

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de Physique



Mémoire de Master

En physique

Spécialité : Matière-Rayonnement

Elaboration et caractérisation structurale des nanostructures de silicium insérées
dans une matrice diélectrique de nitrure de silicium

Par

Addoun Mohamed

Devant le jury composé de :

M.A. Benamar	Professeur	Président	USDB
Mr.Kezzoula Fouzi	Maître de recherche B	Examineur	CRTSE
Mme Bedra Benyahia	Maître de recherche A	Promotrice	CRTSE

Blida, septembre 2016

MA-530-84-1

ملخص

الهدف من هذا العمل هو الحصول على جزيئات النانو في طبقة نتريد السليكون الموضوعه فوق ركيزة السليكون باستعمال تقنية PECVD. العوامل المتغيرة التي تم استعمالها في هذا المشروع هي النسبة بين الامونياك والسيلان من 0.25 الى 10 وتغيير في درجة حرارة الطهي بثلاث درجات 800 °د و 1000 °د و 1100 مع مدة الطهي ساعة و ساعتين. اظهر التوصيف الهيكلي بالمجهر المسح الالكتروني، رامن الطيفي وتقنية سيمس مع تقنية انكسار الاشعة السينية وجود السليكون الغير متبلور في الاجسام دون الطهي واجسام نانوية باختلاف قطرهما في الاجسام المعرضة للطهي. الكلمات الدالة : جزيئات النانو , نتريد السليكون , مدة و درجة الحرارة الطهي.

Résumé

Le but de ce travail est d'obtenir des nanostructures dans un dépôt de nitrure de silicium SiN_x déposée sur un substrat de silicium par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Les paramètres variables qu'on a utilisées dans ce projet est le ratio ($R = \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$) entre 0.25 à 10, et de trois températures 800°C, 1000°C, 1100°C, avec un temps de recuit 1h et 2h ont été élaborées. La caractérisation structurale avec le microscope électronique à balayage, Spectroscopie Raman, SIMS et la DRX montre la présence de silicium amorphe en excès dans le cas sans recuit et les nanostructures de différent diamètre dans les échantillons avec recuit.

Mots clés : nanostructure, nitrure de silicium, temps et température de recuit.

Abstract

The aim of this work is to get nanostructures in silicon nitride SiN_x deposition deposited on a silicon substrate by PECVD (Plasma Enhanced Vapor Deposition Chemical). The variable parameters that was used in this project is the ratio ($R = \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$) from 0.25 to 10, and three temperatures 800 ° C, 1000 ° C, 1100 ° C, with a time of annealing 1 and 2 hours were prepared. The structural characterization with scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, SIMS and XRD showed the presence of amorphous silicon in excess in the case without annealing and nanostructures of different diameter in the samples annealed.

Key words: nanostructure, silicon nitride, time and annealing temperature.

REMERCIEMENTS

Je remercie 'ALLAH' le tout puissant pour tout ce qu'il m'a offert.

En premier lieu, je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt porté à ce travail de thèse en acceptant de l'évaluer. Merci à tous les enseignants de département physique.

Je tiens ensuite à remercier très chaleureusement ma promotrice et tous les chercheurs du centre de recherche CRTSE.

SOMMAIRE

Sommaire

INTRODUCTION	5
CHAPITRE I Les nanostructures de silicium	
<i>I.1 Propriétés du silicium</i>	8
<i>I.2 Nanostructures de silicium et effet de confinement quantique</i>	8
<i>I.3 Applications des nanocristaux de silicium</i>	10
CHAPITRE II Méthodes d'élaboration des nanostructures de silicium	
<i>II.1 Méthodes de fabrication</i>	14
<i>II.2 Le dépôt CVD assisté par plasma (PECVD)</i>	15
<i>II.2.1 Définition</i>	15
<i>II.2.2 Notion de plasma</i>	16
<i>II.2.3 Description de l'équipement</i>	16
<i>II.2.4 Le dépôt PECVD en couche mince</i>	19
<i>II.2.5 Les avantages du PECVD</i>	20
<i>II.2.6 Les inconvénients du PECVD</i>	20
CHAPITRE III Techniques de caractérisation des couches minces et des nanocristaux de Silicium	
<i>III.1 Le microscope électronique à balayage (MEB)</i>	23
<i>III.1.1 Introduction</i>	23
<i>III.1.2 Description du microscope</i>	24
<i>III.1.3 Le filament</i>	24
<i>III.1.4 L'accélération du faisceau d'électrons</i>	25
<i>III.1.5 Interaction électrons-matière</i>	26
<i>III.2 Spectroscopie Raman</i>	27
<i>III.2.1 Introduction</i>	27
<i>III.2.2 Principe de l'effet Raman</i>	27
<i>III.2.3 Applications</i>	30
<i>III.3 Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)</i>	30
<i>III.3.1 Principe</i>	30
<i>III.3.2 Appareillage</i>	31
<i>III.3.3 Analyse élémentaire et chimique</i>	33
<i>III.4 Diffraction des rayons X (DRX)</i>	34
<i>III.4.1 Principe</i>	34
<i>III.4.2 Différentes méthodes de diffraction des rayons X</i>	35
<i>III.5 Ellipsométrie</i>	36
CHAPITRE IV Caractérisation structurale des couches	
<i>IV.1 Stœchiométrie du SiNx:H</i>	39
<i>IV.2 Analyse par spectroscopie Raman</i>	43
<i>IV.3 Mise en évidence de la présence de nc-Si par Microscopie électronique à balayage</i>	45
<i>IV.4 Diffraction des rayons X en incidence rasante</i>	48
<i>IV.5 Détermination de l'épaisseur des dépôts à partir de l'ellipsométrie</i>	51
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	54
BIBLIOGRAPHIE	57

INTRODUCTION

Introduction:

Le silicium cristallin (c-Si) est un matériau important du point de vue technologique notamment du fait de ses nombreuses applications en micro-électronique (CMOS, MOSFET). Depuis une dizaine d'années on observe un changement important dans la technologie des réseaux de télécommunications et un développement considérable de l'optoélectronique en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation des nano-matériaux [1].

L'histoire de l'industrie des matériaux nanostructurés date du 20^{ème} siècle. Elle a démarré dans les années 1940 par la fabrication de carbone noir et ensuite de silice fumée [2]. En 1990 il a été observé que le silicium poreux pouvait à température ambiante émettre de la lumière dans le visible. Cette découverte a relancé l'ensemble des recherches sur ce matériau pourtant connu depuis plus de 40 ans [3].

Depuis quelques années, une activité de recherche se développe autour de l'utilisation des nanostructures de silicium (nanoparticules, nanofils ...) dans le domaine du photovoltaïque (PV) pour accroître le rendement des cellules solaires.

Aujourd'hui le silicium cristallin massif est le matériau le plus utilisé dans l'industrie microélectronique et photovoltaïque. Ces dernières années, la réduction des dimensions du Si à l'échelle nanométrique a apporté de nouvelles fonctionnalités avec des propriétés différentes du Silicium massif. Celles-ci ont permis d'envisager de nombreuses applications à base de nanocristaux de silicium (nc-Si), les matériaux nanocomposites comportant des nc-Si insérés dans une matrice diélectrique amorphe ont le rôle d'améliorer le système de fonctionnement et de stockage. Trois domaines d'applications motivent ces études : les systèmes optiques qui s'appuient sur les propriétés d'émission des nc-Si dans le visible et à température ambiante, les mémoires non-volatiles qui s'intéressent aux propriétés de chargement électrique des nc-Si et les systèmes photovoltaïques tels que les cellules multi-jonction à nc-Si qui reposent sur les phénomènes de confinement quantique au sein des nc-Si [4]. Les Nanostructures ont un rôle important dans la vie scientifique, à cause de ses caractéristiques (nature chimique, concentration, types de défaut ...).

Pour concevoir les composants ayant des propriétés optimales, l'élaboration (paramètres de dépôt et de recuit), la structure (fraction volumique, distribution de taille et de forme des nanoparticules) et les propriétés optiques (l'énergie de gap, les fonctions diélectriques) doivent être bien maîtrisées.

La fabrication des nanostructures de silicium est parfaitement compatible avec les technologies existantes. Toutefois, afin d'être intégrées avec succès dans les dispositifs opto et microélectroniques, les nc-Si doivent avoir des propriétés maîtrisées, tant d'un point de vue d'une particule isolée que d'un ensemble de particules en interaction dans une matrice amorphe.

Les types de nanoparticules sont très divers. Elles peuvent être classées selon :

- leurs structures : amorphes ou cristallines,
- leur structure de bandes : directe (alliage III-V, II-VI) ou indirecte (IV, ou alliage IV-IV),
- la conductivité électrique : isolant, métal.
- la manière dont elles sont enveloppées : une coquille d'oxide ou d'hydrogène (L'effet de passivation) ou de groupes fonctionnels (l'effet de fonctionalisation),
- leur taille.

Dans le domaine du photovoltaïque, le nitrure de silicium est couramment élaboré par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). L'objectif technologique est de contrôler la taille et la distribution des nanocristallites dans ce type de matrice.

Le présent travail s'inscrit donc dans le cadre de l'étude de nanoparticules de silicium insérées dans une matrice diélectrique de nitrure de silicium sous forme de couches minces riches en Si obtenues par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) suivi d'un recuit à plusieurs températures.

Dans le premier chapitre, nous rappelons les effets de la diminution de la taille sur les propriétés physiques des nanostructures de silicium.

Dans le deuxième chapitre nous décrivons la phase d'élaboration des couches minces de nitrure de silicium riches en silicium par PECVD. Une attention particulière sera portée sur le contrôle de la stœchiométrie dans le but d'obtenir des Si-nps dans une matrice diélectrique de nitrure de silicium.

Dans le chapitre 3, les méthodes de caractérisation de Si-nps dans le nitrure de silicium seront présentées. Les analyses structurales des couches de nitrure de silicium avant et après recuit en fonction de l'influence de l'excès de silicium contenu dans la matrice seront développées dans le chapitre 4.

En conclusion, nous soulignerons les résultats les plus marquants de cette étude et envisagerons des perspectives de travail à partir de ces résultats.

Chapitre I

Les nanostructures de silicium

I.1 Propriétés du silicium

Le silicium est de loin le matériau le plus adapté pour la microélectronique. C'est en effet un élément abondant et il a de très bonnes propriétés électriques, thermiques et mécaniques.

Toutefois, il a longtemps été considéré comme un matériau médiocre pour des applications optiques en raison de la nature indirecte de son gap électronique. En effet, lorsqu'une paire électron-trou est créée dans le silicium massif, les recombinaisons radiatives produisant un photon à 1,1 eV impliquent une troisième particule, le phonon, afin de satisfaire à la loi de conservation du moment.

Le silicium cristallin massif est quasiment non-luminescent à température ambiante et n'émet que très faiblement à très basse température dans le domaine de l'infrarouge.

Depuis la découverte par L.T. Canham en 1990 de l'intense luminescence émise à température ambiante par le silicium poreux [3], de très nombreuses études ont été consacrées de par le monde entier au silicium nanostructuré dans ses formes les plus variées.

I.2 Nanostructures de silicium et effet de confinement quantique

La réduction de la taille du silicium cristallin à l'échelle nanométrique offre de nouvelles propriétés et de nouvelles fonctionnalités des structures élaborées par rapport au silicium massif. Un modèle souvent utilisé pour expliquer ces changements de propriétés est celui du confinement quantique.

Effectivement dans un matériau semi-conducteur, caractérisé par une bande interdite E_g , un électron de la bande de valence peut être excité dans un état de la bande de conduction par absorption d'un photon ayant une énergie supérieure à E_g . L'électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence peuvent s'apparier par interaction coulombienne pour former un état lié. Cette paire électron-trou est appelée exciton. Par analogie avec l'atome d'hydrogène, elle peut être caractérisée par un rayon de Bohr. Ce rayon dépend du semi-conducteur ; par exemple, pour le silicium le rayon de Bohr est égal à 4,9 nm.

Le contrôle de la taille peut notamment permettre de moduler les propriétés optiques du Si. En effet, pour les nanocristaux de silicium (nc-Si) de quelques nanomètres de diamètre, le confinement de l'exciton entraîne une discrétisation des niveaux d'énergie, une augmentation du gap et un élargissement de la fonction d'onde de l'électron à l'origine des nombreuses applications envisagées.

Si la taille des nanostructures de Si est plus petite que le rayon de Bohr excitonique (environ 5 nm), l'exciton est alors confiné dans un espace limité que l'on peut décrire en mécanique quantique comme une boîte quantique.

Dans le cas d'un nanocristal, le confinement a pour conséquence la discrétisation des niveaux d'énergie électronique. La désexcitation radiative de l'exciton fait alors intervenir les niveaux d'énergie fondamentaux de l'électron et du trou, séparés par une énergie $E_{g \text{ conf}}$ supérieure à la valeur de la bande interdite E_g du cristal macroscopique, fig I.1.

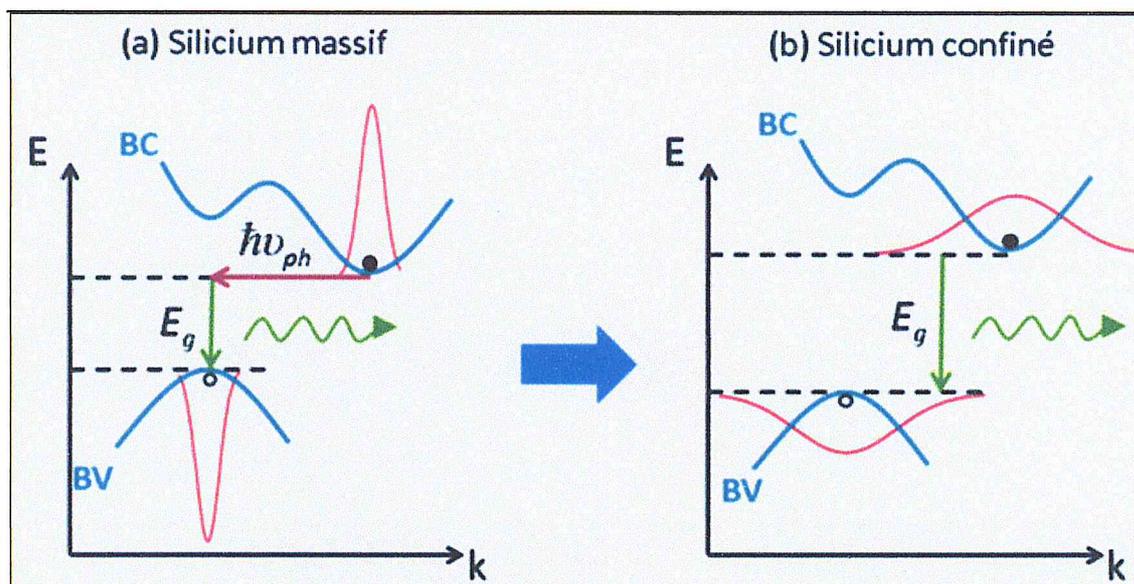


Figure I.1 Elargissement des fonctions d'onde des porteurs de charge dans le Silicium confiné [5].

Ces propriétés sont très intéressantes pour la réalisation de nombreuses applications notamment en photovoltaïque. La largeur de la bande interdite E_g peut être modulée en fonction de la taille du nanocristal.

Bien que les mécanismes de formation des nanoparticules soient toujours objet de discussion, les chercheurs arrivent à se mettre d'accord sur un scénario de croissance constitué par trois étapes principales [6], schématisé sur la figure I.2.

- 1- Phase de nucléation : formation de la première génération de nanoparticules dont la taille peut varier entre 2 nm et 10 nm selon les conditions de plasma. Cette phase initiale est gouvernée par les mécanismes chimico-physiques du plasma.

- 2- Phase d'accumulation et d'agglomération : le fait que les nanoparticules chargées négativement sont piégées dans le plasma est la caractéristique de l'accumulation. L'agglomération débute lorsque la densité des nanoparticules atteint une valeur critique de 10^9 à 10^{11}cm^{-3} .
- 3- Phase de croissance par dépôt radicalaire : lorsque la taille des nanoparticules est supérieure à 50 nm, elles sont chargées négativement et restent confinées dans le plasma. Cela favorise l'augmentation de leur taille par collision avec les radicaux SiHx.

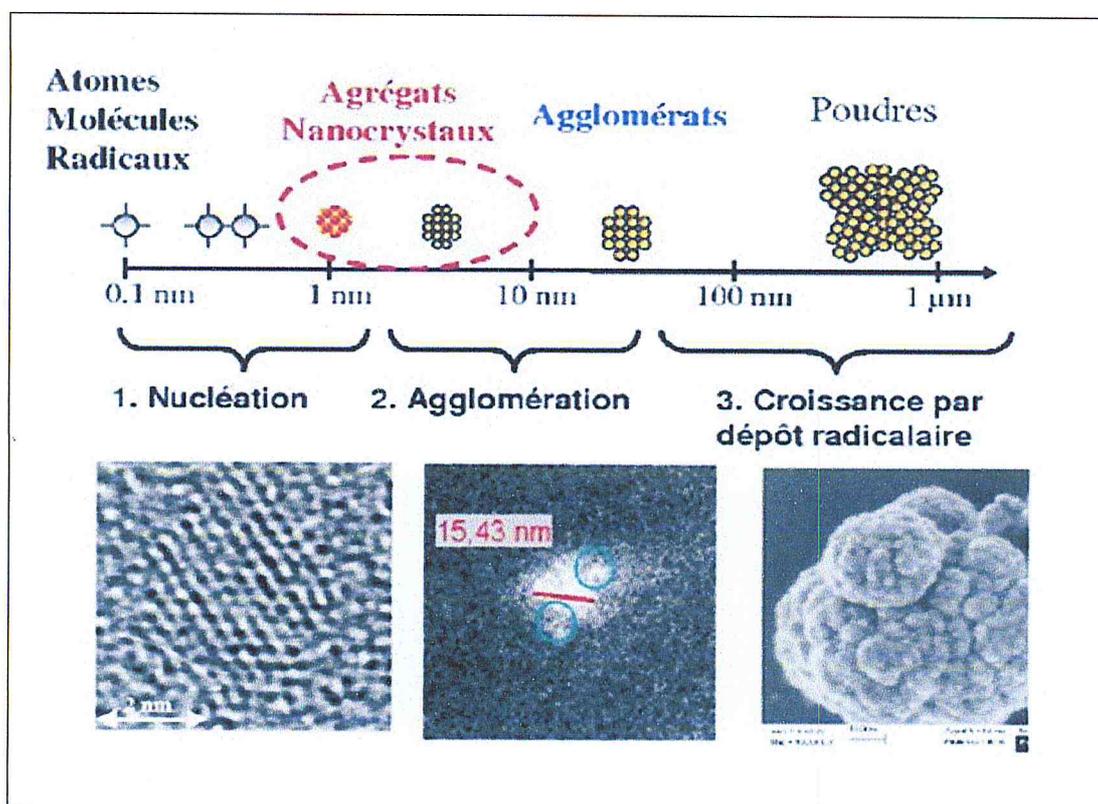


Figure I.2 Obtention de nanocristaux de silicium à partir de dépôts amorphes SiN_x [6]

I.3 Applications des nanocristaux de silicium

Plusieurs domaines ont exploité les propriétés uniques des nanoparticules de silicium, et ce pour différentes applications. En électronique, les propriétés de localisation des charges ont été utilisées pour la fabrication des mémoires non volatiles [7]. Elles offrent des performances supérieures en termes de temps de rétention et fiabilité, comparées aux mémoires de grille

flottante classiques. Dans le domaine d'affichage, les émetteurs d'électrons balistiques à nanoparticules de silicium semblent être une solution prometteuse pour une nouvelle génération d'écrans. Des prototypes de tels écrans montrant la faisabilité en grande échelle ont été fabriqués [8]. Plusieurs essais de fabrication des diodes électroluminescentes à base du silicium nanostructuré ont été également réalisés [9].

Les couches nanocomposites contenant des nc-Si offre la possibilité de guider, moduler, et surtout générer et/ou amplifier la lumière, ce qui offre des perspectives encourageantes pour la conception de guides d'onde [10]. Le contrôle et la réduction des pertes optiques dans ces guides est une condition nécessaire pour obtenir du gain optique.

De nombreux types de matériaux semiconducteurs peuvent être utilisés pour fabriquer une cellule PV. La principale caractéristique de ces matériaux est leur gap optique qui définit le domaine spectral absorbé. Pour le spectre standard du soleil, cette valeur se trouve à 1,34 eV et l'efficacité théorique maximale d'une cellule PV idéale à un seul niveau d'énergie est alors de 33,7 %. C'est la limite de Shockley-Queisser [10]. Toutefois, il est théoriquement possible de dépasser cette limite à partir de deux approches différentes : la première est de modifier le spectre de la lumière incidente en convertissant les photons de haute ou basse énergie en photons d'énergie plus appropriée à la cellule. La deuxième approche consiste à introduire plusieurs niveaux d'énergie au sein de la cellule PV et de filtrer ainsi les photons incidents.

Les boîtes quantiques de silicium (ou nanocristaux de silicium) sont particulièrement intéressantes en raison de l'abondance du silicium, de l'expérience assimilée sur ce matériau et du coût relativement faible en énergie des procédés de dépôt de couches minces de Si. Parmi les nombreuses approches utilisant des nanostructures de silicium, telles que les cellules à bande intermédiaire [11], les cellules à multi-génération de porteurs [12] ou les cellules à porteurs chauds [13], les cellules tandem à base de silicium sont les plus simples et les plus prometteuses pour de futures applications [14].

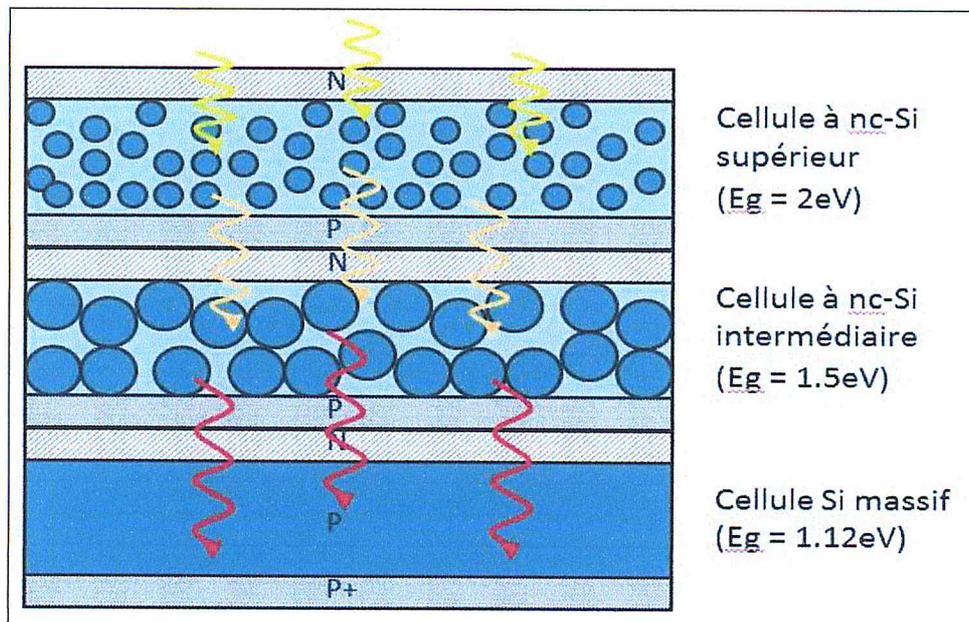


Figure I.3 Schéma d'une cellule tandem « tout silicium » à trois jonctions telle que proposée par Green [14].

CHAPITRE II

Méthodes d'élaboration des Nanostructures de Silicium

Le principe de base pour obtenir des nanocristaux de silicium dans une matrice de SiN_x consiste à obtenir des excès de silicium à l'intérieur de celle-ci. Ces films peuvent être obtenus par implantation de silicium dans le nitrure de silicium ou par dépôt d'oxyde sous-stoechiométrique obtenu par des techniques de dépôt sous vide.

Ces dépôts sont généralement suivis de traitements thermiques à hautes températures ($T > 900^\circ\text{C}$) pour permettre la formation des nanocristaux de silicium.

II.1 Méthodes de fabrication

L'implantation ionique est une technique qui permet d'obtenir un contrôle correct de la taille des Si-nps. Cette technique est principalement utilisée pour des applications nanoélectroniques.

La pulvérisation magnétron est une technique utilisée dans un bon nombre d'applications industrielles. Elle est réputée pour sa simplicité et sa capacité à réaliser des couches minces à plusieurs éléments.

L'évaporation réactive permet d'obtenir des Si-nps. Un problème potentiel de cette technique est la non-uniformité engendrée par la dégradation des filaments du canon.

Les techniques CVD sont très utilisées pour la production de dispositifs à base de silicium à grande échelle tels que les transistors à couches minces ou les cellules solaires à grandes surfaces. Pour des applications industrielles, les nc-Si doivent être élaborés à partir de procédés compatibles avec l'industrie micro-électronique. Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD pour Low Pressure Chemical Vapor Deposition) est une des techniques les plus répandues dans l'industrie microélectronique pour le dépôt de couches minces de silicium.

Quel que soit le type de technique utilisée, Le point de départ est le précurseur, quelle que soit sa nature : solide, gazeuse ou liquide.

Pendant la phase suivante, les précurseurs condensent par des chaînes de réactions chimiques dans un milieu liquide ou gazeux qui donne lieu à la formation des nano-particules. Avant la phase de récolte, les nanoparticules subissent une phase de transformation où elles changent leur état. Toutes ces techniques permettent d'obtenir des Si-nps. La taille des nanocristaux est principalement contrôlée par l'excès de silicium initial et par la température de recuit.

La température de recuit typique est généralement aux environs de 1100°C pour des durées de recuit de l'ordre de la centaine de minutes.

La figure II.1 montre le processus générique de fabrication de nanoparticules.

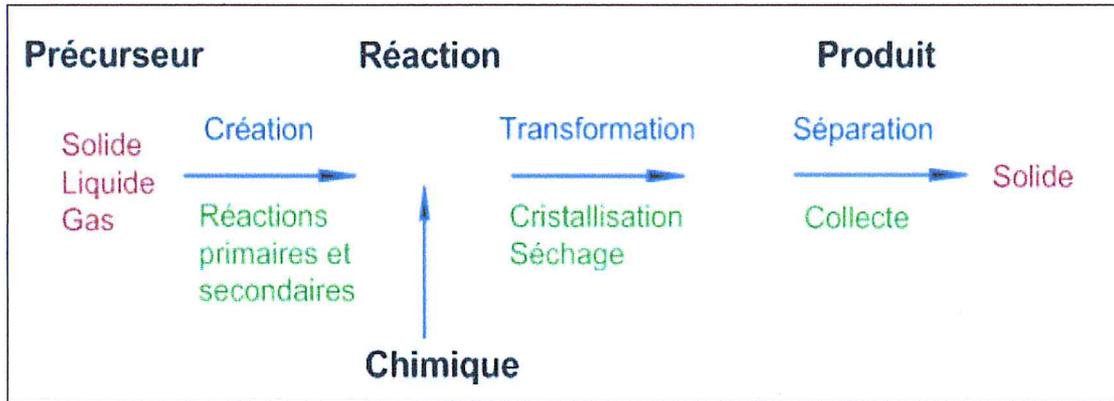


Figure II.1 Processus générique de fabrication de nanoparticules [15].

Dans le cadre de ce travail, les nanocristaux de silicium ont été synthétisés par la voie plasma à basse température.

Ce chapitre présente donc la technique utilisée pour la fabrication des nanostructures insérées dans une matrice diélectrique de SiN_x .

Le nitrure de Silicium est un matériau communément utilisé comme isolant dans le domaine de microélectronique et comme couche antireflet dans le domaine photovoltaïque.

II.2 Le dépôt CVD assisté par plasma (PECVD)

II.2.1 Définition

Inventée en 1965 par Sterling et Swann [16]. La technique PECVD fut appliquée à l'industrie photovoltaïque à partir du milieu des années 1970 pour la réalisation des cellules en silicium amorphe. Depuis, de nombreuses recherches ont été menées au sein de laboratoires universitaires et industriels pour l'optimisation de cette technique de dépôt.

En 1981 Hezel et Schorner [17], transférèrent la fabrication du nitrure de silicium de la microélectronique à l'industrie des cellules solaires en silicium cristallin.

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), est une technique de formation de film mince solide sur un substrat. Par décharge électromagnétique, les gaz réactifs se décomposent en particules (ions, électrons et radicaux). Ensuite, la réaction entre

ces espèces réactives dans une enceinte dont la température et la pression sont contrôlées, conduira à la formation d'un film mince solide à la surface du substrat. La nature de ce film dépend du mélange gazeux utilisé, de l'énergie utilisée et de la pression dans le tube [18].

La technique de dépôt par plasma (PECVD) est une technologie compliquée ; sa compréhension requiert des connaissances en chimie, thermodynamique, transport des gaz, transfert de chaleur et la cinétique de croissance des films.

II.2.2 Notion de plasma

Le plasma est le quatrième état de la matière, c'est un gaz ionisé, caractérisé par des densités d'espèces neutres (n_0), et des particules chargées (n_i) et d'électrons (n_e). C'est un milieu conducteur globalement neutre ($n_e=n_i$). L'interaction électromagnétique entre les divers constituants contribue à la conservation de l'équilibre global du système.

L'énergie cinétique du mélange gazeux est élevée par rapport au plasma qui est dehors de l'équilibre thermodynamique.

Pour créer un plasma, il faut apporter une énergie (tension alternative ou continue entre deux électrodes) suffisante au mélange gazeux pour qu'elle génère les collisions entre les espèces réactives.

II.2.3 Description de l'équipement

Dans ce travail nous avons utilisé le réacteur PECVD au niveau du centre CRTSE (Centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique) C'est un équipement de type industriel à chargement automatique développé par la société *SEMCO Engineering*. C'est un réacteur PECVD à plasma direct, dans lequel, les plaquettes sont immergées dans le plasma, contrairement au type de réacteur remote-PECVD où le plasma s'effectue en amont de la chambre de dépôt. Il est constitué de cinq (5) parties suivantes :

Le réacteur

Illustré par la figure II.2, le réacteur plasma est constitué d'un tube en quartz de 150 cm de long et 25 cm de diamètre. Celui-ci est fermé à ses extrémités par deux portes en acier inox. L'une d'elle, a ouverture automatique, est réservée au chargement et au déchargement des plaquettes, tandis que l'autre porte est réservée au pompage.

Les gaz sont injectés du côté de chargement du tube et sont pompés de l'autre extrémité du tube. Un chauffage résistif à trois zones assure des températures uniformes allant jusqu'à 400°C [18].

Une canne en quartz servant d'étui à un thermocouple de type K est posée en permanence à l'intérieur du réacteur et permet la mesure de la température au cours du déroulement du process. Le contrôleur de procédé régule la température à travers un algorithme de type PID.

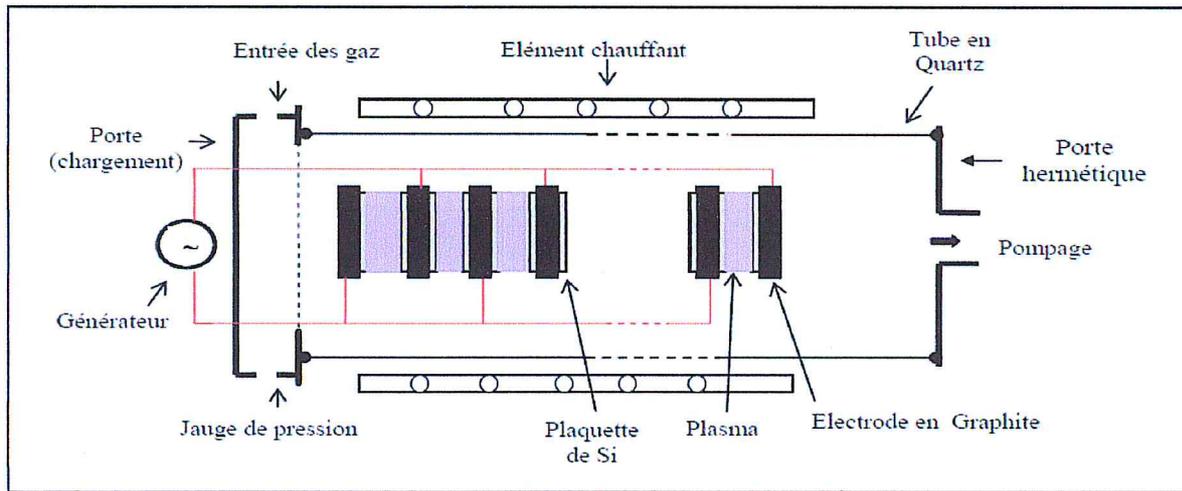


Figure II.2 Schéma du réacteur direct-PECVD.

Les plaquettes de silicium sont chargées sur une nacelle de 87 cm de long, disposée sur deux tubes en alumine. La nacelle est constituée d'une série de 53 disques circulaires en graphite de 15 cm de diamètre. Ces derniers servent de portes-plaquettes et d'électrodes, espacées entre elles de 14 mm. Assemblées alternativement anode et cathode, les électrodes sont disposées verticalement et sont perpendiculaires au flux des gaz comme le montre la figure II.3. Les plaquettes de silicium sont maintenues verticalement en contact avec l'électrode au moyen de 4 pions en graphite.

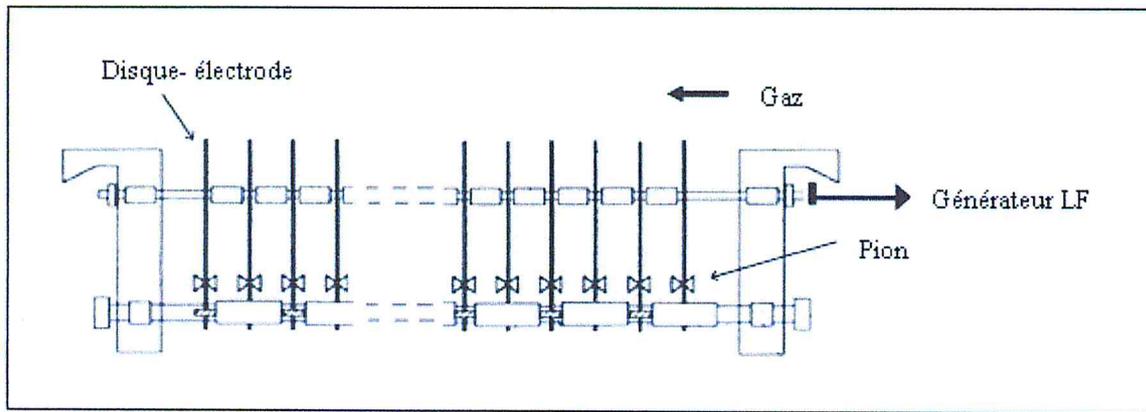


Figure II.3. Vue de profil de la nacelle.

Ce montage permet un dépôt simultané sur un lot de 104 plaquettes carrées de silicium de 10 cm par côté.

Le Générateur

Le générateur de plasma commandé à distance par l'automate peut délivrer une puissance maximum de 5.5 kW à une fréquence fixe de 430 kHz (générateur de type LF ou low fréquence). La puissance délivrée par le générateur est modulée par un signal carré, permettant des fonctionnements en mode continu (plasma allumé en continu) ou en mode pulsé à des fréquences et des rapports cycliques variables. C'est le mode pulsé que nous utilisons. Un choix judicieux des paramètres de pulsations, permettra l'obtention de films homogènes et uniformes sur une plaquette et de plaquette à plaquette dans un lot. Le rapport cyclique du plasma (ou cycle d'application du plasma) est défini par le rapport des temps qui correspondent au dépôt du film (ton) et à la durée d'extinction du plasma (toff), au cours duquel, il y a renouvellement des gaz à l'intérieur du réacteur afin d'éviter l'appauvrissement en gaz réactifs, entraînant une inhomogénéité des gaz le long de la nacelle [18].

Alimentation en gaz

Les gaz utilisés sont le silane (SiH_4) et l'ammoniaque (NH_3) de grade électronique. Ils sont délivrés à travers un circuit de distribution à partir de deux bouteilles distinctes. Le mélange des deux gaz, dont les débits sont contrôlés par des débitmètres massiques (MFC), se fait à l'extérieur du réacteur. Les gaz non consommés et les résidus du plasma sont pompés vers l'atmosphère par le biais d'une pompe à vide.

Système du vide

Un assemblage de deux pompes montées en série (pompe à vide primaire et pompe à vide secondaire de type Roots), permet d'établir un vide poussé à l'intérieur du réacteur et d'assurer une enceinte propre (vide limite de pompage = 1,875 mTorr).

Automate de commande

L'ensemble de l'équipement est entièrement automatisé (charge/décharge, exécution et contrôle du procès). Cette option permet d'assurer la reproductibilité des procès de point de vue propriétés des couches déposées, en exécutant les recettes exactement de la même façon. L'exécution des procès est faite via un PC équipé par un logiciel approprié (*MYCORE*) [18].

II.2.4 Le dépôt PECVD en couche mince

L'opération de nettoyage est indispensable avant chaque étape technologique principale et correspond, elle aussi à une longue suite d'opérations élémentaires. Le choix de la meilleure technique de nettoyage dépend d'un certain nombre de facteurs. Les plus importants sont le type de contaminant à éliminer et l'état de surface à obtenir.

Après le sciage du barreau de silicium, les perturbations engendrées à la surface des plaquettes doivent être éliminées. Ces dommages créés lors de l'opération de sciage peuvent atteindre, dans le cas de la scie à fil, une profondeur supérieure à 10 μ m. La surface des plaquettes est également contaminée par l'huile et les résidus métalliques provenant du lubrifiant de sciage. Ces dommages ainsi que la contamination peuvent être efficacement éliminés en dégraissant et en décapant suffisamment les plaquettes de silicium sur les deux faces. L'objectif de cette étape est de rendre, grâce à une attaque chimique, les plaquettes de silicium propres et exemptes des défauts d'usinage. L'attaque, sur une épaisseur de 10 à 20 μ m, peut être réalisée dans un bain acide type CP4 ou alcalin et contrôlée par la durée d'immersion.

Le nettoyage RCA, également connu sous le nom de « standard cleaning » (SC), a été largement utilisé dans l'industrie de la microélectronique pendant plus de vingt ans.

Le procédé de nettoyage du silicium dit RCA [19] est basée sur l'utilisation du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) qui élimine les matériaux organiques par oxydation puis dissolution des produits oxydants. Il est bien établi que les solutions H₂O₂ à PH élevé sont particulièrement efficaces pour l'élimination des contaminants organiques sur la surface du silicium tandis que les solutions à faible PH éliminent les contaminants métalliques. Ainsi, le

procédé RCA est réalisé en deux étapes. La première étape utilise un bain de H₂O-H₂O₂-NH₄OH et la seconde étape un bain de H₂O-H₂O₂-HCl.

Il est conseillé d'ajouter une étape supplémentaire de nettoyage juste avant l'introduction des plaquettes dans le réacteur PECVD qui consiste en une désoxydation par l'acide fluorhydrique dilué (HF 10%) afin d'éliminer l'oxyde natif sur la surface des plaquettes.

Les substrats de silicium sont ensuite rapidement placés dans le réacteur.

Notre objectif est d'obtenir des couches SiN_x riche en silicium à la composition finement contrôlée et l'étude sera limitée au paramètre variable $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$ tandis que les paramètres de dépôt fixes des couches de nitrure sont résumés dans le tableau II.1.

- Température de dépôt (500°C max) :	380°C
- Temps de dépôt (secondes) :	180 secondes
- Puissance RF (5000 Watts max) :	4600 Watts
- Pression de travail :	1700 mTorr

Tableau II.1. Paramètres fixes du dépôt.

II.2.5 Les avantages du PECVD

- Basse température de dépôt
- Forte concentration en hydrogène
- Large gamme d'indice de réfraction de la couche
- Revêtement uniforme des substrats de différentes formes.
- Variation continue des caractéristiques du film en fonction de la profondeur.
- Bonnes propriétés diélectriques des couches déposées [20].

II.2.6 Les inconvénients du PECVD :

- L'appareillage est encombrant et coûteux ;
- Le nombre de paramètres à contrôler est important.
- La complexité des phénomènes mis en jeu qui rend plus délicat la compréhension et donc la maîtrise du procédé ;
- Le bombardement ionique, dans certains cas, peut endommager la surface du substrat et créer des défauts à l'interface SiN_x:H/Si ;

- L'utilisation, dans la plupart des cas, d'un vide plus ou moins poussé (1 - 2 Torr) et tous les inconvénients qui en découlent (coût élevé pour ce type de pompes, assurer la maintenance et l'entretien des pompes ... etc).

Des couches fines de nitrure de silicium amorphes hydrogénées ($a\text{-SiN}_x\text{:H}$, $x < 2$) enrichies en silicium ont été déposées par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) en utilisant l'ammoniac (NH_3) et le silane pur (SiH_4) comme gaz précurseurs. La proportion du silicium dans un film de nitrure de silicium s'ajuste en faisant varier le rapport R entre le débit d'ammoniac et celui du silane ($R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$).

Plus ce rapport est faible, plus la proportion de silicium dans la couche est importante. Ainsi, l'excès en silicium dans la couche SiN_x gouverne la densité et la taille de Np-Si susceptibles de se former lors du dépôt de la couche.

Une série d'échantillons de compositions différentes a été réalisée. Pour cela, nous avons fait varier le rapport de débit des gaz précurseurs $R = [\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4]$.

Les recuits à haute température des couches minces $a\text{-SiN}_x$ ont été effectués dans un four pouvant monter jusqu'à des températures de 1200°C . Ce four est équipé d'un tube en quartz dans lequel sont insérés les échantillons. Le quartz ayant une transition vitreuse à 1200°C , nous nous sommes limités à des recuits à 1150°C . Nos échantillons qui contiennent en partie du silicium amorphe s'oxydent très rapidement à température ambiante, et ce d'autant plus que la température est élevée. C'est pourquoi, de la même façon que lors du dépôt, il est très important de contrôler l'atmosphère dans laquelle sont plongés les échantillons et d'éviter toute trace d'oxygène.

CHAPITRE III
Techniques de caractérisation des
couches minces et des nanocristaux de
Silicium

Nous présentons brièvement les techniques expérimentales de caractérisation employées lors de cette étude, universellement reconnues, et qui sont utilisées de manière directe ou indirecte pour comprendre les différentes propriétés des nc-Si.

III.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les propriétés fonctionnelles des nc-Si dépendent étroitement de leur taille et de leur forme. Pour de nombreuses applications il est donc essentiel d'obtenir une image directe des nc-Si Synthétisés. Pour cela, la microscopie électronique à balayage (MEB) fournit des informations sur la morphologie, la disposition et la structure des nc-Si.

III.1.1 Introduction

C'est la découverte de l'électron en 1895 par Jean Perrin que les microscopes électroniques doivent leur existence, Vers 1930 des recherches sont entreprises pour mettre au point le microscope électronique. En 1935 Knole émet l'hypothèse qu'un autre genre de microscope électronique peut être développé en focalisant un fin pinceau d'électrons sur une surface et en récupérant une image à partir des particules qu'elle renvoie. A partir de 1948 une équipe de l'université de Cambridge entreprend des recherches qui lui permettent de commercialiser vers 1963 les premiers appareils, et il est utilisable en 1965 [21].

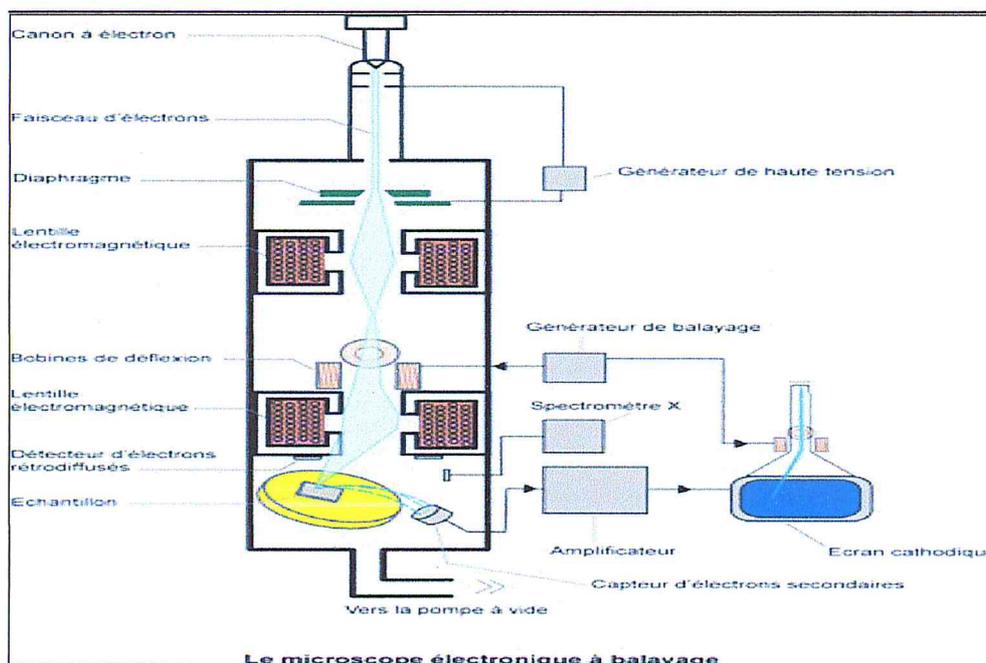


Figure III.1 Schéma descriptif du MEB

III.1.2 Description du microscope

L'ensemble du microscope doit être installé dans une pièce sombre, isolée des vibrations extérieures et des champs magnétiques parasites.

Il comprend trois parties essentielles, selon la figure III.1, qui sont :

- La colonne.
- Le système de pompage du vide.
- Le meuble des commandes.

a) La colonne : est de taille variable allant de 30 à 80 cm de longueur pour un diamètre compris entre 10 à 25 cm suivant les marques, c'est un cylindre vertical où se trouve :

- La source du faisceau.
- Les lentilles qui le focalisent.
- La chambre qui abrite l'objet et le scintillateur.

b) Le système de pompage de l'air par pompe à palette et pompe à diffusion est relié à la colonne à différents niveaux.

c) Le meuble de commandes : c'est là où se fait le travail de l'opérateur.

III.1.3 Le filament

La source est située au sommet de la colonne. Les électrons sont produits par l'échauffement d'un filament de tungstène en raison de ses propriétés physiques (dans le cas d'une émission électronique thermoïonique), c'est un métal lourd, sa densité est de 19,3, il est très malléable, il fond à une température élevée 3396 ° C. Le filament est courbé en V pour concentrer l'émission d'électrons à sa pointe, voir figure III.2. Le filament est chauffé vers 2800 °.

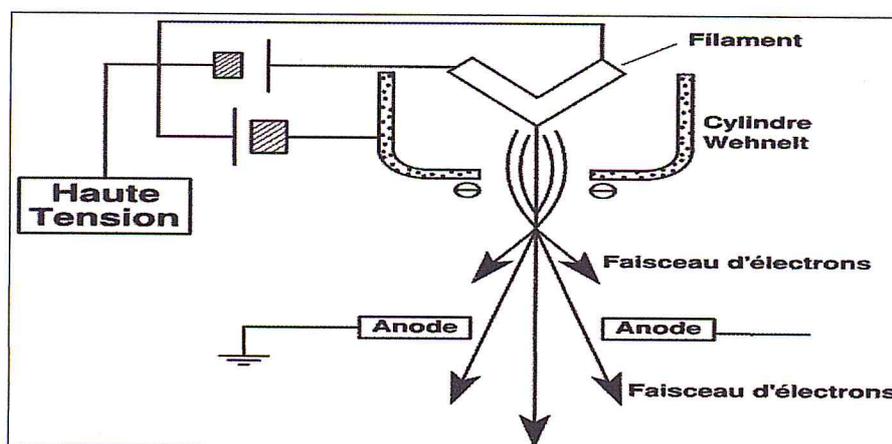


Figure III.2 Schéma d'un filament

III.1.4 L'accélération du faisceau d'électrons

Le faisceau est accéléré par le champ électrique créé entre l'ensemble filament-wehnelt constituant la cathode et l'anode, le wehnelt est une pièce cylindrique en métal poli percée d'un trou de 1 mm qui entoure le filament, et joue le rôle d'une lentille électrostatique. Le faisceau converge vers une surface commune minimale qui se situe entre la cathode et l'anode, c'est la surface de **cross over** qui est considérée comme le point d'origine du faisceau.

Trajet du faisceau :

Le faisceau est de taille 50μ au cross over doit être réduite, qui a été affiné par la première lentille, a de nouveau tendance à se diffracter par des limiteurs et d'autres lentilles ne laissent passer que les faisceaux centraux et les focalisent jusqu'à un dernier diaphragme avant la chambre objet [21].

Les lentilles magnétiques comportent une bobine qui crée un champ magnétique qui apparaît entre les pièces polaires.

La dernière lentille (objectif) :

Elle est dissymétrique et permet de converger le faisceau dans le plan objet.

Le stigmatiseur :

L'image d'une source ponctuelle n'est jamais un point mais une tache qui de plus n'est pas ronde mais plus ou moins ovale, cet astigmatisme peut être corrigé grâce au stigmatiseur, et peut tourner de son axe, ce qui permet de régler la direction de la correction.

Le déflecteur de balayage :

Double jeu de quatre bobines magnétiques qui assurent un déplacement de la sonde électronique suivant deux axes perpendiculaires, elles sont commandées par un générateur de balayage.

Après la dernière lentille une réglette porte des diaphragmes de diamètres différents 150, 200, 300 μ qui permettent d'éliminer les rayons marginaux du faisceau sur l'échantillon et par conséquent d'agir sur la luminosité et la profondeur de champ de l'image [21].

L'échantillon à observer est balayé par un faisceau électronique et on détecte les électrons secondaires de très faible énergie qui sont produits suite au bombardement de l'échantillon. Ces électrons sont amplifiés puis interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant électronique produit.

III.1.5 Interaction électrons-matière

Quand le faisceau d'électrons primaires frappe l'échantillon, l'électron cède son énergie soit sous forme d'énergie cinétique non quantifiée (électrons secondaires ou rétrodiffusés), soit sous forme d'énergie potentielle dans l'atome qui se trouve à l'état excité, et revient à son état fondamental, induit l'émission des rayonnements caractéristiques (rayons x, électron Auger), et dans le cas où il y a émission de photons c'est la cathodoluminescence.

Les électrons secondaires :

Les électrons secondaires sont le résultat d'une interaction inélastique entre le faisceau incident et l'atome, ils ont une énergie inférieure à 50 eV, et ne sont réémis qu'à partir d'une couronne de 2 μm de diamètre autour de la sonde et d'une profondeur inférieure à 1 μm . Toutefois ces électrons sont émis à partir d'électrons rétrodiffusés, ces émissions parasites participent au bruit de fond.

Leur trajectoire est courte à cause de leur faible énergie, ces deux facteurs expliquent l'allure des contrastes sur l'image [21].

Traitement des électrons secondaires :

Les électrons secondaires sont générés en un temps record de 10^{-10} sec, le traitement de cette information par le collecteur doit être rapide pour qu'il n'y ait pas résidu d'information quand le faisceau passe au point suivant.

Lorsque les électrons frappent le scintillateur ils sont en contact avec la surface fluorescente donnent naissance à un photon qui, le long du guide de lumière, se dirigent vers la photocathode d'un photomultiplicateur où il produit un photoélectron, une série de réactions en chaîne divergente permet d'obtenir à l'anode environ 10^6 électrons, le flux électronique après la sortie est encore amplifié dans un préamplificateur puis dans un amplificateur. A la sortie de l'amplificateur il crée une différence de potentiel qui ramenée sur la grille du tube cathodique, module l'intensité du courant électronique produit par le filament du tube [21].

III.2 Spectroscopie Raman

III.2.1 Introduction

La spectroscopie Raman (du nom de Sir C.V. Raman, prix Nobel de physique en 1930) est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations moléculaires et ainsi complémentaire à la spectrophotométrie d'absorption en infrarouge (IR) qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau.

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion [22].

III.2.2 Principe de l'effet Raman

La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). La technique Raman consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille (ou la même lentille, dans le cas d'une rétrodiffusion) et analysée par un spectromètre.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman.

La majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est diffusée [23].

L'analyse en fréquence de cette diffusion donne deux types, voir figure III.3:

-Une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, c'est la **diffusion Rayleigh (diffusion élastique)**.

-Une partie de la lumière est diffusée de fréquence différente que la radiation incidente, c'est la **diffusion Raman (diffusion inélastique)**, elle représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents.

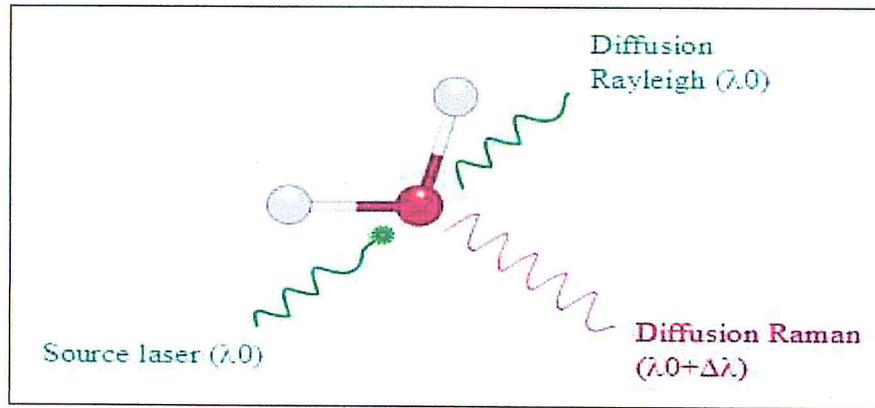


Figure III.3 Schéma représentant les deux types de diffusion.

Suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes :

- Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a absorption du photon, principe de la **spectroscopie infrarouge**.

- Si le photon incident a une énergie supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe le phénomène de diffusion tel que schématisé par la figure III.4:

- **Rayleigh**

- **Raman**

- Si la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusée est inférieure à celle de du photon incident ν_0 , il y'a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de **raie Stokes**.

- Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence $\nu_0 + \nu$, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de **raie anti-stokes**.

L'intensité de la diffusion anti stokes décroît rapidement lorsque ν augmente car la population du niveau excité diminue conformément à la loi de Boltzman, c'est pourquoi en diffusion Raman on ne considère que les **raies Stokes**, plus Intenses [22]

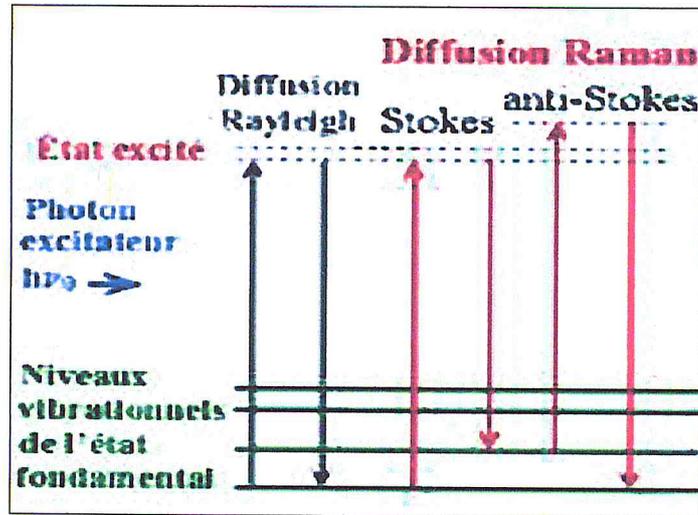


Figure III.4 Mécanisme de diffusion.

Cela se traduit par le spectre de la figure III.5.

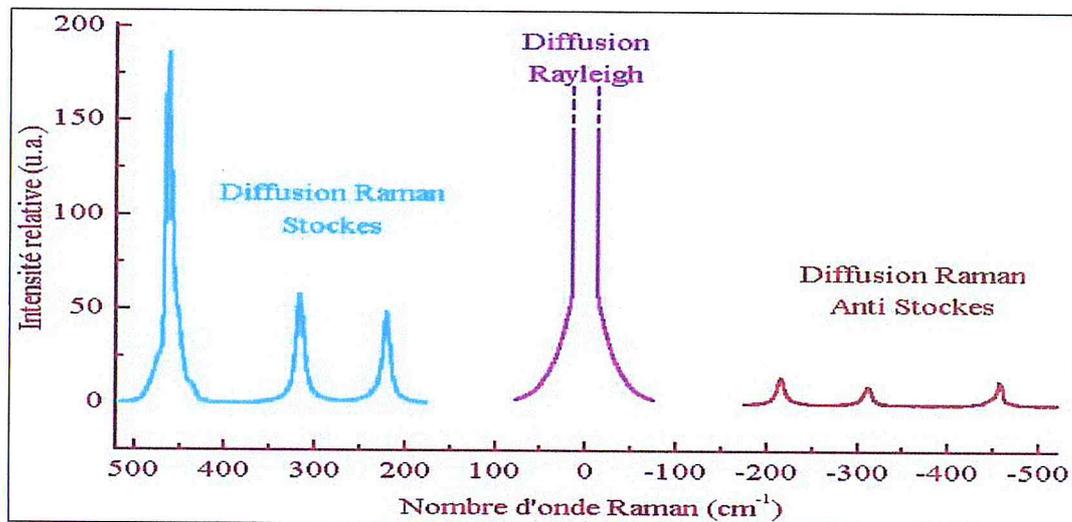


Figure III.5 Spectre de diffusion Raman et Rayleigh.

Appareillages

Un spectromètre Raman comprend : une source laser, porte échantillon, une optique de collection de la lumière diffusé et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale (spectromètre), un spectromètre, un détecteur de lumière très sensible, une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales [22].

III.2.3 Applications

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman (solide, liquide, gaz) sans préparation d'échantillon, analyse des traces, la polarisation, structure chimique, étude des forces intra et intermoléculaires, détermination de l'épaisseur et de la cristallinité. Les informations tirées d'un spectre Raman sont riches [24].

La position des raies renseigne sur les espèces chimiques présentes dans l'échantillon, la largeur des pics à mi-hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon, l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce, le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température [22].

III.3 Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse physico-chimique de l'extrême surface des matériaux. Elle est basée sur la détection des particules chargées (ions secondaires) produites sous l'effet d'un bombardement d'ions incidents (ions primaires), elle permet d'analyser tous types de surfaces et c'est l'une des techniques très sensible à la surface [25].

III.3.1 Principe

Cette technique consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'ions (ions primaires) d'énergie comprise entre 0.1 keV à 50 keV, ce bombardement produit l'émission de rayonnement et d'autres particules de différentes natures : photons, électrons secondaires, particules neutres, ions secondaires (positifs et négatifs), voir figure III.6. La technique SIMS s'intéresse uniquement aux ions secondaires qui sont extraits et analysés.

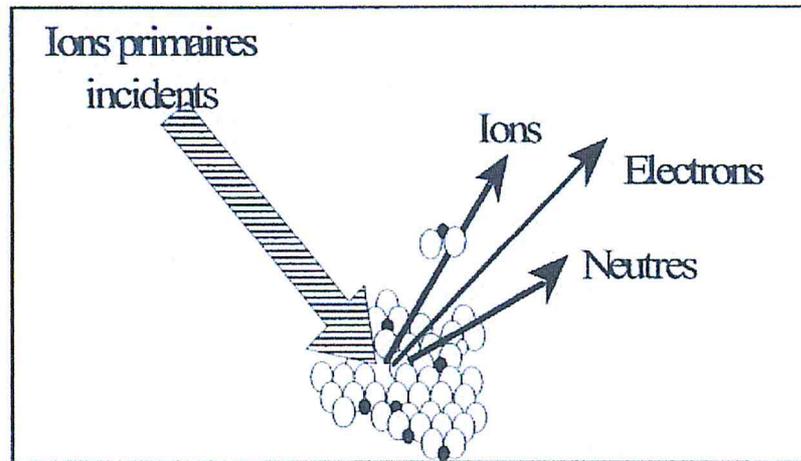


Figure III.6 Principe du SIMS

Les ions primaires provoquent une cascade de collisions sur une profondeur de 40Å à plus de 150 Å selon la nature de substrat et des ions primaires. Cette cascade est très courte, se fait dans un temps de 10^{-11} à 10^{-12} s et produit l'énergie nécessaire à la libération des particules secondaires qui se trouvent dans la couche périphérique.

Régime statique et dynamique

L'intensité du faisceau primaire donne deux types différents d'analyse :

- **Statique** : utilisant des intensités primaires faibles $I < 1\text{nA/cm}^2$, la pulvérisation d'échantillon est très faible 1Å/h, chaque impact d'ion primaire peut être considéré comme un événement indépendant et isolé. L'énergie transmise à la surface est suffisamment faible pour ioniser la matière [26], une petite portion de la couche extérieure est consommée pendant l'analyse. Ce type peut donner des informations moléculaires ce qu'on appelle SIMS moléculaire.
- **Dynamique** : utilisant des intensités primaires $I > 1\text{mA/cm}^2$, la pulvérisation est importante 1µm/h. La densité des impacts est beaucoup plus élevée et entraîne une destruction des molécules, on parle alors de SIMS élémentaire. L'évolution du signal est suivie en fonction de la pénétration dans le substrat [25].

III.3.2 Appareillage

La source d'ion primaire

La nature des ions primaires utilisés détermine les caractéristiques d'analyse :

- Source d'ion Cs^+ 10KeV pour l'analyse moléculaire.

- Source d'ion gallium Ga^+ 15-25 KeV pour l'analyse moléculaire et l'imagerie.
- Source d'impact électronique Ar^+ 1-10 KeV et O_2^+ 250eV à 2 KeV pour le profillement [25].

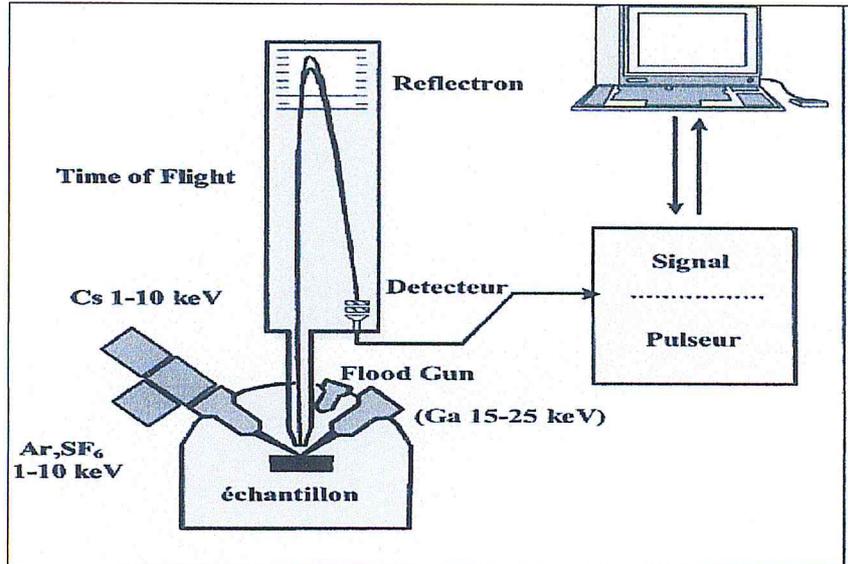


Figure III.7 Equipement de la technique

Analyseur de masse à temps en vol

L'analyseur extrait les ions secondaires créés par le bombardement des ions primaires. Ces ions émis sont focalisés et envoyés dans le tube d'analyse avec une même énergie cinétique. Le temps de parcours des particules pulvérisées dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée de la masse de cette particule. Au sommet de ce tube se trouve un miroir électrostatique (reflectron). En renvoyant les ions vers le détecteur, le « reflectron » permet d'augmenter la résolution en masse de l'analyseur (figure III.7) [26].

Neutraliseur

Le bombardement de surfaces isolantes (oxydes, polymères, verres, céramiques, ...) crée une accumulation de charges électriques qui perturbent gravement ou annulent la formation des ions secondaires. Il est alors nécessaire de neutraliser la surface par un flux correctement ajusté d'électrons à faible énergie. La faible intensité d'ions primaires et la possibilité de travailler en régime pulsé (tirs d'électrons alternés avec les tirs d'ions) permet en régime statique de trouver un équilibre satisfaisant sur tout type de surfaces isolantes [26].

III.3.3 Analyse élémentaire et chimique

L'analyse élémentaire se fait par spectrométrie de masse, quelques centaines d'atomes sont suffisants pour permettre la détection d'un élément. Il faut cependant qu'il soit présent à l'extrême surface (10Å). La limite de détection est de l'ordre de 1 à 10 ppm de la première couche atomique ou moléculaire [25].

L'analyse chimique est très fine car les spectres d'ions secondaires sont sensibles à plusieurs facteurs physico-chimiques de la surface (cristallinité, matrice, orientation, phases).

Analyse quantitative

La principale difficulté lors d'une analyse quantitative est la forte variation du rendement d'ionisation γ qui dépend d'un grand nombre de paramètres. Il n'y a pas d'analyse quantitative directe par SIMS. Par contre, des informations quantitatives relatives peuvent être obtenues par comparaison des spectres ou en effectuant des rapports d'intensités [25].

Spectres de masse

Les spectres de masse donnent l'intensité (nombre des ions secondaires détectés) en fonction de leur masse indiquée par le rapport masse sur charge (m/z). Du fait des mécanismes de formation, les ions secondaires positifs et négatifs sont très généralement mono chargés ($z = \pm 1$). Des ions multi chargés n'apparaissent que dans les spectres d'échantillon monoatomique. Le spectre d'ions positifs est dominé par les espèces électropositives et le spectre d'ions négatifs par les espèces électronégatives, les clusters métalliques, les ions fragments peuvent apparaître dans les deux spectres avec des intensités relatives différentes selon leur degré d'oxydation. Les intensités des pics moléculaires varient également selon l'état de la surface (surface réduite ou oxydée, adsorption de la molécule avec la surface) [25].

Applications

Tous les matériaux qui compatibles avec l'ultravide peuvent être analysées par SIMS (métaux, verres, échantillons organiques, cristaux, bois.....).

Cette technique peut donner des images d'ions secondaires et le profil en profondeur [26].

III.4 Diffraction des rayons X (DRX)

En 1912 le physicien Laüe détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devient donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les

atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés [27].

III.4.1 Principe

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses [28]. Cette technique repose sur la détection des rayons X diffractés par les cristaux, les rayons x de longueur d'onde monochromatique. Elle fonctionne que sur la matière cristallisée (métaux, minéraux...) mais pas sur la matière amorphe (liquides, verres).

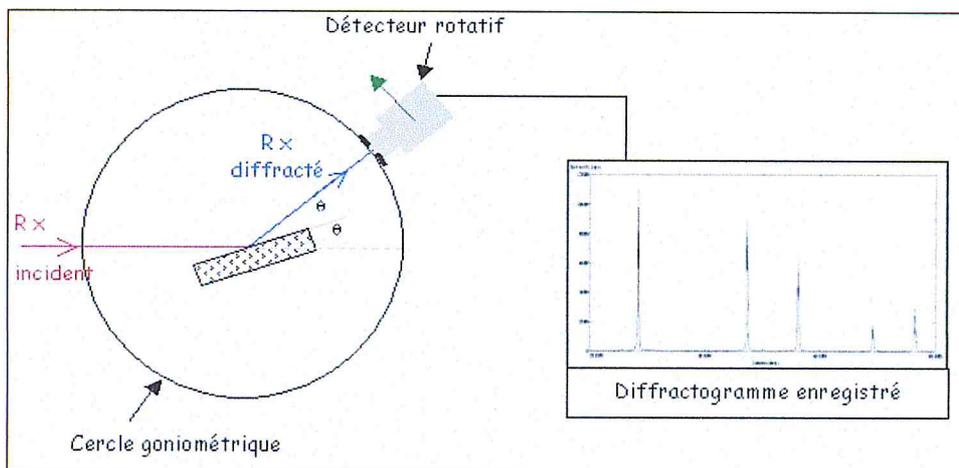


Figure III.8 Schéma de l'équipement de DRX.

Condition de BRAGG

Soient deux ondes arrivant sur deux plans réticulaires sous un angle d'incidence θ et diffusées sous le même angle, voir figure III.9. La différence de marche entre les ondes, entre les plans (P) et (P') est donnée par [27] :

$$\delta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{et} \quad n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

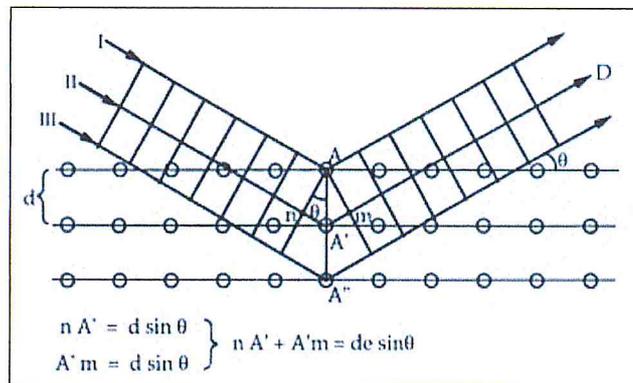


Figure III.9 Condition de diffraction.

Une diffusion accompagnée d'interférences constructives.

III.4.2 Différentes méthodes de diffraction des rayons x

Méthode de Laue

Elle utilise un petit cristal ou une section plane dans un cristal sur laquelle tombe le faisceau Polychromatique de rayons x. Le cristal est immobile et l'interaction des rayons x avec les plans réticulaires fait que certaines incidences satisfont à la relation de Wulff-Bragg. Les rayons diffractés forment des tâches : elles permettent de mettre en évidence la symétrie cristalline [27]

Méthode de Debye-Scherrer

C'est la méthode la plus utilisée lorsque le matériau est réductible à une fine poudre (les grains sont de l'ordre de $0,01\text{ mm}$), ce qui est presque toujours possible. On fait tomber le faisceau de rayons X qui est ici monochromatique sur la poudre microcristalline disposée sur une petite baguette de verre, dans un petit capillaire ou encore étalée sur une lame mince spéciale, figure III.10.

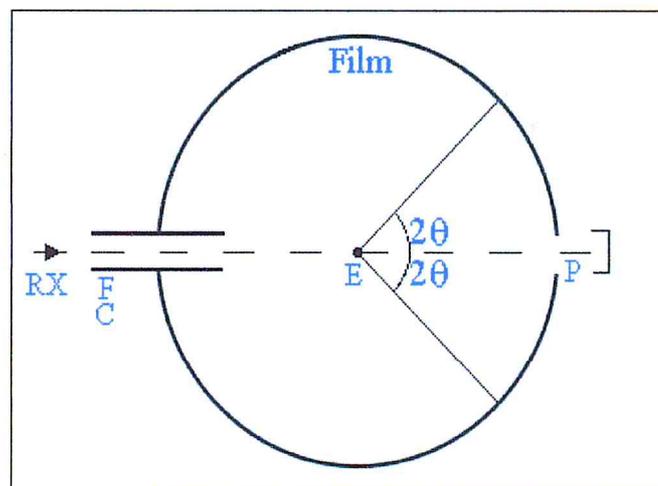


Figure III.10 Méthode de Debye-Scherrer

L'hypothèse de base est que parmi tous les petits cristaux présents (en principe non orientés) il s'en trouvera suffisamment pour présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront se faire selon l'angle 2θ de Bragg. Avec une chambre circulaire de Debye-Scherrer, on obtient sur le film des anneaux concentriques dont chacun représente une distance réticulaire. Sur le diffractogramme, on obtient une succession de « pics » correspondant à des angles précis : chacun de ces pics correspond à une distance réticulaire.

Méthode du cristal tournant

Pour cette méthode il faut disposer d'un monocristal (de bonne qualité). Le cristal de petite taille est placé au centre de la chambre. Il tourne autour de son axe et reçoit le faisceau incident de rayons x monochromatique. Chaque rayon réfracté se traduit par l'apparition d'une tache sur la plaque photographique. On peut ainsi étudier le réseau cristallin.

La recherche de phases nécessite fréquemment une connaissance *à priori* de l'échantillon : composition élémentaire, phases attendues, domaine d'application.

L'identification des phases peut être compliquée en raison de possibles décalages de pics, de variation des hauteurs relatives, de la faible quantité de certaines phases, de possibles superpositions de pics et de signatures semblables.

L'analyse des phases d'un échantillon repose donc sur trois points importants :

- une mesure de qualité (bonne préparation de l'échantillon, bons paramètres de mesure, appareil bien réglé).
- une base de données de signatures adaptée au problème ("complète" dans le cas d'un échantillon totalement inconnu) et un algorithme de présélection performant ;
- la compétence et l'expérience de l'utilisateur pour le choix des phases.

III.5 Ellipsométrie

L'Ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane.

L'Ellipsomètre est un appareil de mesure optoélectronique de haute précision, qui est principalement utilisé pour déterminer les caractéristiques optiques des matériaux, en particulier l'indice de réfraction, et à mesurer l'épaisseur de films très minces sur des surfaces.

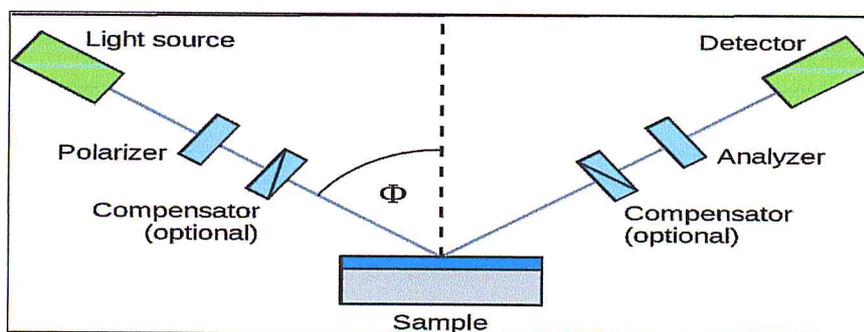


Figure III.11 Principe de l'ellipsomètre.

Un faisceau lumineux est polarisé linéairement grâce à un polariseur. Le faisceau est réfléchi sur l'échantillon, ce qui modifie son état de polarisation. Il passe ensuite dans un analyseur avant d'arriver sur un miroir reconduisant le faisceau dans une fibre optique reliée au spectromètre, voir figure III.11. C'est de ce principe que découle la très grande sensibilité de la mesure ainsi que sa large gamme d'utilisation. Ainsi, un ellipsomètre ne mesure physiquement que deux paramètres : l'état de polarisation de la lumière et l'intensité du rayonnement réfléchi [29].

CHAPITRE IV
Caractérisation structurale des couches

Il est important de connaître profondément la structure et la composition chimique du nitrure de silicium hydrogéné de manière à comprendre et exploiter au mieux les propriétés opto-électroniques et passivantes de ce matériau.

Le nitrure de silicium Si_3N_4 est un matériau covalent qui a des propriétés intéressantes, comme une large bande interdite (ou gap), une température de fusion importante (1900°C), une grande résistance mécanique ou une faible densité massique. Sous sa forme cristalline, il est ainsi utilisé dans la fabrication d'outils de découpe ou de turbines [30]. Il est également largement développé sous sa forme amorphe dans le domaine de la microélectronique, où il est employé pour diverses applications (couche de protection, de passivation, isolant pour des transistors à films minces...) [31]. Le dépôt de nitrure de silicium amorphe hydrogéné ($\text{SiN}_x\text{:H}$) par PECVD basse température a trouvé plus récemment de nombreuses applications, notamment pour la passivation des défauts électriquement actifs des cellules photovoltaïques, où l'hydrogène joue un rôle important [32].

Au niveau structural, il existe trois configurations cristallographiques du Si_3N_4 cristallin (phases α , β , γ) [33]. Les plus communes (α et β) ont une structure hexagonale formée par l'interconnexion de tétraèdres Si-N_4 . La phase amorphe a- Si_3N_4 est une configuration métastable de ces structures cristallines.

Le défi dans l'analyse des dépôts de SiN_x réside dans le fait qu'aucune technique de caractérisation seule peut fournir une image claire et définitive de la structure des nanocristaux de silicium noyées dans du nitrure de silicium amorphe. Par conséquent, des techniques complémentaires doivent être exploitées en parallèle.

Nous avons d'abord étudié les caractéristiques physico-chimiques du SiN en fonction de sa stoechiométrie, contrôlée à travers le rapport des gaz précurseurs $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$.

IV.1 Stoechiométrie du $\text{SiN}_x\text{:H}$

Afin d'accéder à la composition chimique du nitrure de silicium, nous avons procédé à des analyses de spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) en utilisant la microsonde CAMECA IMS 4FE7. Nous nous sommes principalement intéressés à l'évolution de la stoechiométrie $x = [\text{N}]/[\text{Si}]$ en fonction du rapport des gaz précurseurs $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$.

La technique donne accès au pourcentage atomique de chacun des constituants, et donc à la composition de l'échantillon. Tous les éléments chimiques présents peuvent être détectés. Cette technique est l'une des rares à pouvoir détecter l'hydrogène.

Ainsi, l'analyse SIMS permet de fournir les informations suivantes :

- Identification de tous les éléments (sans exception) présents en surface ;
- Détermination des concentrations : cette analyse peut être quantitative ;
- Possibilité de réaliser des profils grâce à une abrasion de l'échantillon en parallèle de l'analyse.

Afin d'obtenir des matériaux contenant des nanocristaux de silicium, il est nécessaire de réaliser des couches non-stoechiométriques riches en silicium par rapport à Si_3N_4 . L'excès de silicium détermine en effet la taille des nc-Si formés et la fraction volumique de silicium cristallin dans le matériau composite. Or, de nombreuses études [34] montrent que le paramètre qui joue le rôle le plus important dans la composition des couches est le rapport des gaz précurseurs $R = [\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4]$. C'est donc ce paramètre que nous avons étudié afin de contrôler la formation des nc-Si.

Différents dépôts de $\text{SiN}_x\text{:H}$ (à $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4 = 0.25 ; 0.5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 10$) ont été effectués sur des substrats de silicium monocristallin CZ de type p et de résistivité comprise entre 0.5 et 2 $\Omega\cdot\text{cm}$.

Les résultats de la figure IV.1 montrent la présence d'un fort taux d'oxygène et de carbone en surface du SiN pour tous les échantillons. Ces éléments sont également détectés à l'interface SiN/Si.

En connaissant la composition atomique des couches de SiN_x nous pouvons estimer l'excès de silicium contenu dans celles-ci par rapport à la formule stoechiométrique Si_3N_4 en utilisant la formule (1).

$$\text{Si}_{\text{excés}} (\% \text{ at}) = \frac{\text{Nombre d'atomes de Si} - (\text{Nombre d'atomes de N} \cdot 0.75)}{\text{Nombre d'atomes de Si}} \quad (1) \quad [34]$$

Les résultats des calculs sont reportés dans le tableau IV.1. Les couches réalisées avec un faible rapport $R = 0,25$ sont très riches en silicium, un excès supérieur à 70 %at. est estimé. En augmentant la valeur de R (i.e. le débit d'ammoniac) le pourcentage de Si en excès dans la couche diminue rapidement.

R=(NH ₃ /SiH ₄)	0.25	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	10
Excès de Si (%at)	71.5	56.1	53.4	46.8	41	30.4	30.5	26.6	31.8	22.8	45.3
X=N/Si	0.38	0.58	0.65	0.7	0.78	0.92	0.95	0.97	1	1.1	0.72

Tableau IV.1 Excès de silicium contenu dans les couches SiN_x en faisant varier R le rapport des gaz.

Avec le contrôle des flux de gaz, il sera possible de contrôler la composition chimique des couches SiN_x. Plus particulièrement, le rapport des flux de gaz permet de contrôler l'excès de silicium contenu dans les couches SiN_x.

Les valeurs de x et du pourcentage de Si en excès montrent que les alliages déposés sont clairement riches en Si pour R < 10.

Le rapport N/Si et l'excès de Si sont représentés en fonction de R sur la Figure IV. 2.

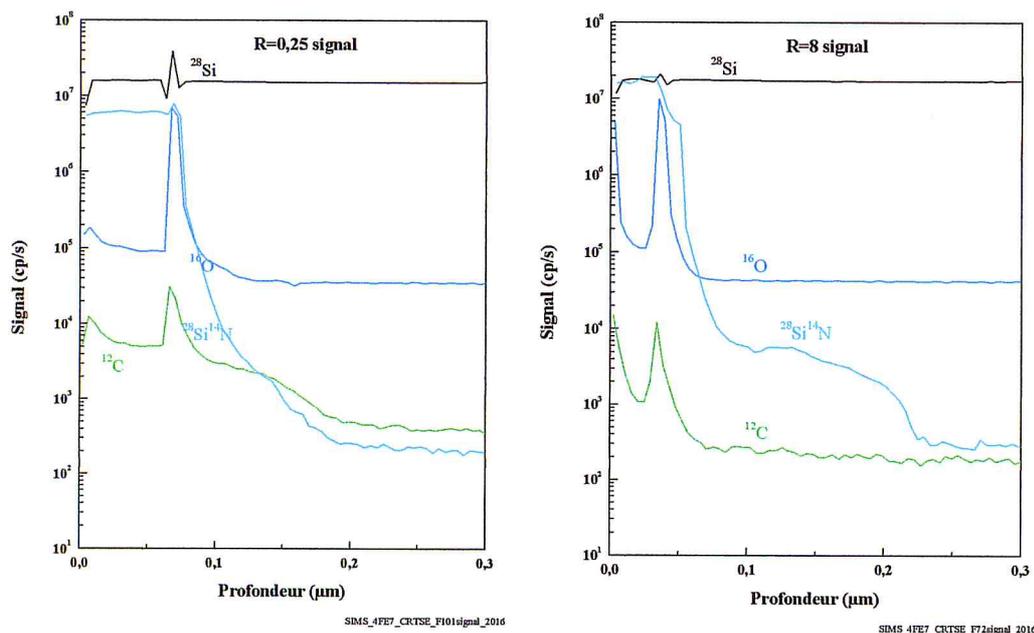


Figure IV.1 Profils SIMS de concentration des différents éléments présents dans la couche SiN_x réalisés à deux ratios différents

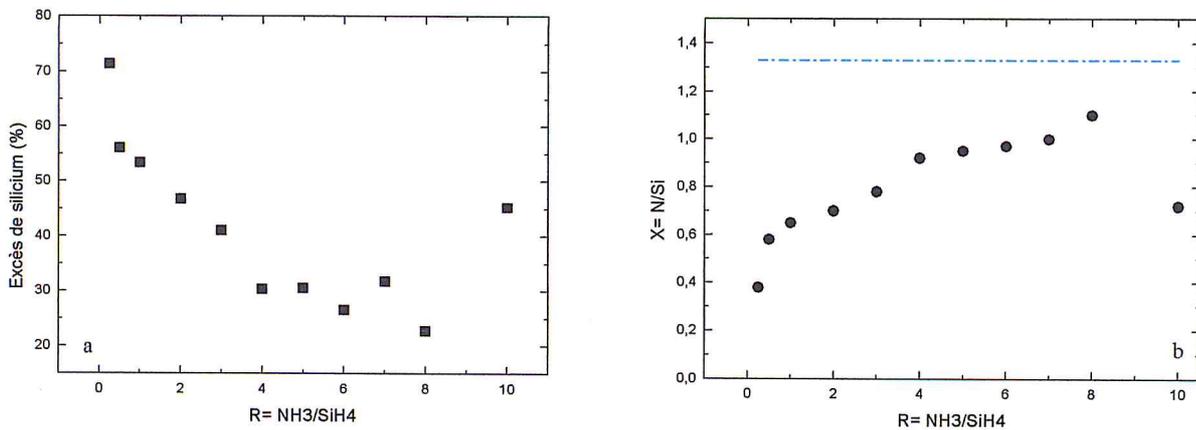


Figure IV.2 Evolution de l'excès de silicium (a) et de la stœchiométrie (b) des différents dépôts de nitrure au sein de la couche en fonction du ratio R.

Certains auteurs ont reporté l'obtention de Si-nps dans les couches in situ lors de dépôts PECVD [35], tandis que la majorité a insisté sur la nécessité d'un recuit à haute température pour synthétiser des Si-nps enfouis dans le nitrure de silicium.

Les Si-nps peuvent être obtenues dans une matrice de nitrure en utilisant la séparation de phase lors d'un recuit à haute température, figure IV.3. En effet, un film SiN sous-stœchiométrique (i.e. $Si_3N_{x<4}$) permet de générer des précipités de silicium pendant un recuit à haute température.

Ces précipités proviennent de la séparation de phase permise par la diffusion des atomes de silicium lors du traitement thermique.

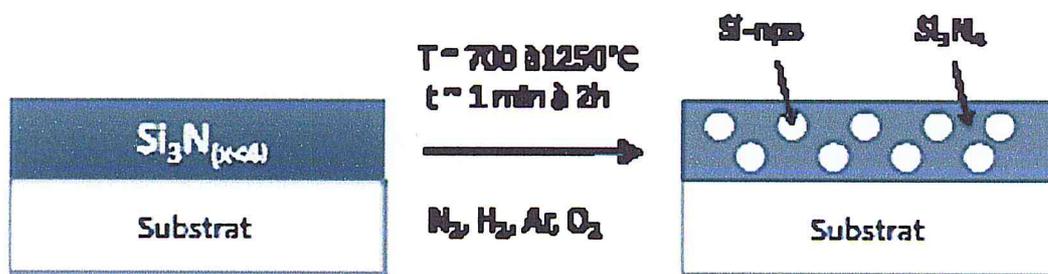


Figure IV.3 Schéma illustrant l'obtention de nanoparticules dans une matrice de nitrure de silicium stœchiométrique.

Outre le processus de cristallisation du silicium en excès, lors du recuit, les atomes de Si en excès sont incorporés aux nanoparticules de silicium préexistantes jusqu'à ce que la matrice amorphe atteigne la composition de Si_3N_4 et soit dépourvue de Si en excès. Nous sommes donc bien en présence d'un phénomène de démixtion (aussi appelé précipitation) qui n'est toutefois pas le seul processus de formation des nc-Si puisque la création des domaines de Si a lieu originellement dans la phase plasma.

Nous avons ensuite procédé à des recuits thermiques sous ambiance d'azote à plusieurs températures allant de 700°C jusqu'à 1100°C durant 1 heure.

IV.2 Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un moyen efficace pour déterminer si nos films contiennent des amas de silicium pur, que ce soit sous forme cristalline ou amorphe. Afin de vérifier la présence des nanoparticules de silicium, les couches SiN_x ont été analysées par spectroscopie Raman en utilisant un spectromètre Renishaw RM 1000 et une longueur d'onde d'excitation de 532 nm d'un laser Argon.

La Figure IV.4 montre les spectres Raman des films de nitrure de silicium non recuits pour les différents rapports des gaz précurseurs.

Le silicium cristallin massif présente une bande très étroite et intense avec un déplacement Raman à 520 cm^{-1} correspondant au mode transverse optique (TO) des phonons ; quant au silicium amorphe, il présente généralement plusieurs bandes larges et peu intenses à 150 et 480 cm^{-1} correspondant respectivement aux modes transverse acoustique (TA) et transverse optique (TO) et à 630 cm^{-1} et 920 cm^{-1} correspondant aux modes TO+TA et 2TO. Les modes longitudinal acoustique (LA) et longitudinal optique (LO) du substrat de silicium cristallin sont présents dans la gamme $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ [36].

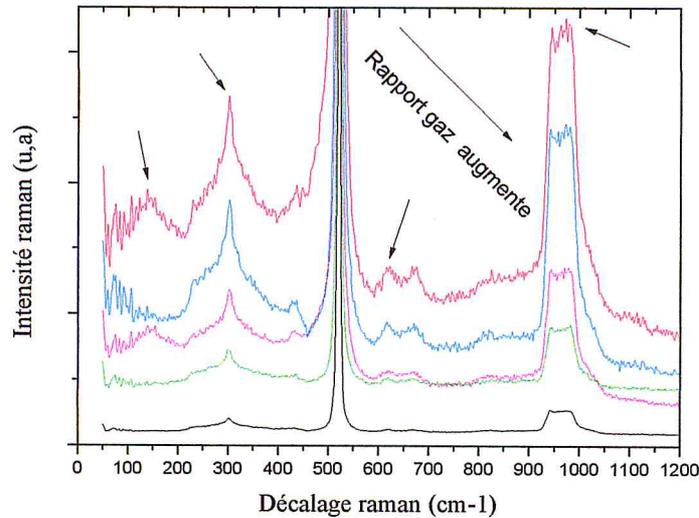


Figure IV.4 Spectres Raman d'une couche de SiN_x préparé à différents rapports de gaz.

Le signal Raman dans la gamme $400\text{-}530\text{ cm}^{-1}$ (sous forme d'épaulement) est considéré comme un recouvrement des bandes TO relatives au substrat de Si, nanocristaux de Si et sa phase amorphe [37].

La spectrométrie Raman confirme l'existence d'excès de silicium et donc la présence d'agrégats de silicium pur amorphes dans ces couches.

Dans le cas de l'échantillon à $R=0.25$, les spectres Raman après dépôt et après traitement thermique à 800°C et 1000°C sont représentés sur la figure IV. 5.

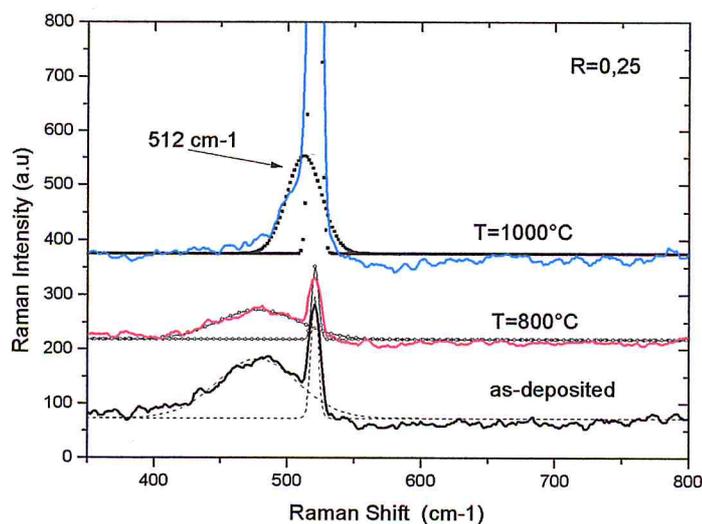


Figure IV.5 Spectres Raman d'un échantillon à $R=0.25$ avant et après recuit thermique avec deux décompositions de type gaussienne pour chaque spectre.

L'échantillon n'ayant pas subi de recuit présente une bande large à $482 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ typique du mode transverse optique (TO) du silicium amorphe.

Après recuit, ce spectre expérimental peut être décomposé en deux bandes pour l'échantillon à 71%at. d'excès de silicium on voit apparaître une contribution aux alentours de 512 cm^{-1} .

Ce pic, associé à la bande TO du c-Si, s'amplifie considérablement lorsque l'excès de silicium augmente. L'apparition du pic entre 500 et 520 cm^{-1} témoigne de la présence d'agglomérats d'atomes de silicium organisés de manière cristalline. La bande TA associée à l'a-Si disparaît complètement. Le silicium pur présent dans cet échantillon se trouve entièrement sous forme cristalline.

Après recuit, cet épaulement est généralement attribué à la présence de silicium amorphe, c'est-à-dire à une précipitation et une cristallisation seulement partielle du silicium en excès au sein des couches a-SiNx.

Par ailleurs, certains auteurs font l'hypothèse que la partie haute de l'épaulement autour de 500 cm^{-1} est due à une composante ultra-nanocristalline (en anglais ultra-nanocrystalline). La bande de fréquence allant de 400 à 550 cm^{-1} est alors la convolution d'une contribution amorphe, d'une contribution ultra-nanocristalline et d'une contribution cristalline. A partir de cette déconvolution, Sain et al. montrent que la fraction cristalline diminue mais que la fraction ultra-nanocristalline augmente lorsque le rapport $R=[\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4]$ augmente.

IV.3 Mise en évidence de la présence de nc-Si par Microscopie électronique à balayage.

La technique la plus directe pour mettre en évidence la présence de nc-Si dans les échantillons recuits est la microscopie électronique.

La microscopie électronique à balayage a été utilisée dans le cadre de ce travail pour l'observation en surface et en coupe d'échantillons de nanocristaux de silicium obtenu à différents ratios juste après dépôt et d'échantillons après différents recuits thermiques. Nous avons utilisé plusieurs microscopes électroniques à balayage, l'un à haute résolution Ultra Zeiss 55 de l'IEMN (institut d'électronique de microélectronique et de nanotechnologie en France), le microscope JEOL JSM-6340F situé au niveau de l'université de Sétif, celui du laboratoire de physique fondamentale et appliquée de l'université de Blida FEI Quanta 650 et le Philips 505 SEM du CRTSE.

Les premières observations ont été réalisées sur une couche mince a-SiN_x riche en Si déposée directement sur un substrat de Si.

Ces observations mettent en évidence la présence d'une forte densité de nc-Si dans une couche a-SiN_x riche en Si après un recuit à 1100°C pendant 1 h, fig. IV.6.

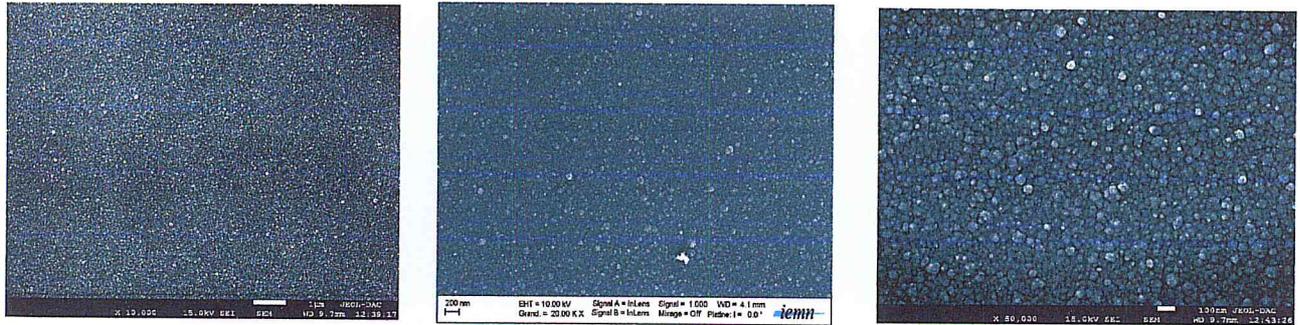


Figure IV.6 Images MEB d'un dépôt SiN_x riche en Si comportant un excès de silicium de 56% et recuit à 1100°C durant 1h sous N₂ à trois agrandissements différents.

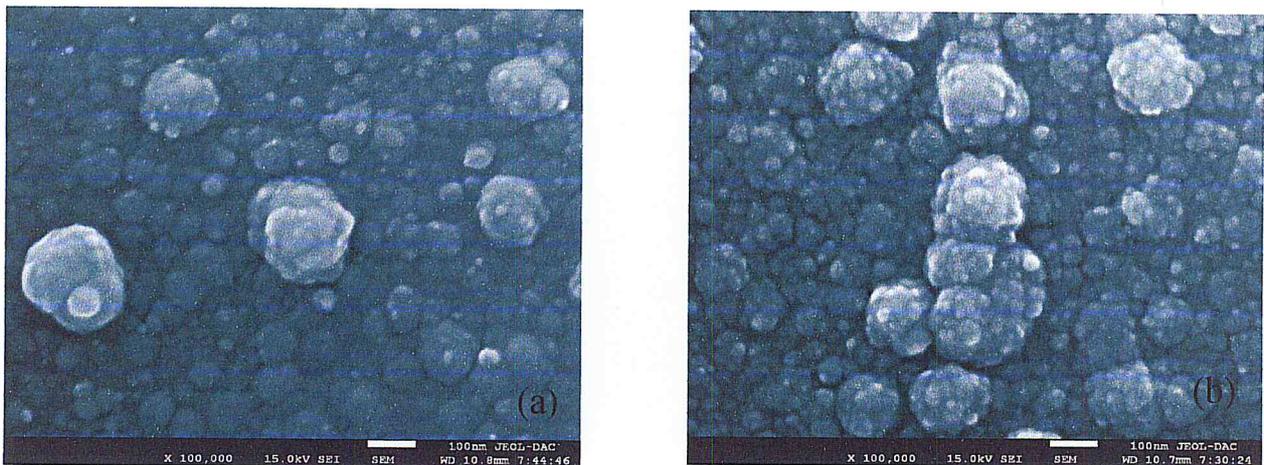
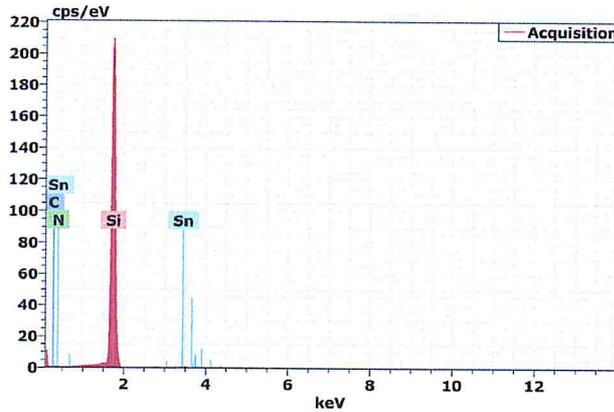


Figure IV.7 Images MEB d'un échantillon à R=0.5 montrant l'effet de la température de recuit (a) échantillon recuit à 1000°C (b) échantillon recuit à 1100°C.

On peut voir sur les figures IV.7 a et b deux populations de nanoparticules : une famille de particules de grande taille (100 nm) et une autre famille de particules de petite taille (<10 nm). Les grandes nanoparticules se trouvent dans des agglomérats, alors que les petites sont toujours individuelles. On remarquera que plus la température ou la durée du recuit augmentent la densité des agglomérats augmente.

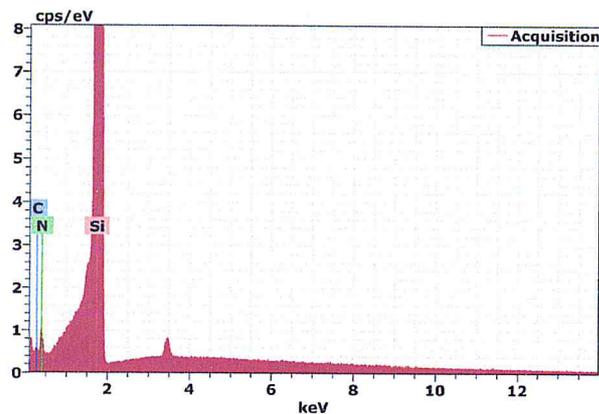
L'analyse élémentaire par spectroscopie de dispersion d'énergie permet de faire des analyses qualitatives et quantitatives des espèces présentes à la surface de nos échantillons.

Les spectres EDS relevés avant recuit sont montrés sur la figure IV.8 sur lesquels nous remarquons la présence d'un pic intense caractérisant l'élément Si dans le cas de deux échantillons, l'un riche en silicium, fig. IV.8a et l'autre moins riche en si, fig. IV.8b.



Element	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (3 Sigma)	
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
silicium	K-series	1004977	93.22	83.37	69.48	12.50
azote	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
carbone	K-series	2943	17.39	15.55	30.31	9.14
étain	L-series	4020	1.21	1.08	0.21	0.20
Total:		111.82	100.00	100.00		

(a)



Element	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (3 Sigma)	
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
silicium	K-series	279590	96.60	73.41	56.16	12.97
azote	K-series	1086	19.25	14.63	22.44	12.86
carbone	K-series	781	15.75	11.97	21.40	11.56
Total:		131.60	100.00	100.00		

(b)

Figure IV.8 Spectres EDX de deux couches SiNx riches en Si à différents ratios et les tableaux correspondants des pourcentages massiques et atomiques des principaux éléments détectés.

L'évolution relative du taux de silicium en fonction de la durée du recuit a été étudiée par la technique d'analyse dispersive en énergie (EDX pour Energy Dispersive X-ray).

Les pourcentages massiques et atomiques des éléments Silicium et azote correspondant à chaque échantillon recuit à 1150°C sont donnés dans les tableaux IV.2 et IV.3 et montrent

l'effet de la durée du recuit. Il est clair qu'une augmentation de la durée du recuit a permis de cristalliser un pourcentage plus élevé de silicium.

Spectrum: 101-1150°C 1h

Element	Series	Net	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
		[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	[%]
Nitrogen	K-series	3753	5.78	5.09	9.84	2.0
Silicon	K-series	627754	100.78	88.87	85.61	4.1
Phosphorus	K-series	1152	0.26	0.23	0.20	0.0
Tin	L-series	7666	4.23	3.73	0.85	0.2
Oxygen	K-series	5505	2.35	2.07	3.50	0.4
Total:		113.39	100.00	100.00		

Spectrum: 101-1150°C 2h

Element	Series	Net	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
		[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	[%]
Silicon	K-series	489897	101.55	89.49	87.23	4.2
Nitrogen	K-series	2505	4.99	4.40	8.59	2.1
Phosphorus	K-series	1462	0.42	0.37	0.33	0.0
Tin	L-series	6344	4.59	4.04	0.93	0.2
Oxygen	K-series	3529	1.93	1.70	2.91	0.3
Total:		113.48	100.00	100.00		

Tableau IV.2 Pourcentages massiques et atomiques des éléments Silicium et Azote d'un échantillon recuit pendant 1 h.

Tableau IV.3 Pourcentages massiques et atomiques des éléments Silicium et Azote d'un échantillon recuit pendant 2 h.

IV.4 Diffraction des rayons X en incidence rasante

La diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD pour Grazing Incidence X-Ray Diffraction) est une des techniques les plus employées pour mettre en évidence la présence de nanocristaux de silicium dans une matrice amorphe, donne des informations sur l'orientation des cristaux ou le paramètre de maille et permet d'estimer leur taille à partir de l'élargissement des pics de diffraction. Nous avons utilisé le diffractomètre du CDTA de marque Brukers D8 Advance. Un faisceau de rayons X provenant d'une source $K\alpha$ du cuivre d'une longueur d'onde de 0,15418 nm est dirigé sur l'échantillon avec un angle θ et diffracté par les plans atomiques de la structure cristalline.

Les conditions qui mènent à des interférences constructives sont données par la loi de Bragg. Les couches minces étudiées dans ce mémoire possèdent un volume cristallin limité et demandent donc d'utiliser la diffraction des rayons X en incidence rasante sous un angle d'incidence de 0.5° afin de maximiser le chemin parcouru dans la couche. La position et

l'intensité relative des principaux pics de diffraction liés au silicium cristallin sont listés dans le Tableau IV.4.

hkl	2θ (degré)	I (%)
111	28.45	100
220	47.32	61.7
311	56.15	34.9
400	69.16	8.6

Tableau IV.4 Position des principaux pics de diffraction liés au silicium cristallin [38]

Lorsque les échantillons consistent en de très petits cristaux (< 100 nm), les rayons X ne sont pas diffractés à des angles de Bragg discrets et les pics de diffraction s'élargissent. Ce phénomène d'élargissement offre une méthode efficace pour estimer la taille des nanocristaux de silicium. Scherrer a montré que la longueur de cohérence D, qui représente la taille moyenne des cristallites, est relié à l'élargissement d'un pic de diffraction d'angle 2θ par :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où λ est la longueur d'onde du rayon X (0.154nm), K la constante de Scherrer dont la valeur est de l'ordre de l'unité pour les cristaux usuels, elle est généralement égale à 0.9, β la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (Full Width at Half Maximum FWHM), θ est l'angle de diffraction.

Les spectres de diffraction X des échantillons riches en Si avant et après recuit normalisés par l'épaisseur des couches sont représentés sur les Figures IV.9 a et b. Les paramètres essentiels influant la formation des nanocristallites ont été étudiés dans cette partie, à savoir la stœchiométrie des dépôts et la température de recuit. La diffraction X nous a permis de suivre les changements dans la formation des nanocristaux en fonction de ces paramètres.

La figure IV.9.a montre les spectres de diffraction X de dépôts dont l'excès de silicium varie ou encore le rapport des gaz NH₃ /SiH₄ varie.

Nous pouvons remarquer que les spectres ne font apparaître aucun pic de Si à l'exception du pic (311) c-Si émanant du substrat. La large bosse présente dans la région 2θ < 30° est caractéristique du silicium amorphe.

La figure IV.9b montre les spectres de diffraction des couches dont le rapport des gaz varie et sont recuites à une température de 1150°C durant 2 heures sous ambiance d'azote.

Les pics de diffraction de silicium correspondant aux plans (111) et (220) apparaissent pour des rapports de gaz inférieurs à $R=2$ pour lesquels l'excès de silicium est supérieur à 46%. Ces pics deviennent de plus en plus larges et moins intenses lorsque le rapport augmente. L'élargissement des pics DRX indique la formation de cristallites de taille décroissante selon l'expression de Scherrer. Les courbes dont le ratio NH_3/SiH_4 est supérieur à 2 ne montrent aucun pic de diffraction indiquant que les dépôts sont restés amorphes.

Il est clair qu'à partir de ces spectres une quantité minimum de silicium est nécessaire pour que la cristallisation se produise dans les films de nitrure.

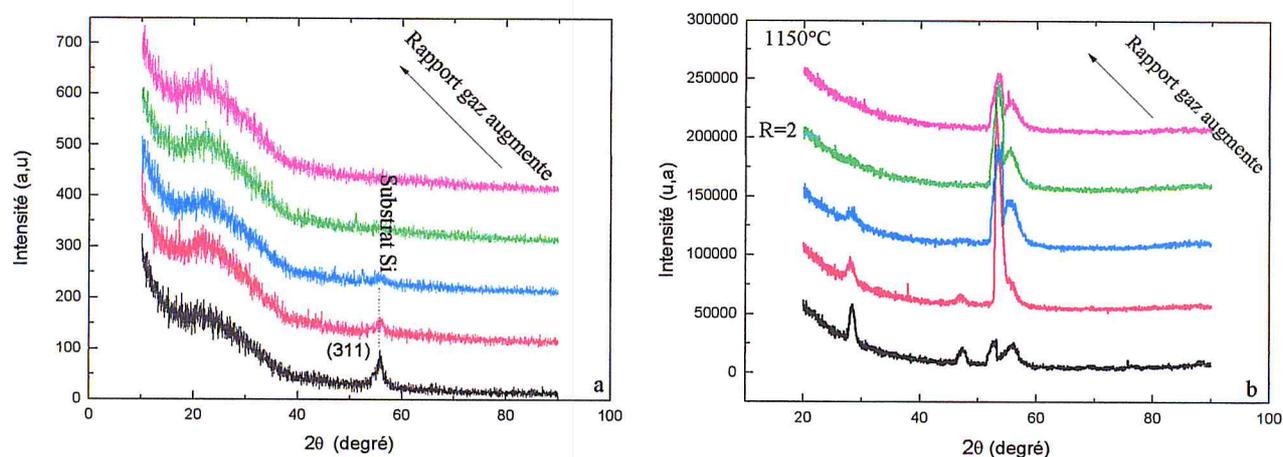


Figure IV.9 Spectres DRX des couches SiN_x faisant varier le rapport des gaz (a) avant et (b) après recuit

Pour les couches contenant l'excès de silicium le plus important ($R=0.25$), on observe les pics de diffraction des plans (111) et (220) du Si vers 28° et 47° respectivement sur la figure IV.10.

L'apparition des pics (111) et (220) indique une transition de la phase amorphe à la phase cristalline. Ces pics de diffraction pour les températures de recuit allant de 1000°C vers 1150°C augmentent en intensité et deviennent progressivement plus étroits, indiquant la formation de cristallites plus larges selon l'expression de Scherrer.

Il est à signaler qu'aux températures de recuit inférieures à 1000°C , aucun pic de diffraction de silicium n'apparaît. On en déduit que pour un excès de silicium donné, il existe une

température de recuit seuil nécessaire à partir de laquelle la cristallisation s'opère et le contrôle de la taille des cristallites dépend de cette température.

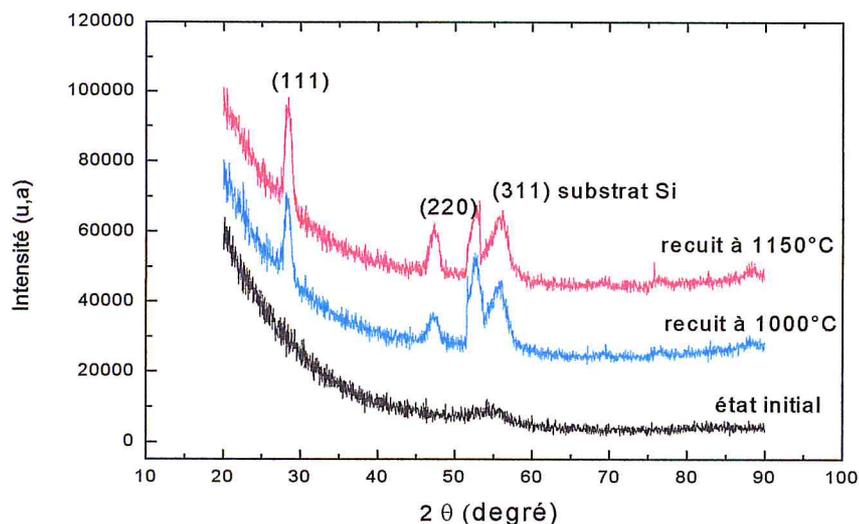


Figure IV.10 Evolution des spectres de diffraction d'une couche SiN_x obtenue à un ratio $R=0.25$ en fonction de la température de recuit.

IV.5 Détermination de l'épaisseur des dépôts à partir de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique de surface basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après sa réflexion sur une surface en incidence oblique. Elle permet la mesure des épaisseurs et indices des couches minces déposées sur des matériaux. L'instrument utilisé est l'ellipsomètre ELX02-C de la firme DRE, laser He-Ne (6328 Å).

Pour la mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de films déposés, nous avons utilisé des plaquettes de silicium monocristallin CZ polies miroir.

Le tableau IV.5 présente l'influence du rapport des gaz précurseurs sur l'épaisseur des films élaborés par PECVD.

Rapport des gaz NH_3/SiH_4	Epaisseur (nm)	Indice de réfraction
1	19	3.81
2	26	3.52
3	38	2.71
4	52	2.35
5	73	2.20
6	81	2.09
7	85	2.06
8	88	2.02

Tableau IV.5 Epaisseur des couches SiN_x en fonction des ratios des gaz déduite des mesures ellipsométriques.

L'épaisseur des couches NSRS augmente lorsque le rapport de gaz augmente.

On en déduit que les paramètres d'élaboration ont un impact significatif sur l'épaisseur des dépôts.

Le tableau ci-dessus montre, comme nous pouvions nous y attendre, qu'une augmentation du rapport des flux de gaz précurseurs R conduit à une épaisseur plus importante pour la couche composite ce qui est dû à une utilisation conséquente de matière.

Lorsque l'excès de Si contenu dans les couches SiN_x augmente, les indices de réfraction augmentent également. Pour une longueur d'onde de 632,8 nm l'indice de réfraction des couches diminue de 3.8 à 2 lorsque l'excès de Si varie de 40 à 1 %at.

Conclusion et perspectives

L'objet de ces travaux de master a été la maîtrise de l'élaboration des Si-nps dans une matrice SiN_x, la caractérisation structurale des couches et l'interprétation des résultats.

L'objectif étant d'identifier les conditions permettant d'obtenir des couches SiN_x très riches en silicium (NSRS) pré-requises pour la fabrication de Si-nps dans le nitrure de silicium. Nous avons montré en particulier qu'il est possible d'élaborer des alliages de nitrure de silicium contenant un excès de silicium par rapport à la stoechiométrie.

C'est une condition préalable essentielle pour obtenir la précipitation et la cristallisation de nanocristaux de silicium dans une matrice de nitrure de silicium lors d'un recuit à haute température.

Le principe de base pour obtenir des Si-nps dans une matrice de Si₃N₄ consiste dans un premier temps à obtenir un film SiN riche en silicium. Ces films peuvent être obtenus par des techniques de dépôt sous vide. Ces dépôts sont généralement suivis de traitements thermiques à hautes températures pour permettre la formation des nanocristaux de silicium. La taille des particules semble dépendre principalement de la stoechiométrie et de la température de recuit. La précipitation de l'excès de silicium lors du recuit à haute température est le mécanisme principal de formation et de cristallisation des nc-Si.

La configuration thermodynamiquement stable du nitrure de silicium est celle qui correspond à la formule stoechiométrique Si₃N₄, c'est-à-dire SiN_x avec $x = 1.33$. Pour obtenir des Si-nps dans une matrice SiN_x, il est nécessaire de déposer des couches SiN_x riches en Si, i.e. SiN_x < 1.33. Pour cela, des couches SiN_x riches en silicium ont été fabriquées par LF-PECVD en utilisant comme gaz précurseurs l'ammoniac (NH₃) et le silane (SiH₄).

Les analyses réalisées par la technique de faisceaux d'ions (SIMS) a permis de déterminer la stoechiométrie des couches SiN_x. Les compositions des couches, plus particulièrement les excès de silicium déduits, peuvent être contrôlés par le rapport des flux de gaz $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$. D'après la littérature l'excès de silicium contenu dans la matrice est un paramètre clé pour déterminer la densité et la taille des nanoparticules. C'est pourquoi un contrôle fin de l'excès de silicium est nécessaire.

Après un recuit à 1100°C pendant 1 h, plusieurs techniques (DRX, MEB, Raman) mettent en évidence la présence de nc-Si dans ces couches. La présence de Si-nps dans une couche de nitrure nécessite un minimum de $\approx 50\%$ at. d'excès de silicium.

De par leurs propriétés nouvelles, ces matériaux suscitent un intérêt grandissant pour les nombreuses applications envisagées dans les domaines de la micro-optoélectronique et du photovoltaïque.

Les Si-ncs dans une matrice de SiO_2 ont été fortement étudiés ces dernières années. Ces systèmes semblent cependant limités à cause du fort caractère diélectrique de la matrice SiO_2 . Au contraire, les Si-ncs dans une matrice de Si_3N_4 ont été moins étudiés. Ils méritent une attention particulière notamment dans le cadre d'applications photovoltaïques car leur intégration pourrait être accélérée du fait de l'utilisation massive du nitrure de silicium dans la technologie actuelle.

Il serait intéressant de compléter ces travaux par l'étude de la fabrication de nanocristaux par des techniques de recuits rapides.

Bibliographie

- [1] Béchir DRIDI REZGUI. *Etude des propriétés optiques, électriques et structurales de nanoparticules de silicium insérées dans une matrice diélectrique et étude de leur intégration pour des cellules photovoltaïques à haut rendement* PhD thèse - Institut national des sciences appliquées de Lyon 2010.
- [2] Thuat NGUYEN-TRAN. *Synthèse et contrôle de la taille de nanocristaux de silicium par plasma froid. Application dans les domaines de l'optoélectronique et de la nanoélectronique* PhD Thèse - Ecole polytechnique 2008.
- [3] L.T. Canham, 'Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers', *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046-8 (1990).
- [4] Gilles LERONDEL *Propagation de la lumière dans le silicium poreux. Application à la photonique* PhD thèse - Université Joseph Fourier - Grenoble I 1997.
- [5] Jérémy BARBÉ *Fabrication et caractérisation de nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices siliciées amorphes : rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés structurales, optiques et électriques* PhD Thèse - Université de Toulouse 2013.
- [6] Z. Fekih, F. Otmani, N. Ghellai, N.E. Chabane-Sari, *Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen* (Université Abou Bekr Bekaid, Tlemcen 2007).
- [7] S. Tiwari, S. Rana, K. Chan, H. Hanafi, W. Chan, and D. Buchanan. *Volatile and Non volatile memories in silicon with nano-crystal storage*. In IEEE, editor, *Digest of International Electron Devices Meeting*, pages 521–524, 1995.
- [8] T. Matsukawa, S. Kanemaru, M. Nagao, and J. Itoh. *Uniformity of field emission from Si FEAs evaluated by electrostatic lens projection*. In *IDW'99 Technical Digest FED*, volume 3, page 943, 1999.
- [9] V. Ioannou-Sougleridis, A. G. Nassiopoulou, T. Ouisse, F. Bassani, and F. Arnaud d'Avitaya. *Electroluminescence from silicon nanocrystals in Si/CaF₂ superlattices*. *Applied Physics Letters*, 79(13) :2076–2078, 2001.
- [10] P. Bettotti, M. Cazzanelli, L. D. Negro et al. *J. of Physics: Silicon nanostructures for photonics*. *Condensed Matter* 14, 8253–8281 (2002).
- [11] W. Shockley and H. J. Queisser *J. Appl. Phys: Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells* 32, 510 (1961).
- [12] A. Marti, N. Lopez, E. Antolin et al. *Novel semiconductor solar cell structures*. *Thin Solid Films* 511–512, 638–644 (2006).
- [13] M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu et al. *Solar Energy Conversion Nano letters* 7, 2506–2512 (2007).
- [14] G. Conibeer, M. Green, E. Cho et al. *Proceedings on Advanced Materials and Concepts for Photovoltaics EMRS 2007 Conference Thin Sol Films* 516, 6748–6756 (2008).

- [15] G. Conibeer Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, p. 156 (2008).
- [16] H.F Sterling. et R. C. G. Swann. Chemical vapor deposition promoted by r.f. (radiofrequency) discharge. Solid-State Electronics vol.8 (1965) pp. 653-654.
- [17] R. Hezel and R. Schörner Plasma Si nitride—A promising dielectric to achieve high-quality silicon MIS/IL solar cells, J. Appl. Phys. 52, (1981) 3076.
- [18] Med Abdelmalek BEKHTARI *Réalisation et optimisation d'une couche anti-reflet de nitrure de silicium (SiNx :H) par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) - USTHB 2012.*
- [19] ABERLE A.G. Overview on SiN Surface Passivation of crystalline silicon solar cells. Solar Energy Mat & Sol. Cells, 2001, vol, 65, pp 239-248.
- [20] Nettoyage de la surface de silicium pour la fabrication d'un transistor MOS.
- [21]http://folk.uio.no/yurig/Nanotechnology/Student_presentations/2014/Emil%20Wisborg%20-%20PECVD.pdf
- [22] Delhi Guillaumin.- La pratique du microscope électronique à balayage en biologie. France 1980.
- [23]http://elearn.univ-ouargla.dz/2013_2014/courses/TECHSPECTRO/document/CoursTP/chap3_RAMAN.pdf?cidReq=TECHSPECTRO.
- [24] <http://www.fsr.ac.ma/cours/chimie/zaydoun/2012/Chap%20III%20Raman>.
- [25] <http://www.memoireonline.com/12/08/1656/la-spectroscopie-RAMAN-une-technique-danalyse-de-choix.html>
- [26]<http://www.chimique.usherbrooke.ca/cours/gch740/document/Chapitre4Analyse%20de%20surface>.
- [27]<http://www.biophyresearch.com/wp-content/uploads/2013/06/Document-technique-SIMS-v02>.
- [28] Élément de Diffraction des rayons x & travaux pratiques (Univ mentouri de constantine 2012).
- [29] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ellipso>
- [30] F. L. Edelman, B. N. Zaitman, V. Z. Latuta, and A. A. Khoromenko, 'The Structure of Silicon Nitride Films', Phys. Stat. Sol. (a) 51, 49-56 (1979).
- [31] M. Arienzo and W. A. Orr-Arienzo Silicon Nitride in Semiconductor Device Technology (Preparation and Properties of Silicon Nitride-Based Materials, Materials Science Forum vol 47) eds. D. A. Bonnell and T. Y. Tien, TransTech, Aedemannsdorf, 1989, p.228-47

- [32] M.A. Green, 'Third Generation Photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost,' Prog. Photovolt: Res. Appl. 9, 123-135 (2001).
- [33] N.Wada, S. A. Solin, J.Wong and S. Prochazka, 'Raman and IR Absorption Spectroscopies Studies on α , β , and amorphous Si₃N₄', J. Non-Cryst. Solids 43, 7-15 (1981).
- [34] M. Wang, D. Li, Z. Yuan, D. Yang, and D. Que, 'Photoluminescence of Si-rich silicon nitride: Defect-related states and silicon nanoclusters', Appl. Phys. Lett. 90, 131903 (2007).
- [35] F. Delachat. *Elaboration et caractérisation de nanoparticules de silicium dans du nitrure de silicium en vue d'applications photovoltaïques*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2010.
- [36] T-Y Kim, N-M Park, K-H Kim, G. Y. Sung, Y-W Ok, T-Y Seong, and C-J Choi, 'Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films', Appl. Phys. Lett. 85, 5355-7 (2004).
- [37] G. Viera S. Huet and L. Boufendi. Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy. J. Appl. Phys., 90 :4175, 2001.
- [38] H. P. Klug X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, John Wiley & Sons), New York, 1974.