

I. Introduction

Les pertes optiques correspondent aux photons réfléchis sur la face avant et ceux transmis à travers la cellule sans être absorbé, alors qu'ils auraient pu générer des paires électron-trous, affectent fortement le courant de court-circuit I_{cc} . Pour cela, une couche antireflet est indispensable [1].

Les solutions existantes pour limiter les pertes de rendement dans les cellules solaires photovoltaïques fonctionnent correctement mais elles présentent un coût élevé. Des solutions moins onéreuse et souvent un peu moins performantes sont systématiquement recherchées comme la limitation des procédés hautes température ou la combinaison de plusieurs étapes de réalisation en une seule. Dans cette optique, on trouve le nitrure de Silicium hydrogéné $SiN_x:H$, l'oxyde de silicium SiO_2 , l'oxynitrure de silicium $SiON$,...

II. Couche antireflet (CAR)

Les pertes optiques affectent drastiquement la puissance délivrée par la cellule photovoltaïque en diminuant le courant de court-circuit. Comme nous l'avons introduit dans le Chapitre I, l'utilisation d'une couche antireflet (CAR), combinée à la texturisation du substrat de silicium, permet de réduire considérablement ces pertes. Plusieurs matériaux sont utilisés comme CAR notamment le nitrure de silicium SiN pour son indice de réfraction qui peut être ajusté en faisant varier les conditions de dépôt ($1.91 < n(605\text{ nm}) < 2.98$) [1].

Pour augmenter le nombre de photons transmis à la cellule photovoltaïque, il faut choisir un indice de réfraction et une épaisseur adéquats, de manière à exploiter les phénomènes d'interférences destructives et obtenir l'annulation de la réflexion à la longueur d'onde considérée. Cependant, il faut tenir compte de l'absorption de la CAR, car le coefficient d'extinction k augmente avec son indice de réfraction n (figure III.2). Nous allons illustrer cela en étudiant les deux conditions d'application

de la CAR, à savoir le cas où la cellule est directement en contact avec l'air et celui où elle est encapsulée sous une plaque de verre dans le reste de travail.

III. Les matériaux utilisés dans la CAR

L'oxyde de silicium (SiO_2) et le nitrure silicium (Si_3N_4) ont des propriétés complémentaires. En effet : d'une part, l'oxyde de silicium d'indice de réfraction 1.46 présente une bonne transparence dans le visible, de bonnes qualités diélectriques ($E_g \sim 10$ eV) et de faibles contraintes mécaniques mais il constitue une mauvaise barrière à la diffusion des ions et dopants, d'autre part, le nitrure de silicium d'indice de 2.02 est plus dense et constitue donc une meilleure barrière à la diffusion. Par contre, c'est un diélectrique médiocre ($E_g \sim 5.5$ eV) et peu résistant aux fissurations en raison de contraintes mécaniques importantes [26].

Il est donc devenu logique d'essayer de trouver un compromis entre les qualités de ces deux composés du silicium en fabriquant des matériaux intermédiaires sur une gamme étendue de compositions. Ce sont les oxynitrides de silicium (SiO_xN_y) qui ont fait l'objet de nombreuses études au cours de cette dernière décennie. Ce sont ces matériaux sous forme de couches minces auxquels nous nous intéressons.

L'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxynitrides de silicium montre, en effet, que ces matériaux présentent entre autres, d'importantes potentialités dans de nombreux domaines d'application. Ce sont de bons candidats pour la réalisation des doubles couches antireflet [24,25].

III-1. Intérêt du nitrure de silicium

Le nitrure de silicium est un matériau largement développé dans le domaine de la microélectronique, où il a été employé pour diverses applications comme isolant pour des transistors à films minces ou comme couche de passivation. Sa

bande interdite importante ainsi que son fort indice de réfraction lui confèrent des propriétés intéressantes pour l'optique intégrée. Ainsi, de nombreux travaux ont déjà porté sur la mise au point de guides d'ondes et de composants optiques à base de nitrure de silicium.

Par ailleurs, le dépôt de nitrure de silicium amorphe hydrogéné par PECVD basse température a trouvé plus récemment de nombreuses applications, notamment pour diminuer les pertes optiques (comme couche antireflet) et la passivation des cellules solaires [15].

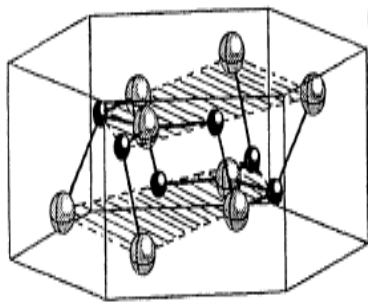
III-1.2. Structure et composition chimique du nitrure de silicium hydrogéné

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 optoélectroniques et passivantes de ce matériau. Nous citerons principalement en se basant sur les résultats issus des nombreuses études, les caractéristiques physico-chimiques et optiques du SiN. Pour cela, il convient d'abord d'introduire le nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 ainsi que les principaux résultats issus des nombreuses études concernant sa variante hydrogénée non stœchiométrique $\text{SiN}_x\text{:H}$.

III-1.2.1. Le nitrure de silicium amorphe Si_3N_4 et sa variante hydrogénée $\text{SiN}_x\text{:H}$

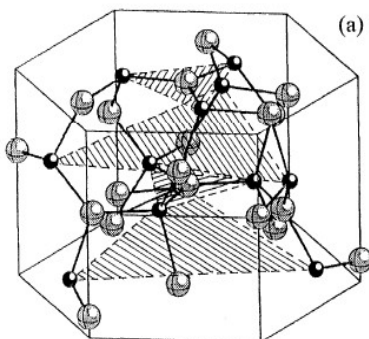
Le nitrure de silicium Si_3N_4 est un matériau covalent qui a des propriétés intéressantes, comme une large bande interdite, une température de fusion importante (1900°C), une grande résistance mécanique. Sous sa forme cristalline, il est ainsi utilisé dans la fabrication d'outils de découpe ou de turbines. 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...). Son grand

gap ainsi que son indice de réfraction ($n \sim 2$) lui confèrent, de plus, des propriétés intéressantes pour l'optique intégrée. Les technologies traditionnellement employées utilisent des procédés hautes températures de manière à développer des couches les plus denses et pures possibles. Cependant, 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 confiné dans ces couches joue un rôle important [1].



(b) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

trois configurations cristallographiques du plus communes (α et β) figure II.1 qui ont nomiquement du Si_3N_4 sont basées sur la n des liaisons tétraédriques pour le silicium (N-Si₃) [2]. La phase amorphe $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ est uctures cristallines. A grande échelle, elle est donc très désordonnée mais il est possible de déterminer un ordre local à l'échelle atomique. En particulier, et peut être considéré comme exclusivement composé de tétraèdres Si-N₄ désordonnés. Les indices optiques obtenus par H.R. Philipp [3] de nitrure de silicium déposé par CVD pyrolytique à haute température (1000°C) a une stœchiométrie très proche du Si_3N_4 , qui est décrite par la Figure II-2. Le gap optique E_g correspondant, défini comme la limite inférieure de l'absorption dans la couche, est de 4.6 eV.



(a) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

Figure II.1: Structure cristalline des configurations α et β du Si_3N_4 . [10].

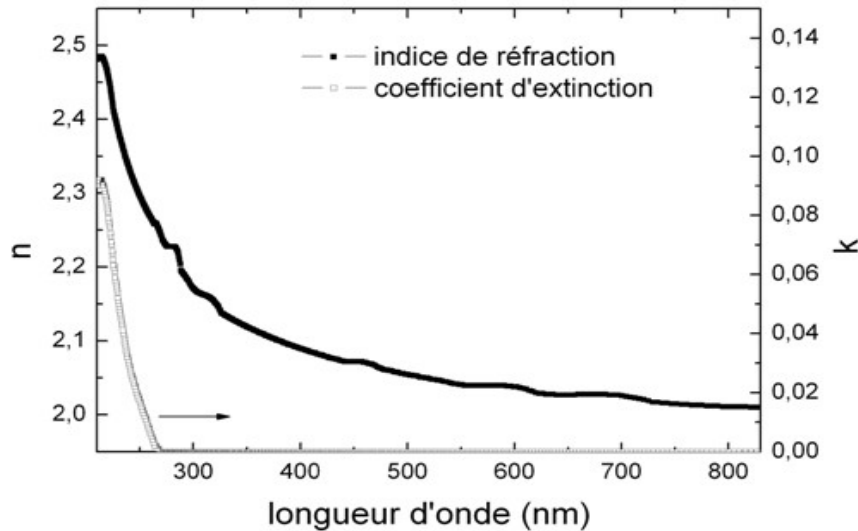


Figure II-2 : Indice de réfraction $n(\lambda)$ et coefficient d'extinction $k(\lambda)$ du nitrure de silicium amorphe stœchiométrique Si_3N_4 [3].

III.1.3. **Structure de bandes du $SiN_x:H$**

Les propriétés optoélectroniques du SiN dépendent en grande partie des défauts du matériau, c'est-à-dire les liaisons $\equiv Si-Si\equiv$, $\equiv Si-H$ et $=N-H$ ainsi que les liaisons pendantes amphotériques $\equiv Si^\circ$ et $=N^\circ$. Robertson et Powell [4] ont proposé un modèle, largement repris, décrivant la densité d'états au niveau du gap du $SiN_x:H$ stœchiométrique, comme il est illustré sur la [1].

III.1.4. **Gap optique du $SiN_x:H$**

Le coefficient d'extinction $k(\lambda)$ permet de calculer le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ à partir de l'équation (I-12). Le gap optique E_g peut alors être déterminé grâce à la relation de Tauc [9] :

Où E représente l'énergie des photons et B est une constante.

Le gap optique E_g est une mesure globale des phénomènes d'absorption au sein de la couche de SiN. Il intègre donc au niveau macroscopique les contributions des différentes régions de la matrice et permet de caractériser les liaisons à l'origine de l'absorption. Il est en général compris entre 1.5 eV lorsque la couche ne contient pas d'azote (a-Si) et des valeurs supérieures à 4.5 eV lorsque la stœchiométrie ($x = [N]/[Si] = 1.33$) est atteinte. La bande interdite du $SiN_x:H$ stœchiométrique est souvent considérée, pour la CVD thermique, égale à 5.3 eV [5] ou 4.6 eV [7].

III.2. L'oxynitride de silicium stœchiométrique

L'oxynitride de silicium fait référence aux céramiques Si_2N_2O . Ses principales applications restent la microélectronique en tant qu'oxyde de grille pour les transistors sur silicium, et surtout pour les guides optiques [22]. Le cristal de Si_2N_2O peut être considéré comme une phase intermédiaire entre Si_3N_4 et SiO_2 figure II .3. La cellule unitaire orthorhombique contient 4 unités Si_2N_2O telles que les plans $[Si_2N_2]$ n sont liés ensemble orthogonalement par un atome d'oxygène, tandis que les atomes de silicium restent dans une configuration tétraédrique d'unité O-Si-N₃. Les unités tétraédriques de base sont donc SiN_4 pour le Si_3N_4 , $SiON_3$ pour Si_2N_2O et finalement SiO_4 pour SiO_2 [2].

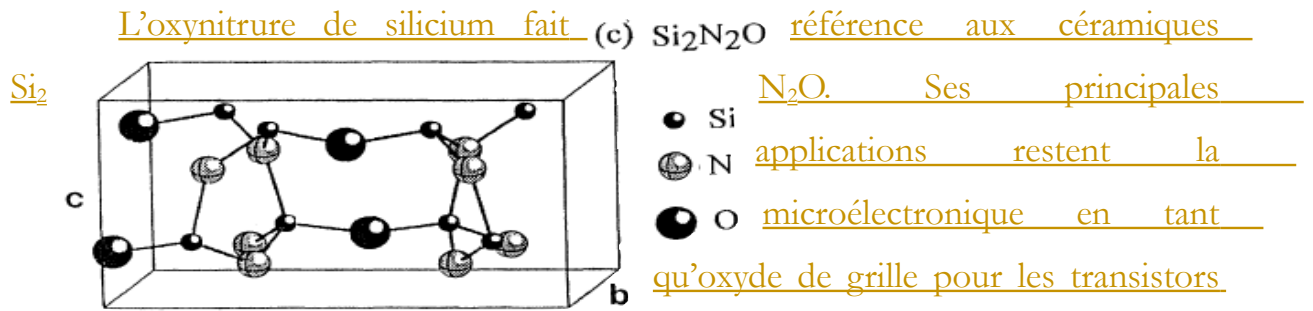


Figure II.3 Structure cristalline de la configuration du Si_2N_2O [2].

IV. **Élaborations des différentes techniques de dépôt**

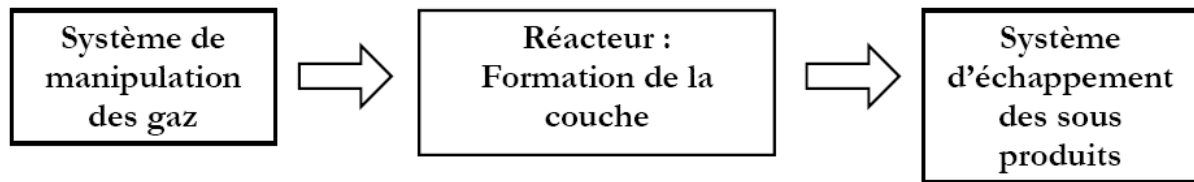
Les propriétés physico-chimiques, optiques et électriques du nitrure de silicium hydrogéné et d'oxynitrure de silicium dépendent fortement de la technique et des paramètres de dépôt. Dans le domaine photovoltaïque, la technique la plus répandue pour élaborer des couches minces de nitrure et d'oxynitrure de silicium est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition), et plus particulièrement la CVD assistée par plasma (PECVD). En effet, cette dernière permet de réaliser des dépôts à basse température ($< 400^\circ\text{C}$), et ainsi de limiter le budget thermique, tout en garantissant des propriétés optiques et passivantes de qualité [1].

Après un bref rappel sur le dépôt chimique en phase vapeur et les différentes autres méthodes de dépôt, nous allons présenter plus en détail la méthode la plus utilisée : la PECVD. Nous parlerons ensuite de la chimie de dépôt de nitrure et d'oxynitrure de silicium.

IV.1. **Principe du dépôt chimique en phase vapeur "CVD"**

Le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) a eu son application dans différents domaines tels que la microélectronique, l'optoélectronique et le photovoltaïque. Il consiste à former une couche solide (cristalline ou amorphe) à la surface d'un substrat par décomposition et/ou réactions chimiques en phase gazeuse des réactifs (espèces chimiques). De plus, il offre la possibilité d'un dopage in situ de la couche déposée et un contrôle adéquat de son épaisseur.

En général, l'équipement nécessaire pour un dépôt CVD se compose de trois parties principales, comme il est montré suivant :



Principales parties d'un équipement de dépôt CVD [10]

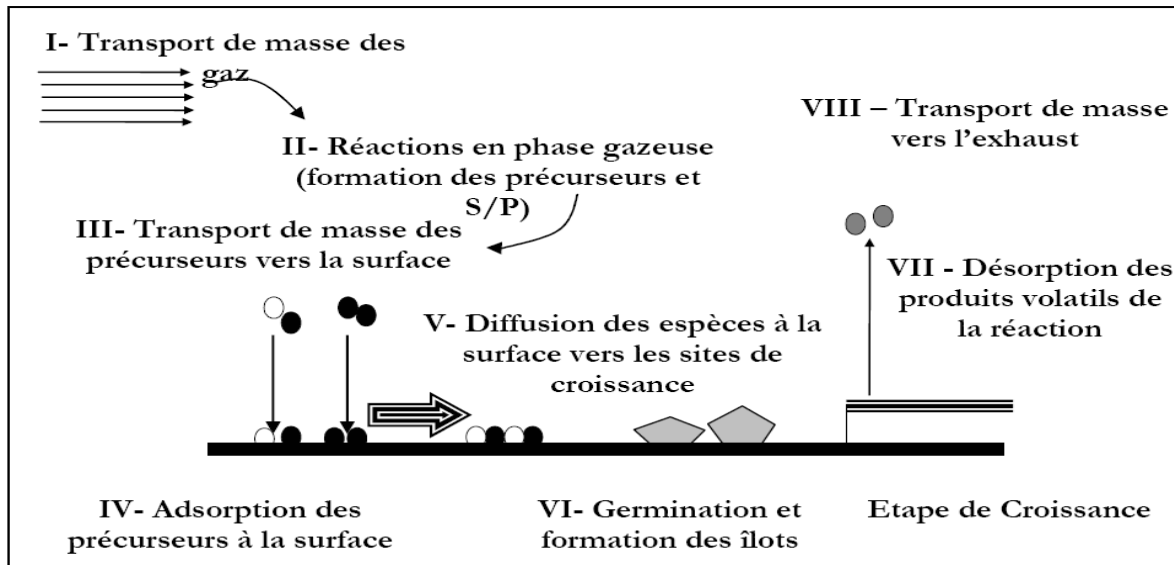
Le système de manipulation des gaz est utilisé afin de contrôler les débits des gaz (quantités des réactifs) transportés au réacteur et nécessaires au dépôt. Il doit alimenter le réacteur en précurseurs volatils "purs" et contenant les constituants du film à déposer seulement. Par ailleurs, le réacteur est plus difficile dans sa conception et il doit permettre le transport, la décomposition, les réactions en phase gazeuse des précurseurs et favoriser la diffusion à la surface du substrat pour assurer une formation adéquate du film. Enfin, les produits secondaires des réactions sont dégagés par le système d'échappement (pompe mécanique, soufflerie,...). Parfois, il est impératif de traiter les effluents pour conserver un environnement propre.

En pratique, la partie la plus importante du dépôt est effectuée au niveau du réacteur où se fait la croissance de la couche suivant plusieurs étapes physico-chimiques [10].

Ces étapes sont illustrées sur la figure II-4 et peuvent être résumées successivement comme suit:

1. transport de masse des gaz de l'entrée du réacteur jusqu'au voisinage de la zone de dépôt
2. réactions des gaz en phase gazeuse donnant lieu à la formation des précurseurs et produits secondaires
3. transport de masse des précurseurs vers la surface
4. adsorption des précurseurs à la surface du substrat

- 5. diffusion des espèces à la surface vers les sites préférentiels de croissance
- 6. incorporation des constituants du film dans la couche croissante
- 7. désorption des produits volatils formés lors de la réaction et diffusion des produits secondaires hors de la zone de dépôt



- 8. transport de masse de ces produits vers la sortie du réacteur.

Figure II.4. Schéma descriptif d'un dépôt en phase vapeur chimique [10].

IV.2. **Techniques et types de réacteurs CVD**

Le dépôt chimique en phase vapeur "CVD" est une appellation générique d'une variété de techniques, d'où il existe une multitude de types de réacteurs CVD. Ces réacteurs peuvent être classés selon la pression de l'enceinte, la température des parois, la géométrie de la chambre de réaction et la méthode de chauffage utilisée. Ces paramètres peuvent influencer directement sur la stœchiométrie, la cristallisation, la vitesse du dépôt, l'homogénéité, l'uniformité et l'adhérence des films déposés.

A. **La pression de l'enceinte**

Les réacteurs CVD peuvent être classés selon la pression de l'enceinte à laquelle le dépôt est effectué : pression atmosphérique APCVD, pression réduite

RPCVD (1 – 100Torr), basse pression LPCVD (0.01-1Torr). Ce dernier est considéré comme le principal procédé utilisé dans la fabrication du Silicium polycristallin, des diélectriques et des films de passivation utilisés en microélectronique.

B. La température des parois

Les parois d'un réacteur jouent un rôle important puisqu'elles peuvent être chaudes, tièdes ou froides. Dans le cas des réacteurs à parois chaudes, le milieu gazeux est à la même température que celle du substrat et des parois. De plus, ces réacteurs présentent l'inconvénient d'une formation de germes sur les parois et des dépôts parasites.

Ceci peut être évité dans un réacteur à parois froides où seul le substrat est maintenu à température élevée.

C. La géométrie de la chambre de réaction

La figure II.5 représente la multitude de configurations utilisées pour les dépôts CVD. Les configurations horizontales et verticales sont classiquement utilisées pour les croissances à pression atmosphérique et réduite. Elles ont eu leurs premières applications dans la recherche puis dans la croissance des semiconducteurs composés à partir des précurseurs organométalliques (OMVPE).

Le réacteur de type "Barrel" a été mis en œuvre pour l'épitanie de Silicium principalement. Il présente l'avantage de permettre l'introduction plusieurs substrats à la fois, ce qui a suscité l'intérêt des technologues.

Le réacteur de type "Pancake" a été intensivement exploité dans la technologie silicium avec multiples substrats en rotation dans le but d'une amélioration de l'uniformité des couches déposées (~3%). En plus, les parois refroidies de cette configuration permettent de minimiser les problèmes d'impuretés et de particules liés aux dépôts sur celles-ci. Enfin, la configuration horizontale multiple-wafer LPCVD opère à faible pression (0.5 Torr) avec une température des parois quasi-égale à celle de la surface de dépôt.

Elle présente l'avantage de recouvrir uniformément plusieurs substrats à la fois, résultat d'un grand coefficient de diffusion aux faibles pressions. Le taux de croissance est limité par le taux de réactions en surface plutôt que le taux de transfert de masse au substrat [10].

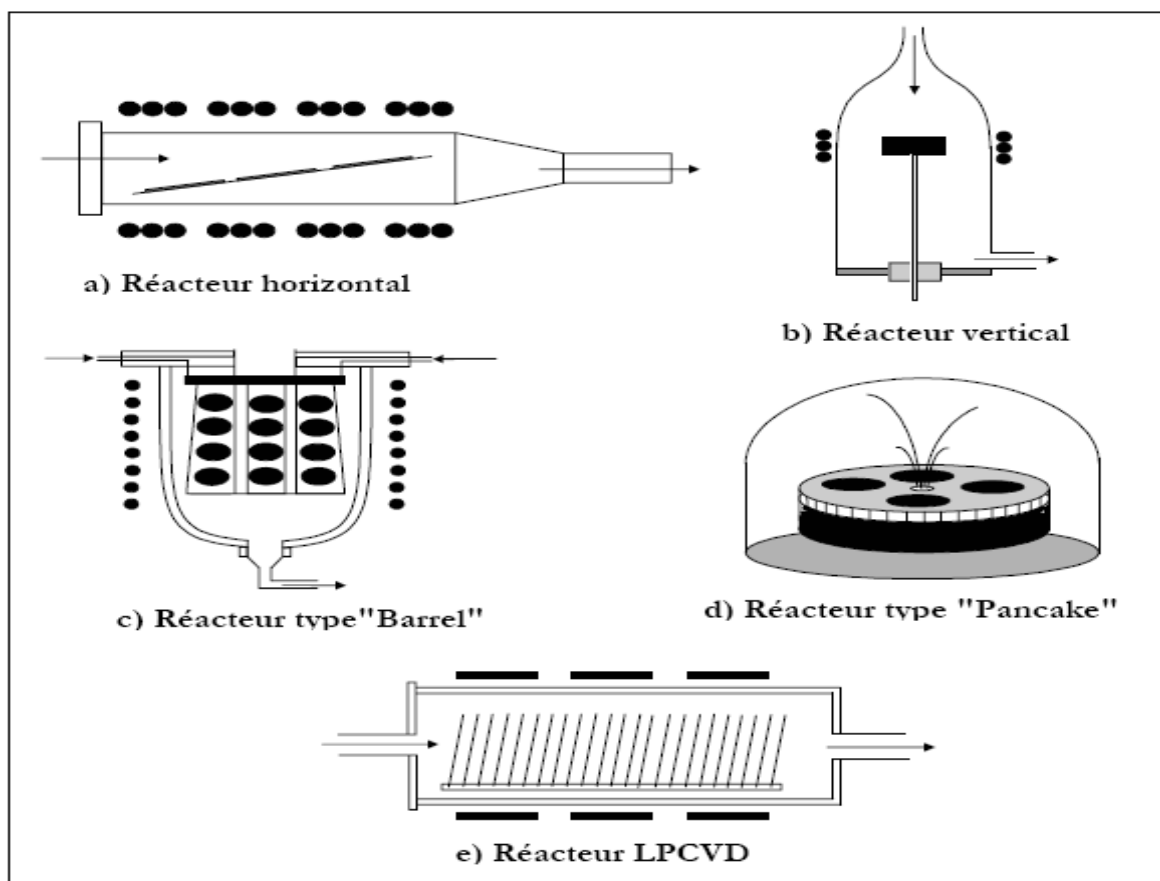


Figure II.5. Représentation des différentes configurations des réacteurs CVD[10]

D. Le mode de chauffage

Un autre critère important de classification des réacteurs CVD est le mode de chauffage ou d'apport d'énergie. Le chauffage peut être réalisé par passage d'un courant électrique, par induction radiofréquences, par radiations thermiques et par photoradiations (cas de la RT-CVD "Rapid Thermal CVD").

L'activation des réactions chimiques en phase gazeuse peut être également réalisée par une décharge plasma suite à l'absorption d'énergie d'une micro-onde 2.45 GHz (PECVD "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition").

Cette méthode permet d'obtenir des dépôts à des températures du substrat (<500°C) nettement inférieures à celles des réacteurs CVD classiques [10].

Les couches antireflets déposées par le procédé LPCVD ont l'avantage d'avoir une bonne uniformité, une forte densité, une bonne résistance chimique et une bonne tenue mécanique. A signaler, que ce procédé peut être utilisé pour déposer simultanément une couche antireflet sur les deux surfaces de cellules photovoltaïques bifaciales. De telles structures collectent en effet la lumière par les faces avant et arrière. Néanmoins, les températures de dépôt élevées (~800°C) font que les couches antireflets déposées sont dépourvues d'hydrogène et donc potentiellement inefficace pour la passivation de volume.

Pour les applications photovoltaïques mettant en jeu le silicium multicristallin, le budget thermique doit être le plus faible possible, à la fois pour des considérations de coût et de détérioration des propriétés électroniques du silicium. De plus, la couche antireflet doit pouvoir fournir de l'hydrogène au volume du substrat. Afin de limiter l'apport thermique, une autre technique, appelée CVD assistée par plasma (PECVD – Plasma-Enhanced CVD), s'est développée à partir d'une source d'énergie différente qui est le plasma [15].

IV.2.1 Dépôt assisté par plasma (PECVD)

Inventée en 1965 par Sterling et Swann [27], la technique PECVD fut appliquée à l'industrie photovoltaïque à partir du milieu des années 1970 pour la réalisation de cellules en silicium amorphe. Depuis, de nombreuses recherches ont été menées au sein de laboratoires universitaires et industriels pour améliorer et optimiser cette technique de dépôt [3].

Pour réaliser des dépôts de SiN et SiON, le procédé PECVD présente plusieurs avantages par rapport à ses concurrents. Son principal intérêt est une température de dépôt relativement faible (moins de 400°C) car l'excitation des gaz précurseurs ne se fait plus avec l'agitation thermique mais grâce à l'excitation électromagnétique générée par le plasma : le faible budget thermique est donc plus intéressant pour l'industrie. Ensuite, la vitesse de dépôt de la couche est élevée autour de 20 nm par minute pour le SiN [2], rendant cette méthode d'autant plus attractive.

IV.2.2 Principe de la génération du plasma dans le bâti PECVD

Le plasma est un milieu gazeux partiellement ionisé, conducteur et globalement neutre .Il est caractérisé par des densités d'espèces neutres (n_0), d'ions (n_i) et d'électrons (n_e). Ce dernier est en quantité plus importante dans les gaz. L'interaction électromagnétique entre les divers constituants contribue à la conservation de l'équilibre global du système .

Les gaz sont généralement de bons isolants, néanmoins, sous certaines conditions, il est possible de les faire traverser par un courant de particules chargées. Pour créer un plasma dans l'enceinte du réacteur, il faut apporter aux espèces gazeuses présentes une énergie suffisante pour engendrer des collisions

entre atomes, ce qui entraînera l'extraction d'électrons et la création d'ions. C'est grâce à un champ électromagnétique radio fréquence que le réacteur peut générer un plasma. La faible proportion d'ions présente au départ dans l'enceinte peut suffire à lancer le plasma mais il est également possible de l'amorcer à l'aide d'une décharge électrique pour ioniser localement les espèces et créer un effet d'avalanche [2].

IV.2.2.1 Décharges alternatives dans les plasmas

-
L'utilisation des décharges alternatives dans le domaine de la microélectronique est motivée par le comportement des surfaces isolantes ou semi-conductrices. En effet, la grande mobilité des électrons permet à une telle surface dans un plasma de se charger négativement. Par conséquent, le plasma se charge positivement et le substrat se met au potentiel flottant. A sa surface se forme une gaine, dont la chute de potentiel par rapport au plasma est trop faible pour pouvoir entretenir la décharge (multiplication de la densité électronique pour régénérer la densité d'ions). Le plasma s'amorce entre l'isolant et l'anode, puis s'éteint. En utilisant une décharge alternative, la tension est inversée et les ions positifs à la surface sont neutralisés. La décharge peut être amorcée de nouveau, mais dans l'autre sens et en faisant intervenir les espèces de chargé opposée.

A. Décharge radiofréquence

Un réacteur à décharge radiofréquence est généralement constitué d'une électrode interne reliée à un générateur radiofréquence ($f < 100\text{MHz}$) par l'intermédiaire d'un système d'accord d'impédance et d'une autre électrode reliée à la masse. L'échantillon est placé sur une des électrodes et le gaz est ionisé par la présence d'un champ électrique radiofréquence. La figure II.6 représente un schéma de réacteur à décharge radiofréquence.

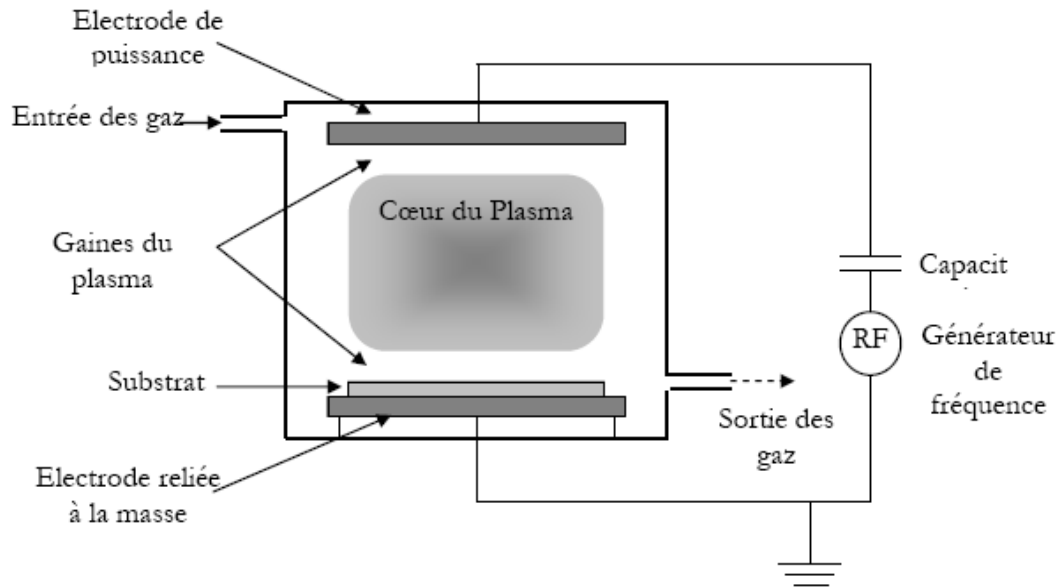


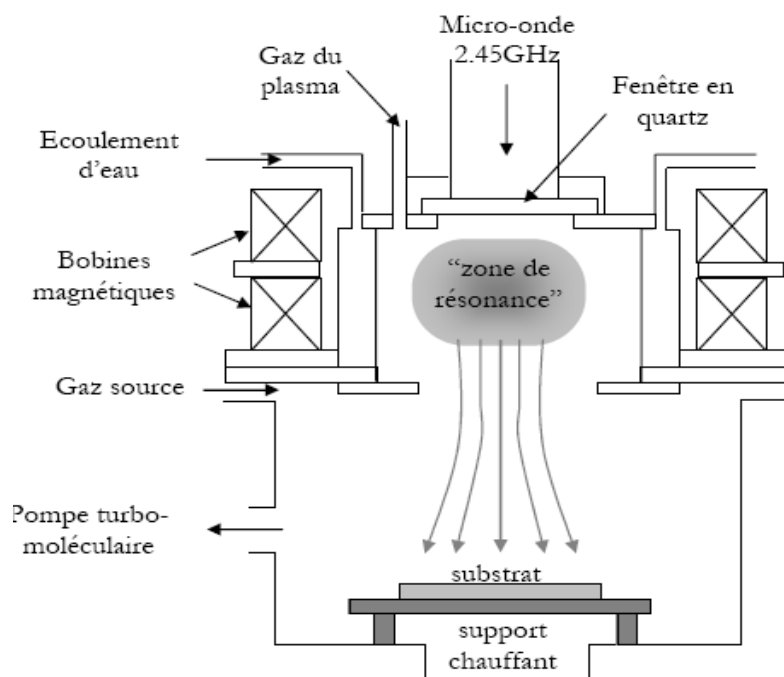
Figure II.6 : Schéma d'un réacteur à décharge radiofréquence [10].

Dans ces réacteurs, la fréquence d'excitation couramment employée est de 13,56 MHz. Ces décharges appliquées sur un gaz dont la pression varie entre 0,1 jusqu'à 1 mbar, sont caractérisées par une faible densité électronique (10^8 à 10^9 cm^{-3}) et un faible degré d'ionisation ($\eta \sim 10^{-4}$ à 10^{-6}). L'énergie des électrons observée est de l'ordre de 5 eV. Toutefois l'énergie acquise par les ions durant la traversée de la gaine peut atteindre plus d'une centaine d'électron volts. Dans le cas d'un dépôt de nitrure de silicium par un procédé PECVD, le bombardement ionique induit provoque des dommages importants sur la surface des substrats (apparition d'impuretés, amorphisation de la surface et pertes de la stœchiométrie des films déposés). Cependant, ce type de réacteur présente une limitation due au faible taux d'ionisation du plasma. Les vitesses des réactions ne peuvent être augmentées qu'en apportant plus d'espèces réactives (flux d'ions) à la surface. Or, ce système ne permet pas de faire varier de manière indépendante le flux d'ions et l'énergie du bombardement ionique.

L'augmentation de la densité électronique peut être obtenue par un confinement magnétique réduisant les pertes d'électrons sur les parois de l'enceinte.

Le libre parcours moyen des électrons s'accroît, aboutissant à une augmentation de l'ionisation des molécules du gaz. Ces réacteurs à confinement magnétique doivent travailler à des pressions d'environ 10^{-3} à 10^{-1} mbar. La densité électronique observée est alors de 10^9 à 10^{10}cm^{-3} , mais l'énergie des ions reste élevée ($\sim 100 \text{eV}$) [10].

B. Décharge micro-onde

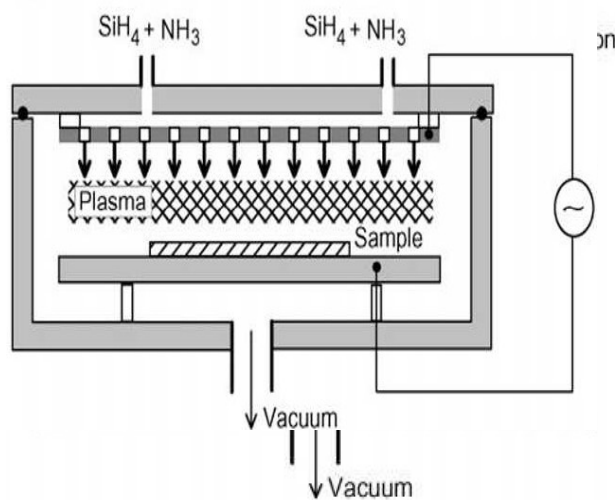


Les réacteurs à décharge micro-onde fonctionnent à l'aide d'une décharge hyperfréquence ($f > 100 \text{MHz}$). L'énergie de la micro-onde est transférée aux espèces du gaz par le biais d'un guide d'onde ou d'une cavité résonnante. Toutefois, l'utilisation d'une fréquence d'excitation élevée permet d'augmenter non seulement la densité électronique ($n_e \sim 10^{11} \text{cm}^{-3}$) mais aussi le degré d'ionisation ($\eta \sim 10^{-1}$ à 10^{-2}). Cependant, l'énergie moyenne des électrons est proche de 1eV et celle des ions varie entre 5 à 10eV . La figure II.7 représente un schéma descriptif d'un réacteur à décharge micro-onde.

Figure II.7 Schéma d'un réacteur à décharge micro-onde [10].

IV.3. Les différents types de réacteur PECVD

Il existe fondamentalement deux types de réacteurs PECVD (Figure II.8). Dans la première configuration, l'échantillon est directement en contact avec le plasma : c'est le réacteur de type direct – le plus répandu dans l'industrie. Dans le deuxième type de réacteur, l'excitation des espèces gazeuses par le plasma se produit en amont de la chambre de dépôt : c'est le réacteur de type remote ou en post-décharge [5].



(a)

(b)

Figure II.8 : (a) Réacteur PECVD de type direct et (b) réacteur PECVD de type remote. [5].

Pour le réacteur de type direct, tous les gaz précurseurs sont excités par le champ électromagnétique. Le réacteur se compose d'au moins deux électrodes parallèles (l'électrode inférieure supportant l'échantillon) entre lesquelles se développe le plasma. L'échantillon est chauffé par son support, en général en graphite.

Le champ électromagnétique peut être à basse (entre 10 et 500 kHz) ou haute fréquence (13.56 MHz). A basse fréquence, les électrons et les ions suivent les oscillations du champ électromagnétique. A haute fréquence, les ions, en raison de leur masse, sont pratiquement insensibles aux oscillations du champ et seuls les électrons sont en mouvement. Le seuil généralement admis entre les deux domaines de fréquence se situe autour de 4 MHz.

La fréquence d'excitation du plasma a un rôle important pour la qualité de la couche déposée. A basse fréquence, le bombardement ionique va entraîner un fort

endommagement de la surface, pouvant entraîner une détérioration de la qualité de passivation de surface. De plus, il semblerait que ce type de dépôt ne soit pas stable au rayonnement ultraviolet [26]. A haute fréquence par contre, l'énergie cinétique des ions est plus faible et les dépôts réalisés présentent de meilleures propriétés de passivation et de stabilité aux ultraviolets. Pour autant, les réacteurs basses fréquences ne sont pas à écarter puisqu'il semblerait que l'hydrogénation du substrat de silicium soit plus efficace [2]. L'hydrogénation liée au bombardement ionique favoriserait ainsi le stockage d'hydrogène à la surface de silicium au niveau de pièges induits par le plasma. Cet effet serait surtout très bénéfique dans le cas de substrats de silicium de qualité moyenne tel que le silicium multicristallin.

Dans le cas d'un réacteur PECVD post-décharge, l'échantillon est séparé du lieu de génération du plasma. L'excitation du plasma est généralement réalisée à partir de micro-ondes (le plus souvent à une fréquence de 2.45 GHz). Le plasma est créé à l'extérieur de la zone de dépôt et les espèces réactives sont ensuite canalisées vers l'échantillon. Du fait de sa forte réactivité, il n'est généralement pas nécessaire d'exciter le silane qui sera introduit directement à proximité de l'échantillon par une arrivée de gaz indépendante. Cette méthode permet d'éviter la dégradation de l'échantillon liée au bombardement ionique. La densité du plasma est également plus importante et entraîne des vitesses de dépôt plus élevées que dans les réacteurs de type direct [26].

V- Principe de dépôt

Lorsqu'un matériau (substrat) est en contact avec un plasma froid contenant une ou plusieurs espèces condensables, un film se forme à sa surface. Par l'intermédiaire des réactions entre les espèces présentes dans le plasma et à la surface, les molécules de la phase gazeuse forment un film qui recouvre le substrat. On nomme monomère (ou précurseur) les molécules présentes dans la phase gazeuse et qui sont à l'origine de la formation du film.

Plusieurs phénomènes interviennent dans la formation des dépôts [15] :

- Création de site radicalaire en surface (mécanisme ionique)
- Dépôt par chimisorption de radicaux sur les sites radicalaires
- Mobilité des espèces en surface (fonction de la température)
- Passivation des radicaux par des atomes H
- Réticulation par liaisons entre deux radicaux

Le dépôt est donc le siège d'une compétition entre différents phénomènes (création de radicaux et passivation) qui peut mener à des régimes de croissance distinct, variables selon les paramètres de plasma. La figure II.9 représente schématiquement les différents processus possibles

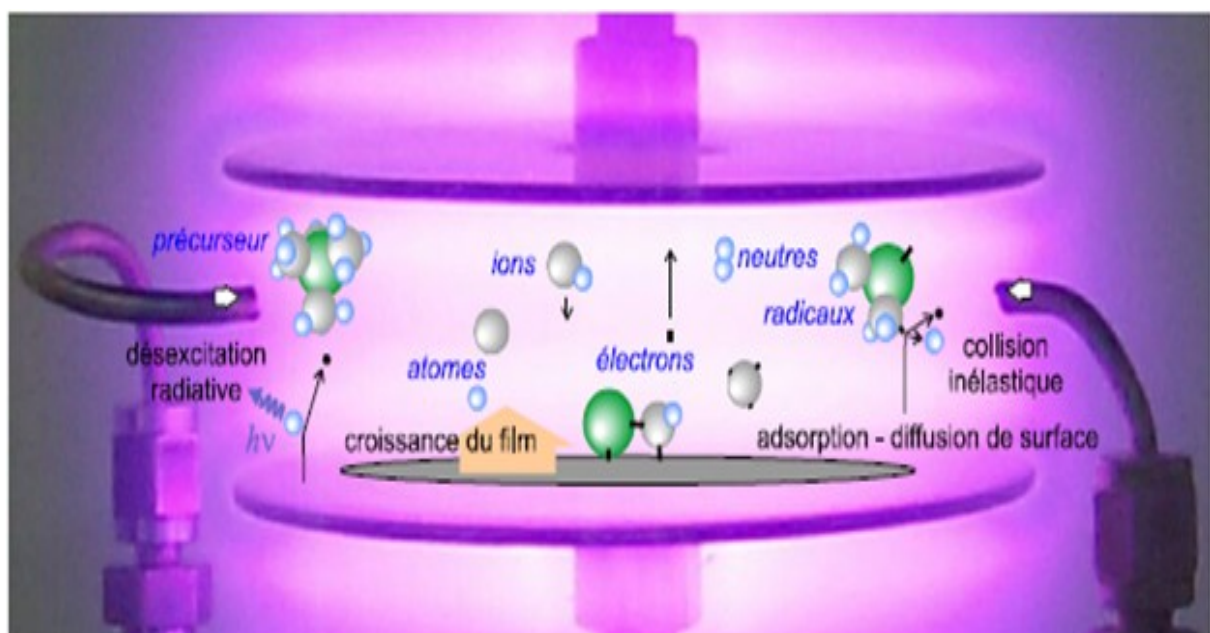


Figure II.9 : différentes réaction du plasma [15].

VI— Les paramètres importants

Le plasma de dépôt est généré dans une enceinte sous vide en appliquant un champ électrique variable à mélange gazeux contenant une ou plusieurs espèces condensables. Le matériau sur lequel le film doit être déposé (substrat) est mis en contact avec le plasma. Plusieurs paramètres peuvent alors être ajustés : le volume

et la forme de l'enceinte, la puissance du champ électrique, la fréquence, la nature du substrat, la température et la position par rapport au plasma. La composition, la structure et par conséquent les propriétés du film formé par plasma dépendent du précurseur choisi mais surtout des conditions dans lesquelles le plasma est généré.

A. Géométrie de l'enceinte : le volume de l'enceinte, sa forme, la position du substrat par rapport au plasma et la zone d'introduction du précurseur modifient les paramètres de transport des espèces intervenant dans le processus de dépôt [15].

B. Plasma haute et basse fréquence : le comportement des ions et des électrons dans un plasma dépend de la fréquence d'excitation appliquée par le générateur. On distingue trois types de plasma selon la fréquence excitatrice :

- Les plasmas basse fréquence (f est dans la gamme 25 – 450 kHz).
- Les plasmas radiofréquence (f est dans la gamme 1 MHz – 0.5 GHz).
- Les plasmas hyperfréquence (f dans lesquels les ions et les électrons ne peuvent plus suivre le champ).

Selon la fréquence utilisée, il est possible de favoriser le bombardement ionique sur le substrat. On modifie ainsi la densité du film, sa structure et sa vitesse de formation. La nature et la quantité des espèces actives sont aussi influencées par la fréquence d'excitation.

C. Puissance : le dépôt par plasma est un processus dépendant des mécanismes de fragmentation des précurseurs dans la phase gazeuse. Une augmentation de la puissance du champ d'excitation revient à accentuer le phénomène de dissociation et donc à augmenter la quantité d'espèces réactives.

D. Température du substrat : elle influe principalement les réactions intervenant à la surface du substrat. Une hausse de la température du substrat favorise la mobilité de surface et la désorption des espèces adsorbées. Ceci conduit à une diminution de la vitesse de croissance et augmente en général la réticulation des matériaux.

E. Pression : la pression de travail doit être suffisamment élevée pour les réactions en phase gazeuse en limitant ainsi le bombardement ionique. Elle ne doit cependant pas être trop importante pour éviter la formation de poudre par nucléation en phase gazeuse.

VI.1. **Élaboration de $\text{SiN}_x\text{:H}$ par PECVD**

Le nitrure de silicium déposé par PECVD est largement hydrogéné, et rarement stœchiométrique. Il est souvent désigné comme $\text{a-SiN}_x\text{:H}$. Nous l'appellerons ici SiN .

Au niveau structural, ce matériau est amorphe et donc très désordonné. Il n'y a pas de structure à grande échelle, mais l'étude des configurations des premiers voisins montre que l'ordre varie en fonction de la quantité d'azote présente dans les films. Pour des quantités d'azote relativement faibles, les atomes N incorporés sont liés à trois atomes de silicium (Si) [14]. Pour de plus fortes proportions, il est souvent rapporté que les atomes de nitrure se lient à deux atomes de Si et un atome d'hydrogène (H) comme premiers voisins [16]. La bande interdite du nitrure de silicium est importante, lui octroyant une large gamme de transparence. Ainsi, des valeurs de bande interdite proches de 5eV sont souvent observées pour des nitrures proches de la composition stœchiométrique et contenant peu d'hydrogène. L'augmentation de la proportion d'hydrogène [15], ou de silicium tend à diminuer la bande interdite jusqu'à des valeurs proches de 1.8 eV [14].

D'après Hesse et Graves (1993), le dépôt chimique en phase vapeur d'un film mince de nitrure de silicium est effectué dans un réacteur "PECVD" selon les étapes suivantes [10]:

1. transport de masse des gaz de l'entrée du réacteur jusqu'à la chambre du plasma.
2. génération des espèces réactives (ions, électrons secondaires et radicaux) à la suite des collisions électrons/molécules dans le plasma.
3. diffusion des espèces réactives vers la surface du substrat.
4. adsorption à la surface.

5. réactions chimiques en surface.

6. désorption des sous produits des réactions.

7. échappement des sous produits des réactions.

Dans un dépôt PECVD, chaque étape doit être rigoureusement contrôlée afin d'obtenir une couche "reproductible" d'épaisseur uniforme, de composition homogène et de qualités optique et physico-chimique désirées. Parmi ces étapes, seules les étapes 2, 4 et 5 sont principalement responsables sur la qualité du film déposé et nécessitent une connaissance détaillée des mécanismes physico-chimiques associés. Le premier mécanisme se situe dans la phase gazeuse et consiste en une décomposition de l'ammoniac (NH_3) et du silane (SiH_4) par collisions inélastiques électrons/molécules. En revanche, le deuxième mécanisme se produit à la surface du substrat et conduit à la formation du film mince de nitrure de silicium [10].

Différentes chimies de dépôt peuvent être utilisées par PECVD, les mélanges les plus courants étant réalisés à base de SiH_4/NH_3 et /ou N_2 [15].

Comme détaillé avant, les interactions entre les différentes espèces chimiques se produisant dans un plasma sont diverses et peuvent être classées en deux grandes catégories :

- les collisions entre les électrons du plasma et les gaz présents ;

- les réactions entre les espèces produites et d'autres molécules.

Pour le dépôt des couches de nitrure de silicium, les réacteurs PECVD sont largement utilisés [5]. Le processus d'un tel dépôt peut être décomposé, en deux étapes :

- Production dans le plasma et son voisinage d'espèces réactives nécessaire au dépôt.

- Mécanisme de surface entraînant le dépôt.

Les deux gaz précurseurs utilisés sont le silane (SiH_4) et l'ammoniac (NH_3) dilués dans un gaz neutre (Ar, He, N,...). On peut aussi utiliser l'azote (N_2) à la place de l'ammoniac qui est plus difficile à dissocier à cause de son énergie de liaison N-N qui vaut 9,8 eV alors que N-H est à 4,7 eV [11]. Pour cette raison qu'on utilise.

généralement le silane et l'ammoniac comme gaz précurseurs. Les principales réactions qui se font sont [12] [13] :

IV.1.1. Production d'espèce réactive

Dans le plasma, il existe plusieurs réactions qui sont engendrées par les collisions entre les électrons et les espèces gazeuses :



Notamment, il existe d'autres réactions d'ionisation produisant des ions (,, ...) qui peuvent réagir avec SiH_4 , et NH_3 mais elles sont très lentes donc négligeables. Ainsi, les réactions qui sont considérées comme source principale de dissociation de l'ammoniac sont (II-2) et (II-3). Par contre, le silane est réputé très réactif,



Donc il n'a pas forcément besoin d'être ionisé par le plasma pour participer à la formation de la couche de nitrure de silicium. Alors, on peut l'introduire directement dans la chambre de dépôt dans le cas des réacteurs post-décharges [5].

VI.1.2 Dépôt de la couche de nitrure de silicium

Les radicaux formés créent une multitude de réactions dans le plasma, donnant des composés nécessaires pour la formation de la couche de $SiN_x:H$. D'après Dollet et al [12], il existe 20 réactions, on cite parmi elles quelques unes:



La figure II.10 donne les différents processus réactionnels du dépôt PECVD de $SiN_x:H$ [13]. Plusieurs réactions contribuent à la formation de la couche de nitrure de silicium. Parmi elles, certaines peuvent avoir lieu à partir de l'hydrogène H_2 , des disilane Si_2H_6 ou d'aminosilane stable ($x+y = 4$), mais les réactions qui constituent un des fondements du dépôt sont les groupes aminosilane $H_xSi(NH_2)_y$ avec ($x+y < 4$). On trouve aussi, les réactifs NH_2 , SiH_2 et SiH_3 qui contribuent également à l'élaboration du film. Dans l'approche classique, une partie des réactifs adhèrent à la surface, une autre partie réagit avec des atomes d'hydrogène absorbés pour former des molécules volatiles, alors que la partie restante est simplement réfléchi, comme il est illustré sur la figure suivante.

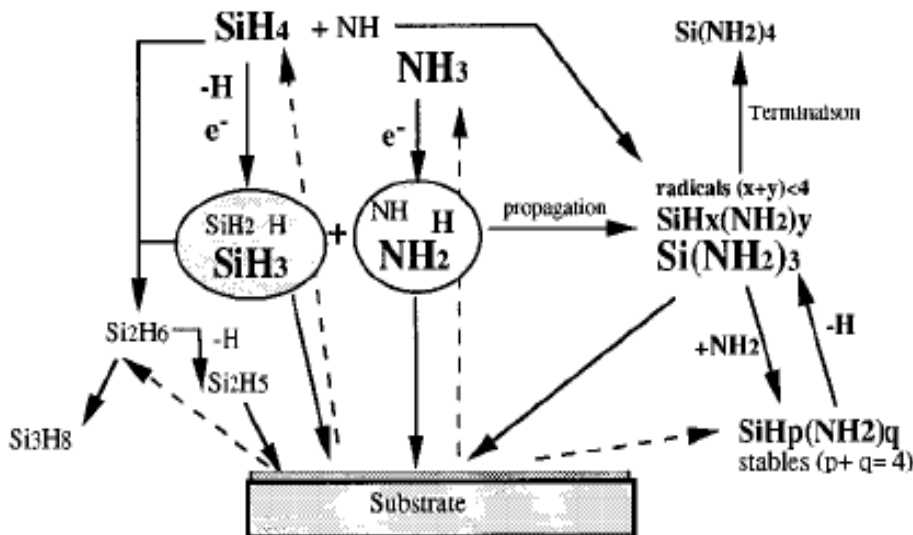


Figure II.10 : Processus réactionnel du dépôt PECVD de nitrure de silicium hydrogéné [1].

VI.2. Élaboration de d'oxynitrure de silicium par PECVD

Comme nous avons vu précédemment, le nitrure de silicium hydrogéné (SiN) est un matériau très avantageux pour le photovoltaïque du point de vue de ses propriétés optiques et passivantes. Nous avons également évoqué l'existence des matériaux alternatifs comme l'oxynitrure de silicium hydrogéné notamment comme une couche antireflet et pour la passivation de la face arrière.

L'oxynitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}$ abrégé SiON par la suite) peut également se présenter comme une alternative crédible. Très utilisé en optoélectronique, surtout dans les guides d'ondes. Ce matériau peut se déposer par PECVD et présente des propriétés optiques compatibles avec celles du SiN pour réaliser une multicouche antireflet sur cellule photovoltaïque à base de silicium.

Sa gamme d'indice de réfraction permet de compléter l'intervalle entre l'oxyde de silicium SiO_2 à 1,45 et le SiN à 1,9 pour un dépôt par PECVD riche en azote [20]. Des indices de réfraction plus élevés sont également possibles en augmentant le taux de silane dans les dépôts [20]. Enfin, les couches de SiON possèdent un très faible coefficient d'extinction ce qui les rend adéquates pour une couche antireflet sur la face avant des cellules.

L'ajustement de l'indice optique de SiON se fait de la même façon que pour le SiN dans le réacteur PECVD en contrôlant le débit des gaz précurseurs. Le SiON nécessite l'ajout de protoxyde d'azote (N_2O) pour apporter l'élément oxygène.

VI.2.1. **Chimie de dépôt de SiON**

Dans les applications microélectronique, on utilise le silane SiH_4 et le protoxyde d'azote N_2O comme gaz précurseurs pour le dépôt des couches de SiON par PECVD, mais pour des applications photovoltaïque et pour des raisons de passivation en surface et en volume des cellules solaires, il vaut mieux utiliser une combinaison de trois gaz SiH_4 , N_2O et l'ammoniac NH_3 qui nous offrent un apport d'hydrogène accru générant la formation de liaison N-H et Si-H, favorisant ainsi la raison citée en haut.

L'autre raison est liée à l'inhomogénéité de la couche lors du dépôt de SiON sur la hauteur du réacteur doté d'une configuration verticale. En l'absence de NH₃, les réactions entre le silane et les réactifs à base d'oxygène sont plus rapides et plus violentes qu'avec les réactifs à base d'azote. Par conséquent, ce problème devient critique lorsqu'on augmente le rapport N₂O/SiH₄ où la consommation de silane devient importante et les réactions physico-chimiques conduisent à la formation de poudre (silane) non seulement sur les échantillons mais aussi dans le réacteur. Pour cela, l'ajout de NH₃ permet de limiter la rapidité des réactions et d'assurer une meilleure homogénéité des dépôts de SiON. En faisant varier le débit de silane et en ajustant le ratio N₂O/NH₃ en même temps, nous pouvons contrôler de façon adéquate l'indice optique de la couche.

Le dépôt du SiON à partir de trois gaz, nous permet de garder les mêmes conditions de dépôt du SiN, contrairement au cas où on utilise deux gaz uniquement, qui nécessite de faire varier considérablement les paramètres de dépôt (pression, puissance, débit des gaz).

Pour des raisons de complexité de l'étude des réactions dans le plasma en fonction des trois précurseurs, la plupart des études concernent uniquement les couches de SiON à base des deux précurseurs SiH₄ et N₂O. Pour cela, on a pu faire une étude faite par JULIEN Dupuis dans ces travaux de thèse [2] pour la formation de SiO₂ dans un réacteur du type direct travaillant à 13,56 MHz [26].

Cette étude nous montre les différentes réactions intervenant dans le dépôt de SiO₂ (figure II.11). Les dissociations de SiH₄ et de N₂O avec un électron produisent deux radicaux :SiH_n et O (a) La formation de nombreux silanols de forme SiH_n(OH)_p est un des moyens de consommation de ces radicaux (b), la participation des silanols au dépôt dépend de la puissance du plasma une valeur de celle-ci trop élevée favorise la réaction des silanols entre eux dans la phase gazeuse pour former des particules qui ne participent pas au dépôt et qui s'échappent de l'enceinte sous forme de poudre (c), par contre, pour des puissances plus raisonnables, les silanols formés participent directement au dépôt (d).

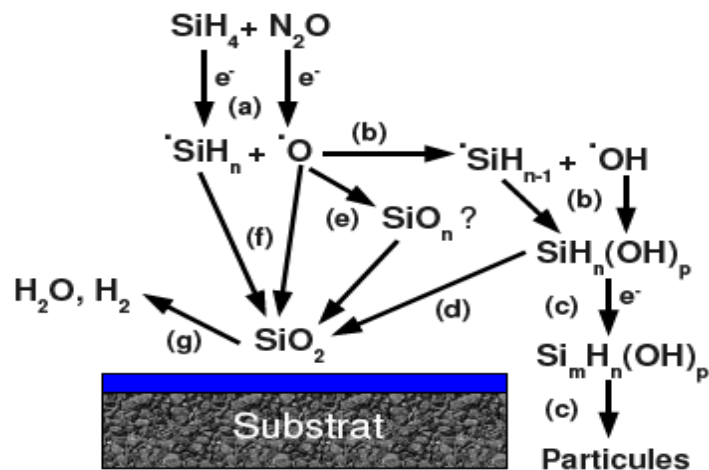
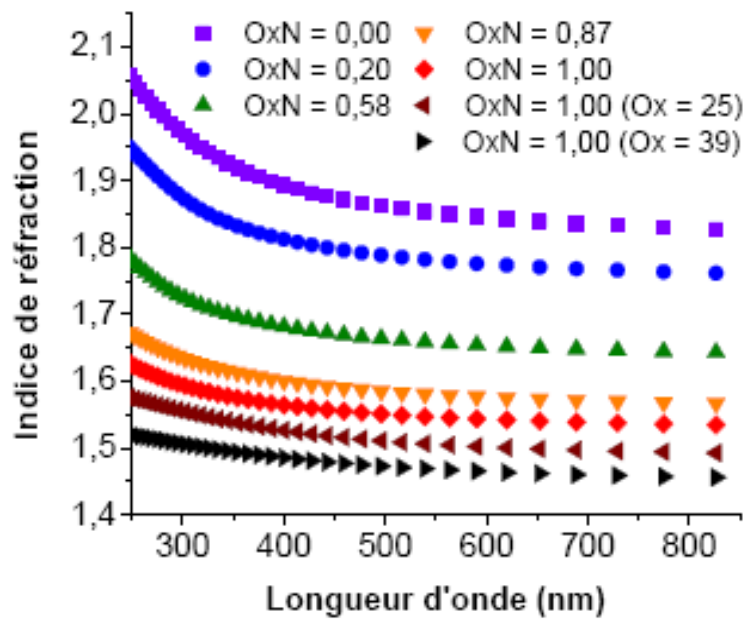


Figure II.11 : Schéma des réactions possibles dans un plasma $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ qui mènent à la formation des couches SiO_2 [23]

VI.2.2. **Gamme d'indice Optique de SiON**

Dans les travaux de JULIEN Dupuis où il a réussi un dépôt de SiON avec trois gaz précurseurs NH_3 , SiH_4 et N_2O dans un réacteur PECVD, les différentes stœchiométries ont été obtenues en faisant varier les débits des gaz précurseurs selon les ratios « O_xN » et « O_x ». Le nombre O_xN est relié à la proportion d'oxygène de la couche de SiON ($\text{O}_x\text{N} = 0$ dans le cas de SiN et $\text{O}_x\text{N} = 1$ dans le cas de SiO_2).



Les indices de réfraction des couches de SiON varient entre 1.46 pour SiO₂ et 1.84 pour le SiN (Figure II.12) pour une longueur d'onde de 633 nm [27].

Figure II.12: Indice de réfraction des couches de SiON mesurées en fonction de la longueur d'onde selon les ratios O_xN [2].

VII—Conclusion

Ce chapitre, nous a permis de mieux connaître les propriétés optiques et électriques du nitrure de silicium hydrogéné et d'oxynitrure de silicium ainsi que de leurs différentes techniques d'élaboration.

Le nitrure de silicium et l'oxynitrure de silicium déposé par plasma disposent de nombreux atouts pour des applications photovoltaïques. Leurs indices optiques ajustables ont fait d'eux de bons candidats pour les multicouches antireflets et passivantes.

Bibliographie de chapitre II

[1] **Jean-François LELIEVRE.** *Élaboration de SiN_x:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques, Ingénieur INSA (Rennes), Thèse, 2007-ISAL-0021 Année 2007.*

[2] **Julien DUPUIS.** *Élaboration et caractérisation de couches de SiO_xN_y:H et SiN_x:H réalisées par méthode PECVD : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium. 2009-ISAL-0085 Année 2009*

[3] **PHILIPP H.R.** *Silicon nitride (Si₃N₄) (Noncrystalline). In: Handbook of optical constants of solids, vol. 1, Ed. E.D. PALIK. New-York, USA: Academic Press, 1985, pp. 771-774.*

[4] **ROBERTSON J. and POWELL M.J.** *Gap states in silicon nitride. Applied Physics Letters, 1983, vol. 44, n° 4, pp.415-417.*

[5] **ABERLE A.G.** *Overview on SiN Surface Passivation of crystalline silicon solar cells. Solar Energy Mat. & Sol. Cells, 2001, vol. 65, pp. 239-248.*

[7] **ROBERTSON J., WARREN W.L. and KANICKI J.** *Nature of Si and N dangling bonds in silicon nitride. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, vol. 187, pp. 297-300.*

[9] **ABELES F.** *Optical properties of solids. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1972, 1026p.*

[10] **A. ZERGA.** *Caractérisation, Modélisation et Simulation Numérique des Cellules Photovoltaïques à base de Silicium Polycristallin en Couche Mince Déposée par "RT-CVD".Thèse, université de Tlemcen, Année 2005*

-

[11] **ORFERT M. and RICHTER K.** *Plasma enhanced chemical vapor deposition of SiN-films for passivation of three-dimensional substrates. Surface & Coatings Technology, 1999, vol. 116-119, p. 622.*

[12] **DOLLET A., COUDERC J. P. and DESPAX B.** *Analysis and numerical modelling of silicon nitride deposition in a plasma-enhanced chemical vapor deposition reactor. Part I: bidimensional modelling. Plasma Sources Science and Technology, 1995, vol. 4, pp. 94-106.*

[13] **CAQUINEAU H., DUPONT G., DESPAX B. and COUDERC J.P.** *Reactor modelling for radio frequency plasma deposition of SiN_xH_y; Comparison between two reactor designs. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1996, vol. 14, n° 4, pp. 2071-2082.*

[14] **J.BUISSON.** *Elaborations des couches de silicium pour la réalisation de guides optiques. Rapport INPG. Grenoble.*

[15] **JEANNO Simon.** *Développement de matériaux déposés par PECVD pour les interconnexions optiques dans les circuits intégrés par une approche "back-end". Thèse. Institut national des sciences appliquées de Lyon. 2006.*

[20] **DEL PRADO A., SAN ANDRES E., MARTINEZ F.L. et al.,** *Composition and optical properties of silicon oxynitride films deposited by electron cyclotron resonance, Vacuum vol.67 (2002), pp. 507-512.*

[22] **XU Y-N., CHING W.Y.,** *Electronic structure and optical properties of α and β phases of silicon nitride, silicon oxynitride, and with comparison to silicon dioxide, Physical Review B vol.51 (1995) n°24, pp 17379-17389.*

[23] SMITH D.L., ALIMONDA A.S., Chemistry of SiO₂ plasma deposition, Journal of the Electrochemical Society vol.140 (1993) n°5, pp. 1496-1503.

[24] J. Viard., R. Berjoan., J. Durand, Composition-density and refractive index relations in PECVD silicon oxynitrides thin films, J. Europ. Cer. Soc., 17, 2001-2005, (1997)

[25] L. Pinard, J.M. Mackowski, Optical losses of multilayer stacks synthesized with silicon oxynitride by r.f. magnetron sputtering, Thin Solid Films 333, 126-133, (1998)

[26] F. Rebiba, E. Tomasellaa, S. Aidab, M. Duboisa, E. Bêchec, J. P. Gastond, J. Celliera, M. Jacqueta. « Propriétés optiques et électriques de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique r.f. réactive »

[27] STERLING H.F. et SWANN R.C.G., Chemical vapor deposition promoted by r.f. (radio-frequency) discharge. Solid-State Electronics vol.8 (1965) pp. 653-654.