée principalement de 50 % de Si et 50 % de N. Cependant, une augmentation significative de la concentration d'oxygène dans la couche interfaciale au fur et à mesure du temps de nitruration est observée, passant de 5 % à 35 %.

Pour l'échantillon nitruré pendant 6 heures, la composition chimique de la couche interfaciale obtenue par le modèle bicouche ne peut être obtenue due à la limite de la profondeur d'analyse qui est de $3\lambda_{Si}^{SiON} = 8.6$ nm. Les signaux XPS provenant de la couche interfaciale sont très atténués et ne permettent pas d'avoir une estimation correcte de la composition.

L'évolution de l'épaisseur de la couche nitrurée en fonction du temps de nitruration, telle qu'illustrée sur la figure 76, montre la formation d'un film de nitrure de silicium ultra-mince, d'épaisseur inférieure à 10 nm.

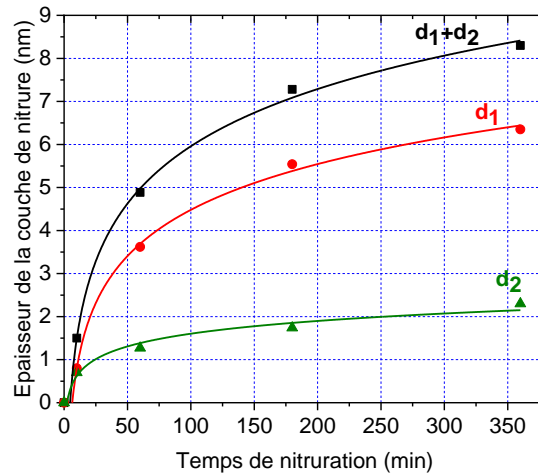


Figure 76: Evolution des épaisseurs estimées du film de nitrure de silicium en fonction du temps de nitruration pour un Si(100) désoxydé et nitruré à 500°C par GDS.

Wu *et al.* [27] ont développé un modèle cinétique pour la nitruration du silicium à haute température (≥ 700 °C) par l'azote atomique. Ce modèle propose une description du processus de diffusion de l'azote atomique dans la matrice de silicium à des températures élevées. Les auteurs démontrent que le processus de nitruration suit une tendance logarithmique exprimée par l'équation :

$$X_0 = L_N \ln \left\{ \frac{2L_N^2 + Bt + \sqrt{(Bt)^2 + L_N^2 A^2 + 4L_N^2 Bt}}{2L_N^2 + AL_N} \right\}$$

Avec A et B sont deux constantes liées au taux de croissance de nitrure de silicium, t et x_0 sont la durée de nitruration et l'épaisseur de nitrure de silicium. L_N est la longueur de diffusion de l'azote atomique dans la couche de nitrure de silicium.

Les auteurs ont également montré que la quasi-saturation se produit au bout de 6 h de nitruration dans le cas d'un film de nitrure de silicium (Si_3N_4) créé sur Si (100). Cela est attribué à la densité élevée du Si_3N_4 cristallin, ce qui conduit à une très faible longueur de diffusion de l'azote, l'empêchant ainsi d'atteindre l'interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$.

Dans notre étude, la variation de l'épaisseur en fonction du temps de nitruration peut également être modélisée mathématiquement par une loi logarithmique (figure 76).

Cependant, leur modèle cinétique de Wu et *al.* n'est pas adapté à notre processus de nitruration à plus basse température ($T \leq 500$ °C). En effet, ce modèle repose uniquement sur des paramètres liés à la diffusion de l'azote et des constantes associées au taux de croissance du nitrure. Contrairement à notre cas, différents phénomènes simultanés se déroulent durant la nitruration, tels que la diffusion des espèces ioniques de l'azote et de l'oxygène, l'effet du bombardement ionique généré par ces espèces, et d'autres phénomènes. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser un modèle cinétique prenant en compte l'ensemble de ces phénomènes complexes.

De plus, bien que la vitesse de nitruration du Si diminue considérablement, la quasi-saturation de la couche de nitrure n'est pas atteinte. Cela est due à la nature amorphe des films de SiN_x créés donc moins dense que le Si_3N_4 , ce qui prend plus de temps pour atteindre la quasi-saturation du processus de nitruration.

Nous constatons également que l'épaisseur de la couche interfaciale augmente rapidement avant de se stabiliser aux alentours de 2 nm. Sa composition en oxygène augmente avec le temps de nitruration ce qui amène à la conclusion que deux processus de Fick sont supposés se produire en parallèle avec différents coefficients de diffusion. D'une part, les espèces d'azote diffusent à l'intérieur du silicium, formant ainsi une couche de surface riche en azote. D'autre part, les espèces oxygène ont tendance à diffuser à travers la couche de surface pour créer des liaisons Si-O en profondeur, générant ainsi une couche interfaciale plus riche en oxygène qu'en azote. Nous avons remarqué que lorsque le temps de nitruration augmente, il devient moins probable que le NO se désorbe de la couche interfaciale à 500°C. En effet, en augmentant le temps de nitruration, l'épaisseur de la couche de surface d_1 devient supérieure à la longueur de diffusion des espèces NO dans cette couche. Cela signifie qu'elles auront plus de difficultés à atteindre la surface et à se désorber. Dans ce cas, la diffusion des ions d'azote et d'oxygène prédomine par rapport à la désorption des espèces NO.

3.3.5. Effet d'un post recuit sur la composition de la couche nitrurée

L'objectif de cette étude consiste à diminuer la présence d'oxygène dans la couche interfaciale. Nous avons employé notre modèle XPS pour déterminer la composition et l'épaisseur de la couche nitrurée suite à ce post-traitement (tableau 12). Étant donné que la couche interfaciale est riche en oxygène pour une nitruration réalisée à 500°C pendant 3h, nous procédons ensuite à un recuit sous vide à 700°C pendant 1 heure.

| | Couche 1 : couche de surface | | | | Couche 2 : Couche interfaciale | | | |
|--------------|------------------------------|-----|-----|----------------|--------------------------------|-----|-----|----------------|
| | Si % | N % | O % | d ₁ | Si % | N % | O % | d ₂ |
| Avant recuit | 50 | 50 | 0 | 5.5 | 60 | 5 | 35 | 1.8 |
| Après recuit | 50 | 45 | 5 | 5.5 | 60 | 35 | 5 | 1.4 |

Tableau 12: Comparaison de la composition et de l'épaisseur des couches nitrurées avant et après un recuit sous vide à 700°C pendant 1h, d'un échantillon Si(100) désoxydé et nitruré pendant 3 h à 500°C par la source GDS.

La composition et l'épaisseur de la couche de surface n'est que peu influencée par ce post traitement. Tandis que pour la couche interfaciale, la concentration en oxygène chute de 30 % à 5 % avec une légère réduction de l'épaisseur (1.8 nm à 1.4 nm). Cette diminution peut être expliquée par le phénomène décrit dans les travaux menés par Masayuki Suzuki et *al.* [28]. Ces auteurs ont mis en évidence que lors du recuit sous vide, à une température de 800 °C, de films d'oxynitride de silicium, l'azote incorporé au sein des films a tendance à rester lié à la matrice plutôt que de se désorber [28]. Tandis que les espèces SiO se désorbent suite à la rupture graduelle des liaisons Si-N adjacentes aux liaisons Si-O, comme présenté dans la figure 77 [28]. En conséquence, la diminution observée dans la concentration en oxygène de la couche interfaciale pourrait résulter de la désorption de l'oxygène, sous la forme d'espèces volatiles SiO.

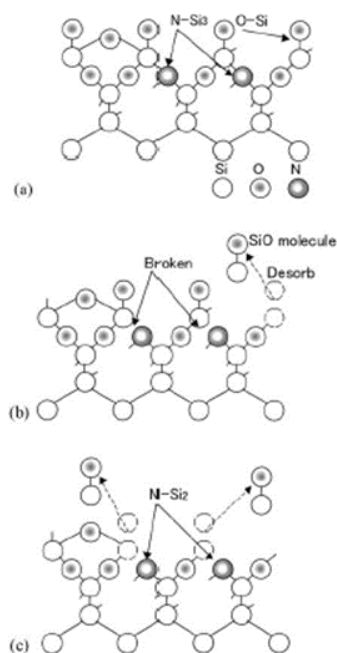


Figure 77: Illustration du phénomène de désorption des espèces volatiles SiO lors d'un recuit sous vide d'un film d'oxynitride de silicium à 800°C [29].

Après avoir examiné le processus de nitruration avec la source GDS, nous nous intéressons maintenant à une autre source de nitruration qui génère des espèces d'azote radicalaires.

3.4. Etude de la nitruration avec la source ECR

3.4.1. Impact de la température de nitruration

Une nouvelle série d'échantillons de nitrure de silicium sur Si (100) désoxydé a été élaborée avec la source ECR à 25°C et 500°C. Rappelons que cette source produit principalement des espèces radicalaires N. Les paramètres de décomposition sont les mêmes que ceux utilisés pour la GDS, tels qu'ils ont été précédemment décrits. Il n'y a pas de nouvelles contributions, seules les intensités varient en fonction de la température de nitruration (Figure 78).

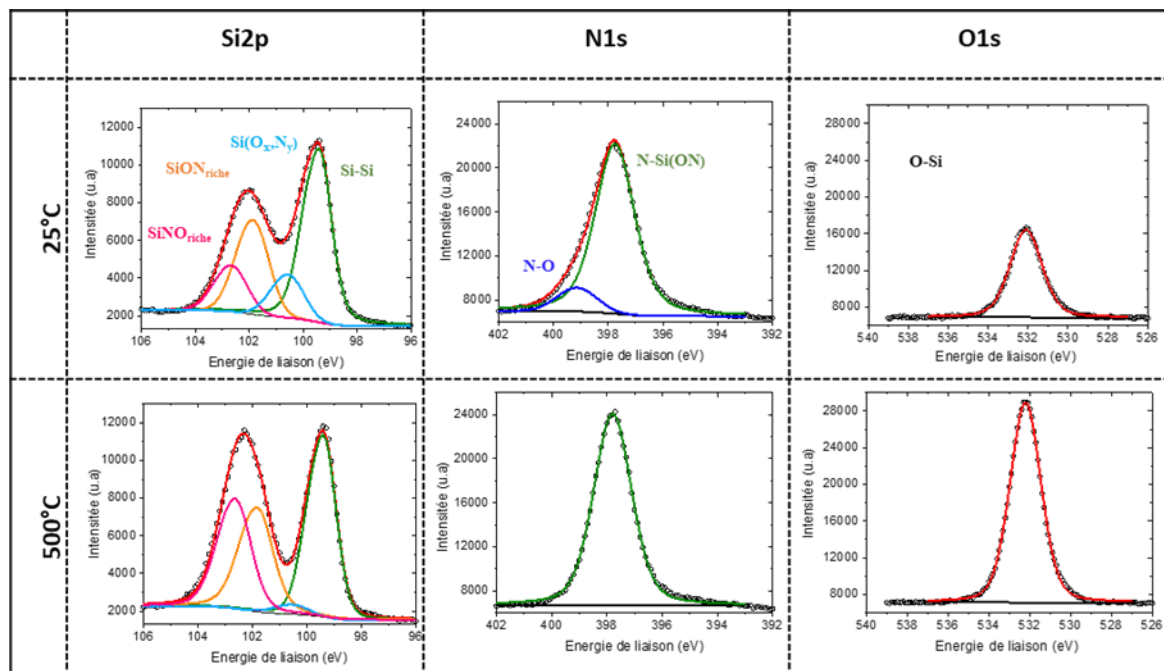


Figure 78: Décomposition des pics Si2p, N1s et O1s pour le Si (100) désoxydé et nitruré pendant 3 heures à température ambiante et à 500°C par la source ECR, à un angle d'émission de 0°.

Le spectre Si2p révèle une forte augmentation de la contribution SiNO_{riche} à 500°C, ce qui suggère que la couche de surface est plus riche en oxygène qu'à température ambiante. De plus, nous observons une forte diminution de l'intensité de la contribution Si(O_xN_y) en fonction de la température qui nous conduit à supposer que la couche interfaciale sera plus fine lorsque l'on augmente la température de nitruration (Figure 78).

Quant au pic N1s, comme dans le cas d'une nitruration par GDS, la contribution N-O est présente à 25°C mais disparaît à 500°C.

Nous constatons également la présence d'une contamination en oxygène, indépendamment de la température, provenant de la source ECR. De plus, une augmentation de l'intensité du pic O1s avec l'augmentation de la température de nitruration a été observée, ce qui peut s'expliquer par une augmentation de la réactivité et de la diffusion des espèces atomiques d'oxygène.

Le Tableau 13 résume la composition chimique et l'épaisseur de la couche nitrurée créée pour des siliciums nitrurés à deux températures 25 °C et 500°C pendant 3 heures par la source ECR.

| | T(°C) | Couche 1 : couche de surface | | | | Couche 2 : Couche interfaciale | | | | d=d ₁ +d ₂ (nm) |
|-------------|-------|------------------------------|-----|-----|---------------------|--------------------------------|-----|-----|---------------------|--|
| | | Si % | N % | O % | d ₁ (nm) | Si % | N % | O % | d ₂ (nm) | |
| Si (100) | 25°C | 40 | 45 | 15 | 2.41 | 50 | 20 | 30 | 1.01 | 3.42 |
| | 500°C | 40 | 35 | 25 | 3.33 | 55 | 30 | 15 | 0.31 | 3.64 |

Tableau 13 : Composition chimique et épaisseur de la couche de nitrure de silicium obtenue par le modèle bicouche pour un Si (100) désoxydé, nitruré 3h à 25°C et à 500°C par la source ECR.

À température ambiante, la couche de surface est principalement composée de 40% de Si et de 45% de N, avec une quantité non négligeable d'oxygène, environ 15%. Cependant, la couche interfaciale révèle une concentration d'azote plus faible, soit 20 %, par rapport la couche de surface et une augmentation de la concentration d'oxygène atteignant 30 %.

À 500°C, la teneur en azote diminue de 45% à 35% avec l'augmentation de la température, tandis que la concentration en oxygène augmente significativement de 15% à 25%, dans la couche de surface. Cependant, à une température de 500°C, la composition de la couche interfaciale présente un changement significatif par rapport à température ambiante, avec une concentration d'azote plus élevée (30 %) par rapport à l'oxygène (15 %)(Tableau 13).

Nous avons observé également une augmentation de l'épaisseur de la couche de surface par rapport à la nitruration à température ambiante. En revanche, l'épaisseur de la couche interfaciale obtenue à 500°C est environ deux fois plus faible que lors de la nitruration à température ambiante. Quelle que soit la température de nitruration, les deux films possèdent des épaisseurs totales comparables entre 3.42 nm et 3.64 nm.

Dans le but d'expliquer ces constatations, nous étudierons, dans la prochaine section, la cinétique de ce processus de nitruration à haute température.

3.4.2. Impact de l'orientation cristallographique sur la nitruration

Dans le but de mieux comprendre l'influence de l'orientation cristallographique sur le processus de nitruration, des surfaces Si (100) et Si (111), préalablement désoxydées, ont été soumises à une nitruration à 500 °C pendant 1h. Le tableau 14 résume la composition chimique et l'épaisseur de la couche de nitrure de silicium créée.

| | Couche 1 : couche de surface | | | | Couche 2 : Couche interfaciale | | | | d=d ₁ +d ₂ (nm) |
|----------|------------------------------|-----|-----|------------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------------|--|
| | Si % | N % | O % | d ₁ (nm) | Si % | N % | O % | d ₂ (nm) | |
| Si (100) | 40 | 45 | 15 | 2.21 | 55 | 20 | 25 | 0.33 | 2.54 |
| Si (111) | 45 | 45 | 10 | 1.73 | 55 | 25 | 20 | 0.45 | 2.18 |

Tableau 14 : Composition chimique et épaisseur de la couche de nitrure de silicium obtenue par le modèle bicouche pour des substrats Si (100) et Si (111) désoxydés, nitrurés pendant 1h à 500°C avec la source ECR.

Nous constatons que la composition de la couche nitrurée présente peu de variations entre les deux orientations. En effet le pourcentage d'azote dans la couche de surface est le même et vaut environ 45% pour les deux orientations. Un taux en oxygène de 15% est détecté pour Si (100) légèrement supérieur au 10% obtenu pour Si (111). La couche interfaciale présente une concentration légèrement supérieure en azote pour Si (111) (25%) par rapport à Si (100) (20%) (voir tableau 14).

Nous avons également constaté que l'épaisseur de la couche interfaciale est très faible quelle que soit l'orientation du substrat. De plus, nous avons observé que les deux films ont des épaisseurs totales comparables entre 2.18 et 2.54 nm.

Nous pouvons suggérer que la compacité des plans cristallographiques influence donc peu les vitesses de diffusion des différentes espèces atomiques en comparaison avec les espèces ioniques produites par la GDS.

3.4.3. Etude phénoménologie de la nitruration par ECR

Dans ce paragraphe, nous détaillerons les différents phénomènes se produisant durant le processus de nitruration (Figure 79) en nous appuyant à la fois sur nos résultats mais aussi sur une étude bibliographique.

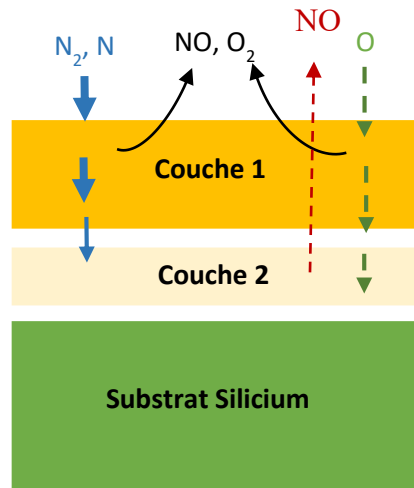


Figure 79 : Schématisation du processus de nitruration pour un silicium désoxydé (la flèche rouge indique la désorption additionnelle de NO de la couche 2 à 500°C).

Le processus de nitruration des surfaces de Si avec l'ECR repose principalement sur la diffusion d'espèces radicalaires azote et oxygène dans le silicium. L'azote réagit avec le silicium engendrant la formation d'une couche de surface plus riche en azote (45%) qu'en oxygène (15%). Cela s'explique principalement par la prédominance de la quantité d'azote envoyée vers la surface par rapport à celle de l'oxygène, ainsi que par le fait que le coefficient de diffusion de l'azote dans le Si(100) est plus grand que celui de l'oxygène [29](Tableau 15).

De plus l'oxygène provenant de la contamination de la source, peut soit réagir avec le silicium et former des liaisons Si-O dans la couche de surface, soit se recombinaison avec l'azote pour former des espèces NO. Ces espèces NO migrent et se désorbent de la surface comme mis en évidence dans [30–32]. Cependant, une quantité non négligeable d'oxygène est détectée dans la couche de surface (15%), pouvant être expliquée par plusieurs facteurs.

D'une part, ces impuretés peuvent influencer la réactivité de l'azote atomique, ce qui pourrait conduire à un ralentissement du processus de diffusion de l'azote, comme il est démontré dans la référence [33]. D'autre part, l'oxygène est beaucoup plus réactif que l'azote vis-à-vis du silicium. De plus, la faible énergie cinétique des atomes d'azote et d'oxygène radicalaire entraîne une

diffusion lente de ces espèces, contrairement aux espèces ioniques. Cela résulte en une faible probabilité qu'un atome d'azote rencontre un atome d'oxygène pour former des espèces NO, lesquelles se désorbent ensuite en surface.

De plus, la forte probabilité de réaction de l'azote atomique avec les liaisons Si-Si et /ou Si-O se traduit par une forte incorporation d'azote dans la couche de surface (45 %) et une moindre diffusion vers l'interface (couche 2) (20%)[34]. Étant donné que l'azote est davantage incorporé dans la couche 1, une quantité plus importante d'oxygène par rapport à l'espèce N diffusante migre vers l'interface [34]. Cela entraîne la formation d'une couche interfaciale d'oxynitride de silicium, riche en oxygène (couche 2), d'environ 30 %, comme observé dans [34].

L'augmentation de la température de nitruration favorise la diffusion et la réactivité des espèces atomiques d'azote et d'oxygène [29]. En effet, les coefficients de diffusion à 500°C sont plus importants qu'à 25°C (Tableau 15).

Pour Si (100), l'augmentation de la température de nitruration révèle une quantité plus importante d'oxygène dans la couche 1 (25%) par rapport à la température ambiante (15%)(Tableau 13). Cette augmentation peut être attribuée à une amélioration de la réactivité de l'oxygène à haute température, celui-ci étant plus réactif que l'azote vis-à-vis du silicium. Ainsi, cela entraîne une augmentation de la création de liaisons Si-O dans la couche 1.

Cependant, nous observons également une diminution de la concentration en oxygène ainsi que de l'épaisseur de la couche interfaciale en fonction de la température pour Si (100) (Tableau 13). Cette diminution met en évidence le phénomène de désorption des espèces NO à 500°C dans la couche interfaciale. Ce phénomène de désorption des espèces NO peut se produire simultanément avec le phénomène de diffusion des espèces atomiques.

Pour l'orientation cristallographique (111), les coefficients de diffusion de l'azote et de l'oxygène à 500°C ont été extraits à l'aide des modèles théoriques [35,36] et sont présentés dans le Tableau 15. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le Si (111) ($D_0=4.70 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) est plus faible par rapport à celui du Si (100) ($D_0=2.05 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) à 500°C [29][35,36]. Cela explique le léger appauvrissement en oxygène dans la couche de surface et interfaciale par rapport au Si (100), mais globalement, les diffusions et les réactions des espèces d'azote et d'oxygène ne sont que peu affectées par l'orientation de la surface de départ.

| | T = 25°C | T = 500°C |
|---------|---|---|
| | Coefficient de diffusion (cm ² s ⁻¹) | Coefficient de diffusion (cm ² s ⁻¹) |
| Si(100) | D _N = 2.05 10 ⁻³⁰ [29] | D _N = 2.37 10 ⁻¹⁵ [29] |
| | D _O = 5.90 10 ⁻³³ [29] | D _O = 2.05 10 ⁻¹⁷ [29] |
| Si(111) | D _N = 6.43 10 ⁻²³ [35][36] | D _N = 4.44 10 ⁻¹¹ [35][36] |
| | D _O = 1.96 10 ⁻⁴⁴ [35][36] | D _O = 4.70 10 ⁻¹⁸ [35][36] |

Tableau 15 : Coefficient de diffusion des espèces azote et oxygène dans le Si(100) et le Si(111) et des vitesses de nitruration pour deux températures 25°C et 500°C.

3.4.4. Effet du temps de nitruration

Dans le but d'étudier l'impact du temps de nitruration sur le processus de nitruration, deux substrats Si (100) désoxydés, sont nitrurés à l'aide d'une source ECR à une température de 500°C, pendant deux durées de nitruration différentes, 1h et 3h.

| Temps de nitruration | Couche 1 : couche de surface | | | | Couche 2 : Couche interfaciale | | | | d=d ₁ +d ₂ (nm) |
|----------------------|------------------------------|-----|-----|---------------------|--------------------------------|-----|-----|---------------------|---------------------------------------|
| | Si % | N % | O % | d ₁ (nm) | Si % | N % | O % | d ₂ (nm) | |
| 1h | 40 | 45 | 15 | 2.21 | 55 | 20 | 25 | 0.33 | 2.54 |
| 3h | 40 | 35 | 25 | 3.33 | 55 | 30 | 15 | 0.31 | 3.64 |

Tableau 16 : Composition chimique et l'épaisseur de la couche de nitrure de silicium obtenue par le modèle bicouche pour deux substrats de Si (100) désoxydés et nitrurés pendant 1 heure et 3 heures à 500°C par la source ECR .

Les résultats du Tableau 16 révèlent une diminution de la teneur en azote dans la couche de surface, passant de 45% à 35% en fonction du temps de nitruration. De plus, nous constatons une augmentation de la concentration en oxygène dans la couche de surface en augmentant le temps de nitruration. L'augmentation de la durée de nitruration favorise la création de liaisons Si-O dans la couche 1 due à l'augmentation de la réactivité des espèces atomiques d'oxygène à température élevée (500°C). Cependant, la couche interfaciale présente une concentration plus importante en azote en augmentant le temps de nitruration, passant de 20% à 30%. De plus, une diminution de

la concentration en oxygène est détectée à mesure que la durée de nitruration augmente, ce qui est due à la désorption des espèces NO créées dans la couche 2, lesquelles se désorbent en surface.

Par conséquent, deux phénomènes physiques se déroulent simultanément lors de la nitruration par la source ECR, parmi lesquels on peut citer le phénomène de diffusion des espèces atomiques, et la désorption des espèces NO à la surface.

Les calculs d'épaisseurs montrent une augmentation de l'épaisseur de la couche de surface en augmentant le temps de nitruration. De plus, la couche interfaciale présente une faible épaisseur quel que soit le temps de nitruration, ce qui montre une interface abrupte.

Le tableau 17 présente un récapitulatif des principaux résultats en fonction des paramètres d'élaboration des couches nitrurées.

| | | <u>Nitruration par la GDS</u> | |
|----------------|---|--|---------------------------------------|
| | | <u>Couche de surface (couche 1)</u> | <u>Couche interfaciale (couche 2)</u> |
| Si(100) | <p>Cas : Si oxydé et désoxydé : à 25°C et à 500°C</p> <p>Composition : 50 % de Si, 45-50 % de N, et 0-5 % d'oxygène</p> <p>*Les espèces azotées (N⁺ et N₂⁺) réagissent avec le silicium pour former des liaisons Si-N.</p> <p>*Les ions O⁺ du plasma ou de la couche d'oxyde natif réagissent avec</p> | <p>Cas : Si désoxydé, nitruré à 25°C et 500°C</p> <p>Composition : à 500°C, plus riche en azote qu'en oxygène (contrairement à 25°C), et l'épaisseur devient plus faible :</p> <p>*Phénomène de désorption des espèces NO favorisé par la température de nitruration</p> <p>Cas : Si oxydé, nitruré à 25°C et à 500°C</p> <p>Composition : concentration élevée d'oxygène par rapport à l'azote :</p> <p>*Migration des ions O⁺ provenant de la contamination de la source et de l'oxyde natif vers l'interface</p> | |
| | <p>les ions azote dans la couche 1 pour former des espèces NO qui se désorbent de la surface.</p> | <p>Pour Si oxydé et désoxydé : à 25°C et 500°C</p> <p>Composition : concentration d'azote plus élevée (35-25 %) par rapport à l'oxygène (15-5 %) :</p> <p>*Faible incorporation de l'oxygène dans la couche interfaciale due à la compacité cristallographique du substrat : impact sur les vitesses de diffusion des espèces ioniques.</p> | |

| <u>Nitruration par l'ECR</u> | | |
|-------------------------------------|---|--|
| | <u>Couche de surface (couche 1)</u> | <u>Couche interfaciale (couche 2)</u> |
| Si(100) | <p>Pour Si désoxydé : à 25°C et à 500°C</p> <p>Composition : 40 % de Si, 45-35 % de N, et 25-10 % d'oxygène :</p> <p>*Les espèces azotées N diffusent et réagissent avec le silicium, formant des liaisons Si-N.</p> | <p>Pour Si désoxydé : à 500°C</p> <p>Composition : - Plus riche en azote (30-25 %) qu'en oxygène (20-15 %), contrairement à 25°C : - Peu de variations dans la composition de la couche entre les deux orientations</p> <p>*Phénomène de désorption des espèces NO favorisé par la température de nitruration.</p> <p>* La compacité des plans cristallographiques influence peu les vitesses de diffusion des différentes espèces atomiques.</p> |
| Si(111) | <p>*L'oxygène, plus réactif que l'azote vis-à-vis du silicium, pourrait réagir avec les liaisons Si-Si et/ou Si-N ou se désorber sous forme d'espèces NO.</p> | |

Tableau 17: Récapitulatif des principaux résultats du modèle XPS en fonction des paramètres d'élaboration des couches nitrurées.

3.5. Etude microscopique

Nous nous sommes également intéressés à la morphologie des couches nitrurées. Ainsi, une caractérisation des films par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR-TEM) a été réalisée.

La figure 80 et la figure 81 illustrent les clichés MEB obtenus pour les couches nitrurées à 25°C pendant 3h et à 500°C pendant 1h et 3h par la source GDS et ECR.

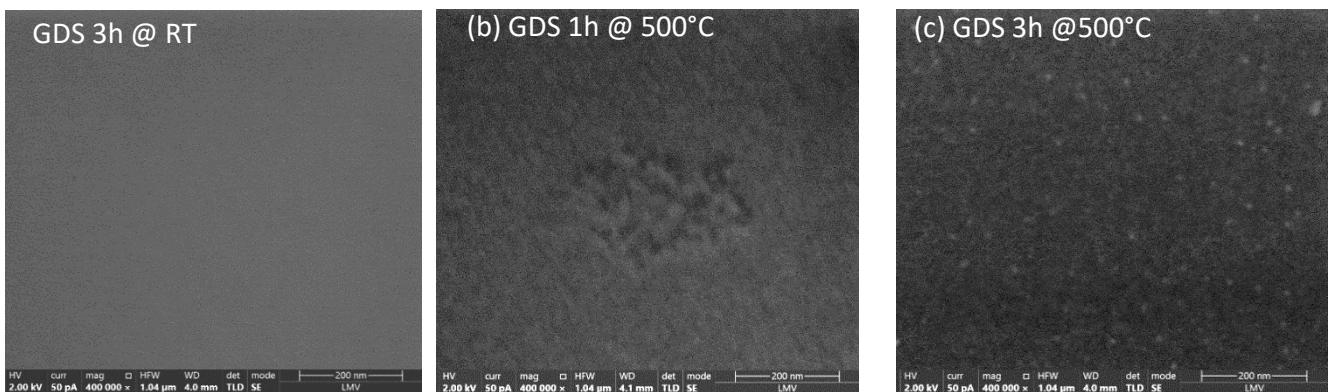


Figure 80 : Images MEB obtenues sur des échantillons Si(100) nitruré par la GDS (a) 3h à température ambiante (b) 1h à 500°C et (c) 3h à 500°C.

La figure 80(a) montre que la surface du film de nitrure est uniforme et homogène. Une modification de l'état de surface apparaît lors d'une nitruration à 500°C (figure 80b), laquelle devient plus marquée avec l'augmentation du temps de nitruration (figure 80c). Ces observations suggèrent que la température de nitruration engendre une évolution de l'état de surface des films au cours du processus de nitruration.

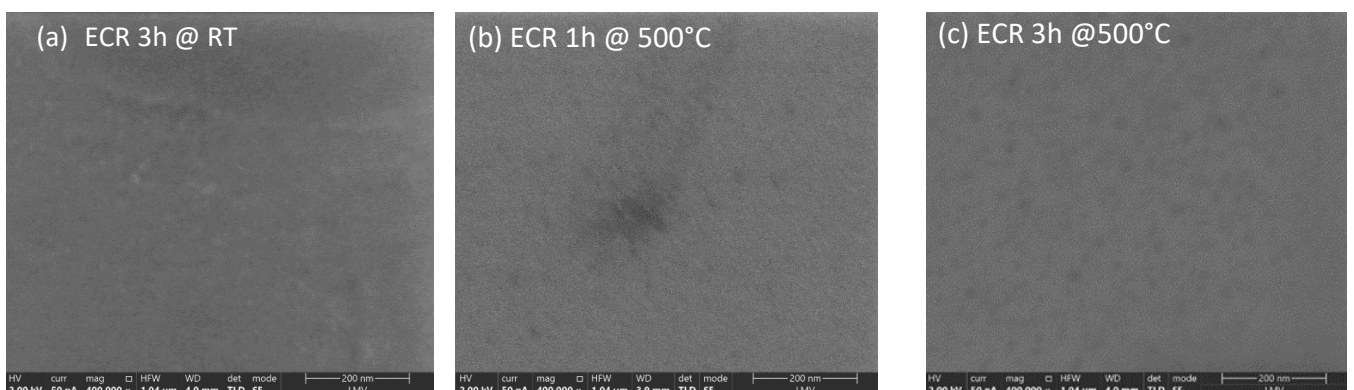


Figure 81 : Images MEB obtenues sur les échantillons nitrurés (a) à température ambiante pendant 3h (b) à 500°C pendant 1h (c) à 500°C pendant 3h.

La figure 81 ((b) et (c)) révèle l'apparition de zones sombres pour une température de nitruration de 500°C qui augmentent avec le temps de nitruration. Cependant ces zones ne sont pas observables à température ambiante (figure 81 (a)).

Nous constatons donc que quel que soit la source de nitruration utilisée, nous observons une modification de l'état de surface des films de nitrure en fonction de la température et de la durée de la nitruration (figure 80 et figure 81). Cependant, nous remarquons un changement de l'état de surface des films plus marquée lors de la nitruration avec la source GDS par rapport à l'ECR. Cela peut s'expliquer par la nature des espèces azotées produites par les deux sources ainsi que par l'effet du bombardement ionique généré par les espèces ioniques lors de la nitruration par la source GDS. En effet, à haute température, les espèces ioniques générées par la source GDS possèdent une énergie cinétique plus élevée par rapport à la température ambiante, ce qui entraîne une augmentation significative de la pulvérisation des atomes de silicium, provoquant ainsi une augmentation de la formation de défauts en surface (figure 83).

Afin de déterminer si ces modifications de surface sont attribuées à la rugosité ou à d'autres types de défauts, il serait nécessaire de caractériser les échantillons en utilisant de la microscopie à champ proche, comme cela a été réalisé dans l'étude de Daisuke Matsushita et *al.*[37]. En effet, ils ont utilisé la technique de Microscopie à Effet Tunnel (STM) pour identifier le type de défauts correspondant aux zones sombres formées lors du processus de nitruration du Si (100) à l'aide d'azote radicalaire. Cependant nous n'avons pas eu la possibilité de faire ce type de mesure.

Afin d'approfondir notre analyse, nous examinons des couches nitrurées à l'aide de la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM). Nous avons réalisé des images par HR-TEM sur des échantillons nitrurés à 500°C pendant 1h et pendant 3h à l'aide de la source GDS, ainsi que sur un échantillon nitruré à 500°C pendant 3h par la source ECR (figure 82 et figure 84).

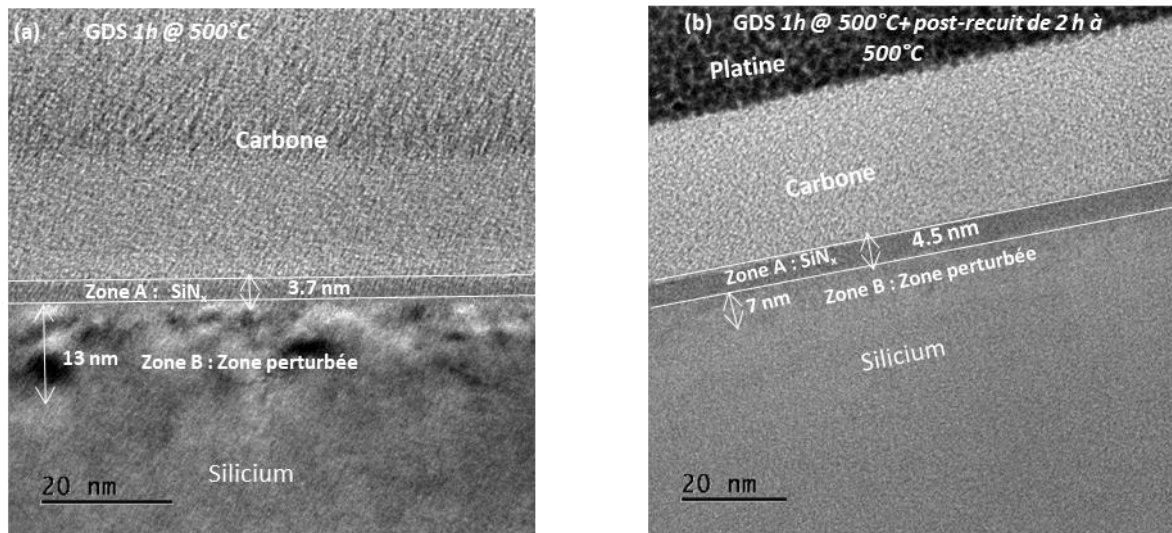


Figure 82 : Images HR-TEM (a) Si(100) désoxydé et nitruré pendant 1h à 500°C. Source N₂ utilisée : GDS (b) Si(100) désoxydé et nitruré pendant 1 h à 500°C après un recuit de 2 h à 500°C.

Les images en coupe HR-TEM révèlent trois zones distinctes : la couche de nitrure amorphe (zone A), une zone perturbée (zone B) et le substrat silicium (figure 82(a)).

Pour les couches nitrurées par la source GDS : le Si (100) nitruré pendant 1h à 500°C, l'épaisseur de la couche de nitrure (zone A) mesurée est d'environ 3.7 nm. Cette valeur est plus faible que la valeur calculée à partir de notre modèle bicouche, où l'épaisseur totale du film est d'environ 5 nm (voir figure 76). Ceci est dû au faible contraste entre les différentes couches observées par HR-TEM.

De plus, nous constatons l'existence d'une zone riche en défauts (zone B) sur une profondeur de 13 nm localisée dans la région du substrat Si. Rajkumar Sahu et *al.* [38] ont observé que lors de l'implantation ionique d'azote d'énergie de 12 keV, la profondeur des défauts générés peut atteindre une valeur d'environ 18 nm.

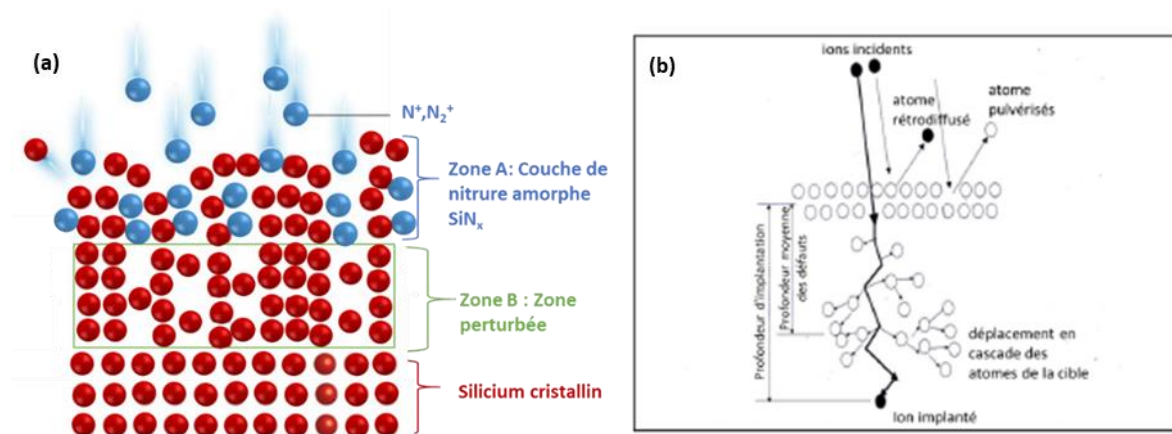


Figure 83 : (a) illustration des interactions azote silicium produites lors de la nitruration. (b) Interaction des ions avec un matériau [39].

L'incorporation des ions azote (N^+ et N_2^+ possédant une énergie de 2.5 keV), générés par la source GDS dans le silicium engendre une perte de leur énergie selon le processus de freinage nucléaire, au cours duquel le transfert d'énergie se fait vers les atomes de Si du substrat. Si l'énergie transférée à l'atome dépasse son seuil d'énergie de déplacement (qui est de 15 eV dans le cas du silicium), l'atome va être déplacé et mis en position interstitielle, laissant un site vacant (lacune). Ce couple de défauts constitué d'un interstitiel et d'une lacune est appelé paire de Frenkel. De plus, si l'atome de Si acquiert assez d'énergie lors de ce processus, il produira lui-même des collisions supplémentaires et donnera également lieu à une cascade de collisions (figure 83 (b)) entraînant ainsi la formation d'une zone interfaciale riche en défaut comme observé dans [40,41].

Cependant quand, le niveau de dommage dépasse le seuil critique, c'est-à-dire un déplacement de plus de 10% des atomes, une amorphisation se produit [42].

Dans la zone A, l'amorphisation du Si facilite la diffusion de l'azote et sa réaction avec les atomes de silicium, car les liaisons chimiques y sont moins rigides que dans les zones cristallines (figure 83(a)).

La zone B résulte du phénomène de cascades de collisions, dans laquelle le substrat conserve son ordre cristallin, malgré la présence de nombreux défauts (figure 83 (a)).

De manière à diminuer cette zone perturbée, nous avons réalisé un post-recuit d'une durée de 2h sous vide à 500°C. La figure 82 (b) révèle une diminution notable de la profondeur des défauts (zone B) après le recuit, passant de 13 nm à 7 nm.

Le recuit à haute température (500°C) engendre une diffusion des défauts et de ce fait augmente la probabilité de recombinaison des défauts interstitiel-lacune. Ce phénomène est connu sous le nom d'auto-guérison [43,44].

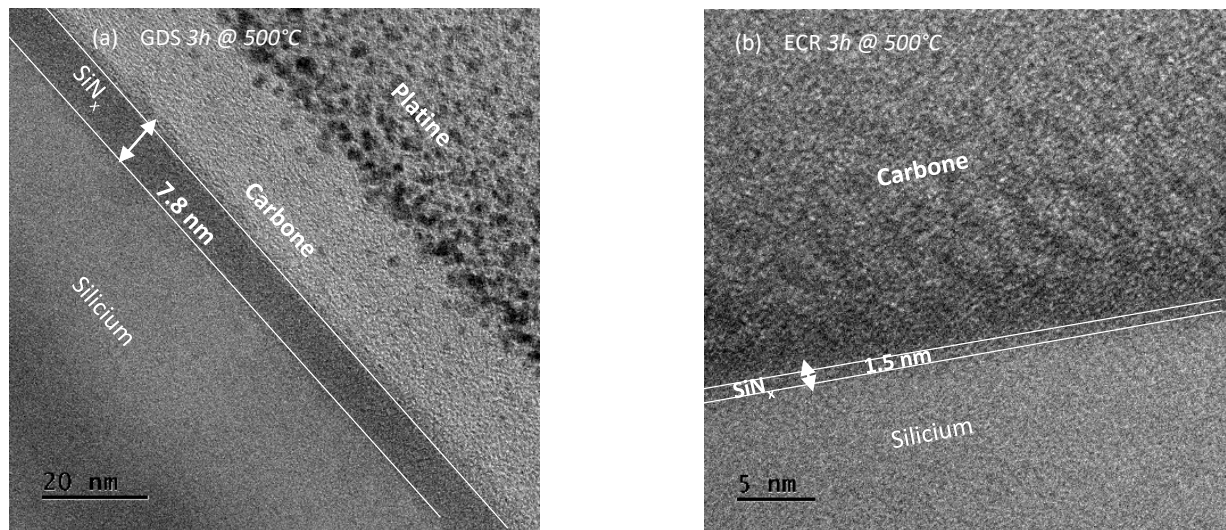


Figure 84 : Image HRTEM de (a) Si(100) désoxydé et nitruré pendant 3 h à 500°C. Source N₂ utilisée : GDS et (b) Si (100) désoxydé et nitruré pendant 3 h à 500°C par la source ECR.

Dans le cas d'une nitruration de 3 heures à 500°C, l'épaisseur de la zone A nitrurée est plus importante : 7.8 nm. Cette valeur correspond à celle obtenue à l'aide du modèle XPS (d=7.3 nm) (figure 84(a)). La zone B perturbée est beaucoup moins marquée (la figure 84(a)), résultant de l'augmentation de l'épaisseur de la couche nitrurée et du mécanisme d'auto-guérison des défauts.

Pour les échantillons nitrurés par la source ECR : l'image HR-TEM obtenu sur un Si(100) nitrurée pendant 3 h à 500°C (Figure 84(b)) révèle une épaisseur de nitrure entre 1-2 nm plus faible qu'avec la GDS. En comparaison avec la valeur obtenue à l'aide du modèle XPS (3.6 nm), cette valeur semble un peu faible. En effet, les espèces atomiques azote produites par la source ECR ne provoquant pas d'amorphisation du silicium, la vitesse de nitruration est donc plus faible qu'avec la source GDS. Dans ce cas, nous n'observons pas de zone perturbée. L'interface entre la couche de nitrure et le substrat de silicium est abrupte.

Dans cette section, nous avons montré que lors de la nitruration avec la source GDS, une zone perturbée riche en défauts est formée, engendré par un effet de bombardement ionique qui se superpose aux phénomènes de diffusion des espèces ioniques dans le silicium.

Nous avons conclu qu'un post recuit après nitruration et/ou l'augmentation du temps de chauffage lors du processus de nitruration est une solution pour réduire les défauts créés.

En revanche, l'utilisation de la source ECR, permet de créer un film de nitrure moins épais mais sans zone perturbée.

Cette section, nous conduit à conclure que la source ECR peut être préférable à la source GDS pour le processus de nitruration. En effet, nous supposons que la zone perturbée pourrait entraîner une augmentation de la densité d'état interface, un aspect qui sera examiné dans le chapitre 4.

Après avoir maîtrisé l'élaboration des couches SiN_x ainsi que l'influence des paramètres expérimentaux sur la composition et l'épaisseur de la couche, nous nous intéressons par la suite à étudier l'évolution de ces couches suite à la remise à l'air et à un recuit après son exposition à l'air.

3.6. Evolution des couches nitrurées avant dépôt de la couche antireflet

Comme nous l'avons abordé dans le chapitre 1, ces couches de silicium nitrurées (SiN_x) seront utilisées comme couche tampon entre le substrat de silicium et la couche antireflet de nitrure de silicium. Cette dernière étant déposée par pulvérisation cathodique dans une enceinte de croissance non connectée au bâti ultra-vide, nous proposons dans ce chapitre d'étudier par spectroscopie XPS, les modifications de l'environnement chimique en fonction de différents post-traitements. La couche SiN_x sera :

- Exposée à l'air pendant différents temps
- Post-recuite sous vide à 400°C, température correspondant à la température de dépôt des couches antireflets après remise à l'air.

3.6.1. Exposition à l'air des couches tampon (SiN_x)

Dans cette section, nous étudions l'influence de l'exposition de la couche tampon (SiN_x) à l'air ambiant. La remise à l'air peut entraîner la formation d'un oxyde de surface de qualité médiocre ou d'un oxynitrure natif, ce qui peut influencer les caractéristiques électriques.

Après une nitruration pendant 1 h avec une source GDS à 500°C d'un substrat Si (100) désoxydé, la surface a été exposée à l'air à température ambiante pendant des périodes de 10 minutes, 1 heure, 3 heures, 8 heures et 21 heures.

Après chaque exposition, l'échantillon est réintroduit dans la chambre d'analyse pour une caractérisation AR-XPS à des angles de 0°, 20°, 40° et 60°. En combinant les observations AR-XPS et les résultats de modèle d'atténuation, nous pouvons étudier les modifications de l'environnement chimique de certains éléments (Si, N, O..) et évaluer l'épaisseur de la couche tampon après chaque cycle d'exposition.

Avant d'aborder les décompositions détaillées des spectres XPS, nous avons superposé les pics N1s, Si2p, O1s et C1s, acquis à un angle de 0°, après remise à l'air pendant différentes durées (figure 85).

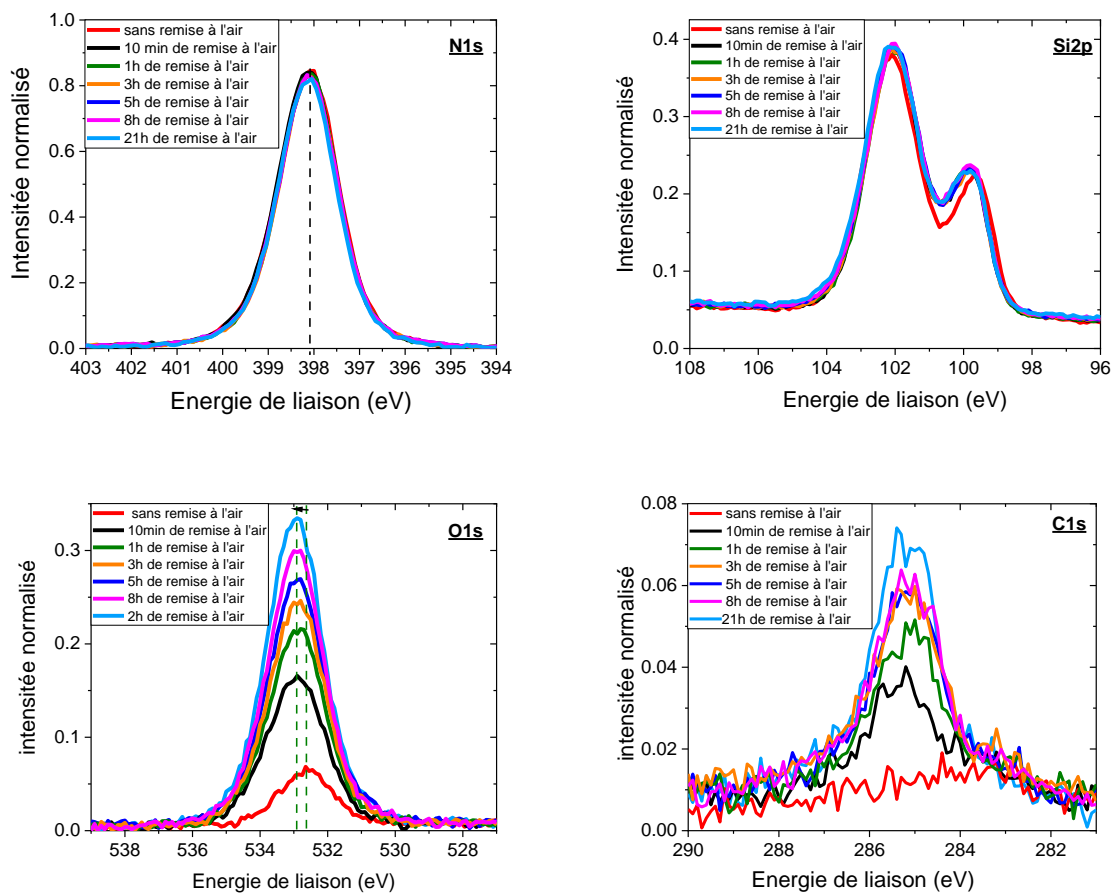


Figure 85: Evolution des pics N1s, Si2p, O1s et C1s enregistrés à 0° après différentes durées d'exposition à l'air (10 min-21h), avec normalisation par rapport au pic N1s.

La superposition des pics N1s ne révèle ni décalage en énergie de liaison du pic en fonction du temps de remise à l'air, ni variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM), suggérant ainsi que ce pic n'est pas affecté par la remise à l'air. De ce fait, les pics Si2p, O1s et C1s ont été normalisés par rapport au pic N1s.

Quelle que soit la durée de la remise à l'air, le pic Si2p ne révèle aucun changement significatif en terme d'énergie de liaison et de FWHM, indiquant ainsi l'absence de toute nouvelle contribution détectée.

Nous observons un déplacement en énergie du pic O1s vers des énergies plus élevées au cours de l'exposition à l'air jusqu'à 0.3 eV (voir figure 85). Ce déplacement montre une modification de l'environnement chimique au cours du temps de remise à l'air. De plus, nous constatons que l'intensité du pic O1s augmente avec la durée de l'exposition à l'air. De manière simultanée, nous observons l'apparition et l'augmentation d'un pic C1s avec le temps de remise à l'air.

Nous notons des évolutions similaires des pics O1s et C1s enregistrés à des angles d'analyse de 20°, 40° et 60° (non montrés ici).

Les évolutions des rapports d'aires O1s/Si2p, N1s/Si2p et C1s/Si2p enregistrés à 0° en fonction du temps de remise à l'air sont présentés figure 86.

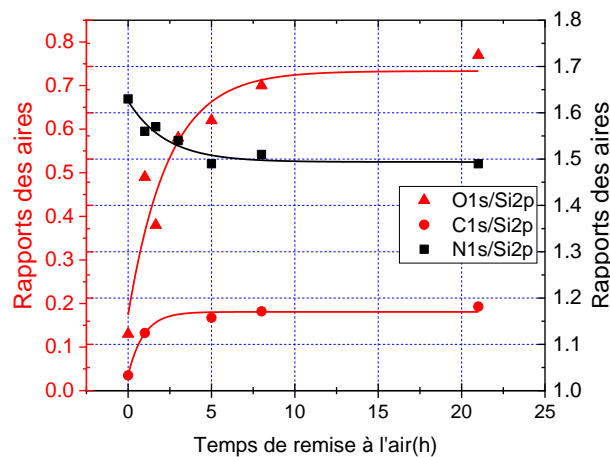


Figure 86: Évolution des rapports de surface N1s/Si2p, O1s/Si2p et C1s/Si2p enregistrés à l'angle d'émission de 0° en fonction du temps d'exposition à l'air

Nous constatons que le rapport N1s/Si2p varie peu pour des temps de remise à l'air inférieur à 5h. Au-delà, aucune modification significative n'est observée. Nous observons une augmentation du rapport O1s/Si2p et C1s/Si2p puis un plateau est atteint aux alentours de 8h. Les deux rapports C1s/Si2p et O1s/Si2p évoluent de manière similaire en fonction du temps d'exposition.

S. I. Raider et *al.*[45] ont observé un décalage vers des énergies de liaison plus élevées du pic Si2p et une augmentation de sa largeur à mi-hauteur (FWHM) lors de l'exposition à l'air du film Si₃N₄, en fonction du temps de remise à l'air. Ils ont également constaté une diminution significative de l'intensité du pic N1s et une augmentation de l'intensité du pic O1s, suggérant ainsi une oxydation de la surface du film. De plus, Maguire et *al* [46] ont rapporté une oxydation rapide de la surface d'un film de nitrure de silicium, dans lesquels l'oxygène a été identifié par spectroscopie Auger à la surface du film.

Contrairement à ces deux travaux, nos résultats montrent que les pics Si2p et N1s ne sont pas affectés en terme d'énergie de liaison de largeur à mi-hauteur et d'intensité lors de la remise à l'air dans cette étude. Ainsi, cela montre qu'aucun phénomène de chimisorption de l'oxygène à la surface du film lors de la remise à l'air ne se produit. De ce fait, nous pouvons suggérer la formation d'une couche de contamination contenant de l'oxygène et du carbone à la surface de la couche nitrurée.

Par la suite, nous présentons dans la figure 87, l'évolution des rapports O1s/Si2p et C1s/Si2p en fonction de l'angle d'émission ($\theta = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ$ et 60°) pour différentes durées d'exposition à l'air.

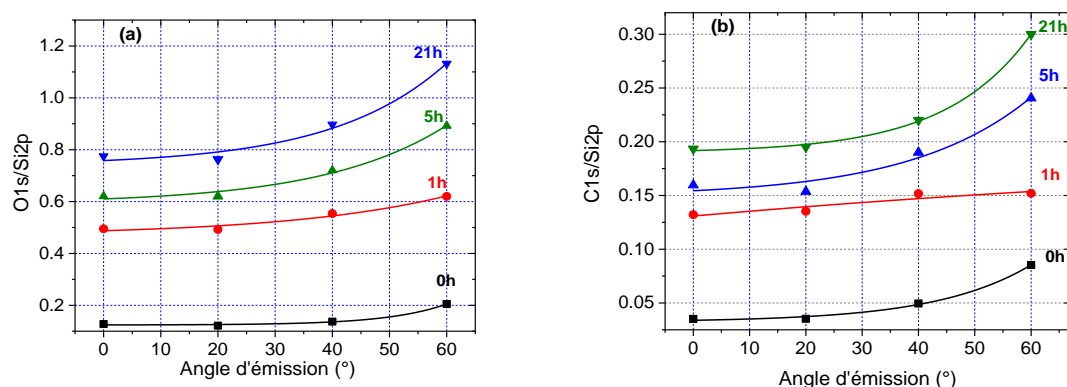


Figure 87: Évolution des rapports d'aires (a) O1s/Si2p et (b) C1s/Si2p avant et après 1h, 5h et 21h d'exposition à l'air en fonction de l'angle d'émission.

Nous constatons que plus l'angle devient rasant et plus les rapports O1s/Si2p et C1s/Si2p augmentent quelle que soit la durée de remise à l'air. L'augmentation de l'angle d'émission engendre une diminution de l'épaisseur analysée, confirmant que les atomes d'oxygène et de carbone proviennent principalement de la couche superficielle de contamination.

A partir des intensités ARXPS enregistrées avant et après la remise à l'air, nous avons calculé l'épaisseur de la couche de contamination formées en se basant sur un modèle simple d'atténuation du signal de Si par la couche de contamination. Nous nous intéressons à la contribution Si-Si du pic de Si2p. Notons I_0 , son intensité avant la remise à l'air et I'_0 son intensité après la remise à l'air. L'expression théorique du coefficient d'atténuation des photoélectrons de Si provenant du substrat traversant une épaisseur d de la couche de contamination s'écrit sous la forme :

$$\alpha = \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Si} \cos(\theta)}\right) = \frac{I'_0}{I_0}$$

Où d est l'épaisseur de la couche contamination et λ_{Si} est le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons provenant du Si et traversant la couche de contamination. Les valeurs des libres parcours moyens inélastiques utilisées obtenus par le logiciel Quases-IMFP TPP2M [47].

L'épaisseur de la couche de contamination est obtenue lorsque le coefficient d'atténuation α théorique est égale au rapport des intensités expérimentales. L'épaisseur déterminée de la couche varie de 0.3 nm (t=10 min) à 0.7 nm (t=21h) en fonction de la durée d'exposition à l'air.

Après avoir évalué l'impact de la remise à l'air sur la couche tampon SiN_x, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence d'un post-recuit à 400°C effectué après la remise à l'air sur la composition de ces couches par XPS.

3.6.2. Influence d'un traitement thermique à 400°C

Dans cette section, nous avons effectué un recuit sous vide à une température de 400°C, correspondant à la température de croissance des couches antireflets que nous réaliserons par la suite. Préalablement, la couche tampon a été exposée à l'air pendant une heure, correspondant au temps moyen de transfert entre le bâti ultra-vide et la chambre de croissance PVD.

L'objectif de cette analyse est d'étudier les changements de l'environnement chimique de certains éléments (Si, N, O...) résultant de ce traitement thermique.

La Figure 88 illustre la superposition des pics N1s, Si2p, O1s et C1s détectés avant et après à une remise à l'air de la couche tampon et un recuit sous vide à 400°C après son exposition à l'air.

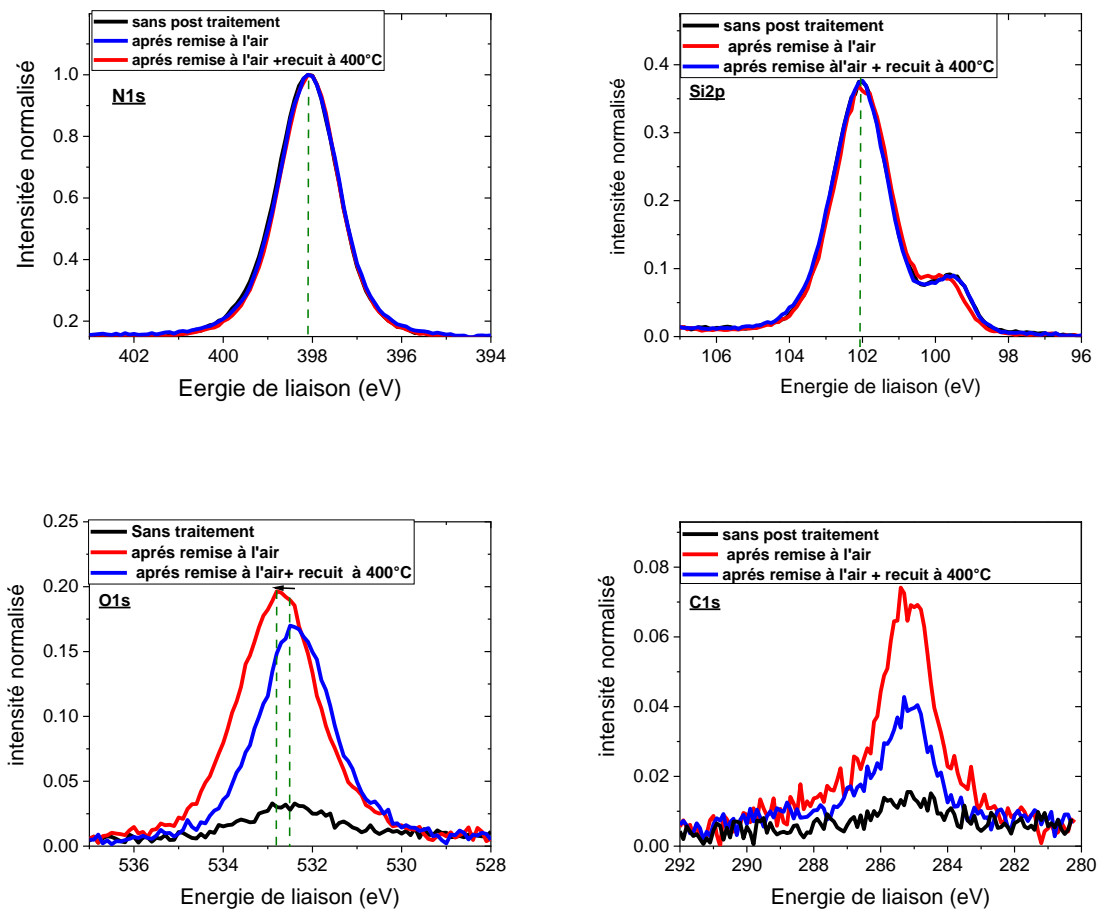


Figure 88: Superposition des pics N1s, Si2p, O1s et C1s de la couche tampon : sans post-traitement, suite à une exposition à l'air pendant 1 heure et suite à un recuit sous vide à 400°C après sa remise à l'air, enregistrés à 0°, avec normalisation par rapport au pic N1s.

Nous observons que le pic N1s ne présente aucun changement significatif en terme d'énergie de liaison (398.1 eV) et de FWHM. De plus, le rapport N1s/Si2p n'a pas été influencé que ce soit après la remise à l'air ou après la remise à l'air et d'un recuit sous vide comme illustré dans la figure 89.

La superposition des pics Si2p ne révèle aucune nouvelle contribution ni changement d'énergie de liaison, que ce soit après la remise à l'air ou après la remise à l'air et d'un recuit sous vide. De plus, aucune variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) n'est observée.

En revanche, comme expliqué dans la section précédente, nous observons un changement notable dans le pic O1s après l'exposition de la couche tampon à l'air.

Suite à un traitement thermique d'une heure, le pic O1s se décale vers des énergies plus basses, à 532.6 eV, attribué aux liaisons O-Si. Nous constatons une diminution du rapport O1s/Si2p après le recuit (figure 89). L'intensité du pic C1s diminue également très fortement suite au recuit sous vide à 400°C (figure 89). Ces constatations montrent la désorption de l'oxygène et du carbone physisorbés en surface lors de la mise à l'air.

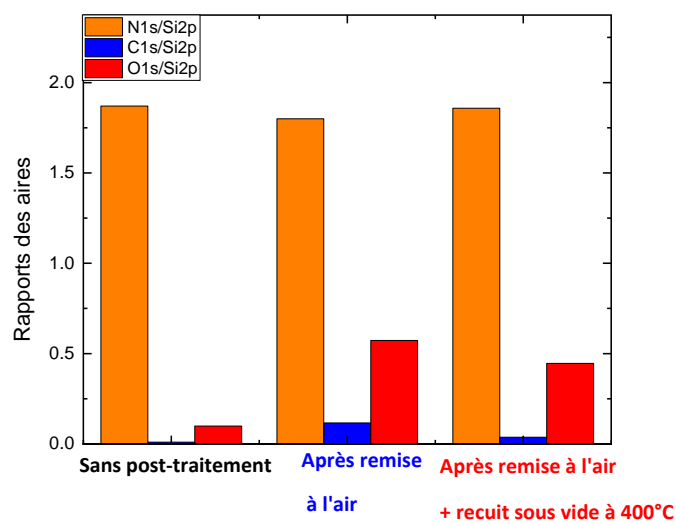


Figure 89: Evolutions des rapports d'aires N1s/Si2p, C1s/Si2p et O1s/Si2p de la couche tampon : sans post-traitement, suite à une exposition à l'air pendant 1 heure, suite à une exposition à l'air pendant 1 heure et à un recuit sous vide à 400°C.

De ce fait, nous suggérons que la couche tampon ne subit aucune modification après la remise à l'air suivie d'un recuit sous vide, confirmant ainsi sa stabilité face à l'oxydation à l'air et du recuit après son exposition à cette atmosphère.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré des couches ultrafines de nitrure de silicium par nitruration de surfaces de silicium à l'aide de deux sources plasma N_2 (GDS et ECR). Différents paramètres d'élaboration ont été étudiés (orientation du substrat, l'état initial du substrat, la température de nitruration, etc.) dans le cas des deux types de source de nitruration. A l'aide de mesures in-situ par spectroscopie ARXPS, nous avons pu accéder dans un premier temps aux différents environnements chimiques des atomes de Si, N, O présents dans la couche de nitrure créée.

Dans un second temps, nous avons développé un modèle bicouche permettant de déterminer l'épaisseur du film de nitrure et sa composition chimique. Les résultats de modèle ARXPS nous ont permis de comprendre les différents mécanismes qui se produisent lors du processus de nitruration.

Dans le cas de l'utilisation de la source GDS pour Si (100) et (111), un équilibre est établi entre la quantité d'atomes de N (50%) et les atomes de Si (50%) dans la couche de surface indiquant une absence d'oxygène dans cette couche. Lorsque nous utilisons la source ECR, nous remarquons la présence d'oxygène (10-25 %) et une concentration similaire de Si (40 %) et d'azote (35-45 %). Pour la couche interfaciale, indépendamment de la source de nitruration (ECR et GDS), une concentration significative en oxygène a été détectée qui décroît en fonction de la température de nitruration. L'épaisseur de cette couche varie en fonction du temps de nitruration dans le cas de la GDS mais reste constante avec une valeur très faible (0.33 nm) dans le cas de l'ECR. Notons que l'épaisseur totale de la couche de nitrure est plus importante dans le cas de la GDS que de l'ECR. Par conséquent, la source GDS a une vitesse de nitruration beaucoup plus grande que l'ECR.

Après avoir maîtrisé l'élaboration de ces couches tampon SiN_x , nous avons étudié l'évolution de ces couches lors de l'exposition à l'air et après un recuit à 400°C. Nos résultats indiquent que la couche tampon ne subit aucune modification, confirmée par l'absence de phénomène de chimisorption de l'oxygène à la surface du film lors de la remise à l'air. De plus, nous avons démontré la stabilité de la couche tampon face au recuit après son exposition à l'air. Le chapitre 4 sera consacré à l'étude de l'impact de cette couche tampon sur les propriétés optiques et électriques des hétérostructures réalisées avec et sans la couche tampon.

Références Chapitre III

- [1] P. Garnier, Silicon Surface Passivation in HF Solutions for Improved Gate Oxide Reliability, 255(2016) 8–12. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.255.8>
- [2] G. Mende, J. Finster, D. Flamm, D. Schulze, Oxidation of etched silicon in air at room temperature; measurements with ultrasoft x-ray photoelectron spectroscopy (ESCA) and neutron activation analysis, Surf. Sci. 128 (1983) 169–175. [https://doi.org/10.1016/s0039-6028\(83\)80024-7](https://doi.org/10.1016/s0039-6028(83)80024-7)
- [3] L. Ley, J. Reichardt, and R.L. Johnson, Static Charge Fluctuations in Amorphous Silicon, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1664-1667. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.3284>
- [4] P. Cova, S. Poulin, O. Grenier, R.A. Masut, A method for the analysis of multiphase bonding structures in amorphous SiO_xN_y films, J. Appl. Phys. 97 (2005) 073518 1-10. <https://doi.org/10.1063/1.1881774>
- [5] W.A.M. Aarnink, A. Weishaupt, A. van Silfhout, Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS) and a modified Levenberg-Marquardt fit procedure: a new combination for modeling thin layers, Appl. Surf. Sci. 45 (1990) 37–48 [doi.org/10.1016/0169-4332\(90\)90018-U](https://doi.org/10.1016/0169-4332(90)90018-U)
- [6] M.P. Seah, S.J. Spencer, Ultrathin SiO₂ on Si IV. Intensity measurement in XPS and deduced thickness linearity, Surf. Interface Anal. 35 (2003) 515-524. <https://doi.org/10.1002/sia.1565>
- [7] C.S. Fadley, Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy, Prog. Surf. Sci. 16 (1984) 275-388. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(84\)90001-7](https://doi.org/10.1016/0079-6816(84)90001-7)
- [8] H. Mehdi, Étude de la passivation du GaAs (100) par nitruration par plasma N₂ sous ultra-vide, thèse de doctorat, Université de Clermont auvergne, tel-02100972, pp.145, 2018
- [9] D.A. Shirley, High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, Phys. Rev. B. 5 (1972) 4709-4714. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
- [10] A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, O. Ceballos-Sanchez, M.O. Vazquez-Lepe, Practical methods for background subtraction in photoemission spectra, Surf. Interface Anal. 46 (2014) 897-905. <https://doi.org/10.1002/sia.5453>

- [11] G. Dinescu, M. Creatore, M.C.M. van de Sanden, Remote nitridation of silicon surface by Ar/N₂-fed expanding thermal plasma, *Surf. Coatings Technol.* 174-175 (2003) 370-374. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00554-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00554-1)
- [12] W. Hansch, A. Nakajima, S. Yokoyama, Characterization of silicon/oxide/nitride layers by x-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1535-1537. <https://doi.org/10.1063/1.124747>
- [13] J. Seiffe, L. Gautero, M. Hofmann, J. Rentsch, R. Preu, S. Weber, R.A. Eichel, Surface passivation of crystalline silicon by plasma-enhanced chemical vapor deposition double layers of silicon-rich silicon oxynitride and silicon nitride, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 034105 0-12. <https://doi.org/10.1063/1.3544421>
- [14] J.P. Chang, M.L. Green, V.M. Donnelly, R.L. Opila, J. Eng, J. Sapjeta, P.J. Silverman, B. Weir, H.C. Lu, T. Gustafsson, E. Garfunkel, Profiling nitrogen in ultrathin silicon oxynitrides with angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4449–4455. <https://doi.org/10.1063/1.373090>
- [15] G.M. Rignanese, A. Pasquarello, J.C. Charlier, X. Gonze, R. Car, Nitrogen incorporation at Si(001)- SiO₂ interfaces: Relation between N 1s core-level shifts and microscopic structure, *Phys.Rev.Lett.* 79(1997), 5174-5177 <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.5174>
- [16] H. Mehdi, G. Monier, P.E. Hoggan, L. Bideux, C. Robert-Goumet, V.G. Dubrovskii, Combined angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy, density functional theory and kinetic study of nitridation of gallium arsenide, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 662-669. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.000>
- [17] G. Monier, L. Bideux, C. Robert-Goumet, B. Gruzza, M. Petit, J.L. Lábár, M. Menyhárd, Passivation of GaAs(001) surface by the growth of high quality c-GaN ultra-thin film using low power glow discharge nitrogen plasma source, *Surf. Sci.* 606 (2012) 1093-1099. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.03.006>
- [18] M. Prinz, X-ray spectroscopic and magnetic investigations of selected manganese-containing molecular high-spin complexes, University of Osnabrück, 2009
- [19] M.A. Mahjoub, Contribution aux études quantitatives par spectroscopies électroniques (EPES et XPS) : Application aux surfaces nanostructurées, thèse de doctorat, Université Clermont Auvergne, tel-01797241, pp.190, 2016

- [20] H.J. Song, H.J. Shin, Y. Chung, J.C. Lee, M.K. Lee, X-ray absorption and photoelectron spectroscopic study of plasma-nitrided SiO₂ film, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 113711 1-7 <https://doi.org/10.1063/1.1927283>
- [21] T. Mizokuro, K. Yoneda, Y. Todokoro, H. Kobayashi, Mechanism of low temperature nitridation of silicon oxide layers by nitrogen plasma generated by low energy electron impact, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 2921-2928 <https://doi.org/10.1063/1.369633>
- [22] I.J.R. Baumvol, F.C. Stedile, J.J. Trimaille, S. Rigo, Thermal Nitridation of SiO₂ Films in Ammonia: Isotopic Tracing of Nitrogen and Oxygen in Further Stages and in Reoxidation, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2946-2952 <https://doi.org/10.1149/1.1837131>
- [23] P.L.F. Hemment, Silicon on insulator formed by O⁺ or N⁺ ion implantation, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 53 (1986) 207-221. <https://doi.org/10.1557/PROC-53-207>
- [24] W. Orellana, A.J.R. Da Silva, A. Fazio, Diffusion-reaction mechanisms of nitriding species in SiO₂, *Phys. Rev. B* . 70 (2004) 1252061-7 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.125206>
- [25] M. Pagani, Secondary ion mass spectroscopy determination of oxygen diffusion coefficient in heavily Sb doped Si, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 3726-3728. <https://doi.org/10.1063/1.346311>
- [26] T.L. Petrenko, V.P. Bryksa, I. V. Dyka, V.P. Kladko, A.E. Belyaev, A. V. Kuchuk, Microscopic mechanisms of Si(111) surface nitridation and energetics of Si₃N₄ /Si(111) interface, *Appl. Surf. Sci.* 483 (2019) 302–312. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.239>
- [27] C.Y. Wu, C.W. King, M.K. Lee, C.T. Chen, Growth Kinetics of Silicon Thermal Nitridation, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1559-1563. <https://doi.org/10.1149/1.2124207>
- [28] M. Suzuki, Y. Saito, Structural stability of ultrathin silicon oxynitride film improved by incorporated nitrogen, *Appl. Surf. Sci.* 173 (2001) 171–176. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00548-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00548-1)
- [29] A. Giannattasio, J.D. Murphy, S. Senkader, R.J. Falster, P.R. Wilshaw, Oxygen and Nitrogen Transport in Silicon Investigated by Dislocation Locking Experiments, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) G460-G467. <https://doi.org/10.1149/1.1901669>
- [30] W. Kaiser, C.D. Thurmond, Nitrogen in silicon, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 427–431. <https://doi.org/10.1063/1.1735180>

- [31] F. Kaufman, J.R. Kelso, Catalytic effects in the dissociation of oxygen in microwave discharges, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 301–302. <https://doi.org/10.1063/1.1700926>
- [32] R. Brown, C.A. Winkler, *The Chemical Behavior of Active Nitrogen*, *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 9 (1970) 181–196. <https://doi.org/10.1002/anie.197001811>
- [33] H.M. Jennings, On reactions between silicon and nitrogen, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 951–967. <https://doi.org/10.1007/bf00551961>
- [34] R.P. Vasquez, A. Madhukar, A kinetic model for the thermal nitridation of SiO₂/Si, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 234–242. <https://doi.org/10.1063/1.337687>
- [35] A. Martinaviius, G. Abrasonis, W. Müller, Influence of crystal orientation and ion bombardment on the nitrogen diffusivity in single-crystalline austenitic stainless steel, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 074907 1-9. <https://doi.org/10.1063/1.3646493>
- [36] C. Hass, the diffusion of oxygen in silicon and germanium, *J. Phys. Chem. Solids*. 15 (1960) 108–111
- [37] D. Matsushita, H. Ikeda, A. Sakai, S. Zaima, Y. Yasuda, Scanning tunneling microscopy/scanning tunneling spectroscopy of initial nitridation process of Si(100)-2×1 surfaces, *Thin Solid Films*. 369 (2000) 293–296. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)00882-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00882-8)
- [38] R. Sahu, S. Palei, J. Choi, H.Y. Ji, K. Kim, Silicon solar cells with nitrogen-rich SiN_x/Si interfacial passivation by low-energy nitrogen-ion implantation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 220 (2021) 110858 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110858>
- [39] S. Merabet, Simulation à l'aide d'un modèle dit de "Monté Carlo" des profils de bore implantés requis pour la réalisation des jonctions courtes utilisées dans les processus de haute densité d'intégration (PHDI), Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, pp.114, 2009
- [40] A. Lanterne, réalisation et caractérisation de dopages par implantation ionique pour une application aux cellules solaires en silicium, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, tel-01367998, pp.207, 2016

- [41] S. Thibault, Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l' aluminium après nitruration par implantation d' ions multichargés, thèse de doctorat université de Caen, Tel-00403112, pp.195, 2009
- [42] L.A. Christel, J.F. Gibbons, T.W. Sigmon, Displacement criterion for amorphization of silicon during ion implantation, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 7143–7146 <https://doi.org/10.1063/1.328688>
- [43] R. Mustapha, Etude de l'effet de l'implantation ionique dans le CuInSe₂ et autres ternaires, , Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas- Stif1 (Algérie), pp.166, 2014
- [44] S. Blanqué, Optimisation de l'Implantation Ionique et du Recuit Thermique pour SiC, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Techniques du Languedoc-Montpellier II et Universitat Autònoma de Barcelona, pp.116, 2004
- [45] S.I. Raider, R. Flitsch, J.A. Aboaf, W.A. Pliskin, Surface Oxidation of Silicon Nitride Films, *J. Electrocher. Soc. SOLID-STATE Sci. Technol.* 123 (1976) 560–565
- [46] H.G. Maguire, P.D. Augustus, The detection of silicon-oxynitride layers on the surfaces of Silicon-Nitride Films by Auger Electron Emission, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 791–793. <https://doi.org/10.1149/1.2404331>
- [47] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range, *Surf. Interface Anal.* 21 (1994) 165-176. <https://doi.org/10.1002/sia.740210302>
- [48] J.H. Scofield, Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena*, 8 (1976) 129–137 [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)

Chapitre IV :

**Etude de l'interface entre la couche antireflet SiN(O) et le
substrat de silicium**

Introduction

Le premier objectif de ce chapitre consiste à analyser de manière approfondie les résultats issus de la caractérisation ex-situ des couches antireflets de type SiN(O) élaborées par pulvérisation cathodique RF. Les films de nitrure de silicium sont largement utilisés dans les cellules solaires au silicium en raison de leurs caractéristiques intéressantes. L'un des critères importants de cette couche est sa transparence dans la gamme du spectre solaire et son indice de réfraction élevé ($n=2$ à 632.8 eV) qui lui confère des propriétés antireflets. De plus, il s'avère être un excellent candidat pour la fabrication de structures métal-isolant-semi-conducteur (MIS).

Nous commencerons ce chapitre par une investigation de l'environnement chimique des espèces qui composent le film SiN(O) en utilisant les deux techniques XPS et IRTF. Nous consacrons la deuxième partie à la détermination de la composition chimique des couches minces par RBS et XPS, ainsi qu'à la détermination de la densité du film à partir des résultats de la technique RBS.

Dans ce chapitre, nous envisagerons une solution d'amélioration de l'interface entre la couche antireflet et le substrat en silicium en modifiant la surface des substrats de silicium par une nitruration utilisant un plasma N_2 . La morphologie du film SiN(O) ainsi que celle de l'ensemble de la structure élaborée SiN(O)/SiN_x/Si seront sondées respectivement par AFM, HR-TEM.

Nous avons également étudié les propriétés optiques du film SiN(O) par le biais de l'ellipsométrie spectroscopique et de la spectroscopie UV-Visible. En combinant ces deux techniques, nous sommes en mesure d'obtenir les indices de réfraction, les coefficients d'extinction, les valeurs des gaps optiques ainsi que les énergies d'Urbach. Des mesures de réflexion et de transmission sont réalisées lors de cette étude pour avoir accès à les valeurs de réflectivité et de transmittance du matériau sur l'ensemble de la gamme spectrale. De plus, nous avons examiné l'impact de l'ajout de cette couche tampon SiN_x sur les propriétés optiques et la vitesse de croissance des couches antireflet SiN(O). Une dernière partie a été consacrée aux propriétés électriques des hétérostructures réalisées sans et avec couche tampon. Différents paramètres électriques sont déterminés à l'aide des mesures Capacité-Tension (C-V), notamment la constante diélectrique du film, la densité de charges dans le diélectrique et la densité d'états d'interface. Le but de cette partie est de trouver les paramètres de nitruration optimaux permettant d'obtenir de faibles densités d'états d'interface.

4.1. Croissance par PVD des films SiN(O)

4.1.1. Préparation des surfaces Si et SiN_x/Si

Dans notre étude, des films minces de SiN(O) sont déposés sur une surface de Si (100) non désoxydée. En effet, les surfaces de silicium utilisées subissent une oxydation du fait de leur exposition à l'atmosphère, ce qui entraîne la formation d'une couche d'oxyde natif d'une épaisseur d'environ 1.1 nm. Pour éliminer tous les contaminants (poussières, organiques ou métalliques) sur le substrat de silicium, un processus de nettoyage est effectué. Les substrats sont d'abord immergés dans un bain à ultrasons d'acétone et d'éthanol pendant 5 minutes. Ensuite, ils sont rincés à l'eau désionisée et séchés sous un flux d'air comprimé.

Nous avons également élaboré des films SiN(O) sur une surface de silicium nitruré par plasma N₂. Pour certains échantillons, la surface du substrat est désoxydée par l'acide fluorhydrique (HF) pour éliminer la couche d'oxyde native, avant de procéder à la nitruration.

4.1.2. Paramètre de croissance

Les substrats de silicium nitrurés et non nitrurés sont introduits dans l'enceinte de pulvérisation dont la pression est de 10⁻⁵ Pa avant le dépôt. Les films de nitrure de silicium sont élaborés par pulvérisation d'une cible de silicium sous un mélange de gaz composé d'argon (Ar) et d'azote (N₂), à une température de 400°C. Le plasma est généré par un générateur radiofréquence avec une densité de puissance de 4.4 W.cm⁻². Les débits des gaz sont fixés à 13 sccm et 1 sccm pour l'argon et l'azote respectivement. La pression de travail est maintenue à 0.8 Pa tout au long du dépôt. Ces conditions expérimentales ont été optimisées pendant les travaux de thèse d'Abdel Bachar, permettant d'obtenir des films de nitrure de silicium possédant de bonnes propriétés optiques [1]. Ce choix de paramètres vise à obtenir des films de nitrure de silicium présentant des propriétés similaires à celles obtenues au cours de sa thèse.

4.2. Etude structurale des films SiN(O)

4.2.1. Détermination de l'environnement chimique par XPS et IRTF

Dans ce paragraphe, nous déterminerons les environnements chimiques en surface associés à chaque types d'atomes constituant le film SiN(O) par spectroscopie XPS et dans le bulk par spectroscopie infrarouge en transmission.

La Figure 90 montre la décomposition des pics XPS Si2p, N1s, C1s et O1s. Ces pics XPS ont été enregistrés en utilisant une source Mg ka non monochromatique.

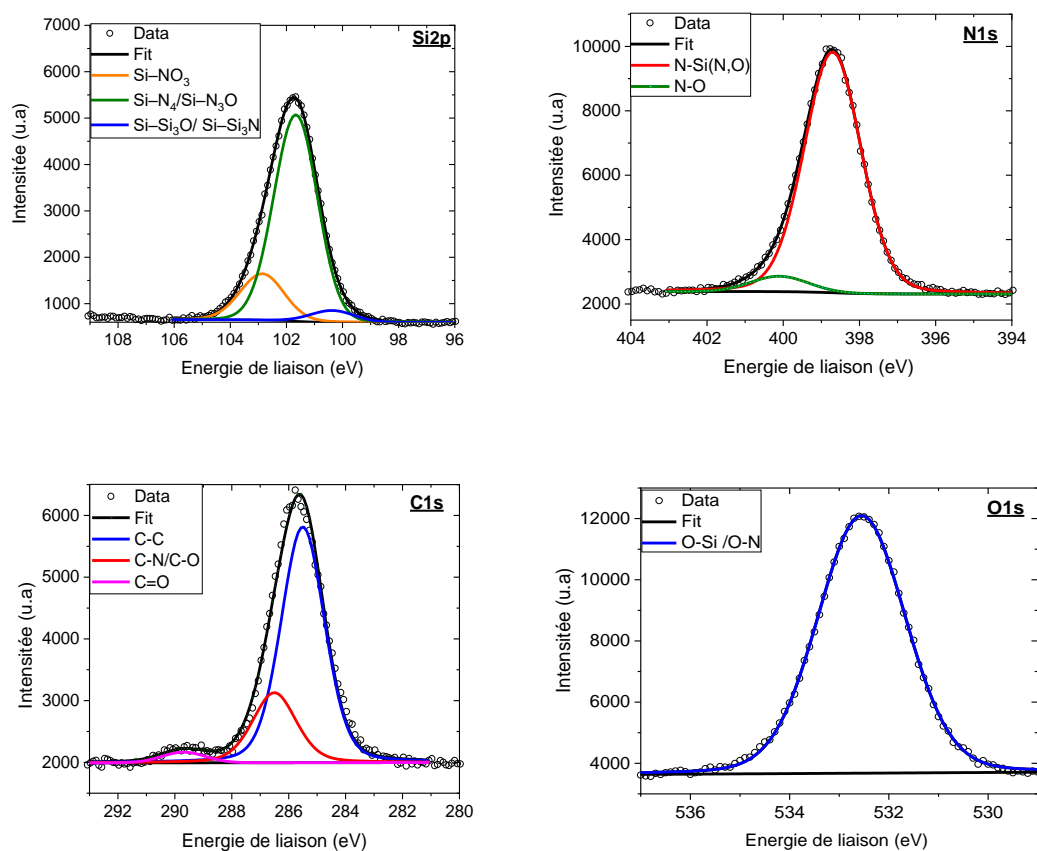


Figure 90: Décomposition des spectres Si2p, N1s, C1s et O1s du film SiN(O) déposé sur Si (100).

Dans le but de comparer les différents échantillons entre eux, nous procédons à la calibration en énergie des spectres XPS. Cette calibration est effectuée en se basant sur un pic de référence qui correspond aux liaisons C-C à une énergie de liaison de 285.5 eV.

Le pic Si2p est décomposé en trois composantes distinctes. La première composante, située à 100.6 eV, est attribuée aux liaisons Si-Si₃O et/ou Si-Si₃N [2]. La deuxième, détectée à 101.9 eV correspond aux liaisons Si-N₄ et/ou Si-N₃O [2,3]. La troisième contribution est positionnée à 102.9 eV et attribuée aux liaisons Si-NO₃ [2]. Il est à noter que la contribution à 99.6 eV, attribuée aux liaisons Si-Si provenant du substrat, n'est pas détectée, ce qui indique que l'épaisseur de la couche est supérieure à 10 nm [2–4].

Le pic N1s révèle la présence de deux contributions distinctes. Une composante principale située à 398.1 eV correspond aux liaisons N-Si(O₂N) et N-Si(ON₂) [3]. Une deuxième composante localisée à 399.5 eV est attribuée aux liaisons N-O [5–7].

Nous constatons également une présence significative d'un pic correspondant à l'oxygène O1s et au carbone C1s attribuée soit à une contamination résultant de l'exposition à l'air après l'ouverture de l'enceinte et/ou à une contamination provenant de gaz résiduels pendant la croissance de la couche mince. Le pic C1s est décomposé en trois composantes. Les composantes localisées à 285.5 eV et à 287.4 eV correspondent respectivement aux liaisons C-C et aux atomes de carbone liés avec N et/ou avec O (liaisons C-N et/ou C-O) [8–11] et la troisième contribution située à 289.5 eV, correspond aux liaisons C=O [9,10]. En ce qui concerne le pic O1s, il se décompose en un seul pic positionné à 532.6 eV attribué aux liaisons O-Si et/ou O-N [3].

La figure 91 présente les intensités relatives de ces différentes contributions.

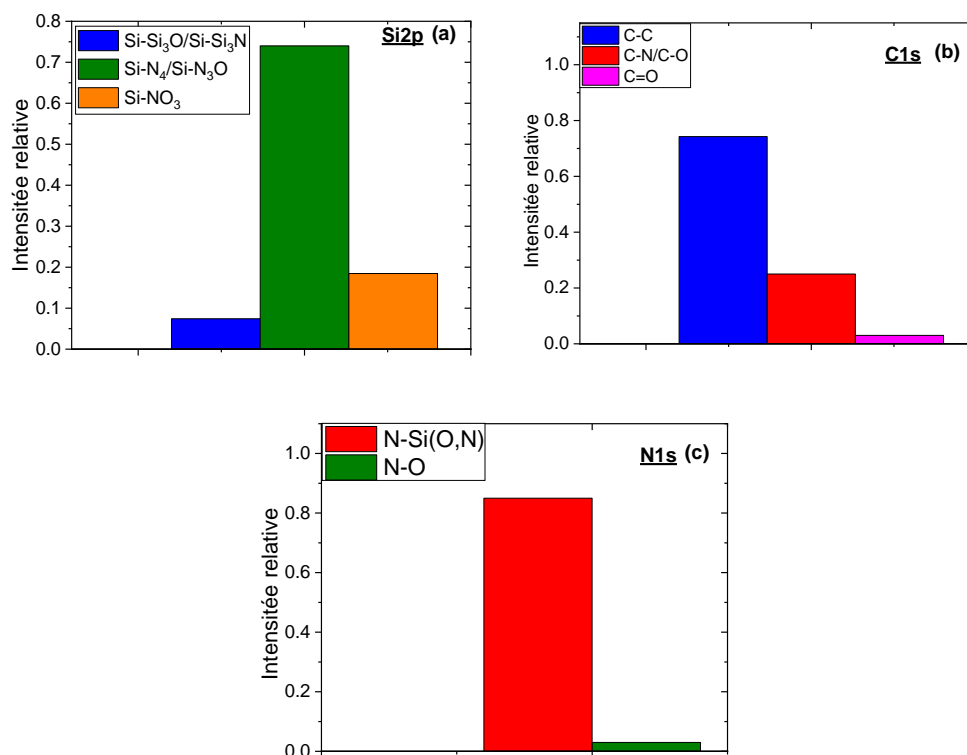


Figure 91: Intensités relatives des différentes contributions des pics (a) Si2p, (b) N1s et (c) C1s pour le film SiN(O) déposé.

La figure 91 (a) met en évidence une contribution correspondant aux liaisons Si-N₄/Si-N₃O, qui est majoritaire à environ 75%. En revanche, le pourcentage des liaisons Si-NO₃, ainsi que des liaisons Si-Si₂O et/ou Si-Si₃N, est inférieur à la contribution attribuée aux liaisons Si-N₄/Si-N₃O, représentant environ 20% et 10% respectivement.

En ce qui concerne le pic N1s, nous constatons que la contribution N-Si(O, N) est la composante principale, d'environ 85%. De plus, nous observons également la présence d'une faible quantité de liaisons N-O, d'environ 3%.

Quant au pic C1s, la composante prédominante associée aux liaisons C-C représente environ 70 % de l'ensemble des liaisons totales en carbone, résultant de la contamination lors de l'exposition du film à l'air. Les liaisons C-N et/ou C-O sont également détectées, atteignant des pourcentages significatifs d'environ 20 %. Ces liaisons C-N et/ou C-O se forment pendant la croissance en raison de la contamination provenant des gaz résiduels.

La quantité de liaisons C=O est relativement faible par rapport aux autres contributions, d'environ 5 %, et résulte de la contamination pendant l'exposition du film à l'air.

L'analyse de surface du film par XPS révèle la présence d'azote et de silicium, ainsi qu'une contamination en carbone et en oxygène.

Afin de confirmer ou d'infirmer ces observations, en complément des analyses de surface par XPS, nous avons mené une investigation des liaisons chimiques des liaisons chimiques présentes dans les films à l'aide de l'IRTF.

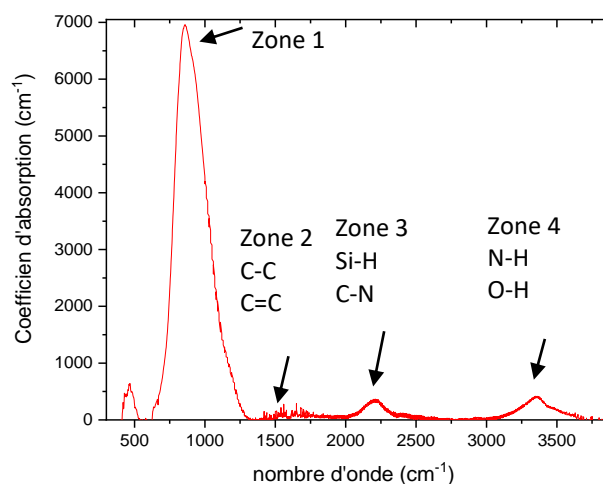


Figure 92: Spectre infrarouge brut d'un film SiN(O) élaboré par pulvérisation réactive.

La Figure 92 représente le spectre d'absorbance, normalisé par rapport à l'épaisseur du film SiN(O) mesurée par ellipsométrie spectroscopique ($d=94$ nm), permettant ainsi d'obtenir des informations sur la quantité de liaisons par unité d'épaisseur. L'analyse des bandes d'absorption et leur assignation à partir de références bibliographiques permettent d'identifier les groupements chimiques constituant le film. Un tableau récapitulatif des différents modes de vibrations présents dans la couche de nitrure de silicium est présenté dans le chapitre 2. La Figure 92 met en évidence quatre zones représentatives de cette famille de matériaux. La première zone représente la bande d'absorption principale, située entre 600 et 1400 cm^{-1} . Elle englobe différentes liaisons de l'atome de silicium avec d'autres atomes (N, C, O ...) présents dans le film, et est ainsi appelée « l'empreinte » du matériau (fingerprint).

La deuxième zone, entre 1500 et 2000 cm^{-1} , est attribuée aux liaisons C-C et C=C. La troisième zone, située entre 2100 et 2500 cm^{-1} , correspond aux liaisons Si-H et C-N, tandis que la quatrième zone, entre 3000 et 3800 cm^{-1} , est assignée aux liaisons N-H et O-H. Nous remarquons que les zones d'absorption 2, 3 et 4 présentent des faibles intensités par rapport à la zone 1 (fingerprint). Ceci signifie qu'une très faible quantité de ces liaisons est présente dans le film.

Étant donné que la fingerprint est la somme de plusieurs contributions, il est nécessaire de décomposer cette bande afin de déterminer les différentes liaisons qu'elle englobe. De ce fait, nous avons utilisé le logiciel Fityk pour effectuer la décomposition [12]. De plus, lors de la décomposition, nous n'avons utilisé que des fonctions gaussiennes.

La figure 93 illustre la décomposition de la fingerprint correspondant au dépôt SiN(O) élaboré par PVD.

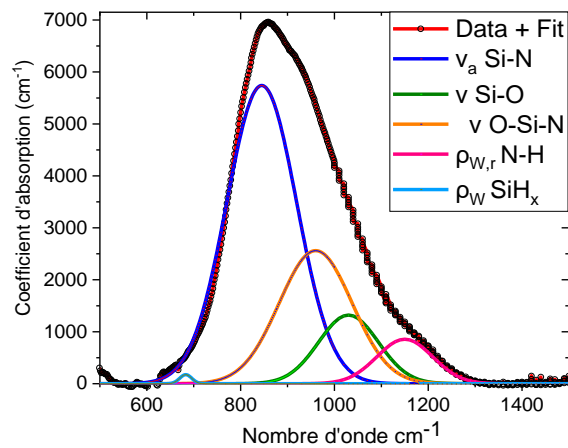


Figure 93: Décomposition de la région 1 (fingerprint), située entre 600 et 1400 cm^{-1} , du spectre normalisé de vibration IRTF pour un film SiN(O) élaboré par pulvérisation RF réactive.

La figure 93 met en évidence l'identification de cinq pics d'absorption. Parmi ces pics, la composante dominante, située à 860 cm^{-1} , est attribuée à l'élongation asymétrique de la liaison Si-N [13,14]. Une autre composante, associée à l'élongation des liaisons Si-O et située entre 1020 et 1040 cm^{-1} [15,16], est identifiée. De plus, une contribution entre 1150 et 1180 cm^{-1} est assignée à la déformation N-H [17], tandis qu'une vibration positionnée à 960 cm^{-1} correspond aux liaisons O-Si-N [18]. En outre, une faible bande d'absorption, détectée à 681 cm^{-1} , est associée à la déformation due à la rotation de la liaison Si-H dans la molécule SiH_x[15].

La densité des différentes liaisons Si-N, O-Si-N et Si-O est déterminée à partir des aires des pics d'absorption, comme décrit dans le chapitre 2. Le rapport entre la densité des liaisons Si-N, O-Si-N et Si-O, et la densité totale des différentes composantes $[\text{Si-X}]_{\text{tot}}$, est illustré dans la figure 94.

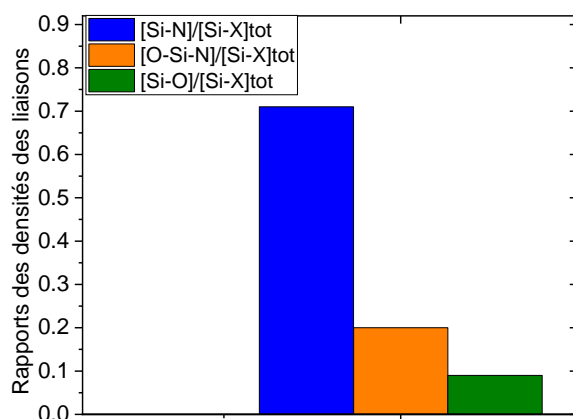


Figure 94: Illustration des rapports de densité des liaisons $[\text{Si-N}]/[\text{Si-X}]_{\text{tot}}$, $[\text{O-Si-N}]/[\text{Si-X}]_{\text{tot}}$ et $[\text{Si-O}]/[\text{Si-X}]_{\text{tot}}$ pour un film SiN(O) élaboré par pulvérisation RF réactive.

Nous constatons que la composante dominante est attribuée aux liaisons Si-N, représentant environ 70%. Par ailleurs, l'oxygène est principalement présent sous forme de liaisons O-Si-N et Si-O, lesquelles représentent des pourcentages plus faibles en comparaison avec les liaisons Si-N, soit environ 20% et 10% respectivement. Ces observations sont en accord avec les analyses XPS. En effet, l'analyse du pic Si 2p a révélé un pourcentage significativement élevé de liaisons $\text{Si-N}_4/\text{SiN}_3\text{O}$ par rapport aux liaisons $\text{Si-O}_3\text{N}$ et $\text{Si-Si}_3\text{O}$ et/ou $\text{Si-Si}_3\text{N}$.

Ces observations confirment la présence d'oxygène dans le film élaboré. Afin de quantifier la quantité d'oxygène de contamination dans le film, nous allons estimer, dans la section suivante, sa composition atomique en utilisant les techniques RBS et XPS.

4.2.2. Composition chimique du film SiN(O) par RBS et XPS

En premier lieu, nous déterminons la composition atomique du film SiN(O) par la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford.

Le film SiN(O) est élaboré sur un substrat de carbone vitreux. Nous rappelons que le spectre RBS de la couche analysée est modélisé à l'aide du logiciel SMINRA [19]. Le modèle est composé de deux couches : une couche qui représente le substrat et une deuxième couche constituée de silicium, d'azote, d'oxygène et de carbone. Nous ajustons le pourcentage atomique de chaque élément dans le film de manière à ce que la courbe théorique corresponde aux points expérimentaux. La figure 95 illustre un spectre expérimental et la simulation d'un film SiN(O) .

La figure 95 met en évidence une distribution uniforme des éléments sur toute l'épaisseur du film. Il n'y a aucun front de diffusion.

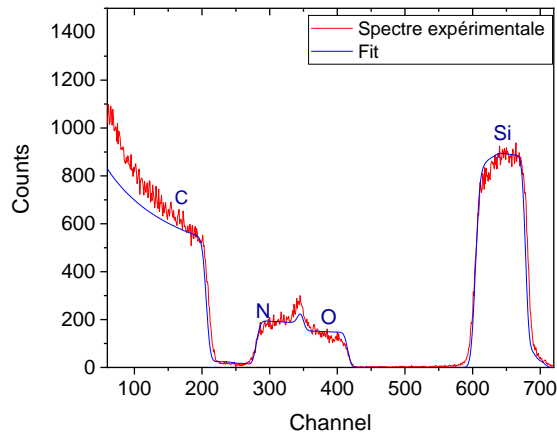


Figure 95: Spectre expérimentale (rouge) et sa simulation (bleu) d'un film SiN(O) déposée par pulvérisation réactive sur un substrat de carbone vitreux.

La figure 96 illustre la composition élémentaire (Si, N, O, C) du film SiN(O) déterminée par RBS.

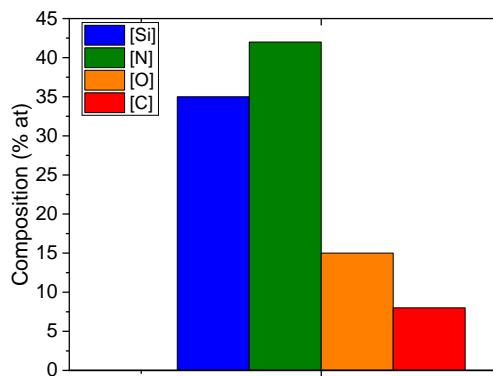


Figure 96: Illustration de la composition chimique du film SiN(O) déterminée par RBS

Le film est constitué d'environ 35% at de silicium et 42% at d'azote. Le rapport atomique N/Si est ainsi obtenu avec une valeur de 1.1, plus faible de celui d'un nitrure de silicium stœchiométrique (Si_3N_4) dont le rapport est de 1.33.

Un pourcentage d'oxygène d'environ 15% at est détecté dans le film. Nos résultats sont en accord avec les travaux [20,21], où les auteurs ont démontré la présence d'une quantité non négligeable d'oxygène (0-19% at) dans les films de nitrure de silicium élaborés par PECVD et PVD à des températures ≤ 500 °C, sans avoir utilisé une source d'oxygène pendant la croissance.

Cette incorporation significative d'oxygène dans le film pourrait s'expliquer par une contamination provenant des impuretés présentes dans les gaz. En effet, l'oxygène est beaucoup plus réactif que l'azote vis-à-vis du silicium [22]. Cependant, les impuretés dans les gaz utilisés sont

en quantité trop faible pour expliquer une contamination aussi importante des films (jusqu'à 15% at). Il est donc possible que l'oxygène présent dans les films soit incorporé après le dépôt, comme l'ont observé d'autres chercheurs [23,24]. Nous notons une corrélation entre la contamination par l'oxygène et la densité du film. En effet, les films de faible densité (< 2.7) pourraient être poreux, permettant ainsi une incorporation importante d'oxygène, tandis que les films plus denses (>2.7) s'oxyderaient uniquement en surface [24]. La section suivante vise à déterminer la densité du film pour confirmer ou infirmer l'hypothèse de la possibilité de l'incorporation de l'oxygène après le dépôt.

De plus, un pourcentage d'impuretés en carbone, d'environ 8% at, est détecté dans le film SiN(O). En effet, pendant le dépôt du nitrure de silicium, les impuretés, notamment l'oxygène et le carbone, s'incorporent facilement dans le film en raison de leur réactivité chimique élevée avec les éléments constituant le film [25].

Nous avons également estimé la composition du film SiN(O) par la spectroscopie XPS (figure 97).

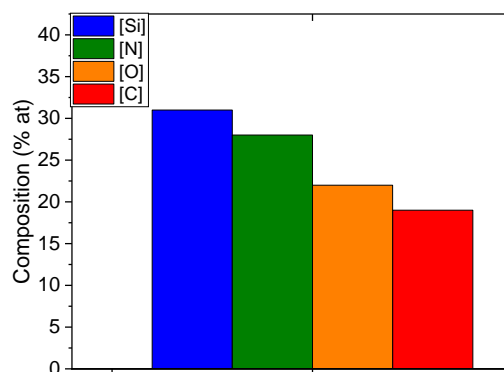


Figure 97: Illustration de la composition chimique du film SiN(O) déterminée par XPS.

Les résultats des mesures XPS révèlent un pourcentage de silicium d'environ 31% at. Cependant, les pourcentages d'oxygène et de carbone estimés par XPS sont plus élevés (22% at et 19% at respectivement) que ceux déterminés par RBS (15% at et 8% at respectivement), tandis que la teneur en azote est plus faible (28% at) par rapport à celle obtenue par RBS (42% at).

L'exposition du film à l'air engendre la formation en extrême surface d'une couche d'oxyde, dont l'épaisseur déterminée par XPS est d'environ 1.1 nm. Étant donné que la profondeur d'analyse de l'XPS est limitée à environ 8.6 nm, la contribution de la couche d'oxyde influence la composition moyenne du film. La faible concentration d'azote, déterminée par XPS, est expliquée par l'atténuation du signal d'azote par la couche d'oxyde formée à la surface du film. Contrairement à

la RBS ou le volume analysé est beaucoup plus important où la couche d'oxyde de surface influencera moins les résultats de composition du film.

Dans le but d'éliminer la couche de contamination, nous avons procédé à un bombardement ionique avec des ions Ar^+ d'une énergie de 0.5 keV pendant une durée de 3 minutes. Ce bombardement ionique a entraîné une diminution des pourcentages de carbone et d'oxygène, passant respectivement de 22% at à 16% at pour l'oxygène et de 19% at à 10% at pour le carbone. De plus, nous constatons une augmentation de la concentration d'azote, de 28% at à 39% at. Les résultats des mesures XPS après bombardement révèlent un pourcentage de silicium d'environ 35% at. Les résultats par XPS de la composition du film SiN(O) après le bombardement ionique, sont cohérents avec ceux obtenues par RBS.

Après avoir étudié la composition du film SiN(O) , nous nous sommes intéressés à la détermination de sa densité.

4.2.3. Densité du film

Dans cette section, nous déterminons la densité du film SiN(O) à partir de la densité atomique surfacique fournie par la spectroscopie RBS. Le calcul détaillé est présenté dans le chapitre 2.

Nous avons obtenu une valeur de densité d'environ 2.3 pour le film de nitrure de silicium SiN(O) ayant un rapport N/Si de 1.1. Cette valeur est plus faible que celle d'un film de nitrure de silicium massif Si_3N_4 dont sa densité se situe entre 3.1 et 3.19, et ayant un rapport N/Si de 1.33 [26,27]. Cependant, cette valeur est proche de celle d'un film du dioxyde de silicium massif (2.2 – 2.65)[28,29]. Cela s'explique par la présence d'une quantité d'oxygène non négligeable dans le film de nitrure de silicium SiN(O) , d'environ 15 % at.

Nos résultats sont en accord avec ceux proposés par S. Sitbon et *al.* [30], où les auteurs ont obtenu pour un film de nitrure de silicium élaboré par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma de type DECR (Distributed ECR) à basse température sous un mélange de N_2 et SiH_4 , un rapport [N]/[Si] de 1.10, une densité de 2.40. Ils ont expliqué cette faible densité par rapport à celle d'un nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 par la présence d'une contamination d'oxygène d'environ 5 % at dans leur film de nitrure de silicium.

L'analyse chimique du film SiN(O) par les différentes techniques (RBS, XPS, FTIR) a permis de déterminer l'environnement chimique des différents éléments présents dans le film, ainsi que sa composition chimique et sa densité.

Dans la suite du chapitre, nous examinons les différentes propriétés morphologiques et optiques de la couche antireflet SiN(O), ainsi que de l'ensemble des deux couches, à savoir la couche tampon SiN_x et la couche antireflet SiN(O). Nous rappelons que la couche tampon SiN_x est élaborée par nitruration utilisant plasma N₂ avant le dépôt de la couche antireflet, visant à réduire les défauts à l'interface.

4.3. Etude morphologique par AFM et HR-TEM

4.3.1. Des films SiN(O) déposés sur Si

Pour évaluer la rugosité de surface du film SiN(O), des mesures AFM ont été réalisées.

La figure 98 présente une image d'AFM de la topographie d'un film SiN(O) déposé sur un substrat Si(100).

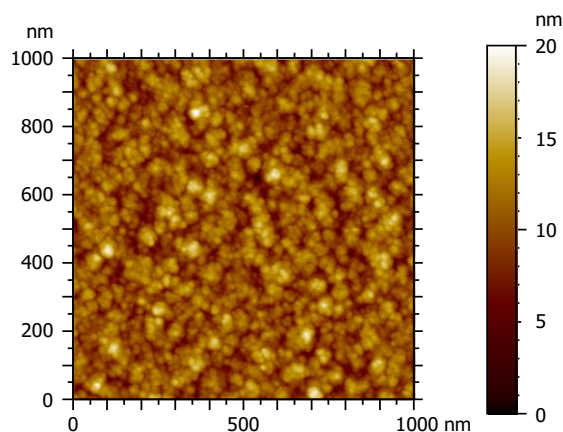


Figure 98 : Signal topographique obtenu par AFM, de la surface du film SiN(O).

La topographie du film SiN(O) a révélé une rugosité de surface significative ($R_a=1.7$ nm), en comparaison avec la rugosité d'un wafer de silicium "vierge", où la littérature rapporte des valeurs typiquement comprises entre 0.08 et 0.14 nm [31,32].

Ces résultats viennent appuyer notre modèle géométrique décrit dans le chapitre 2 permettant l'obtention de l'épaisseur, des indices optiques et du gap des films par ellipsométrie spectroscopique dans lequel nous avons pris en considération la rugosité.

Ceci est en accord avec les résultats obtenus dans le travail de S. Guruvenk et *al.* [33], où ils ont démontré une rugosité élevée de la surface des films de nitrure de silicium élaborés par pulvérisation magnétron en utilisant un mélange d'Ar et N₂, allant de 2.3 nm à 0.8 nm en fonction des paramètres de dépôt.

Nous avons également étudié le film SiN(O) par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM). L'image en coupe HR-TEM de cet échantillon est présentée dans la figure 99.

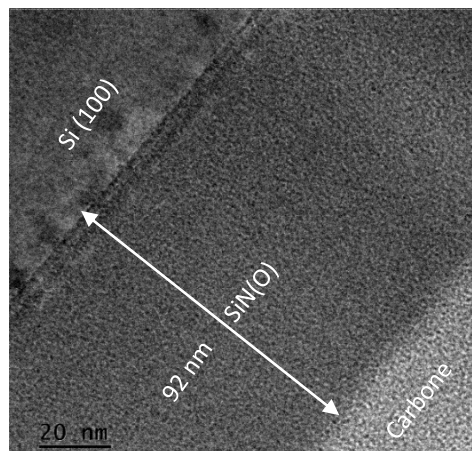


Figure 99: Images HR-TEM d'un film SiN(O) déposés à 400°C par pulvérisation cathodique magnétron..

L'image HR-TEM, révèle trois zones distinctes : une couche de protection (carbone) pour la réalisation d'une couche transversale de notre échantillon, le substrat de silicium, une zone correspondant à la couche antireflet SiN(O). L'épaisseur du film SiN(O), mesurée à partir des images HR-TEM, est d'environ 92 nm. Nous notons que cette valeur mesurée est cohérente avec celle déterminée par les mesures ellipsométriques, qui est d'environ 94 nm.

4.3.2. Des films SiN(O) déposés sur SiN_x

Après une nitruration pendant 3 heures à 500°C par la source GDS d'un substrat de silicium désoxydé, l'échantillon est utilisé en tant que substrat pour la croissance de couches SiN(O) d'une épaisseur inférieure à 100 nm.

Nous examinons l'ensemble de la structure élaborée à l'aide de la microscopie HR-TEM dans le but d'affirmer ou d'infirmer la possibilité de l'endommagement de la couche tampon lors de la croissance. Les images HR-TEM de cet échantillon sont présentées dans la figure 100, révélant quatre zones distinctes : une couche de protection (carbone + platine), le substrat de silicium, une zone A correspondant à la couche antireflet SiN(O), et une zone B moins épaisse correspondant à la couche tampon SiN_x, située entre la couche antireflet SiN(O) et le substrat Si (100).

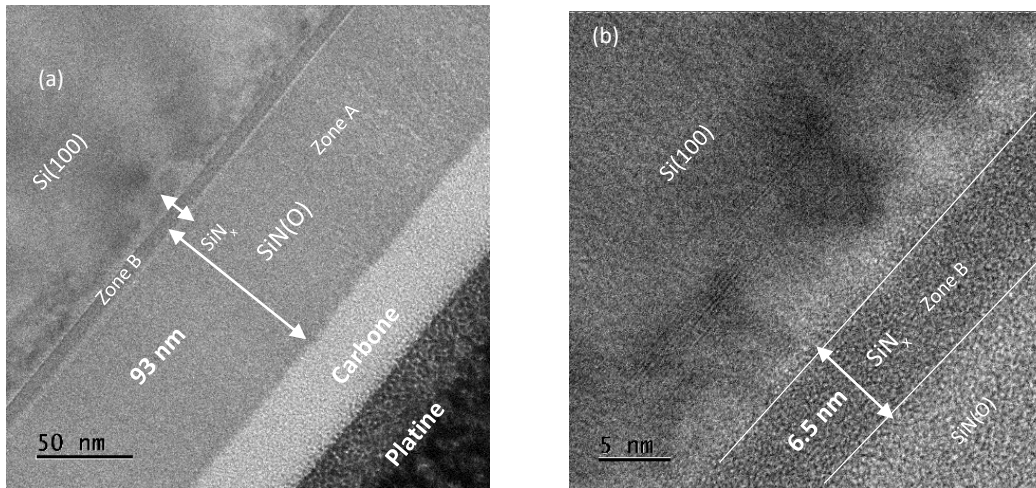


Figure 100: Images HR-TEM de l'ensemble de la structure élaborée SiN(O)/couche tampon SiN_x/Si(100) (a) faible grossissement et (b) fort grossissement.

L'épaisseur de la couche SiN(O) est estimée à environ 93 nm (figure 100(a)), ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par l'ellipsométrie spectroscopique, qui est de 94 nm.

De même, l'épaisseur de la zone attribuée à la couche tampon SiN_x est d'environ 6.5 nm (figure 100(b)), en bon accord avec l'épaisseur obtenue à partir des résultats XPS, correspondant à l'épaisseur du SiN_x avant dépôt d'environ 7.3 nm.

Nous constatons donc que l'épaisseur de la couche tampon SiN_x reste constante avant et après la croissance de la couche antireflet SiN(O). Cette observation confirme que la couche tampon (SiN_x) n'est pas détruite lors de la croissance.

Les résultats obtenus par HR-TEM révèlent des épaisseurs comparables de la couche antireflet SiN(O) pour tous les films, qu'ils soient nitrurés ou non nitrurés. De ce fait, nous pouvons conclure que la vitesse de croissance des films de SiN(O) reste constante, quel que soit l'état initial du substrat (nitruré ou non nitruré).

Nous étudions par la suite les propriétés optiques de ces deux types de structures, sans et avec couche tampon.

4.4. Caractérisation des propriétés optiques

4.4.1. Des films SiN(O) déposé sur Si

Dans cette section, nous examinons les différentes propriétés optiques du film SiN(O). En premier lieu, nous déterminons les indices de réfraction ainsi que les coefficients d'extinction en fonction de la longueur d'onde à partir des résultats d'ellipsométrie spectroscopique.

Par la suite, nous déterminons, par spectroscopie UV-Visible, le gap optique et l'énergie d'Urbach caractérisant le degré de désordre dans le matériau. Les détails sur les techniques utilisées dans cette étude ont été présentés dans le chapitre 2.

4.4.1.1. Indice de réfraction et Coefficient d'extinction

Dans le contexte des applications antireflet pour les cellules photovoltaïques, l'indice de réfraction ainsi que l'épaisseur de la couche doivent être soigneusement sélectionnés afin de minimiser la réflexion à la longueur d'onde de 633 nm. Nous rappelons que dans le cas idéal, les couches devraient avoir un indice de réfraction (n) de 2 à 632.8 nm.

En revanche, le choix optimal de l'indice de réfraction peut être atténuée par une absorption élevée dans la couche antireflet des photons de grandes énergies du rayonnement incident. Par conséquent, il est nécessaire de prendre en compte non seulement le coefficient de réflexion mais aussi celui de transmission. De ce fait, avons également étudié la transparence du film SiN(O) à travers la détermination du coefficient d'extinction k dans la plage allant de 200 à 1500 nm.

La courbe de dispersion des indices de réfraction et des coefficients d'extinction en fonction de la longueur d'onde est obtenue en ajustant les données expérimentales des mesures ellipsométriques avec le modèle « Tauc-Lorentz », tel que décrit dans le chapitre 2.

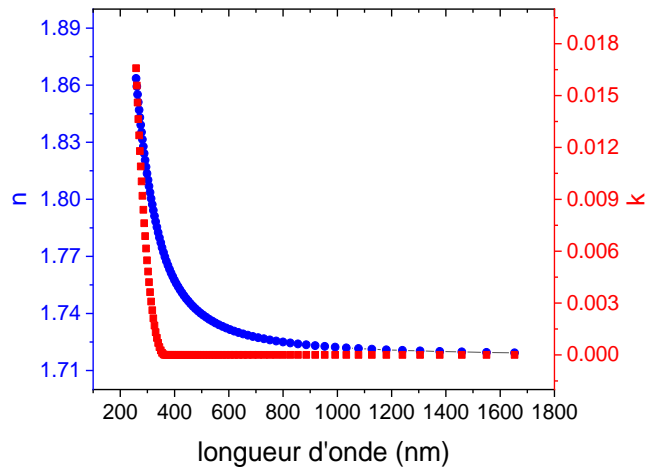


Figure 101: Courbe de dispersion de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde d'un film SiN(O) .

La figure 101 montre que l'indice de réfraction varie dans une plage de [1.71, 1.86] pour des longueurs d'onde allant de 200 à 1600 nm. Dans la gamme de longueur d'onde de l'UV-Visible ($250 \leq \lambda \leq 750$ nm), les valeurs de l'indice n diminuent avec λ . Cependant, dans la plage infrarouge (IR) ($750 \leq \lambda \leq 1600$ nm), les valeurs de l'indice n restent quasiment constantes.

Nous avons obtenu un indice de réfraction d'environ 1.74 à 632.8 nm pour le film de nitrure de silicium SiN(O) ayant un rapport N/Si de 1.1. Cependant, cette valeur d'indice est inférieure à celle d'un film Si_3N_4 ($n=2.05$ à 632.8 nm) ayant un rapport [N]/[Si] de 1.33, comme indiqué dans les références [34–36]. Cette faible valeur de l'indice de réfraction par rapport à celle d'un nitrure de silicium stœchiométrique s'explique par une incorporation significative d'oxygène (15% at) dans le film SiN(O) , comme observé dans [37]. En effet, la présence de cet élément entraîne ainsi une baisse de l'indice de réfraction du film.

Nos résultats sont cohérents avec les travaux de J. Vohánka et *al.* [38], où les auteurs ont obtenu un indice de réfraction d'environ 1.75 à 632.8 nm pour des films de nitrure de silicium, déposés à température ambiante par pulvérisation magnétron réactive d'une cible de silicium sous un mélange argon-azote.

De plus, les travaux de M. Maeda *et al.* ainsi que de V. Godinho *et al.* [39,40] ont mis en évidence une corrélation entre l'indice de réfraction du film de nitrure de silicium SiN_x et sa densité. Les résultats indiquent qu'un film SiN_x présentant une densité faible ($\rho < 3.2$) est caractérisé par un indice de réfraction $n < 2$ à 632.8 nm.

Dans notre cas, nous avons obtenu une faible densité pour le film SiN(O) d'environ 2.3 et une valeur d'indice de film inférieure à 2 à 632.8 nm ($n=1.74$ à 632.8 nm).

Nous avons constaté que les valeurs des coefficients d'extinction obtenues diminuent progressivement en fonction de la longueur d'onde. Nous notons que dans la gamme de longueur d'onde [200–400 nm], les valeurs du coefficient d'extinction k sont faibles ($k < 0.02$), ce qui est dû à la présence d'oxygène dans le film SiN(O). En revanche, dans la plage de longueurs d'onde [500–1600 nm], le film SiN(O) présente une valeur de k égale à zéro. De ce fait, nous considérons que cette couche SiN(O) est transparente ($k = 0$) dans cette plage.

Nos résultats sont en accord avec ceux de Hong-Ping Ma et *al.* [41], où les auteurs ont démontré que les films SiO_xN_y déposés par ALD présentent des valeurs de coefficients d'extinction k proches de zéro dans la plage de longueurs d'onde de 400 à 800 nm, indiquant ainsi que les films sont transparents dans ce domaine spectral. De plus, les auteurs ont obtenu des valeurs faibles de coefficients d'extinction k inférieures à 0.15 dans la plage de longueurs d'onde entre 200 et 300 nm en raison de la présence d'oxygène dans le film.

La couche SiN(O) avec une épaisseur de 94 nm et un indice de réfraction $n = 1.75$ à 632.8 nm offre une transparence optimale. Ces valeurs sont proches de celles recherchées pour un revêtement antireflet destiné aux cellules photovoltaïques en silicium, où l'indice n est d'environ 2 à 632.8 nm. Cela suggère que ce film peut remplir efficacement la fonction antireflet.

Des mesures de réflectivité seront réalisées dans les prochaines sections pour confirmer ces observations.

4.4.1.2. Gap optique

La valeur du gap optique du film SiN(O) est obtenue par des mesures d'absorption UV-Visible ainsi que par des mesures ellipsométriques.

Nous déterminons la valeur de la bande interdite (E_g) en appliquant la loi de Tauc [42]. Cette loi établit une relation fondamentale entre la bande interdite E_g et le coefficient d'absorption α , comme expliqué en détail dans le chapitre 2.

La détermination du gap optique implique de représenter graphiquement la courbe $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de (hv) et d'extrapoler la partie linéaire de la courbe. La valeur du gap est obtenue alors par l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses, comme montré dans le chapitre 2.

Le coefficient d'absorption (α) peut être calculé pour différentes longueurs d'onde à partir des valeurs du coefficient d'extinction k , permettant ainsi de déterminer l'énergie de gap du film SiN(O) :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Nous rappelons que les valeurs du coefficient d'extinction k sont déterminées en modélisant les mesures ellipsométriques. Nous pouvons comparer les deux valeurs du gap optique obtenues par spectroscopie ellipsométrique avec celles obtenues par spectroscopie UV-visible.

Les valeurs du gap du film SiN(O), déterminées à partir de la spectroscopie UV-Visible et des mesures ellipsométriques, sont respectivement de 4.46 eV et 4.10 eV. Ces deux valeurs de gap optique, obtenues par les deux techniques de caractérisation, sont inférieures à celles rapportées dans la littérature pour les nitrures de silicium stœchiométriques (Si_3N_4), où Alvin M. et *al.* ont obtenu des valeurs gaps de l'ordre de 5.5 eV [43]. Malgré que, le gap de SiO_2 est plus élevé (8 eV) [44] que celui de Si_3N_4 (5 eV) [43], les valeurs du gap obtenues paraissent faibles (<5 eV pour 15 % at d'oxygène). De plus, les résultats rapportés par Wei-Tang Li et *al.* [45] montrent des valeurs de gap optique similaires aux nôtres (<5 eV), mais pour des valeurs O/Si plus faibles variant de 0 à 0.11 pour les films de nitrure de silicium élaborés par plasma RF à configuration hélicon .

Une des explications possibles justifiant la faible valeur du gap optique obtenue est la présence de carbone dans le film (8% at). En effet, le carbone est un élément moins électronégatif que l'azote, et son incorporation dans le film SiN(O) contribue à la diminution du gap optique (E_g).

Nous pouvons conclure que le film SiN(O) élaboré est un isolant présentant une large bande interdite supérieure à 4 eV, ce qui en fait un bon candidat pour la réalisation de dispositifs MIS par la suite.

4.4.1.3. Mesure de la réflectivité et de la transmittance

Le but de la couche antireflet est d'obtenir un coefficient de réflexion minimal. Pour atteindre cet objectif, il est crucial de choisir avec soin les propriétés optiques d'une couche mince, notamment l'indice de réfraction, et d'ajuster son épaisseur à environ un quart de la longueur d'onde ($\lambda/4$). Des mesures de réflectivité ont été réalisées sur la couche SiN(O) avec une épaisseur totale de 94 nm. Les détails des conditions expérimentales sont expliqués dans le Chapitre 2.

Les résultats expérimentaux de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde d'un substrat Si et la couche SiN(O) déposé sur silicium sont illustrés dans la figure 102.

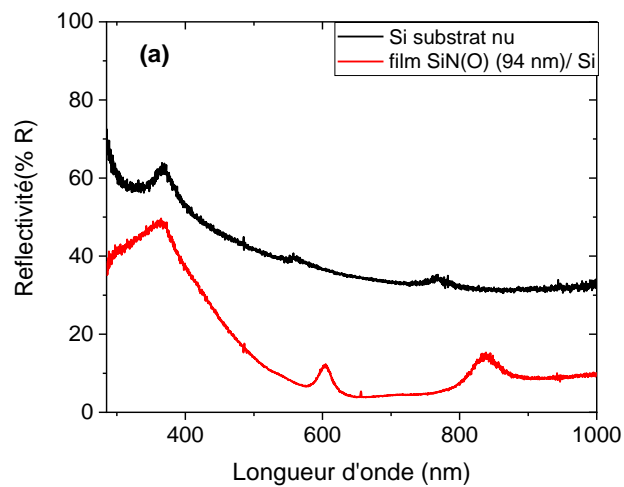


Figure 102: Résultats expérimentaux de la réflectivité, obtenues en incidence normale, d'un substrat de silicium, de la couche SiN(O) sur Si en fonction de la longueur d'onde.

La figure 102 révèle que le film SiN(O) d'une épaisseur de 94 nm a entraîné une forte diminution de la réflectivité du Si sur toute la gamme de mesures. Des faibles valeurs de réflectivités (<36%) sont observées dans le domaine du visible ($400 < \lambda < 700$ nm) et le domaine proche infrarouge ($700 < \lambda < 1000$ nm). Plus précisément, des valeurs relativement faibles de réflectivité, comprises entre 20% et 10%, sont obtenues sur l'intervalle de longueurs d'onde de $450 \text{ nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$. Une valeur de réflectivité minimale d'environ 5% est atteinte sur l'intervalle de longueurs d'onde de $630 \text{ nm} < \lambda < 760 \text{ nm}$. Jhansirani et al. [46] ont démontré une faible réflectivité (<25%) dans l'intervalle de longueurs d'onde de 490 nm à 850 nm pour un film de nitrure de silicium déposé sur Si ($d < 100$ nm) par dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD). Une réflectivité minimale de 16 % est atteinte à une longueur d'onde de 482 nm. Par conséquent, nous mettons en évidence l'effet de la couche SiN(O) élaboré par PVD permettant de réduire davantage la réflectivité.

Dans le but d'examiner la transparence du film SiN(O) et de confirmer les résultats du coefficient d'extinction obtenus par ellipsométrie spectroscopique, des mesures de transmittance ont été réalisées pour le film SiN(O) déposé sur un substrat en quartz, dans une gamme de longueurs d'onde de 280 à 1000 nm (figure 103).

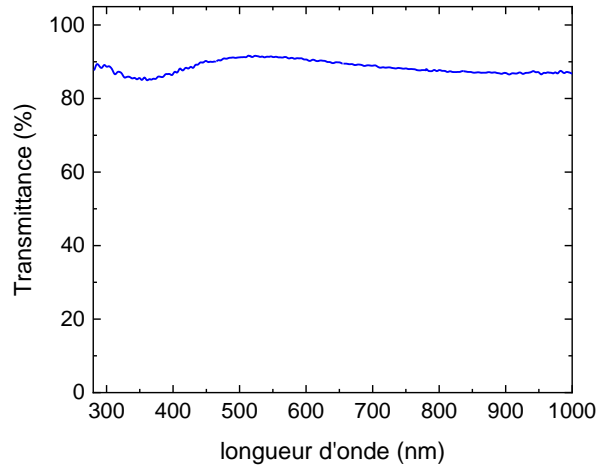


Figure 103 : Spectre de transmission du film SiN(O) élaboré sur quartz d'une épaisseur de 94 nm en fonction de la longueur d'onde.

Le film SiN(O) présente une bonne transparence, avec des pourcentages de transmission atteignant environ 90% sur une plage spectrale allant de 280 à 1000 nm. Ces observations sont cohérentes avec les faibles valeurs du coefficient d'extinction k déterminées à partir des mesures ellipsométriques.

4.4.1.4. Paramètre d'Urbach E_u

Le désordre dans le film SiN(O) est caractérisé optiquement en utilisant le paramètre d'Urbach (E_u) [47]. Une valeur élevée de ce paramètre indique un désordre important [47]. En effet, la présence d'états électroniques localisés dans la bande interdite, au niveau des bords des bandes de valence et de conduction, entraîne la formation de queues de bande. Par conséquent, les défauts engendrés par le désordre entraînent une augmentation de la largeur des queues de bande.

Le paramètre d'Urbach est obtenu à partir des mesures d'absorption UV—Visible en traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, comme détaillé dans le chapitre 2.

La valeur de l'énergie d'Urbach (E_u) reflète l'état du désordre présent dans le film, se manifestant sous forme de liaisons pendantes, discontinuités structurales, etc. Nous avons obtenu une faible valeur d'énergie E_u pour le film SiN(O), d'environ 0.28 eV. Malgré la nature amorphe du film SiN(O), nous suggérons une organisation structurale à très courtes distances due à l'incorporation de l'oxygène (15 % at) dans le film SiN(O). Ces résultats sont en accord avec ceux de S. Garcia et *al.* [48], où les auteurs ont démontré que l'incorporation d'une faible quantité d'oxygène, entre 3 % et 7 %, dans le film SiN_x entraîne une réduction du désordre.

De plus, ces valeurs sont similaires à celles obtenues dans le travail d'Abdel Bacher [1], où il a obtenu une valeur de l'énergie d'Urbach (E_u) d'environ 0.27 pour le film de nitrure de silicium déposé par pulvérisation réactive RF magnétron avec les mêmes conditions expérimentales.

Durant cette étude nous avons déterminé différentes propriétés optiques notamment les indices de réfraction, les coefficients d'extinction, la bande interdite et le paramètre d'Urbach. Ces résultats sont récapitulés dans le tableau 18 et sont comparables à ceux de la littérature, notamment pour les films de nitrure élaborés par PVD, présentés dans le chapitre 1. À partir de ces résultats, nous avons montré que le film SiN(O) est un bon diélectrique et présente une bonne transparence, avec un indice de réfraction qui satisfait la condition antireflet, ce qui le considère comme un candidat prometteur pour des applications antireflets.

| | propriétés physico-chimiques | | Propriétés Optique | | | | | | |
|-------------|------------------------------|---------|--------------------|--|-----------------------------|---------------------------|------------------------------|--|--|
| | [N]/[Si] | Densité | Indice n | Indice k | Gap optique (E_g) | | Paramètre d'Urbach (E_u) | Réflectivité | Transmittance |
| | | | | | Spectroscopie ellipsométrie | Spectroscopie U-V Visible | | | |
| Film SiN(O) | 1.1 | 2.3 | 1.74 à 632.8 nm | [0.018-0] pour $200\text{nm} \leq \lambda \leq 1500\text{ nm}$ | 4.10 eV | 4.46 eV | 0.28 eV | - [20-10%] pour $450\text{ nm} \leq \lambda \leq 600\text{ nm}$ - 5% pour $630\text{ nm} \leq \lambda \leq 760\text{ nm}$ | -90% pour $280\text{ nm} \leq \lambda \leq 1000\text{ nm}$ |

Tableau 18: Illustration des propriétés physico-chimiques et optiques du film SiN(O) élaboré sur silicium.

Après avoir étudié les propriétés optiques du film SiN(O), nous nous intéressons à examiner l'impact de cette couche « tampon » sur les propriétés optiques du film SiN(O).

4.4.2. Des films SiN(O) déposé sur SiN_x/Si

4.4.2.1. Indice de réfraction

Il est important de souligner que l'objectif de la nitruration consiste à obtenir une faible densité d'états à l'interface sans modifier les propriétés optiques des couches antireflet SiN(O). Pour vérifier cet aspect, nous avons effectué des mesures d'ellipsométrie spectroscopique et de réflectivité, permettant ainsi de déterminer l'indice de réfraction et la réflectivité de ces films.

Tout d'abord, des mesures par ellipsométrie spectroscopique ont été réalisées pour déterminer l'indice de réfraction de l'échantillon témoin SiN(O), ainsi que des échantillons soumis à un processus de nitruration (figure 104).

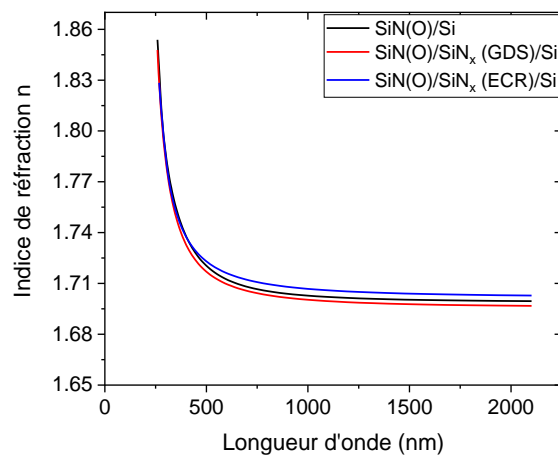


Figure 104 : Évolution de l'indice de réfraction (n) en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons soumis à la nitruration par GDS et ECR, et comparaison avec un échantillon témoin de type SiN(O) déposé sur Si.

Nous constatons une légère variation des indices optiques entre l'échantillon de référence SiN(O) et les échantillons ayant subi la nitruration. Ceci suggère que la nitruration n'affecte pas les propriétés antireflets des films SiN(O).

4.4.2.2. Mesure de la réflectivité et de la transmittance

Afin de confirmer les conclusions tirées des résultats d'ellipsométrie spectroscopique, des mesures de réflectivité ont été réalisées. Nous présentons dans la figure 105 les mesures de réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour un substrat de silicium ainsi pour les différents échantillons sans et avec couche tampon.

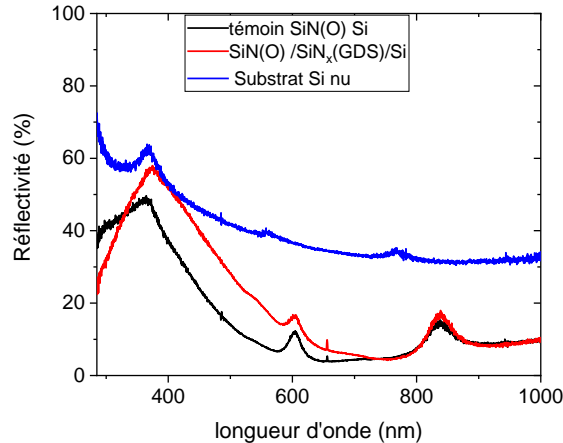


Figure 105 : Comparaison des mesures de réflectivité en fonction de la longueur d'onde des différents échantillons réalisés : échantillon témoin SiN(O) déposé sur Si, échantillon soumis à l'étape de nitruration par la source GDS (SiN(O)/couche /Si) et substrat.

Pour l'échantillon ayant subi la nitruration, nous observons une diminution de la réflectivité dans le domaine visible (400-750 nm) par rapport au substrat Si vierge. Cependant, nous constatons une légère différence de mesure de réflectivité entre l'échantillon témoin SiN(O) et l'échantillon soumis à l'étape de nitruration. Cette différence peut être expliquée par de légères variations des indices de réfraction et des épaisseurs.

Néanmoins, il est important de noter que cette faible variation n'altère pas l'efficacité de cette structure antireflet (AR) dans la réduction de la réflectivité dans la plage du spectre visible.

Après avoir étudié l'impact de la couche tampon sur les propriétés optiques de la couche antireflet SiN(O), nous examinons par la suite les propriétés électriques des hétérostructures sans et avec couche tampon.

4.5. Caractérisation électriques de l'hétérostructure MIS du type Al/SiN(O)/Si et Al/SiN(O)/SiNx/Si

Le but de cette section est d'étudier l'impact de la nitruration sur la qualité de l'interface entre la couche antireflet SiN(O) et le silicium, visant à obtenir une faible densité d'états à l'interface. Pour mener cette étude, nous avons effectué des mesures C-V sur deux types d'hétérostructures : sans couche tampon (Al/SiN(O)/Si) et avec une couche tampon (Al/SiN(O)/SiNx/Si). De plus, nous avons fait un parallèle avec les résultats d'autres techniques de caractérisation telles que l'XPS et le HRTEM pour faire une corrélation entre les propriétés structurales et électriques.

4.5.1. Elaboration des structures MIS

La réalisation de structures Métal-Isolant-Semi-conducteur (MIS) et des mesures capacité-tension C-V et conductance-tension G-V ont été réalisées à l'université de Durham. Les paramètres suivants ont été extraits :

- la densité de charges ainsi que la constante diélectrique ϵ_{ox} permettent d'évaluer la qualité de la couche diélectrique
- la densité d'états d'interface D_{it} nous renseigne sur la qualité de l'interface entre la couche diélectrique et le semi-conducteur.

La figure 106 schématise les hétérostructures étudiées dans cette section. Les structures MIS sont composées d'un dépôt de SiN(O) (par PVD) sur un substrat de silicium, sans couche tampon SiN_x, et sur un substrat de silicium avec couche tampon SiN_x. Les contacts électriques sont réalisés par dépôts métallique d'Aluminium en face avant.

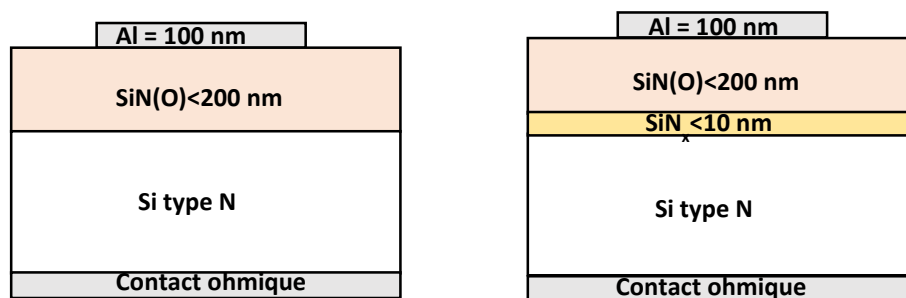


Figure 106: Structure MIS utilisées pour la caractérisation électrique.

Les différentes étapes de préparation de ces structures MIS sont détaillées ci-dessous :

- ✓ Préparation des surfaces de Si(100) de type N : Les surfaces de silicium (100) sont désoxydés soit dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) pour éliminer la couche d'oxyde native formée à la surface du silicium (Si désoxydé), comme décrit dans le chapitre 3, soit dans une solution d'éthanol et d'acétone afin d'éliminer simplement tous les contaminants de type poussières ou organiques (Si oxydé).
- ✓ Nitruration des surfaces de silicium à deux températures (25°C et 500°C) et deux durées de nitruration (1h et 6h), à l'aide de deux sources de nitruration (GDS et ECR).
- ✓ Dépôt de nitrure de silicium SiN(O) tel que décrit dans la première partie de ce chapitre : la couche de nitrure de silicium est déposée par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible de silicium sous mélange d'argon et d'azote (débit d'azote [N₂] = 1 sccm, débit d'argon [Ar]= 13 sccm) à 400°C.

✓ Métallisation de la structure :

- Le contact ohmique est obtenu en face arrière par grattage pour éliminer la couche d'oxyde de silicium, puis par collage à la laque d'argent sur cette face.
- En face avant, le dépôt d'aluminium est réalisé par évaporation d'aluminium à l'aide d'un masque, formant ainsi des plots circulaires d'une surface S de $6,10 \text{ mm}^2$, et une épaisseur d'environ 100 nm .

Ce processus d'évaporation est réalisé à l'aide d'un évaporateur thermique MBraun.

Les mesures de capacités de la structure s'effectuent à l'aide d'un impédancemètre en appliquant une tension alternative de quelques millivolts (250 mV), superposée à une tension continue pouvant varier de -40V à $+40\text{V}$. Ces mesures C-V peuvent être réalisées à différentes fréquences entre 100 et 500 kHz . Une électrode de contact avec une pointe de cuivre de 4.7 mm de diamètre a été utilisée avec une pression de contact de 100 Pa pour garantir un bon contact électrique sans endommager l'échantillon analysé.

Pour comparer nos échantillons, 3 séries d'échantillons ont été élaborés. Chaque série correspond à des échantillons dont la couche antireflet SiN(O) a été élaborée en même temps dans l'enceinte de croissance PVD. Chaque série comprend un échantillon témoin sans couche tampon (E1, E4 et E7), et des échantillons avec couche tampon ayant subi une nitruration par la source GDS (E2, E3 et E6), ainsi que par la source ECR (E8 et E9). Les différents paramètres expérimentaux des 3 séries d'échantillons sont présentés dans le tableau 19.

| | Echantillon | Etat initiale du substrat | Couche tampon: SiN _x | Couche antireflet SiN(O) |
|---------|-------------|---------------------------|--|--|
| Série 1 | E 1 | Si(100) oxydé | - | -Cible Si -Débit d'azote [N ₂] = 1 sccm -Débit d'argon [Ar]= 13 sccm -Température de croissance : 400°C |
| | E 2 | Si(100) oxydé | Source de nitruration : GDS Temps de nitruration : 1h | |
| | E 3 | Si(100) désoxydé | Température de nitruration : 25°C | |
| Série 2 | E 4 | Si(100) oxydé | - | |
| | E 6 | Si (100) désoxydé | Source de nitruration : GDS Temps de nitruration : 6h Température de nitruration : 500°C | |
| Série 3 | E 7 | Si(100) oxydé | - | |
| | E 8 | Si (100) désoxydé | Source de nitruration : ECR Temps de nitruration : 3h Température de nitruration : 25°C | |
| | E9 | Si (100) désoxydé | Source de nitruration : ECR Temps de nitruration : 3h Température de nitruration : 500°C | |

Tableau 19: Paramètres expérimentaux des trois séries d'échantillons réalisés.

4.5.2. Mesures C-V et G-V pour des hétérostructures Al/SiN(O)/Si sans couche tampon

Dans cette section, nous avons exploité les courbes C-V et G-V des hétérostructures Al/SiN(O)/Si sans couche tampon (échantillons témoins E1, E4 et E7). Étant donné que le dépôt de la couche antireflet des trois séries n'a pas été réalisé en même temps dans le bâti de croissance PVD, il est nécessaire de vérifier la reproductibilité des échantillons témoins dans le but de comparer les séries entre elles.

Nous avons réalisé des mesures C-V à différentes fréquences dans la plage [100 kHz - 400 kHz], gamme de fréquence utilisée dans la littérature [49,50], afin de comparer nos résultats avec des données existantes. De plus, la permittivité diélectrique des couches varie en fonction de la fréquence, dépendant de la mesure de la capacité.

Les figure 107 (a) et (b) présentent les caractéristiques C-V et G-V d'une structure MIS sur semi-conducteur de type N, échantillon E1 (Al/SiN(O)/Si), à différentes fréquences de mesure.

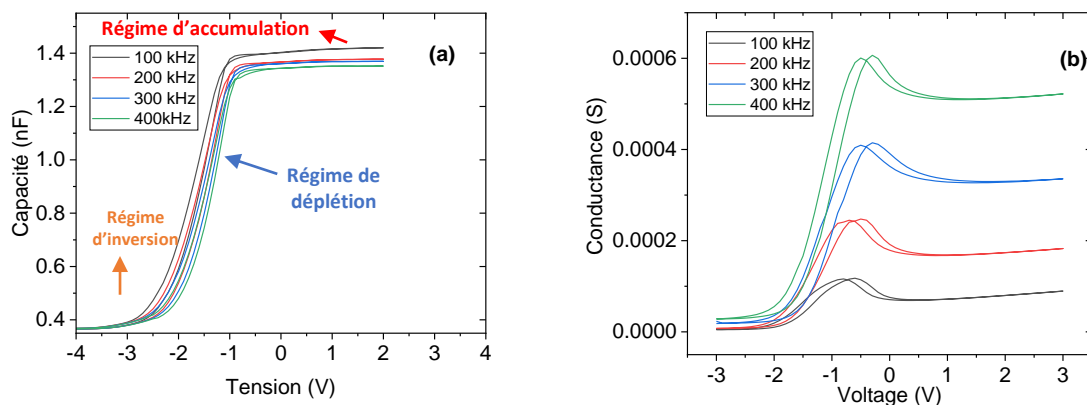


Figure 107 : Caractéristiques C-V-f et G-V-f de la structure MIS Al/SiN(O)/Si correspondant à l'échantillon E1.

Les courbes C-V mettent en évidence trois régimes : accumulation, déplétion et inversion, comme décrit dans le chapitre 2. L'augmentation de la capacité maximale (C_{max}) avec la diminution de la fréquence nous renseigne sur la présence d'états d'interface [51,52]. Le tableau 20 montre que pour l'échantillon E1 et E4, la capacité maximale C_{max} reste constante, quelle que soit la fréquence de mesure suggérant une faible densité d'états d'interface que nous calculerons par la suite. Cependant, pour l'échantillon E7, nous constatons une dispersion de la valeur de la capacité C_{max} en fonction de la fréquence de mesure, comme présenté dans le tableau 20, attribuée à une plus grande densité d'état d'interface par rapport aux échantillons E1 et E4.

| | Echantillon E1 | Echantillon E4 | Echantillon E7 |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Fréquence | $C_{ox} = C_{max}$ (nF) | $C_{ox} = C_{max}$ (nF) | $C_{ox} = C_{max}$ (nF) |
| 100 kHz | 1.31 | 1.42 | 1.42 |
| 200 kHz | 1.28 | 1.38 | 1.28 |
| 300 kHz | 1.27 | 1.37 | 1.17 |
| 400 kHz | 1.27 | 1.35 | 1.13 |

Tableau 20: Illustration de la capacité de l'isolant C_{max} de l'échantillon (E1,E4,E7) en fonction de la fréquence.

4.5.2.1. Constante diélectrique ϵ_{ox} des films SiN(O)

Nous avons calculé les valeurs de la constante diélectrique du film SiN(O) à partir de la capacité C_{ox} mesurée qui correspond à la capacité maximale mesurée C_{max} , à partir de l'équation suivante pour différentes fréquences [53] :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d_{ox}}$$

Avec ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_{ox} la constante diélectrique de la couche diélectrique, S l'aire des plots d'Al ($S = 6,10 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$) et d_{ox} l'épaisseur de la couche diélectrique SiN(O).

A partir de nos mesures par ellipsométrie spectroscopique, l'épaisseur obtenue d_{ox} est de 180 nm pour tous les échantillons.

Le tableau 21 présente les valeurs de la constante diélectrique ϵ_{ox} des films SiN(O) déposés sur silicium non désoxydé (échantillons E1, E4 et E7).

| | Echantillon E1 | Echantillon E4 | Echantillon E7 |
|-----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Fréquence | $\epsilon_{ox} / \epsilon_0$ | $\epsilon_{ox} / \epsilon_0$ | $\epsilon_{ox} / \epsilon_0$ |
| 100 kHz | 4.57±0.27 | 4.95±0.30 | 4.95±0.30 |
| 200 kHz | 4.46±0.27 | 4.81±0.29 | 4.46±0.27 |
| 300 kHz | 4.44±0.27 | 4.78±0.29 | 4.20±0.25 |
| 400 kHz | 4.43±0.27 | 4.71±0.28 | 4.10±0.25 |

Tableau 21: Détermination de la valeur de la constante diélectrique ϵ_{ox} du film SiN(O) à partir des mesures C-V en fonction de la fréquence.

Les valeurs obtenues se situent dans une plage comprise entre la constante diélectrique de l'oxyde de silicium (SiO_2) ($\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3.9$) et celle du nitrure de silicium (Si_3N_4) ($\epsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 7$) [54]. Cette observation s'explique par la présence d'une quantité non négligeable d'oxygène dans les films de nitrure de silicium SiN(O), estimée à environ 15% at, comme démontré dans la section précédente, entraînant ainsi une faible constante diélectrique (ϵ) par rapport à un film de nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 .

Nous constatons également une diminution de la constante diélectrique avec la fréquence qui s'explique par le fait que, pour des fréquences élevées, les charges électriques à l'intérieur du matériau ne peuvent pas réagir aussi rapidement au champ électrique que pour des fréquences basses [55]. En outre, tous les films SiN(O) témoins E1, E4 et E7 possèdent une constante diélectrique comparable, quelle que soit la fréquence de mesure, comme montré dans le tableau 21.

4.5.2.2. Densité de charges dans l'isolant

Dans le chapitre I, nous avons vu deux approches possibles pour la passivation : la passivation chimique et la passivation par effet de champ. Pour que la passivation par effet de champ soit optimale, il est nécessaire d'avoir une densité de charges fixes (Q_f) très élevée (supérieure à 10^{12} cm^{-2}). Dans cette partie, nous allons identifier les différents types de charges présents dans le diélectrique, ainsi qu'à quantifier la valeur de leur densité.

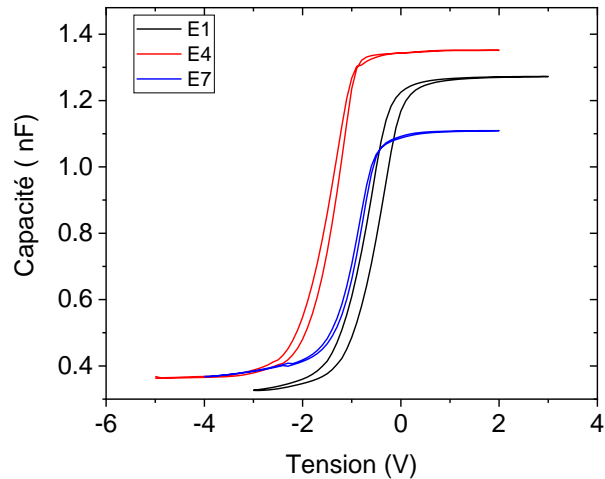


Figure 108 : Les caractéristiques C-V mesurées à une fréquence de 200 kHz des hétérostructures (Al/SiN(O)/Si) des échantillons témoins E1, E4 et E7.

La figure 108 présente les caractéristiques C-V des 3 échantillons témoins E1, E4 et E7. On observe la présence d'une hystérésis dans les courbes CV indiquant la présence de charges piégées et /ou des charges mobiles dans les films diélectriques. Les différents types de charges présentes dans l'isolant sont détaillés dans le chapitre 2 [51,56,57]. Le sens antihoraire de l'hystérésis indique la présence en plus grande quantité des charges piégées que les charges mobiles dans les couches SiN(O) [58]. Les charges mobiles sont dues à la présence d'oxygène (espèce contaminante). Les charges piégées sont liées à la couche amorphe SiN(O).

Les courbes C-V-f révèlent également un décalage de la tension de bande plate V_{FB} vers les tensions négatives, révélant la présence de charges fixes positives liées aux défauts structuraux dans la couche de SiN(O) [51,56,57,59] (figure 108). Cette observation est en accord avec ceux de S. K. Ray et *al.* [60], où les auteurs ont démontré que la courbe C-V d'une structure MIS Al/SiN/Si et Al/SiON/Si présente un décalage de la tension de la bande plate vers des tensions négatives, indiquant la présence de charges positives dans l'isolant.

A partir de la tension de bande plate V_{FB} , nous avons estimé la densité de charges ρ présentes dans les couches SiN(O) (Tableau 22). Pour cela, deux méthodes ont été utilisées (détaillées dans le chapitre 2) :

- La tension de bande plate V_{FB} a été mesurée en normalisant les courbes C-V par rapport à la capacité C_{max} . La capacité de bande plate (C_{FB}) peut être évaluée à 85 % de la capacité normalisée, et la tension correspondante est la tension de bande plate (V_{FB}) (figure 109(a)) [61,62].

- Une deuxième méthode est basée sur la courbe $(C^2_{\max}/C^2) - V$. En traçant la tangente à la courbe en régime de déplétion, l'intersection avec l'axe des tensions correspond à V_{FB} (figure 109(b)).

Pour chaque méthode, nous obtenons deux valeurs de la tension de bande plate notées V^+_{FB} et V^-_{FB} due à la présence d'une hystérésis.

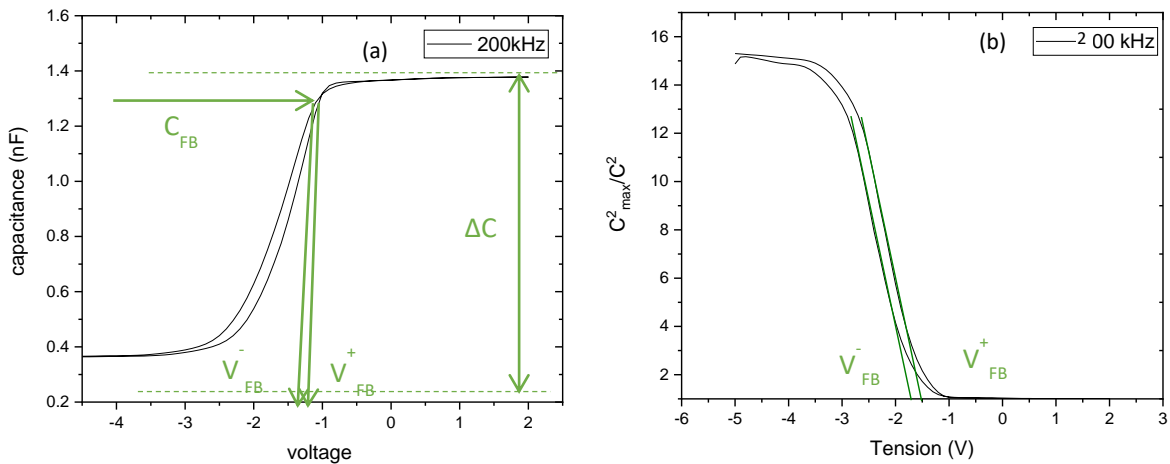


Figure 109: Détermination de la tension de la bande plate V_{FB} à partir (a) de la résolution graphique (méthode 1) (b) de la courbe $(C^2_{\max}/C^2) - V$ (méthode 2) pour l'échantillon E_4 .

Nous avons calculé ΔV_{FB} à partir de ces deux méthodes, pour les trois échantillons témoin (E1, E4 et E7). Quelle que soit la méthode utilisée et la fréquence de mesure, nous obtenons la même valeur ΔV_{FB} de 0.2 V, ce qui est relativement faible (Tableau 22).

La densité de charges dans la couche diélectrique SiN(O) est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\rho = \frac{\Delta C \cdot \Delta V_{FB}}{q \cdot S} = \frac{Q_0}{q \cdot S}$$

où ΔV_{FB} est la variation de la tension de bande plate ($\Delta V_{FB} = V^+_{FB} - V^-_{FB}$) et ΔC est la différence entre C_{\max} et C_{\min} ($\Delta C = C_{\max} - C_{\min}$) [53,62,63].

| Fréquence | ΔV_{FB} (V) | | | ρ (10^{10} cm^{-2}) | | |
|-----------|---------------------|-----|-----|--------------------------------------|-----------------|-----------------|
| | E1 | E4 | E7 | E1 | E4 | E7 |
| 100 KHZ | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 2.02 ± 0.14 | 2.17 ± 0.14 | 1.96 ± 0.14 |
| 200 KHZ | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 1.96 ± 0.14 | 2.09 ± 0.14 | 1.66 ± 0.12 |
| 300 KHZ | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 1.94 ± 0.14 | 2.07 ± 0.14 | 1.46 ± 0.10 |
| 400 KHZ | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 1.94 ± 0.14 | 2.03 ± 0.14 | 1.35 ± 0.09 |

Tableau 22 : Illustration des valeurs de ΔV_{FB} (V) et de la densité des charges dans l'isolant, obtenus par mesures C-V pour les trois échantillons sans couche tampon (E1, E4 et E7).

Le Tableau 22 met en évidence que les 3 échantillons témoins présentent des densités de charges relativement faibles, de l'ordre de $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Ces valeurs sont comparables aux valeurs obtenues pour des couches diélectriques d'oxyde de silicium (ρ de l'ordre de 10^{10} à 10^{11} cm^{-2}) [64,65]. Pour obtenir une passivation par effet de champ efficace, il est nécessaire que les valeurs de densité de charges soient de l'ordre de 10^{12} cm^{-2} [56], telles qu'observées pour des films de nitrure de silicium Si_3N_4 (ρ de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} à 10^{12} cm^{-2}) [56]. En effet, la présence d'une grande quantité de charges fixes dans le diélectrique permet de réduire la concentration des trous en surface et donc d'en diminuer le taux de recombinaison [57]. De ce fait, nous suggérons qu'une passivation par effet de champ n'est pas suffisamment efficace pour ces échantillons.

4.5.2.3. Densité d'états d'interface D_{it}

Contrairement aux charges fixes, les états d'interface jouent un rôle important dans la conduction et peuvent être chargées ou déchargées en fonction du potentiel appliqué, comme démontré par D.K. Schröder [66].

La densité d'états à l'interface $\text{SiN(O)}/\text{Si}$, noté D_{it} , peut être déterminée à l'aide de différentes méthodes (voir chapitre 2). Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé les caractéristiques G-V-f, qui consistent à mesurer la conductance de la structure MIS en fonction de la fréquence pour différentes tensions de polarisation.

Plus précisément, nous avons calculé les valeurs de D_{it} en utilisant l'expression suivante :

$$D_{it} = \frac{2}{q} \left(\frac{G}{\omega} \right)_{max} \text{ avec } \omega = 2\pi \cdot f \text{ (avec } f \text{ fréquence en hertz (Hz))}$$

| | Echantillon E1 | Echantillon E4 | Echantillon E7 |
|-----------------|--|--|--|
| Fréquence (kHz) | D_{it} ($10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) | D_{it} ($10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) | D_{it} ($10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) |
| 100 | 3.84 ± 0.19 | 4.38 ± 0.21 | 1.46 ± 0.07 |
| 200 | 4.04 ± 0.20 | 4.54 ± 0.23 | 1.55 ± 0.08 |
| 300 | 4.52 ± 0.22 | 5.01 ± 0.25 | 1.63 ± 0.08 |
| 400 | 4.95 ± 0.24 | 5.50 ± 0.28 | 1.59 ± 0.08 |

Tableau 23: Valeurs de la densité d'états d'interface en fonction de la fréquence obtenue à partir des mesures G-V-f pour les trois échantillons témoins (E1, E4 et E7).

Les valeurs de D_{it} déterminées sont présentées dans le tableau 23 et sont de l'ordre de $10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ pour les échantillons E1 et E4, ce qui est comparable à celles obtenues pour un oxyde de silicium de bonne qualité [67]. La faible densité d'états d'interface (D_{it}) est attribuée à la présence d'oxygène (O) dans le film SiN(O), comme observé dans l'étude de Hasan Hüseyin Canar et *al.* [68]. Cependant, la densité d'états d'interface (D_{it}) pour l'échantillon E7 est significativement plus élevée par rapport aux échantillons E1 et E4, atteignant environ $10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Cette valeur de densité D_{it} pour l'échantillon E7 est comparable aux résultats rapportés par Kakiuchi et *al.* [69], pour des films de nitrure de silicium déposés par AP-PECVD (Atmospheric Pressure Plasma Enhanced CVD). Cette valeur élevée de D_{it} pour l'échantillon E7 pourrait être due à une éventuelle contamination de l'échantillon pendant le processus de croissance, mais la cause exacte reste difficile à déterminer.

Afin d'examiner si une amélioration de l'interface SiN(O)/Si est possible, nous avons réalisé une étape de nitruration et réaliser une couche tampon SiN_x.

4.5.3. Mesures C-V et G-V pour des hétérostructures Al/SiN_x/SiN(O)/Si avec couche tampon élaborée par GDS

4.5.3.1. Rôle de la désoxydation du substrat de Si

Une couche tampon SiN_x d'épaisseur entre 4.8-5 nm a été réalisée sur des substrats Si oxydée (échantillon E2) et désoxydé (échantillon E3). La nitruration a été réalisée à 25°C par GDS. En comparant ces 2 échantillons, l'objectif est d'étudier l'impact de l'état initial du substrat sur les propriétés électriques des hétérostructures réalisées.

Les courbes C-V obtenues pour ces deux échantillons à une fréquence de 200 kHz, sont présentées dans la figure 110.

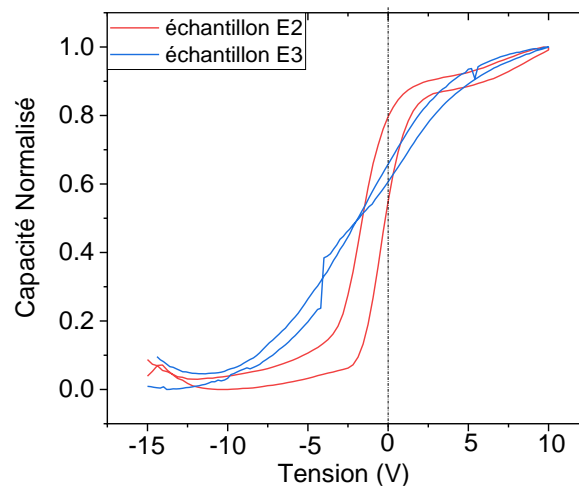


Figure 110 : Courbes C-V : (E2) Si oxydé et nitruré pendant 1h à 25°C par la source GDS, (E3) Si désoxydé et nitruré pendant 1h à 25°C par la source GDS. Les courbes C-V sont normalisées par rapport à la capacité maximale C_{max} .

Pour l'échantillon E2, une légère hystérésis est observée avec un ΔV_{FB} de 0.3 V ($C_{max} = 1.74 \cdot 10^{-9}$ F ; $C_{min} = 1.66 \cdot 10^{-9}$ F), accompagnée d'un décalage de la tension de la bande plate vers les tensions positives. Ces observations suggèrent la présence de charges fixes négatives dans le diélectrique, et le sens antihoraire de l'hystérésis indique également la présence de charges piégées dans le diélectrique.

Pour l'échantillon E3, nous constatons un caractère anormal de la courbe C-V par rapport à celle de E2. En effet, bien que les régimes d'accumulation et de déplétion soient clairement présents, le régime d'inversion reste difficile à atteindre. L'étalement du régime de déplétion sur la courbe C-V est attribué à la présence d'états électroniques d'interface [51]. De plus, une légère hystérésis avec un $\Delta V_{FB} = 0.1$ V ($C_{max} = 1.00 \cdot 10^{-9}$ F ; $C_{min} = 0.82 \cdot 10^{-9}$ F) et un décalage de la tension

de la bande plate vers les tensions positives suggèrent également la présence de charges fixes négatives dans le diélectrique pour l'échantillon E3.

| Fréquence (kHz) | ρ (cm ⁻²) | | D_{it} (eV ⁻¹ cm ⁻²) | |
|--------------------|---|--|---|--|
| | E ₂ (couche tampon : Si oxydé) | E ₃ (couche tampon : Si désoxydé) | E ₂ (couche tampon : Si oxydé) | E ₃ (couche tampon : Si désoxydé) |
| 100 kHz | 2.77± 0.19 | 2.86± 0.20 | 7.70± 0.39 | 12.50± 0.63 |
| 200 kHz | 2.46± 0.17 | 2.72± 0.19 | 6.87± 0.34 | 12.90±0.65 |
| 300 kHz | 2.46± 0.17 | 2.31± 0.16 | 6.27± 0.32 | 12.80±0.64 |
| 400 kHz | 2.46± 0.17 | 2.04± 0.14 | 5.97± 0.30 | 12.80±0.64 |

Tableau 24 : Densité de charges et densité d'états d'interface obtenues sur les échantillons E2 et E3 avec couche tampon : (E2), le silicium non désoxydé est nitruré pendant 1 heure à 25°C par la source GDS, (E3), le silicium est désoxydé puis nitruré pendant 1 heure à 25°C par la source GDS, pour différentes fréquences.

Les valeurs obtenues pour la densité de charges fixes et la densité d'état d'interface pour les échantillons E2 et E3 sont résumées dans le tableau 24. Les valeurs de la densité de charges sont relativement faibles et du même ordre de grandeur pour les 2 échantillons quelle que soit la fréquence, soit 10⁹ cm⁻². Cela suggère une faible capacité de stockage de charge dans les diélectriques. Nous rappelons qu'une grande concentration de charges $\geq 10^{12}$ cm⁻² dans le diélectrique entraîne une passivation efficace de la surface du silicium par effet de champ. Dans notre cas, la passivation de surface par effet de champ ne sera pas efficace.

L'échantillon E3 présente une densité d'états à l'interface deux fois plus importante que l'échantillon E2. Nous constatons que l'état initial du substrat Si (oxydé et désoxydé) a un impact sur la qualité de l'interface entre la couche tampon et le silicium.

La valeur plus élevée de la densité d'états à l'interface pour l'échantillon (E3) n'est pas attribuable à un changement de la composition chimique des couches tampons SiN_x. En effet, nous avons démontré dans le chapitre 3 que l'état initial du substrat (oxydé et désoxydé) n'a pas d'impact sur la composition chimique des couches nitrurées (SiN_x). Cependant, rappelons qu'une étude HR-TEM menée dans le chapitre 3 a révélé que le processus de nitruration par la source GDS d'un silicium désoxydé entraîne des défauts dans la région du substrat Si. Dans le cas d'une surface de Si oxydée, ce phénomène est moins prononcé. De plus, le procédé de nettoyage du substrat de silicium pourrait, en plus d'éliminer la couche native d'oxyde, potentiellement attaquer la matrice de silicium, créant ainsi des défauts [70]. Par conséquent, les défauts observés par HRTEM dans la

région du substrat Si pourraient être dus au processus de nitruration et/ou au processus de nettoyage. Pour réduire ces effets, il serait nécessaire de déterminer le temps optimal de nettoyage par HF qui assurerait une élimination totale de l'oxyde de surface sans endommager le substrat de silicium.

4.5.3.2. Impact de la température de nitruration

Afin d'étudier l'influence de la température de nitruration sur les propriétés de l'hétérostructure réalisée, nous pouvons comparer les résultats des mesures C-V et G-V de l'échantillon E3 et E6. La couche tampon SiN_x de ces 2 échantillons a été réalisé sur Si (100) désoxydé à l'aide de la source GDS à 25 et 500°C respectivement. Leurs caractéristiques électriques C-V mesurées à une fréquence de 400 kHz sont présentées sur la figure 111.

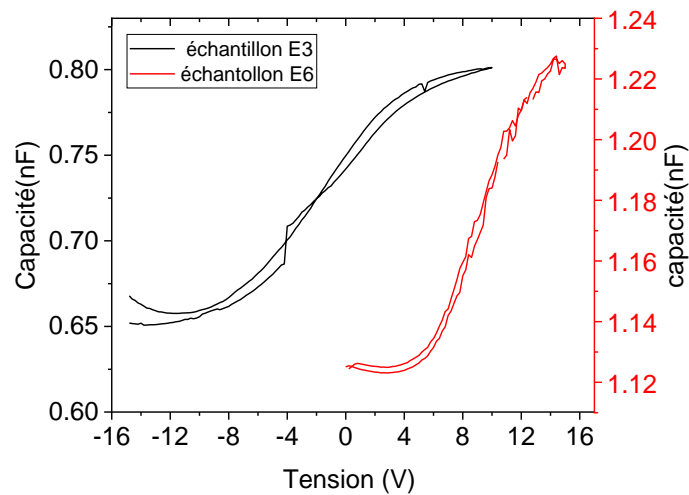


Figure 111 : Courbes C-V des hétérostructures (E3,E6) : E3, Si désoxydé et nitruré pendant 1h à 25°C par la source GDS, E6 Si désoxydé et nitruré pendant 6h à 500°C par la source GDS.

Les mesures C-V de l'échantillon E3 et E6 révèlent la présence d'une faible hystérésis, avec respectivement ΔV_{FB} égal à 0.1 V et 0.2 V, accompagnée d'un décalage de la tension de la bande plate vers les tensions positives. Ceci indique la présence de charges fixes négatives dans le diélectrique. En cas de charges négatives fixes pour un silicium de type N, les bandes sont courbées vers des énergies plus élevées, et les trous générés se déplacent vers l'interface, entraînant une inversion à l'interface film/Si [71]. Dans le cas d'un substrat de type N, une passivation de surface favorisant l'accumulation est plus efficace qu'une passivation de surface favorisant l'inversion [71]. Ainsi, nous suggérons que l'ajout de la couche tampon SiN_x rend la passivation par effet champ moins efficace.

De plus, quelle que soit la température de nitruration, nous constatons que la densité de charges ρ dans le diélectrique est comparable (tableau 25). En revanche, nous remarquons une diminution non négligeable de la densité d'états d'interface pour l'échantillon E6 nitruré à 500°C par rapport à l'échantillon E3 nitruré à 25°C (tableau 25).

| | E3(couche tampon : Si désoxydé, 25°C) | | E6(couche tampon : Si désoxydé, 500°C) | |
|-----------|---------------------------------------|--|--|--|
| Fréquence | ρ (10^9 cm^{-2}) | D_{it} ($10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$) | ρ (10^9 cm^{-2}) | D_{it} ($10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$) |
| 400 kHz | 2.04±0.14 | 12.8±0.64 | 2.26±0.16 | 8.41±0.42 |

Tableau 25 : Détermination de la densité de charges et densité d'états d'interface des hétérostructures (E3,E6) : E3, Si désoxydé et nitruré pendant 1h à 25°C par la source GDS, E6 Si désoxydé et nitruré pendant 6h à 500°C par la source GDS.

Cette diminution peut s'expliquer par le fait que les perturbations induites par les ions N^+ et N_2^+ pendant la nitruration observée à température ambiante, sont annihilées à 500°C [72,73]. En effet, la température de nitruration de 500°C peut provoquer une diffusion des défauts ponctuels, entraînant une diminution de leur concentration, comme observé dans les travaux [72,73]. De plus, le temps de nitruration de 6 h permet d'élaborer une couche nitrurée plus épaisse (8.3 nm) réduisant ainsi la probabilité de création de défauts à l'interface entre la couche nitrurée et le substrat Si. Nous avons, en effet, estimé à partir des images HR-TEM présentées dans le chapitre 3, que la profondeur de la zone perturbée diminue en fonction le temps de nitruration, passant de 15 nm à 7 nm. Nous pouvons suggérer que l'augmentation du temps de chauffage permet une réduction de la concentration des défauts d'interfaces créés lors de processus de nitruration [72,73], conduisant ainsi à une faible densité d'états d'interface.

Par ailleurs, nous avons également montré dans le chapitre 3 une diminution de l'épaisseur de la couche interfaciale pour l'échantillon E6 par rapport à l'échantillon E3 passant de 3 nm à 2 nm. Nous suggérons alors un impact de l'épaisseur de la couche interfaciale sur la distribution des défauts à l'interface : pour une couche interfaciale plus abrupte (E6), la densité d'états d'interface diminue.

4.5.4. Mesures C-V et G-V pour des hétérostructures Al/SiN/SiN(O)/Si avec couche tampon élaboré par ECR

La figure 112 présente les caractéristiques C-V des échantillons E8 et E9 ayant subi une nitruration par la source ECR pendant 3h à des températures de 25 °C et 500 °C.

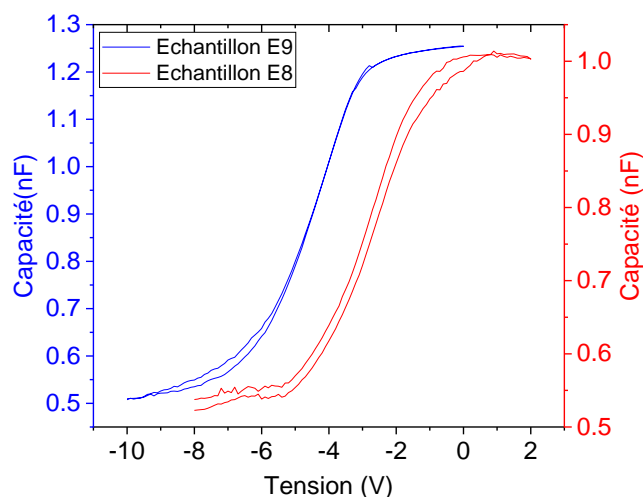


Figure 112: Courbes C-V des hétérostructures E8 et E9 : Si désoxydé et nitruré par la source ECR pendant 3h à 25°C et à 500°C respectivement.

Les caractéristiques C-V des échantillons E8 et E9 révèlent une faible hystérésis, avec une valeur de ΔV_{FB} comprise entre 0.1 et 0.2 V, ainsi qu'un décalage de la tension de bande plate vers des valeurs négatives. Ces observations suggèrent la présence de charges fixes positives dans la couche diélectrique [74].

| Fréquence | ρ (10^{10} cm^{-2}) | | D_{it} ($10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) | |
|-----------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| | E8 (couche tampon : désoxydé, 25°C) | E9 (couche tampon : désoxydé, 500°C) | E8 (couche tampon : désoxydé, 25°C) | E9 (couche tampon : désoxydé, 500°C) |
| 400 kHz | 0.67±0.05 | 1.01±0.07 | 1.99±0.99 | 1.96±0.98 |

Tableau 26 : Détermination de la densité de charges et densité d'états d'interface des hétérostructures E8,E9 : Si désoxydé et nitruré par la source ECR pendant 3h à 25°C (échantillon E8) et et à 500°C (échantillon E9).

Le tableau 26 présente les valeurs de la densité de charge et de la densité d'états d'interface obtenu pour les échantillons E8 et E9. La densité de charges fixes ainsi que la densité d'états d'interface pour les deux échantillons E8 et E9, sont du même ordre de grandeur. Ainsi, nous pouvons conclure qu'aucun effet de la température de nitruration sur la densité d'état d'interface

n'est observé lors d'une nitruration avec la source ECR. De plus, nous pouvons également conclure que la nitruration par la source ECR nous a permis d'obtenir des valeurs de densité d'état d'interface faibles par rapport à celles obtenues par Franck Delmotte, de l'ordre de $10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ pour des films de nitrure de silicium élaborés par plasma micro-onde DECR (Distributed Electron Cyclotron Resonance), sans préparation de surface de silicium [56].

4.5.5. Comparaison des résultats obtenus avec et sans couche tampon SiN_x

Dans cette section, nous comparons les résultats obtenus sur les structures MIS avec et sans couche tampon, dans le but de déterminer les paramètres de nitruration optimales permettant d'améliorer l'interface entre les couches $\text{SiN}(\text{O})$ élaborées par PVD et le substrat de silicium. Étant donné que l'échantillon témoin E7 diffère des échantillons E1 et E4, la comparaison entre la série 3 et les deux séries 1 et 2 n'est pas possible.

| | sans couche tampon SiN_x | avec couche tampon SiN_x | | |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------|------------|
| Fréquence 400 kHz | E1 et E4 | E2 | E3 | E6 |
| $D_{it} \text{ (eV}^{-1}\text{cm}^{-2})$ ($\times 10^{10}$) | 4.95±0.25 et 5.50±0.28 | 5.97±0.30 | 12.8±0.64 | 8.41 ±0.42 |

Tableau 27 : Densités d'état d'interface obtenues pour les échantillons sans couche tampon (E1, E4) et avec couche tampon (E2, E3, E6).

Le tableau 27 résume les valeurs D_{it} obtenues pour les séries 1 et 2. La densité d'état d'interface pour l'échantillon avec couche tampon E2 est comparable aux valeurs obtenues pour des échantillons sans couche tampon. Les densités d'états d'interface obtenues pour l'échantillon désoxydé et nitruré à RT (E3) et à 500°C (E6) sont plus élevées que celles obtenues pour les échantillons sans couche tampon.

Par conséquent, à partir de ces résultats, nous n'avons pas démontré une amélioration conséquente des propriétés électriques lors de l'ajout d'une couche tampon SiN_x . Toutefois, nous pouvons suggérer les paramètres suivants pour diminuer la densité d'états d'interface. Il serait recommandé d'effectuer la nitruration à 25°C sur un silicium oxydé ou bien une nitruration à 500°C pendant une durée > 1h sur un silicium désoxydé.

| | Sans couche tampon | Avec couche tampon SiN _x | |
|--|--------------------|-------------------------------------|------------|
| Fréquence 400 kHz | E7 | E8 | E9 |
| D_{it} (10^{11} eV ⁻¹ cm ⁻²) | 1.63 ±0.08 | 1.99 ±0.10 | 1.96 ±0.10 |

Tableau 28 : Densités d'état d'interface obtenues pour les échantillons sans couche tampon (E7) et avec couche tampon (E8, E9).

Le tableau 28 montre des densités d'états d'interface des échantillons E8 et E9 (échantillons avec couche tampon élaborée par la source ECR) du même ordre de grandeur (10^{11} eV⁻¹cm⁻²) que celle de l'échantillon témoin sans couche tampon E7.

Cela pourrait s'expliquer par deux possibilités. La première réside dans le fait que la couche tampon est très fine, comme observé à partir de l'image HR-TEM (Figure 113) et par conséquent elle pourrait pas jouer son rôle attendu qui est de réduire la densité d'états d'interface. Hasan Hüseyin Canar et al.[68] ont démontré que l'ajout d'une fine couche de SiO_xN_y (5 nm) élaboré par PECVD entre la couche SiN_x et le substrat Si, induit une excellente passivation de la surface du silicium des types P et N. Est-ce que ce paramètre pourrait jouer un rôle important pour la passivation de la surface du silicium ? Cependant, pour une élaboration par ECR d'une couche tampon SiN_x plus épaisse, il est nécessaire de nitrurer le silicium pendant une durée supérieure à 3 heures, ce qui représente une durée très longue pour un traitement de surface.

Une autre possibilité est que la couche tampon élaborée par ECR est dense et présente de fortes contraintes à l'interface. G. Lucovsky et al. [75] ont étudié la théorie des contraintes aux interfaces Si-diélectrique, basée sur le calcul du nombre moyen de liaisons par atome, N_{av} . Il est à noter que lorsque les valeurs de N_{av} dépassent 3, les interfaces Si-diélectrique présentent une qualité fortement défectueuse. Les interfaces Si-SiO₂ présentent d'excellentes propriétés d'interface avec une valeur de N_{av} de 2.8, tandis que les interfaces Si-Si₃N₄ sont moins favorables avec une valeur de N_{av} de 3.5. Leurs résultats montrent également que l'ajout de couches ultra-minces de Si₃N₄ entre SiO₂ et Si conduit à une valeur de N_{av} supérieure à 3, entraînant ainsi une détérioration des performances électriques. Ces observations suggèrent que l'insertion d'une couche tampon SiN_x dense élaborée par ECR entre la couche antireflet et le Si pourrait induire une qualité d'interface moyenne, ne permettant donc pas une diminution de la densité d'états d'interface.

De plus, comme nous l'avons montré précédemment lors de l'étude avec la source GDS, le processus de nettoyage chimique pourrait engendrer des défauts sur la surface de silicium. Néanmoins, l'augmentation des défauts observés en comparant les structures avec et sans couche tampon réalisés avec la GDS (fois 2) est beaucoup moins importante en utilisant le traitement de

nituration par ECR. La nituration par ECR semble annihiler les défauts engendrés par le nettoyage chimique. Cet effet bénéfique pourrait être relié au fait que nous n'observons pas de zone riche en défauts dans la région du substrat par HRTEM (Figure 113) . Cependant, il faudrait nitrurer un échantillon non désoxydé pour confirmer cette hypothèse.

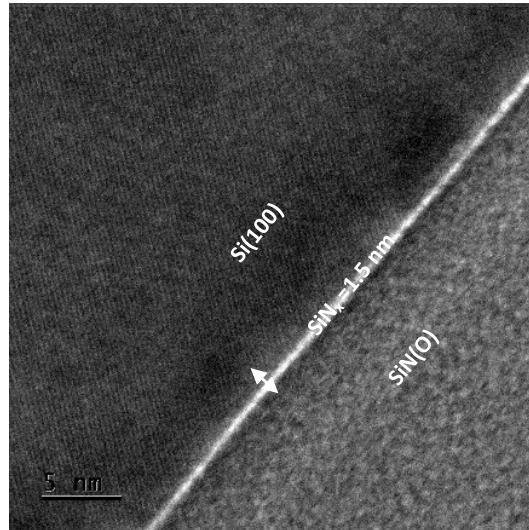


Figure 113: Image HRTEM d'un échantillon $(SiN(O))/SiN_x/Si$ où la nituration d'un silicium désoxydé est effectuée par une source ECR pendant 3 h à 500°C (E9).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé la composition chimique ainsi que les propriétés optiques et la densité du film SiN(O) élaboré par pulvérisation cathodique magnétron. De plus, nous avons étudié l'impact de la couche tampon SiN_x, visant à améliorer l'interface (SiN(O)/Si) sur les propriétés électriques des hétérostructures réalisées.

Les analyses par XPS, RBS et FTIR du film SiN(O) ont démontré un rapport [N]/[Si] de 1.11, inférieur à celui d'un nitrure de silicium stœchiométrique (Si₃N₄). De plus, malgré l'absence d'oxygène dans les précurseurs de départ (Ar et N₂), une présence significative de cet élément (15% at) a été observée dans le film SiN(O). Nous avons également détecté une quantité non négligeable de carbone dans la couche SiN(O) (8% at). Nous avons obtenu une faible densité du film SiN(O), d'environ 2.3, qui est inférieure à celle du nitrure de silicium massif Si₃N₄ (3.1 et 3.19). Cette faible densité est due à la présence de contamination par l'oxygène dans le film.

De plus, nous avons démontré que le film SiN(O) d'une épaisseur de 94 nm se caractérise par un indice de réfraction d'environ 1.75 et un coefficient d'extinction (k) égal à 0 à une longueur d'onde de 633 nm, ce qui lui confère ainsi des propriétés antireflets. Son gap optique, déterminé à l'aide de l'ellipsométrie spectroscopique et de la spectroscopie UV-Visible, est supérieur à 4 eV, indiquant bien le caractère transparent du film.

De plus, les mesures de réflectivité ont montré que le film SiN(O) a entraîné une forte diminution de la réflectivité du silicium sur toute la gamme de mesures, atteignant une réflectivité minimale d'environ 5% sur l'intervalle de longueurs d'onde de 630 nm < λ < 760 nm. Cela confirme que le film est considéré comme un bon candidat antireflet.

Nous avons également montré que l'étape de nitruration a entraîné une légère variation de l'indice de réfraction et des mesures de réflectivité. Ces faibles variations n'affectent pas l'efficacité de cette structure antireflet dans la réduction de la réflectivité dans la plage du spectre visible.

Nous avons également montré que l'ajout d'une couche tampon élaborée par nitruration N₂ par une source GDS et ECR n'entraîne pas une amélioration de la qualité de l'interface entre la couche antireflet (SiN(O)) et le substrat de silicium. Les mesures électriques ont révélé que la nitruration à température ambiante par la source GDS sur un silicium désoxydé induit une forte densité d'états d'interface engendré par les ions N⁺ et N₂⁺ et par le processus de nettoyage. Et afin de

diminuer ces perturbations, nous avons montré qu'en nitrurant à température ambiante sur silicium oxydé, ou en nitrurant à 500°C sur silicium désoxydé, la densité d'états d'interface reste faible de l'ordre de $10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. En ce qui concerne la nitruration avec l'ECR, aucun effet de la température sur la densité d'état d'interface n'a été observé, du fait que l'épaisseur nitrurée reste faible quelle que soit la température de nitruration.

Références chapitre IV

- [1] B. Abdellatif, Apport de l'excitation microonde ECR a la pulverisation reactive pour le depot de couches minces $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, etude des proprietes optiques et electriques, Thèse de doctorat, Université Clermont Auvergne, HAL Id: tel-02613007, pp.241, 2019.
- [2] P. Cova, S. Poulin, O. Grenier, R.A. Masut, A method for the analysis of multiphase bonding structures in amorphous SiO_xN_y films, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 073518. <https://doi.org/10.1063/1.1881774>.
- [3] G. Dinescu, M. Creatore, M.C.M. van de Sanden, Remote nitridation of silicon surface by Ar/N_2 -fed expanding thermal plasma, *Surf. Coatings Technol.* 174–175 (2003) 370–374. <https://doi.org/10.1016/S0257-8972>.
- [4] W. Hansch, A. Nakajima, S. Yokoyama, Characterization of silicon/oxide/nitride layers by x-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1535–1537. <https://doi.org/10.1063/1.124747>.
- [5] J. Seiffe, L. Gautero, M. Hofmann, J. Rentsch, R. Preu, S. Weber, R.A. Eichel, Surface passivation of crystalline silicon by plasma-enhanced chemical vapor deposition double layers of silicon-rich silicon oxynitride and silicon nitride, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 034105. <https://doi.org/10.1063/1.3544421>.
- [6] J.P. Chang, M.L. Green, V.M. Donnelly, R.L. Opila, J. Eng, J. Sapjeta, P.J. Silverman, B. Weir, H.C. Lu, T. Gustafsson, E. Garfunkel, Profiling nitrogen in ultrathin silicon oxynitrides with angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4449–4455. <https://doi.org/10.1063/1.373090>.
- [7] G.M. Rignanese, A. Pasquarello, J.C. Charlier, X. Gonze, R. Car, Nitrogen incorporation at $\text{Si}(001)$ - SiO_2 interfaces: Relation between N 1s core-level shifts and microscopic structure, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 5174–5177. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.5174>.
- [8] Z. Ma, J. Zhou, Z. Chen, E. Xie, Luminescence properties of terbium-doped SiCN thin films by rf magnetron reactive sputtering, *Diam. Relat. Mater.* 20 (2011) 475–479. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.01.041>.

- [9] A. Dolgov, D. Lopaev, C.J. Lee, E. Zoethout, V. Medvedev, O. Yakushev, F. Bijkerk, Characterization of carbon contamination under ion and hot atom bombardment in a tin-plasma extreme ultraviolet light source, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 708–713. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.079>.
- [10] Z. Liu, Z. Zhao, Y. Wang, S. Dou, D. Yan, D. Liu, Z. Xia, S. Wang, In Situ Exfoliated, Edge-Rich, Oxygen-Functionalized Graphene from Carbon Fibers for Oxygen Electrocatalysis, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1606207. <https://doi.org/10.1002/adma.201606207>.
- [11] Q. Tian, N. Huang, B. Yang, H. Zhuang, C. Wang, Z. Zhai, J. Li, X. Jia, L. Liu, X. Jiang, Diamond/ β -SiC film as adhesion-enhanced interlayer for top diamond coatings on cemented tungsten carbide substrate, *J. Mater. Sci. Technol.* 33 (2017) 1097–1106. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.06.005>.
- [12] M. Wojdyr, Fityk: A general-purpose peak fitting program, *J. Appl. Crystallogr.* 43 (2010) 1126–1128. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>.
- [13] A.R. Chauhan, G. Bhatt, A.D. Yadav, Synthesis of silicon oxynitride layers by dual ion-implantation and their annealing behaviour, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B.* 212 (2003) 451–457. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)01837-8](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)01837-8).
- [14] J.A. Diniz, A.P. Sotero, G.S. Lujan, P.J. Tatsch, J.W. Swart, High quality of ultra-thin silicon oxynitride films formed by low-energy nitrogen implantation into silicon with additional plasma or thermal oxidation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B.* 166–167 (2000) 64–69.
- [15] F. Giorgis, F. Giuliani, C.F. Pirri, E. Tresso, C. Summonte, R. Rizzoli, A. Desalvo, P. Rava, Optical, structural and electrical properties of device-quality hydrogenated amorphous silicon-nitrogen films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition, *Philos. Mag. Part B.* 77 (1998) 925–944. <https://doi.org/10.1080/13642819808206395>.
- [16] J. Viard, Caractérisations de couches minces d'oxynitrides de silicium élaborées par PECVD, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, pp.194, 1996.
- [17] P.S. Hoffmann, N.I. Fainer, O. Baake, M.L. Kosinova, Y.M. Romyantsev, V.A. Trunova, A. Klein, B. Pollakowski, B. Beckhoff, W. Ensinger, Silicon carbonitride nanolayers-Synthesis and chemical characterization, *Thin Solid Film.* 520 (2012) 5906–5913. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.04.082>.

- [18] G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler, W. Czubytyj, Oxygen-bonding environments in glow-discharge-deposited amorphous silicon-hydrogen alloy films, *Phys. Rev. B.* 28 (1983) 3225–3233.
- [19] M. Mayer, SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA, in: *AIP Conf. Proc.*, 1999: pp. 541–544. <https://doi.org/10.1063/1.59188>.
- [20] J. Hong, W.M.M. Kessels, W.J. Soppe, A.W. Weeber, W.M. Arnoldbik, M.C.M. van de Sanden, Influence of the high-temperature “firing” step on high-rate plasma deposited silicon nitride films used as bulk passivating antireflection coatings on silicon solar cells, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 21 (2003) 2123–2132. <https://doi.org/10.1116/1.1609481>.
- [21] A. Bachar, A. Bousquet, H. Mehdi, G. Monier, C. Robert-Goumet, L. Thomas, M. Belmahi, A. Gouillet, T. Sauvage, E. Tomasella, Composition and optical properties tunability of hydrogenated silicon carbonitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 444 (2018) 293–302. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.040>.
- [22] S. García, J.M. Martín, M. Fernández, I. Mártil, G. González-Díaz, Analysis of the oxygen contamination present in SiN_x films deposited by electron cyclotron resonance, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 13 (1995) 826–830. <https://doi.org/10.1116/1.579835>.
- [23] K.W. and S.K. Takashi Hirao, Kentaro Setsune, Masatoshi Kitagawa, Yoshio Manabe, Role of Ions and Radical Species in Silicon Nitride Deposition by ECR Plasma CVD Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) L544. <https://doi.org/10.1143/JJAP.26.L544>.
- [24] S. Gatz, J. Schmidt, B. Veith, T. Dullweber, R. Brendel, Firing stability of SiN_y/SiN_x and Al₂O₃/SiN_x stacks for the rear-surface passivation of industrial-type crystalline silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 96 (2012) 180–185. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.solmat.2011.09.051>.
- [25] M. Matsuoka, S. Isotani, W. Sucasaire, L.S. Zambom, K. Ogata, Chemical bonding and composition of silicon nitride films prepared by inductively coupled plasma chemical vapor deposition, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 2923–2927. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.02.071>.

- [26] X. Qiu, E. Gyarmati, Composition and properties of SiNx films produced by reactive R.F magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 151 (1987) 223–233.
- [27] R. Riedel, Novel Ultrahard Materials, *Adv. Mater.* 6 (1994) 549–560. <https://doi.org/10.1002/adma.19940060705>.
- [28] R.A.B. Devine, On the structure of low-temperature PECVD silicon dioxide films, *J. Electron. Mater.* 19 (1990) 1299–1301. <https://doi.org/10.1007/BF02673345>.
- [29] A.G. Revesz, W. Anwand, G. Brauer, H.L. Hughes, W. Skorupa, Density gradient in SiO₂ films on silicon as revealed by positron annihilation spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 194 (2002) 101–105. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00096-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00096-X).
- [30] S. Sitbon, M.C. Hugon, B. Agius, F. Abel, J.L. Courant, M. Puech, S. Sitbon, M.C. Hugon, B. Agius, F. Abel, Low temperature deposition of silicon nitride films by distributed electron cyclotron resonance plasmaenhanced chemical vapor deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 13 (1995) 2901–2907. <https://doi.org/10.1116/1.579609>.
- [31] Virginie Santucci, Elaboration et caractérisation de couches minces polymères par CVD et photo-CVD pour des applications optiques originales, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, HAL Id : tel-04401120 , pp.224, 2009.
- [32] B. Plujat, Etude des interactions plasma / surface pour la compréhension de la croissance de couches minces SiCN:H et leur interface film / substrat : répercussions sur leurs propriétés, Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, HAL Id : tel-01590593, pp.194, 2017.
- [33] S. Guruvenket, J. Ghatak, P. V. Satyam, G.M. Rao, Characterization of bias magnetron-sputtered silicon nitride films, *Thin Solid Films*. 478 (2005) 256–260. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.031>.
- [34] G. Claudio, S. Calnan, K. Bass, M. Boreland, Optical characterisation of silicon nitride thin films grown by novel remote plasma sputter deposition, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 19 (2008) S285–S288. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9513-0>.
- [35] E. Paule, E. Elizalde, J. Martínez-Duart, J. Albella, Optical properties of reactively sputtered silicon nitride films, *Vacuum*. 37 (1987) 395–397. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(87\)90319-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(87)90319-8).

- [36] M.A. Signore, A. Sytchkova, D. Dimaio, A. Cappello, A. Rizzo, Deposition of silicon nitride thin films by RF magnetron sputtering: A material and growth process study, *Opt. Mater. (Amst)*. 34 (2012) 632–638. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.09.012>.
- [37] A.M. Andringa, A. Perrotta, K. De Peuter, H.C.M. Knoop, W.M.M. Kessels, M. Creatore, Low-Temperature Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition of Silicon Nitride Moisture Permeation Barrier Layers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 22525–22532. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06801>.
- [38] J. Vohánka, I. Ohlídal, M. Ohlídal, Š. Šustek, M. Čermák, V. Šulc, P. Vašina, J. Ženíšek, D. Franta, Optical characterization of non-stoichiometric silicon nitride films exhibiting combined defects, *Coatings*. 9 (2019) 1–21. <https://doi.org/10.3390/COATINGS9070416>.
- [39] M. Maeda, Y. Arita, Electrical properties and their thermal stability for silicon nitride films prepared by plasma-enhanced deposition, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 6852–6856. <https://doi.org/10.1063/1.330024>.
- [40] V. Godinho, M.C.J. de Haro, J. García-López, V. Goossens, H. Terryn, M.P. Delplancke-Ogletree, A. Fernandez, SiOxNy thin films with variable refraction index: Microstructural, chemical and mechanical properties, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4548–4553. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.045>.
- [41] H.P. Ma, H.L. Lu, J.H. Yang, X.X. Li, T. Wang, W. Huang, G.J. Yuan, F.F. Komarov, D.W. Zhang, Measurements of microstructural, chemical, optical, and electrical properties of silicon-oxygen-nitrogen films prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition, *Nanomaterials*. 8 (2018) 1–14. <https://doi.org/10.3390/nano8121008>.
- [42] J. Tauc, R. Grigorovi, A. Vanc, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Phys. Stat. Sol.* 15 (1966) 627–637. <https://doi.org/doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
- [43] A.M. Goodman, Photoemission of electrons and holes into silicon nitride, *Appl. Phys. Lett.* 13 (1968) 275–277. <https://doi.org/10.1063/1.1652607>.
- [44] R.J. Powell, M. Morad, Optical absorption and photoconductivity in thermally grown SiO₂ films, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 2499–2502. <https://doi.org/10.1063/1.325099>.

- [45] W.T. Li, D.R. McKenzie, W.D. McFall, Q.C. Zhang, Effect of sputtering-gas pressure on properties of silicon nitride films produced by helicon plasma sputtering, *Thin Solid Films*. 384 (2001) 46–52. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01695-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01695-3).
- [46] K. Jhansirani, R.S. Dubey, M.A. More, S. Singh, Deposition of silicon nitride films using chemical vapor deposition for photovoltaic applications, *Results Phys.* 6 (2016) 1059–1063. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.029>.
- [47] F. Urbach, The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324–1324. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>.
- [48] S. Garcia, D. Bravo, M. Fernandez, I. Martil, F.J. López, Role of oxygen on the dangling bond configuration of low oxygen content SiN_x:H films deposited at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 3263–3265. <https://doi.org/10.1063/1.114892>.
- [49] J.-F. Lelievre, E. Fourmond, A. Kaminski, O. Palais, D. Ballutaud, M. Lemiti, Study of the composition of hydrogenated silicon nitride SiN_x: H for efficient surface and bulk passivation of silicon, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 1281–1289. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.01.023>.
- [50] D.L. Smith, A.S. Alimonda, C.C. Chen, H.C. Tuan, Reduction of charge injection into PECVD SiN_xH_y by control of deposition chemistry, *J. Electron. Mater.* 19 (1990) 19–27. <https://doi.org/10.1007/BF02655547>.
- [51] Ahmed Chakroun, réalisation de structures métal - isolant - semi-conducteur sur GaN par déposition PECVD de Si_xN_y, thèse de doctorat, Université de Sherbrooke (Québec) Canada, pp.124, 2010.
- [52] K.A. Hatem, Caractérisation électrique et photoélectrique des hétéros structures à base des composés III-V nitrurés, Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes D ESidi-bel-abbes, pp.144, 2017.
- [53] R.R. Nejm, A.I. Ayeshe, D.A. Zeze, A. Sleiman, M.F. Mabrook, A. Al-Ghaferi, M. Hussein, Electrical Characteristics of Hybrid-Organic Memory Devices Based on Au Nanoparticles, *J. Electron. Mater.* 44 (2015) 2835–2841. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3692-x>.
- [54] J. Robertson, High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors, *REPORTS Prog. PHYSIC.* 69 (2006) 327–396. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/2/R02>.

- [55] D. Nebti, Micro-caractérisation de matériaux et composants via les dispersions fréquentielles, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, pp.156, 2017.
- [56] F. Delmotte, Dépôts de films minces SiN_x assistés par plasma de haute densité. Etude corrélées de la phase gazeuse, de l'interface SiN_x/InP et de la passivation du transistor bipolaire à hétérojonction InP, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, HAL Id: tel-00430327, pp.243, 1998.
- [57] J. F. Lelièvre, Elaboration de SiN_x:H par PECVD: optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, N° d'ordre 2007-ISAL-0021, pp.197, 2007.
- [58] S. Zhang, K. Wei, Y. Xiao, X.-H. Ma, Y.-C. Zhang, G.-G. Liu, T.-M. Lei, Y.-K. Zheng, S. Huang, N. Wang, M. Asif, X.-Y. Liu, Effect of SiN:H_x passivation layer on the reverse gate leakage current in GaN HEMTs, *Chin. Phys. B.* 27 (2018) 097309. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/9/097309>.
- [59] K. Chen, D. Kiriya, M. Hettick, M. Tosun, T.J. Ha, S.R. Madhvapathy, S. Desai, A. Sachid, A. Javey, Air stable n-doping of WSe₂ by silicon nitride thin films with tunable fixed charge density, *APL Mater.* 2 (2014) 092504. <https://doi.org/10.1063/1.4891824>.
- [60] S.K. Ray, S. Das, C.K. Maiti, S.K. Lahiri, N.B. Chakraborti, Effect of reactive-ion bombardment on the properties of silicon nitride and oxynitride films deposited by ion-beam sputtering, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 8145–8152. <https://doi.org/10.1063/1.357027>.
- [61] A. Sleiman, A. Albuquerque, S.J. Fakher, M.F. Mabrook, Gold nanoparticles as a floating gate in Pentacene/PVP based MIS memory devices, *IEEE International Conf. Nanotechnol.* (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1109/NANO.2012.6322160>
- [62] A. Sleiman, M.C. Rosamond, M.A. Martin, A. Ayesh, A. Al Ghaferi, A.J. Gallant, M.F. Mabrook, D.A. Zeze, Pentacene-based metal-insulator-semiconductor memory structures utilizing single walled carbon nanotubes as a nanofloating gate, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 023302. <https://doi.org/10.1063/1.3675856>.
- [63] M. Alba-Martin, T. Firmager, J. Atherton, M.C. Rosamond, D. Ashall, A. Al Ghaferi, A. Ayesh, A.J. Gallant, M.F. Mabrook, M.C. Petty, D.A. Zeze, Improved memory behaviour of single-walled carbon nanotubes charge storage nodes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 295401. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/29/295401>.

- [64] J. Sritharathikhun, C. Banerjee, M. Otsubo, T. Sugiura, H. Yamamoto, T. Sato, A. Limmanee, A. Yamada, M. Konaga, Surface passivation of crystalline and polycrystalline silicon using hydrogenated amorphous silicon oxide film, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 3296–3300. <https://doi.org/10.1143/JJAP.46.3296>.
- [65] A.G. Aberle, Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 8 (2000) 473–487. [https://doi.org/10.1002/1099-159X\(200009/10\)8:5<473::AID-PIP337>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1099-159X(200009/10)8:5<473::AID-PIP337>3.0.CO;2-D).
- [66] D.K. Schröder, *Semiconductor material and device characterization*, third édition, ISBN:9780471749097, pp.790, 2006.
- [67] T. Yasuda, Y. Ma, S. Habermehl, G. Lucovsky, Low-temperature preparation of SiO₂/Si(100) interfaces using a two-step remote plasma-assisted oxidation-deposition process, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 434–436. <https://doi.org/10.1063/1.106626>.
- [68] H.H. Canar, G. Bektaş, R. Turan, On the passivation performance of SiN_x, SiO_xN_y and their stack on c-Si wafers for solar cell applications: Correlation with optical, chemical and interface properties, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 256 (2023) 112356. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112356>.
- [69] H. Kakiuchi, Y. Nakahama, H. Ohmi, K. Yasutake, K. Yoshii, Y. Mori, Investigation of deposition characteristics and properties of high-rate deposited silicon nitride films prepared by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition, *Thin Solid Films.* 479 (2005) 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.104>.
- [70] A. Bavard, Nanostructuration de surface de plaques de silicium (001) par révélation d'un réseau de dislocations enterrées pour l'auto-organisatio a longue distance de nanostructures, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, HAL Id: tel-00185768, pp.234, 2007.
- [71] K. Rühle, M. Rauer, M. Rüdiger, J. Giesecke, T. Niewelt, C. Schmiga, S.W. Glunz, M. Kasemann, Passivation layers for indoor solar cells at low irradiation intensities, *Energy Procedia.* 27 (2012) 406–411. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.07.085>.
- [72] R. Mustapha, Etude de l'effet de l'implantation ionique dans le CuInSe₂ et autres ternaires, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas- Stif1 (Algerie), pp.166, 2014.

- [73] S. Blanqué, Optimisation de l'Implantation Ionique et du Recuit Thermique pour SiC, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Techniques du Languedoc-Montpellier II et Universitat Autònoma de Barcelona, pp.116, 2004.
- [74] G. Lucovsky, H. Yang, Y. Wu, H. Niimi, Plasma processed ultra-thin SiO₂ interfaces for advanced silicon NMOS and PMOS devices: Applications to Si-oxide/Si oxynitride, Si-oxide/Si nitride and Si-oxide/transition metal oxide stacked gate dielectrics, *Thin Solid Films*. 374 (2000) 217–227. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01153-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01153-6).
- [75] G. Lucovsky, Y. Wu, H. Niimi, V. Misra, J.C. Phillips, Bonding constraint-induced defect formation at Si-dielectric interfaces and internal interfaces in dual-layer gate dielectrics, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 17 (1999) 1806–1812. <https://doi.org/10.1116/1.590831>.

Conclusion générale

Malgré le grand nombre d'études réalisées ces dernières années pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques, la mauvaise qualité de l'interface reste un problème difficile à résoudre, limitant ainsi l'obtention de rendements élevés pour ces cellules. En effet, les défauts se formant à l'interface entre la couche antireflet, qui vise à réduire les pertes par réflexion, et le substrat lors de la croissance de cette couche est un point clé. Ces défauts induisent des densités élevées d'états d'interface se comportant comme des centres de recombinaison, piégeant les porteurs de charge et entraînant ainsi une réduction des performances des cellules photovoltaïques. Une solution souvent évoquée dans la littérature pour la passivation des centres de recombinaison consiste à combler les liaisons pendantes du matériau grâce à l'hydrogène provenant du processus de croissance de la couche antireflet (CAR), comme dans le cas de CAR au nitrure de silicium hydrogéné (SiN:H). Cependant, les gaz précurseurs majoritairement utilisés pour élaborer ces couches SiN:H sont le silane (SiH₄) et l'ammoniac (NH₃), qui sont des gaz toxiques. Afin d'éviter leur utilisation, dans ce travail, nous avons proposé de réaliser une couche tampon SiN_x par nitruration par plasma N₂, réalisée sous UHV.

Dans un premier temps, nous avons suivi par AR-XPS le processus de nitruration par plasma N₂ de surfaces de silicium orientées (100) et (111), les plus utilisées dans le domaine du photovoltaïque et la microélectronique. La modélisation des intensités AR-XPS nous a permis d'obtenir des informations sur la chimie de surface, notamment la composition en profondeur de la couche tampon, mais également son épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres (<10 nm), sans avoir besoin d'utiliser d'autres techniques de caractérisation ex-situ. Ce modèle a mis en évidence l'existence d'une couche interfaciale ultra-mince (<2 nm), qui évolue en fonction de la température, du temps de nitruration, de l'orientation du substrat, ainsi que du type de source plasma utilisée. Certains paramètres expérimentaux, notamment la température de nitruration, permettent de modifier la composition et l'épaisseur de cette couche interfaciale. En effet, à une température de nitruration de 500 °C, nous avons observé une diminution de la quantité d'oxygène (espèces contaminantes), et de l'épaisseur de cette couche.

La modélisation AR-XPS nous a permis d'identifier les différents phénomènes se déroulant lors de la nitruration. Au cours de ce processus, nous avons observé une quantité d'oxygène dans la couche de nitrure provenant de la contamination de la source de nitruration et/ou de l'oxyde native. Nous avons montré que le processus de nitruration à l'aide de deux sources GDS (générant

majoritairement des espèces ioniques N^+ , N_2^+) et ECR (produisant majoritairement des atomes d'azote radicalaire N), repose sur le phénomène de diffusion de ces espèces. Nous avons également identifié d'autres phénomènes se produisant simultanément, notamment la recombinaison de l'azote et de l'oxygène, ainsi que la désorption des espèces formées telles que le NO en surface. Notre modèle nous a permis de mettre en évidence un phénomène de désoxydation de la surface de Si oxydé, dans le cas de la source GDS, due à un effet de bombardement. L'intérêt de ce travail réside dans la maîtrise et l'optimisation du processus de nitruration du silicium sur deux orientations (100) et (111), permettant d'utiliser cette approche pour plusieurs applications, notamment en photovoltaïque, mais aussi pour la passivation de dispositifs optoélectroniques.

Ce travail nous a également permis de mieux appréhender les propriétés du matériau antireflet de nitrure de silicium élaboré par pulvérisation cathodique magnétron en utilisant des gaz non toxiques (Ar et N_2). L'intérêt majeur de l'utilisation du film de nitrure de silicium en tant que couche antireflet est la diminution des pertes par réflexion lorsque son épaisseur et son indice de réfraction sont correctement choisis. Les différentes techniques de caractérisation ex-situ utilisées nous ont montré que sa structure est amorphe et que la couche est homogène en épaisseur et en composition chimique. A partir des résultats obtenus par RBS, nous avons montré que les couches de nitrure de silicium élaborées dans cette étude sont moins denses que les couches Si_3N_4 . Cela s'explique par la présence d'une quantité non négligeable d'oxygène dans le film (15% at), malgré l'absence de cet élément dans les précurseurs initiaux (Ar et N_2). Il est possible que cet oxygène provienne des impuretés présentes dans les gaz ou soit incorporé après le dépôt. À partir des mesures de réflectivité et de transmittance, nous avons confirmé que les films élaborés permettent de réduire la réflectivité dans le visible par rapport au substrat de silicium et que ces couches sont transparentes. Ce travail ouvre ainsi la voie à l'utilisation de ces films dans le domaine photovoltaïque.

La dernière partie de ce travail concerne la passivation des défauts situés à l'interface entre la couche antireflet et le substrat de silicium. De ce fait, nous avons étudié les propriétés électriques des deux types d'hétérostructures, avec et sans couche tampon. Pour l'hétérostructure sans couche tampon, nous avons obtenu une faible densité de charges fixes Q_f ($< 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), engendrant une passivation de surface par effet de champ qui n'est pas efficace. De plus, les résultats électriques de cette hétérostructure ont mis en évidence une densité d'interface D_{it} comprise entre 10^{10} et $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ qui n'est pas assez élevée. En ce qui concerne les hétérostructures avec

couche tampon, nous n'avons pas observé malheureusement d'amélioration des propriétés optiques par rapport aux hétérostructures sans couche tampon. En effet, nous avons obtenu une faible densité de charges fixes Q_f (comprise entre $[10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}]$) et une densité d'états d'interface comprise entre 10^{10} et $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, similaire à une hétérostructure sans couche tampon. Néanmoins, dans ce travail, nous avons cherché à comprendre pourquoi l'amélioration de l'interface n'a pas été observée en jouant sur les paramètres de nitruration, notamment la température de nitruration, le temps de nitruration et l'état initial de nitruration.

Il est nécessaire d'approfondir cette étude sur plusieurs points :

- ✓ Nous suggérons de diminuer le temps de nettoyage à l'HF de la surface de départ de silicium. Un temps de 30 secondes est en effet suffisant pour ôter la couche d'oxyde native d'épaisseur 1.2 nm, sans attaquer la matrice de silicium de manière à diminuer la densité de défauts à la surface [1,2].
- ✓ En ce qui concerne le processus de nitruration, nous proposons de travailler avec un mélange $\text{H}_2 + \text{N}_2$, ou bien de réaliser un recuit sous H_2 post nitruration. L'objectif principale est d'élaborer des couches tampons SiN:H permettant de passiver les liaisons pendantes présente à l'interface [3–6].
- ✓ Lors du dépôt de films antireflets de nitrure de silicium, il serait envisageable d'ajouter l'excitation microonde ECR à la pulvérisation réactive de manière à obtenir des couches plus denses, réduisant ainsi la quantité d'oxygène incorporée dans ces couches après exposition à l'air [7].

[1] A. Bavard, Nanostructuration de surface de plaques de silicium (001) par révélation d'un réseau de dislocations enterrées pour l'auto-organisatio a longue distance de nanostructures, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I THESE, HAL Id: tel-00185768, pp.234, 2007.

[2] T. Aoyama, T. Yamazaki, T. Ito, T. Aoyama, T. Yamazaki, T. Ito, Removing native oxide from Si (001) surfaces using photoexcited fluorine gas, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2576–2578. <https://doi.org/10.1063/1.105930>.

[3] J.Y. Hyun, S.J. Park, S. Bae, H. Park, D. Kang, S.H. Lee, H.S. Lee, Y. Kang, D. Kim, Study on hydrogen passivation behavior of SiN_x film and its thermal annealing effect, in: 7th World Conf. Photovolt. Energy Convers., 2018: pp. 3102–3104.

<https://doi.org/10.1109/PVSC.2018.8547267>.

- [4] J.E. Kim, S.J. Park, J.Y. Hyun, H. Park, S. Bae, K. sun Ji, H. Kim, K.D. Lee, Y. Kang, H.S. Lee, D. Kim, Characterization of SiN_x:H thin film as a hydrogen passivation layer for silicon solar cells with passivated contacts, *Thin Solid Films*. 675 (2019) 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.02.016>.
- [5] M. Hirayama, T. Matsukawa, H. Arima, Y. Ohno, N. Tsubouchi, H. Nakata, Plasma Anodic Nitridation of Silicon in N₂ - H₂ System, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 663–666. <https://doi.org/10.1149/1.2115669>.
- [6] H.J. Stein, Thermally annealed silicon nitride films: Electrical characteristics and radiation effects, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 2040–2047. <https://doi.org/10.1063/1.334393>.
- [7] B. Abdellatif, Apport de l'excitation microonde ECR a la pulverisation reactive pour le depot de couches minces SiC_xN_y:H, etude des proprietes optiques et electriques, Thèse de doctorat, Université Clermont Auvergne, HAL Id: tel-02613007, pp.241, 2019.

Annexe

La figure 1 illustre une représentation schématique des contributions du spectre Si2p en fonction des différentes couches.

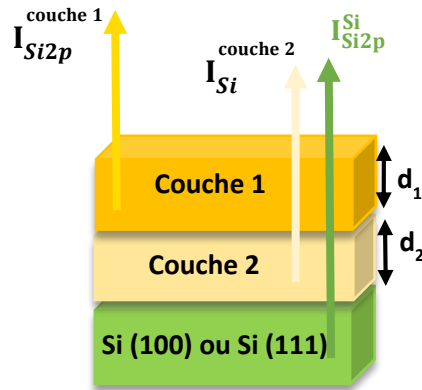


Figure 1 : L'origine des différentes contributions Si enregistrées expérimentalement dans le signal Si 2p provient des différentes espèces chimiques présentes dans l'échantillon nitruré.

La totalité de l'intensité Si2p provient de trois contributions : I_{Si2p}^{Si} , qui correspond au substrat en silicium, $I_{Si2p}^{couche 1}$, qui correspond à la couche de surface (couche 1), et, $I_{Si2p}^{couche 2}$, qui correspond à la couche interfaciale (couche 2). L'intensité totale du silicium enregistrée est la somme de chacune de ces contributions :

$$I_{Si2p} = I_{Si2p}^{Si} + I_{Si2p}^{couche 1} + I_{Si2p}^{couche 2} \quad (A.1)$$

Selon la formule de Fadley, l'intensité Si fournie par le substrat en silicium et atténuée par l'épaisseur d_1 de la couche 1 et d_2 de la couche 2 peut être exprimée de la manière suivante :

$$I_{Si2p}^{Si} = \phi \cdot F_c(E_c) \cdot \sigma_{Si} \cdot \int_0^{\infty} N_{Si} \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_{Si}^{couche 1} \cdot \cos\theta}\right) \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_{Si}^{couche 2} \cdot \cos\theta}\right) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{Si} \cdot \cos\theta}\right) dz \quad (A.2)$$

En intégrant l'équation A.3 et en considérant que $\lambda_{Si}^{SiNO} = \lambda_{Si}^{couche 1} = \lambda_{Si}^{couche 2}$ et que $N_{Si} = 1$ est égal à 1, l'intensité du pic Si2p peut être exprimée comme suit :

$$I_{Si2p}^{Si} = \phi \cdot F_c(E_c) \cdot \sigma_{Si} \cdot N_{Si} \cdot \lambda_{Si}^{Si} \cdot \cos\theta \cdot \exp\left(\frac{-(d_1+d_2)}{\lambda_{Si}^{Si} \cdot \cos\theta}\right) \quad (A.3)$$

L'intensité Si2p fournie par la couche 2 (couche interfaciale), atténuée par l'épaisseur d_1 de la couche 1, peut être exprimée comme suit :

$$I_{Si2p}^{couche\ 2} = \phi \cdot F_c(E_c) \cdot \sigma_{Si} \cdot x_2 \int_0^{d_2} \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_{Si} \cdot \cos\theta}\right) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{Si} \cdot \cos\theta}\right) dz \quad (A.4)$$

$$I_{Si2p}^{couche\ 2} = \phi \cdot F_c(E_c) \cdot \sigma_{Si} \cdot x_2 \cdot \lambda_{Si}^{SiNO} \cdot \cos\theta \cdot \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_{Si} \cdot \cos\theta}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_{Si} \cdot \cos\theta}\right)\right] \quad (A.5)$$

L'intensité du Si2p, provenant de la couche de surface (couche 1) :

$$I_{Si2p}^{couche\ 1} = \phi \cdot F_c(E_c) \cdot \sigma_{Si} \cdot x_1 \int_0^{d_1} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{Si} \cdot \cos\theta}\right) dz \quad (A.6)$$

$$I_{Si2p}^{couche\ 1} = \phi \cdot F_c(E_c) \cdot \sigma_{Si} \cdot x_1 \cdot \lambda_{Si}^{SiNO} \cdot \cos\theta \left(1 - \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_{Si} \cdot \cos\theta}\right)\right) \quad (A.7)$$

La même approche est utilisée pour la détermination de l'intensité des pics O1s et N1s. L'intensité totale du N1s est la somme de $I_{N1s}^{couche\ 1}$ correspondant à la couche de surface (couche 1) et de $I_{N1s}^{couche\ 2}$ correspondant à la couche interfaciale (couche 2).

$$I_{N1s} = I_{N1s}^{couche\ 1} + I_{N1s}^{couche\ 2} \quad (A.8)$$

L'intensité N1s, provenant de la couche interfaciale (couche 2) et atténuée par l'épaisseur d_1 de la couche 1, peut être exprimée comme suit :

$$I_{N1s}^{couche\ 2} = \phi \cdot F_c(E_c) \cdot \sigma(N) \cdot y_2 \int_0^{d_2} \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_N \cdot \cos\theta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N \cdot \cos\theta}\right) dz \quad (A.9)$$

$$I_{N1s}^{couche\ 1} = \phi \cdot F_c(E_c) \cdot \sigma(N) \cdot y_2 \cdot \cos\theta \cdot \lambda_N^{SiNO} \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_N \cdot \cos\theta}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_N \cdot \cos\theta}\right)\right] \quad (A.10)$$

L'intensité N1s, provenant de la couche de surface (couche 1) :

$$I_{N1s}^{couche\ 1} = \phi \cdot F_c(E_c) \cdot \sigma(N) \cdot y_1 \int_0^{d_1} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N \cdot \sin\theta}\right) dz \quad (A.11)$$

$$I_{N1s}^{couche\ 1} = \phi \cdot F_c(E_c) \cdot \sigma(N) \cdot y_1 \cdot \cos\theta \cdot \lambda_N^{\sin\theta} \left(1 - \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_N \cdot \cos\theta}\right)\right) \quad (A.12)$$

Le signal O1s est la somme de $I_{O1s}^{couche\ 1}$ correspondant à la couche de surface (couche 1) et de $I_{O1s}^{couche\ 2}$ correspondant à la couche interfaciale (couche 2) :

$$I_{O1s} = I_{O1s}^{couche\ 1} + I_{O1s}^{couche\ 2} \quad (A.13)$$

L'intensité O1s, provenant de la couche interfaciale (couche 2) et atténuée par l'épaisseur d_1 de la couche 1, peut être exprimée par :

$$I_O^{couche\ 2} = \phi \cdot F_c(E_c) \cdot \sigma(O) \cdot z_2 \int_0^{d_2} \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_O \cdot \cos\theta}\right) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_O \cdot \cos\theta}\right) dz \quad (A.14)$$

$$I_O^{couche\ 2} = \phi \cdot F_c(E_c) \cdot \sigma(O) \cdot z_2 \cdot \cos\theta \cdot \lambda_O^{\sin\theta} \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_O \cdot \cos\theta}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-d_2}{\lambda_O \cdot \cos\theta}\right)\right] \quad (A.15)$$

L'intensité O1s, provenant de la couche de surface (couche 1) :

$$I_O^{couche\ 1} = \phi \cdot F_c(E_c) \cdot \sigma(O) \cdot z_1 \int_0^{d_1} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_O \cdot \cos\theta}\right) dz \quad (A.16)$$

$$I_O^{couche\ 1} = \phi \cdot F_c(E_c) \cdot \sigma(O) \cdot z_1 \cdot \cos\theta \cdot \lambda_O^{\sin\theta} \left[1 - \exp\left(\frac{-d_1}{\lambda_O \cdot \cos\theta}\right)\right] \quad (A.17)$$

Les rapports d'intensité théoriques $\frac{I_{N1s}}{I_{Si2p}}$, $\frac{I_{O1s}}{I_{Si2p}}$ et $\frac{I_{Si2p}^i}{I_{Si}^i}$ (avec $i = Si(O_x, N_y)$, $SiON_{riche}$, $SiNO_{riche}$) sont calculés pour différents angles.

Le tableau 1 résume les valeurs des différents paramètres utilisés dans les calculs.

| | |
|---------------------------------------|--|
| $F_c(E_c)$ | $E_c^{-0.62}$ |
| λ_B^A | $\lambda_{Si}^{Si} = 26 \text{ \AA} [146]$ $\lambda_{Si}^{SiNO} = \lambda_{Si}^{couche 1} = \lambda_{Si}^{couche 2} = 28.75 \text{ \AA} [146]$ $\lambda_N^{SiNO} = \lambda_N^{couche 1} = \lambda_N^{couche 2} = 24.35 \text{ \AA} [146]$ $\lambda_O^{SiNO} = \lambda_O^{couche 1} = \lambda_O^{couche 2} = 21.3 \text{ \AA} [146]$ |
| $\sigma(A)$ | $\sigma(SiNO) = \sigma(Si) = 0.01914 \text{ Mbarn} [2]$ $\sigma(N) = 0.03958 \text{ Mbarn} [2]$ $\sigma(O) = 0.06354 \text{ Mbarn} [2]$ |
| θ | $[0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ]$ |
| N_{Si} | $N_{Si} = 1$ (Dans le cas du substrat de silicium) |
| x_1, y_1, z_1 et x_2, y_2, z_2 | Chaque concentration de silicium, d'azote et d'oxygène varie entre [0-1] dans la couche 1 et 2. |
| d_1 and d_2 | $[0.1 \text{ nm}, 10 \text{ nm}]$ |

Tableau 1 : Les différents paramètres utilisés lors du calcul de l'intensité théorique des signaux XPS.

- [1] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range, Surf. Interface Anal. 21 (1994) 165-176. <https://doi.org/10.1002/sia.740210302>
- [2] J.H. Scofield, Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena, 8 (1976) 129–137 [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)

Résumé

Dans le domaine photovoltaïque, les performances des cellules solaires sont impactées par deux problématiques majeures : les pertes par réflexion et les pertes par recombinaisons. Le premier objectif de ce travail est de diminuer la réflexion de la lumière à la surface du silicium en utilisant une couche antireflet de nitrure de silicium. Cette dernière est réalisée par pulvérisation cathodique magnétron en utilisant des gaz non toxiques (Ar, N₂). Le deuxième objectif de cette étude est la passivation des centres de recombinaison au niveau de l'interface couche antireflet/silicium. Pour cela, une approche est proposée, consistant à modifier la surface du silicium par nitruration plasma N₂ générée par deux types de sources plasma : une source ECR (Electron Cyclotron Résonance) et une source GDS (Glow Discharge Source). Une couche tampon SiN_x d'une épaisseur inférieure à 10 nm est alors réalisée.

Une première étude de la nitruration par plasma N₂, reposant sur la modélisation des signaux AR-XPS, a permis de déterminer la composition chimique en profondeur, l'épaisseur de la couche nitrurée et d'identifier les différents phénomènes physiques se déroulant lors du processus de nitruration. Ces résultats nous ont permis de comprendre et maîtriser le processus de nitruration sur deux orientations de substrats Si (100) et (111). Une deuxième étude a été menée pour déterminer la composition chimique ainsi que les propriétés optiques de couches antireflets de nitrure de silicium élaborées par pulvérisation RF sur les surfaces de silicium nitrurées et non nitrurées. Cette étude a révélé que ces films pourraient être employés comme couches antireflets pour les cellules photovoltaïques à base de silicium. La dernière partie de ce travail a porté sur l'étude de l'interface couche antireflet/silicium. Les résultats de mesures électriques n'ont pas montré une amélioration conséquente des propriétés électriques lors de l'ajout d'une couche tampon SiN_x. Néanmoins, nous avons suggéré des paramètres optimaux pour diminuer les perturbations engendrées par les différents processus de dépôt.

Abstract

In the photovoltaic field, efficiency of solar cells is impacted by two major issues: reflection losses and recombination losses. The first objective of this work is to reduce light reflection at the silicon surface by using a silicon nitride anti-reflective coating. This layer is deposited by magnetron sputtering using non-toxic gases (Ar, N₂). The second objective of this study is the passivation of recombination centers at the interface between the anti-reflective coating and silicon substrate. The approach developed here to achieve this consisting in modifying the silicon surface by nitridation using a N₂ Glow Discharge Source (GDS) and Electron Cyclotron Resonance (ECR source). A SiN_x buffer layer with a thickness of less than 10 nm is then deposited.

A first study of nitridation using N₂ plasma, based on the modeling of AR-XPS intensity, allowed us to determine the chemical composition in depth, the thickness of the nitrided layer, and to identify the various physical phenomena occurring during the nitridation process. These results enabled us to understand and to master the nitridation process on two orientations of the Si substrate (100) and (111). A second study was carried out to determine the chemical composition and the optical properties of the silicon nitride anti-reflective coating elaborated by RF sputtering on both nitrided and unnitrided silicon surfaces. This study revealed that these films could be used as an anti-reflective coating for silicon photovoltaic cells. The last part of this work focused on studying the interface between anti-reflective coating and silicon. The results of electrical measurements did not show a significant improvement in electrical properties with the addition of a SiN_x buffer layer. Nevertheless, we suggested optimal parameters to reduce defects induced by the various deposition processes.