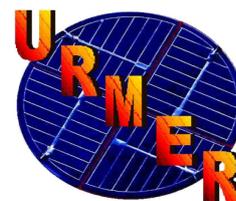


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID DE
TLEMEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de Master académique en science de la matière

Option : Energétique et Matériaux

Présenté par Messieurs :

BOUZAKI Mohammed Moustapha & LOUCIF Ismail

Thème

Calcul de la densité d'hydrogène confinée dans des couches de nitrure de silicium hydrogéné SiN : H

Soutenu le 06/07/2010 devant le jury composé de :

| | | |
|----------------------|-------------------|------------------------------------|
| Présidente du jury : | Rahmoun K | Enseignante, Université de Tlemcen |
| Encadreur: | Zerga A | Enseignant, Université de Tlemcen |
| Examineurs: | Chabane Sari N.-E | Enseignant, Université de Tlemcen |
| | Benyoucef A | Enseignant, Université de Tlemcen |

Année Universitaire 2010-2011

Remerciement

"C'est grâce à la volonté et l'aide ALLAH Dieu tout puissant et miséricordieux que ce travail a pu être achevé"

Nous saisons cette occasion afin d'exprimer notre gratitude et notre respectueuse considération en vers tous ceux qui ont contribué à ce travail.

En premier lieu, nous souhaitons, remercier profondément **Mr ZERGA .A** enseignant à l'université Abou Bakr BELKAID de Tlemcen, qui a accepté la direction de ce projet et d'avoir mis à notre disposition son temps, sa compétence et son soutien. Il s'est de plus révélé être un lecteur assidu des différentes versions de ce mémoire.

Nous remercions vivement **M RAHMOUN K** enseignante à l'université Abou Bakr BELKAID de Tlemcen pour avoir accepté de présider le jury.

Nous remercions sincèrement les membres du jury **Mr CHABANE SARI N.-E** et **Mr BENYOUCEF A** des enseignantes à l'université Abou Bakr BELKAID de Tlemcen pour avoir accepté de présider le jury.

Nous remercions **Mr ABDESSALAM A.-W** enseignant à l'université de Qatar pour leurs aides.

Nous remercions tous ceux ou celle qui ont contribués (es) de près ou de loin à la finalisation de ce projet.

En fin, et surtout, nous remercions mes proches pour leurs soutiens sans faille depuis tant d'années.

Dédicace:

Je dédie ce mémoire:

- ❖ A mes chers parents que je prie de trouver ici l'expression de ma reconnaissance, de mon profond respect et de mes sentiments les plus tendres.
- ❖ A mon encadreur Mr Zerga A.
- ❖ A mes frères et sœurs.
- ❖ A tous mes amis.
- ❖ A mes amies : Asma, Souhila, et Meriam.

BOUZAKI M-M

Dédicace

*Avec l'aide d'ALLAH le plus puissant, nous avons pu achever ce travail
que*

Je dédie à :

Mon première pensée en cette période déterminante de ma vie à mon père

(rahimaho ALLAH)

*Mon adorable mère qui m'a beaucoup donné et encouragé, nous ne
sourions jamais comment exprimer mes sentiments pour avoir veillé sur
m'éducation, je ne peux la remercier assez de m'avoir donné la meilleur*

Mon encadreur

Mes chers frères Mes chères sœurs.

Tous mes amis.

Toutes mes amies.

LOUCIF Ismail

SOMMAIRE

Chapitre I: Cellules photovoltaïques et couches minces de silicium

| | |
|---|----|
| Introduction générale..... | 2 |
| I.1 Introduction..... | 10 |
| Historique | 11 |
| I.2 Principe de fonctionnement :..... | 12 |
| I.2.1 Les matériaux semiconducteurs..... | 14 |
| a) Dopage d'un semi-conducteur | 15 |
| b) Création de la jonction P-N | 16 |
| I.3 Les différents paramètres de la cellule photovoltaïque..... | 20 |
| I.3.1 Caractéristiques I(V) | 20 |
| a) Le courant de court-circuit I_{cc} | 20 |
| b) La tension de circuit ouvert V_{co} | 20 |
| c) Le facteur de forme FF | 21 |
| d) Le rendement | 21 |
| I.3.2 Schéma équivalent d'une cellule..... | 21 |
| I.3.3 Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque..... | 23 |
| I.4 Couches minces | 24 |
| I.5 Le nitrure de silicium SiN : | 27 |
| Conclusion | 28 |
| introduction | 30 |
| II.1 Méthode général de dépôt : | 30 |
| II.1.1 Processus physique (PVD) : | 31 |
| II.1.2 Processus chimique (CVD) : | 31 |
| II.2 Croissance des films et nucléation : | 33 |
| II.2.1 Techniques et type de réacteurs CVD : | 34 |
| II.3 Variantes du dépôt chimique en phase vapeur : | 36 |

| | | |
|--------------------------------------|--|----|
| II.3.1 | Technique de dépôt PECVD : | 37 |
| a. | Définition d'un plasma : | 37 |
| b. | Description du plasma : | 37 |
| II.3.2 | Principe : | 39 |
| II.3.3 | Mécanismes physico-chimiques intervenant dans un dépôt PECVD : | 41 |
| a. | Mécanismes intervenant dans la phase gazeuse : | 42 |
| II.4 | Procédure de caractérisation des films | 45 |
| II.5 | Avantages et inconvénients : | 47 |
| Conclusion | | 47 |
| III.1 | INTODUCTION | 49 |
| III.2 | LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE | 51 |
| III.2.1 | Le rayonnement infrarouge | 51 |
| III.2.2 | L'interaction rayonnement-matière | 51 |
| III.2.3 | Principe de la spectroscopie infrarouge : | 53 |
| III.2.4 | Le spectre infrarouge : | 53 |
| III.3 | Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) : | 54 |
| Fonctionnement du spectromètre FT-IR | | 55 |
| Fonctionnement du spectromètre IRTF | | 56 |
| III.4 | Techniques d'examen des échantillons en spectroscopie FT-IR : | 57 |
| III.4.1 | Procédés par transmission (absorption) : | 57 |
| III.5 | Avantages de la spectroscopie à transformation de Fourier : | 58 |
| III.6 | Etude des couches SiN par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR | 59 |
| III.6.1 | Spectres FTIR | 60 |
| III.6.2 | Analyse Peak Fitting | 62 |
| III.6.3 | Calcul de la concentration d'hydrogène | 64 |
| MODELE DE W.A. LANFORD | | 65 |
| Conclusion : | | 69 |
| Conclusion | | 70 |

Introduction générale

SOMMAIRE

| | |
|--|-----------------------------|
| Introduction générale..... | Erreur ! Signet non défini. |
| Chapitre I: Cellules photovoltaïques et couches minces de silicium | |
| I.1 Introduction..... | Erreur ! Signet non défini. |
| Historique | Erreur ! Signet non défini. |
| I.2 Principe de fonctionnement :..... | Erreur ! Signet non défini. |
| I.2.1 Les matériaux semiconducteurs..... | Erreur ! Signet non défini. |
| a) Dopage d'un semi-conducteur | Erreur ! Signet non défini. |
| b) Création de la jonction P-N..... | Erreur ! Signet non défini. |
| I.3 Les différents paramètres de la cellule photovoltaïque..... | Erreur ! Signet non défini. |
| I.3.1 Caractéristiques I(V) | Erreur ! Signet non défini. |
| a) Le courant de court-circuit I_{cc} | Erreur ! Signet non défini. |
| b) La tension de circuit ouvert V_{co} | Erreur ! Signet non défini. |
| c) Le facteur de forme FF..... | Erreur ! Signet non défini. |
| d) Le rendement | Erreur ! Signet non défini. |
| I.3.2 Schéma équivalent d'une cellule..... | Erreur ! Signet non défini. |
| I.3.3 Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque..... | Erreur ! Signet non défini. |
| I.4 Couches minces | Erreur ! Signet non défini. |
| I.5 Le nitrure de silicium SiN : | Erreur ! Signet non défini. |
| Conclusion | Erreur ! Signet non défini. |
| Chapitre I: Technique de dépôt PECVD | |
| introduction..... | Erreur ! Signet non défini. |
| II.1 Méthode général de dépôt :..... | Erreur ! Signet non défini. |
| II.1.1 Processus physique (PVD) : | Erreur ! Signet non défini. |
| II.1.2 Processus chimique (CVD) : | Erreur ! Signet non défini. |
| II.2 Croissance des films et nucléation : | Erreur ! Signet non défini. |
| II.2.1 Techniques et type de réacteurs CVD : | Erreur ! Signet non défini. |

Introduction générale

| | | |
|--|--|------------------------------------|
| II.3 | Variantes du dépôt chimique en phase vapeur : | Erreur ! Signet non défini. |
| II.3.1 | Technique de dépôt PECVD : | Erreur ! Signet non défini. |
| a. | Définition d'un plasma : | Erreur ! Signet non défini. |
| b. | Description du plasma : | Erreur ! Signet non défini. |
| II.3.2 | Principe : | Erreur ! Signet non défini. |
| II.3.3 | Mécanismes physico-chimiques intervenant dans un dépôt PECVD : .. | Erreur ! Signet non défini. |
| a. | Mécanismes intervenant dans la phase gazeuse : | Erreur ! Signet non défini. |
| II.4 | Procédure de caractérisation des films | Erreur ! Signet non défini. |
| II.5 | Avantages et inconvénients : | Erreur ! Signet non défini. |
| | Conclusion | Erreur ! Signet non défini. |
| Chapitre I: Etude des couches SiN par spectroscopie FTIR | | |
| III.1 | INTODUCTON..... | Erreur ! Signet non défini. |
| III.2 | LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE. | Erreur ! Signet non défini. |
| III.2.1 | Le rayonnement infrarouge..... | Erreur ! Signet non défini. |
| III.2.2 | L'interaction rayonnement-matière | Erreur ! Signet non défini. |
| III.2.3 | Principe de la spectroscopie infrarouge : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.2.4 | Le spectre infrarouge : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.3 | Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) : | Erreur ! Signet non défini. |
| | Fonctionnement du spectromètre FT-IR | Erreur ! Signet non défini. |
| | Fonctionnement du spectromètre IRTF | Erreur ! Signet non défini. |
| III.4 | Techniques d'examen des échantillons en spectroscopie FT-IR : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.4.1 | Procédés par transmission (absorption) : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.5 | Avantages de la spectroscopie à transformation de Fourier : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.6 | Etude des couches SiN par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR ... | Erreur ! Signet non défini. |
| III.6.1 | Spectres FTIR : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.6.2 | Analyse Peak Fitting : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.6.3 | Calcul de la concentration d'hydrogène : | Erreur ! Signet non défini. |

Introduction générale

MODELE DE W.A. LANFORD **Erreur ! Signet non défini.**

Conclusion : **Erreur ! Signet non défini.**

Conclusion générale : **Erreur ! Signet non défini.**

Introduction générale

La production d'énergie est une problématique centrale de nos sociétés, avec des retombés à tous les niveaux (économique, géopolitique, environnemental, social...). L'énergie dite 'finale' est en effet consommée, sous ses différentes formes, par tous les secteurs d'activité (Figure 1-1).

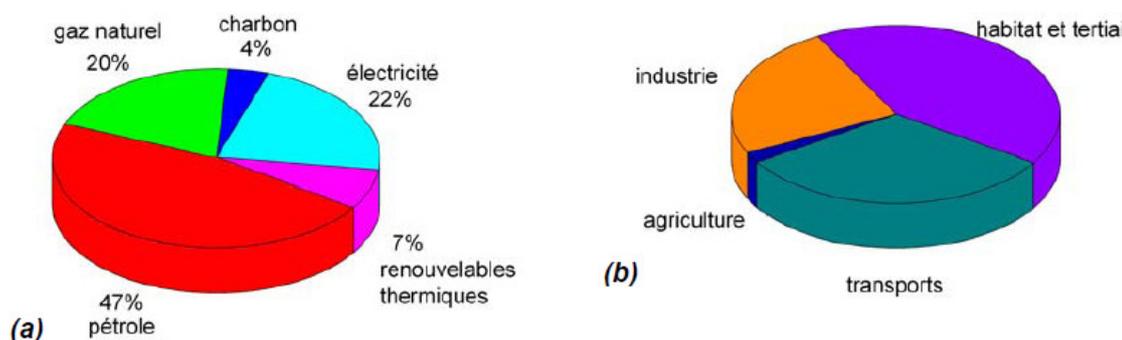


Figure 1-1 : Répartition en 2001 de la consommation d'énergie finale en France selon (a) le type d'énergie et (b) le secteur d'activité [11 Les renouvelables thermiques comprennent le bois et les déchets essentiellement, mais englobent également le solaire thermique et la géothermie.

A l'échelle mondiale, la production d'énergie repose à plus de 85% sur les énergies fossiles et fissiles (2004 : pétrole 34.3%, charbon 25.1%, gaz naturel 20.9%, uranium 6.5%). Cependant, ces ressources sont limitées et pourront difficilement satisfaire les besoins mondiaux grandissants des prochaines décennies. En particulier, la raréfaction du pétrole, et donc l'augmentation de son prix, pousse les Etats à chercher de nouvelles voies de production et de consommation d'énergie afin de réduire leur dépendance vis-à-vis de ce combustible. D'autre part, les émissions de gaz à effet de serre qui découlent de l'utilisation massive des énergies fossiles nous confrontent au phénomène de réchauffement climatique, la problématique la plus importante jamais rencontrée par l'humanité. Il y a désormais consensus autour de la nécessité de diviser par deux nos émissions

Introduction générale

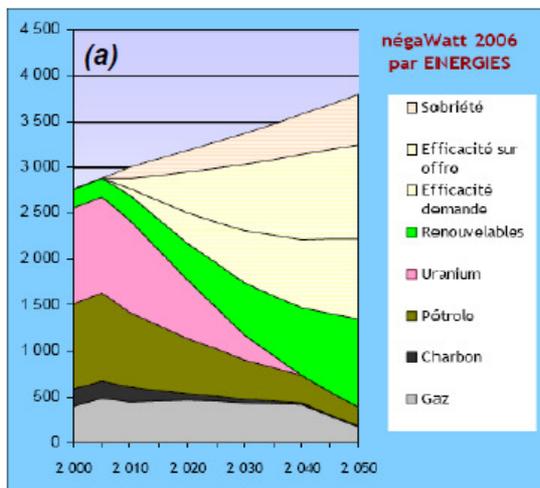
actuelles au niveau planétaire d'ici à 2050 et donc de les diviser par un facteur 3 à 5 dans les pays développés. Parmi les différents secteurs d'activité, la production d'électricité tient la place la plus importante dans les émissions de CO₂ (1/3 des émissions mondiales). Elle repose en effet aux 2/3 sur les énergies fossiles (2004: charbon 39.8%, gaz 19.6%, pétrole 6.7%) et il apparaît donc urgent de mettre en place de nouvelles politiques à ce niveau.

Partant du constat que la moitié de l'énergie consommée est gaspillée, la plupart des pays s'accordent à faire des efforts importants sur l'efficacité des modes de production et de consommation, couplés à une certaine sobriété des comportements. Sur la part restante, les énergies renouvelables doivent tenir une place de plus en plus importante car ce sont les seules qui permettent de répondre durablement à nos besoins en énergie sans épuiser la planète. Dans plusieurs pays et de manière indépendante, différents groupements d'experts ont élaboré des propositions de politique énergétique pour les cinquante prochaines années, à partir des technologies actuelles disponibles et déjà éprouvées (Figure 1-2.a). Ces différentes études montrent qu'il est possible de diviser par quatre nos émissions de gaz à effet de serre d'ici 2050, sans pour autant réduire notre confort de vie. Le principe de base est qu'il n'existe pas une solution « miracle » mais une diversité de solutions. Pour les mettre en place, il est cependant nécessaire de réagir immédiatement avec des investissements importants.

Pour la production d'électricité, le secteur photovoltaïque a un potentiel très important et pourrait devenir l'une des principales sources d'énergie à long terme. En effet, l'énergie que nous envoie le soleil représente une source inépuisable, équivalente à plus de 15000 fois l'énergie consommée sur Terre. La Figure 1-2.b illustre la surface de

Introduction générale

capteurs photovoltaïques nécessaire afin de couvrir la consommation des Etats-Unis (premier émetteur de gaz à effet de serre). De même, la surface de toitures exposée au sud en Europe permettrait de couvrir la totalité des besoins en électricité du continent. C'est bien sûr une image car l'approvisionnement continu en énergie se doit d'être multi-sources (hydraulique, éolien, biomasse, géothermie profonde, force marémotrice...). Néanmoins, le domaine photovoltaïque a de nombreux avantages : l'énergie solaire est relativement bien répartie à la surface du globe et la production d'électricité photovoltaïque coïncide avec les pics de consommation (journée). De plus, les systèmes exigent peu d'entretien, sont fiables, modulables, non polluants et silencieux. Enfin, le retour sur investissement « énergétique » est relativement court : il faut en moyenne 3 à 4 ans pour rembourser l'énergie consommée par la fabrication des panneaux (pour une durée de vie de 25 à 50 ans).



Avec des modules à 10% de rendement



Figure 1-2 : (a) Evolution de la consommation en énergie primaire en France selon le scénario proposé par l'association négaWatt³ (en TWh). (b) Surface de capteurs photovoltaïques nécessaire pour couvrir les besoins énergétiques des Etats-Unis

Au niveau mondial, ce secteur connaît une progression très importante avec une croissance annuelle de plus de 40% : plus d'1 GW de panneaux

Introduction générale

photovoltaïques ont été installés en 2005 [4] (Figure 1-3.a). En conjugaison avec l'augmentation du prix des énergies fossiles, ce développement conduit à une compétitivité accrue de l'électricité solaire. Si les prix baissent d'environ 5% par an, le principal inconvénient de l'énergie photovoltaïque reste cependant le coût de production. La recherche doit donc intervenir à ce niveau de manière à développer des procédés de fabrication moins onéreux tout en garantissant des rendements de conversion stables, voire meilleurs. L'industrie photovoltaïque repose essentiellement sur l'utilisation du silicium comme matériau de base (-98% - Figure 1-3.b) [5]. Ce semi-conducteur présente en effet différents avantages : il est abondant à la surface du globe, il n'est pas toxique et sa technologie est bien maîtrisée grâce au développement de la microélectronique. Ce matériau est utilisé sous différentes formes : monocristallin, multi cristallin, amorphe, ruban, microcristallin. Le silicium multi-cristallin est de moins bonne qualité que sa variante monocristalline mais permet d'atteindre des rendements de conversion relativement élevés pour des coûts de fabrication largement moindres. Ainsi, ce type de silicium occupe actuellement la part la plus importante de la production (52.3%).

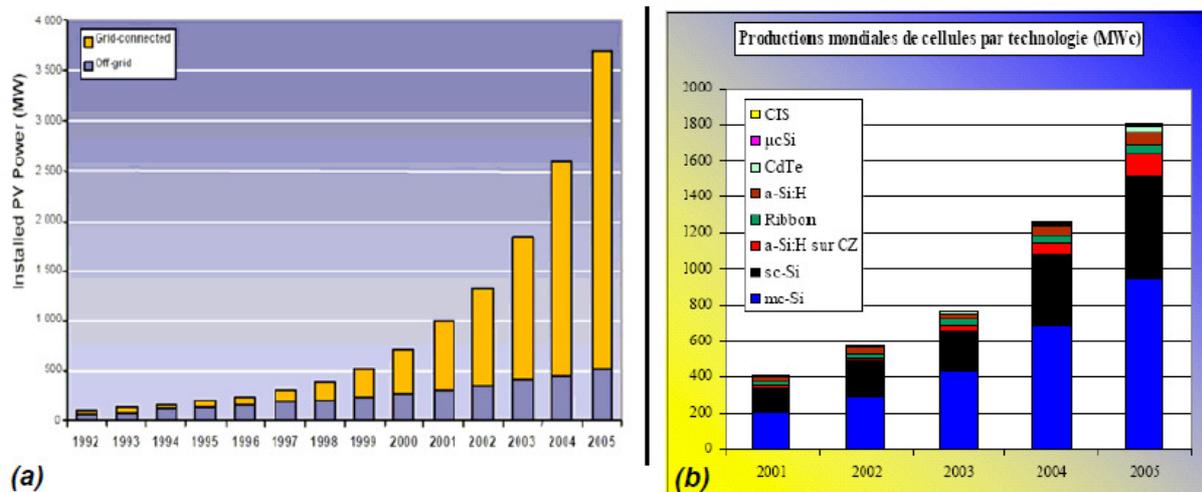


Figure 1-3 : (a) Puissance cumulée installée dans le monde (connecté ou non au réseau ; 1992-2005) [4]. (b) Production mondiale de cellules par technologie (2001-2005) [5].

Introduction générale

Dans la fabrication des cellules photovoltaïques en silicium, le dépôt d'une couche mince de nitrure de silicium hydrogéné $\text{SiN}_x\text{:H}$ est une étape très importante. En effet, ce matériau fait office de couche antireflet (CAR), qui permet de réduire considérablement les pertes optiques. De plus, sa composition chimique, et en particulier sa grande teneur en hydrogène, lui confèrent des propriétés remarquables pour neutraliser (passiver) les défauts situés à la surface et dans le volume du silicium, notamment pour un substrat multi cristallin. Grâce à cette seule étape, il résulte ainsi une nette amélioration du rendement de conversion des cellules photovoltaïques. Néanmoins, l'origine de ces propriétés intéressantes n'est pas complètement cernée et sujet à discussion.

Dans le domaine du photovoltaïque, le nitrure de silicium est couramment élaboré par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Pour cela, nous consacrons ce travail à une meilleure compréhension des couches antireflets à base de nitrure de silicium hydrogéné déposé à faible température et par PECVD. Le plan de notre travail est le suivant :

- Le chapitre I permet de présenter le fonctionnement de la cellule photovoltaïque au silicium. Nous y rappelons le principe de la conversion photovoltaïque, ainsi que les couches minces et le nitrure de silicium.
- Le chapitre II présente la technique de dépôt PECVD.
- Le chapitre III est consacré à l'étude des couches SiN:H par spectromètre infrarouge à transformation de Fourier (FTIR). Puis on passe à la réalisation de notre objectif principal et qui réside dans le calcul de la concentration d'hydrogène confiné dans les couches de nitrure de silicium hydrogéné.

Chapitre I: Cellules photovoltaïques et couches minces de silicium

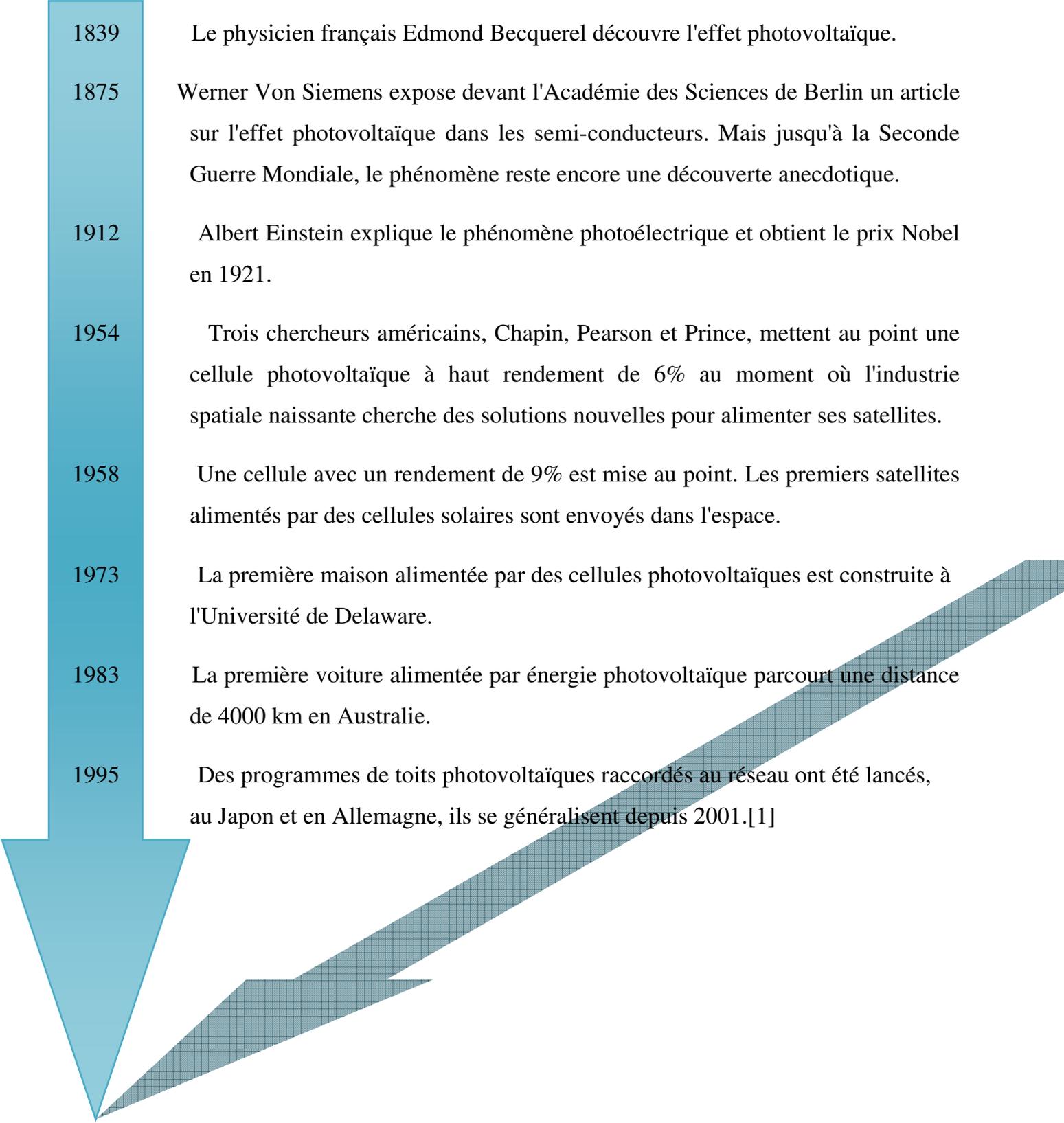
I.1 INTRODUCTION

L'irradiation solaire annuelle sur l'ensemble de la planète au niveau de la mer (754 millions de TWh) représente plus de 5000 fois l'énergie que nous consommons, estimée à environ 140 000 TWh .

L'énergie solaire photovoltaïque provient de la conversion du rayonnement électromagnétique du soleil en électricité. Ceci est possible depuis la découverte de l'effet photovoltaïque via les matériaux semiconducteurs comme le silicium.

Pour cela, nous allons parler dans ce chapitre des notions fondamentaux concernant le photovoltaïque (principe de fonctionnement et caractérisation I-V). Ensuite, nous allons faire un petit rappel sur les couches minces de nitrure de silicium.

HISTORIQUE

- 
- 1839 Le physicien français Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque.
- 1875 Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Mais jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale, le phénomène reste encore une découverte anecdotique.
- 1912 Albert Einstein explique le phénomène photoélectrique et obtient le prix Nobel en 1921.
- 1954 Trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince, mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement de 6% au moment où l'industrie spatiale naissante cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites.
- 1958 Une cellule avec un rendement de 9% est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.
- 1973 La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware.
- 1983 La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 km en Australie.
- 1995 Des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, ils se généralisent depuis 2001.[1]

I.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT :

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semiconducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement *dopée de type n* et *dopée de type p*. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau *n* diffusent dans le matériau *p*. La zone initialement dopée *n* devient chargée positivement, et la zone initialement dopée *p* chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone *n* et les trous vers la zone *p*. Une jonction (dite *p-n*) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones *n* et *p*, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir, engendrant ainsi une paire électron-trou. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone *n* rejoignent les trous de la zone *p* *via* la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel: le courant électrique circule (figure 1).

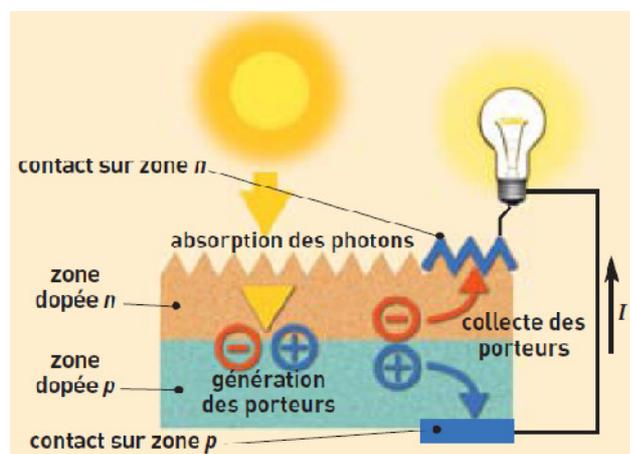


Figure 1: Principe de fonctionnement

L'effet repose donc à la base sur les propriétés semiconductrices du matériau et son dopage afin d'en améliorer la conductivité. Le silicium employé aujourd'hui dans la plupart des cellules a été choisi pour la présence de quatre électrons de valence sur sa couche périphérique (colonne IV du tableau de Mendeleïev). Dans le silicium solide, chaque atome – dit tétravalent – est lié à quatre voisins, et tous les électrons de la couche périphérique participent aux liaisons. Si un atome de silicium est remplacé par un atome de la colonne V (phosphore par exemple), un de ses cinq électrons de valence ne participe pas aux liaisons; par agitation thermique, il va très vite passer dans la bande de conduction et ainsi devenir libre de se déplacer dans le cristal, laissant derrière lui un trou fixe lié à l'atome de dopant. Il y a conduction par un électron, et le semi-conducteur dit *dopé de type n*. Si au contraire un atome de silicium est remplacé par un atome de la colonne III (bore par exemple) à trois électrons de valence, il en manque un pour réaliser toutes les liaisons, et un électron peut rapidement venir combler ce manque et occuper l'orbitale vacante par agitation thermique. Il en résulte un trou dans la bande de valence, qui va contribuer à la conduction, et le semi-conducteur est dit *dopé de type p*. Les atomes tels que le bore ou le phosphore sont donc des dopants du silicium. Les cellules photovoltaïques sont assemblées pour former des modules. [2]

I.2.1 Les matériaux semiconducteurs

Les semiconducteurs intrinsèques, éléments de la quatrième colonne du tableau périodique des éléments constituent des cristaux qui peuvent devenir conducteurs sous certaines conditions. Pour expliquer ce phénomène, il convient dans un premier temps de décrire la structure électronique des atomes. Les électrons occupent les bandes énergétiques les plus basses dans leur état normal. Ces différentes bandes d'énergie accessibles sont séparées par des bandes énergétiques interdites appelées « gap » qui constituent de véritables barrières énergétiques :

$$DE = E_c - E_v \cong 1 \text{ eV} \quad (\text{I.1})$$

Cellules photovoltaïques et couches minces de silicium

En outre, on appelle bande de valence la bande la plus élevée en énergie occupée par les électrons et bande de conduction, la bande énergétique accessible située au-dessus de la bande de conduction.

Lorsqu'il y a apport d'énergie, comme c'est le cas avec un rayon lumineux incident, les électrons de la bande de valence sont susceptibles de traverser la bande interdite et de passer dans la bande de conduction. Dès lors, ces électrons deviennent libres et sont capables de se déplacer à l'intérieur du cristal.

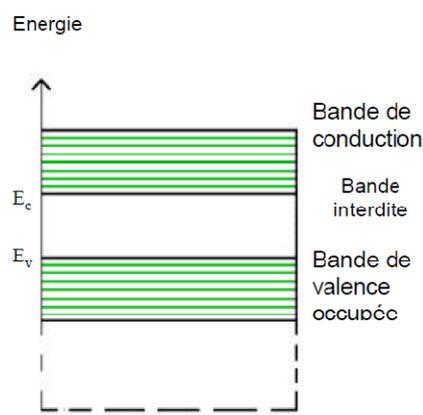


Figure 2: Bandes énergétiques au sein d'un atome

a) Dopage d'un semi-conducteur

La technique du dopage d'un cristal semi-conducteur consiste en l'appauvrissement ou l'enrichissement du nombre d'électrons au sein de ce cristal. Pour ce faire, on introduit au sein de la structure tétravalente du cristal semi-conducteur un atome accepteur ou donneur d'électrons.

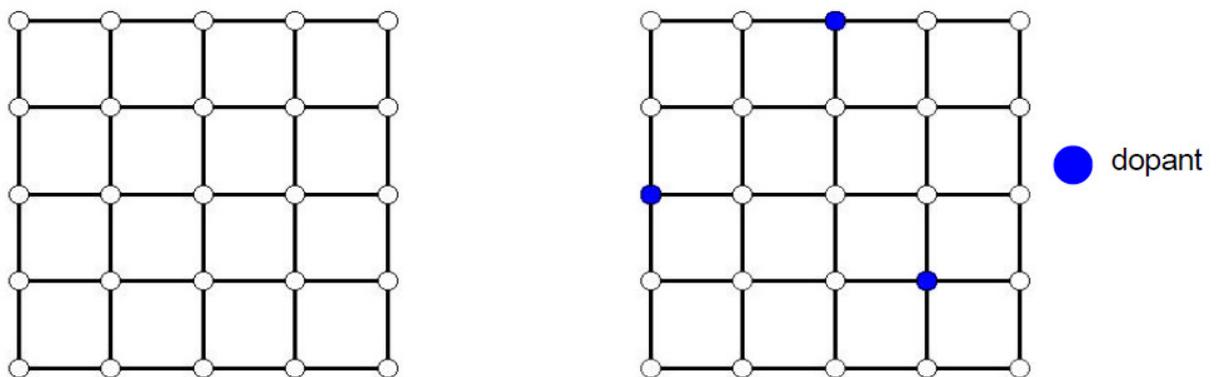
Réalisation d'un semi-conducteur dopé p

On fabrique ici un semi-conducteur déficitaire en électron. dans ce but, on introduit au sein d'un cristal semi-conducteur un atome de la troisième colonne du tableau périodique des éléments, par exemple le bore possédant 3 électrons de

valence sans modifier la structure tétravalente du cristal. De ce fait, une des liaisons réalisées avec les quatre voisins semi-conducteurs de cet atome se trouve constituée par la mise en commun d'un unique électron au lieu de deux. Un trou, ou site laissé vacant par un électron, est ainsi créé.

Réalisation d'un semi-conducteur dopé n

On fabrique ici un semi-conducteur excédentaire en électrons en introduisant cette fois au sein du cristal un atome de la cinquième colonne du tableau périodique des éléments par exemple le phosphore possédant 5 électrons de valence sans encore modifier la structure initial. De ce fait, une des liaisons réalisées avec les quatre voisins semi-conducteurs de cet atome se trouve constituée par la mise en commun de trois électrons au lieu de deux. Un électron excédentaire capable de se déplacer au sein du cristal est ainsi créé.



b) Création de la jonction P-N

Une jonction P-N résulte de la mise en contact 2 deux cristaux semi-conducteurs, l'un dope (figure 4). Sous l'effet d'un gradient de charge, les électrons excédentaires de la zone N vont avoir tendance à migrer vers la zone P déficitaire en électrons et inversement pour les trous de la zone P (figure 5). Cependant, tous les électrons migrateurs ne possèdent pas une énergie suffisante pour recouvrir tous les trous de la zone P. Certains de ces électrons vont donc rester du côté P et de même

Cellules photovoltaïques et couches minces de silicium

pour certains trous ayant migré du côté N. Il en résulte une recombinaison des charges au niveau de la zone de contact et la création d'une différence de potentiel DDP locale au niveau de la zone de contact. C'est une barrière de potentiel.

En effet, cette différence de potentiel ne permet plus la migration d'éventuels électrons libres de N vers la zone P et de trous de la zone P vers la zone N (figure 6). Ils sont au contraire repoussés vers les bords de leur zone d'appartenance. La jonction PN est ainsi réalisée.[3]

Illustration de la création de la jonction P-N

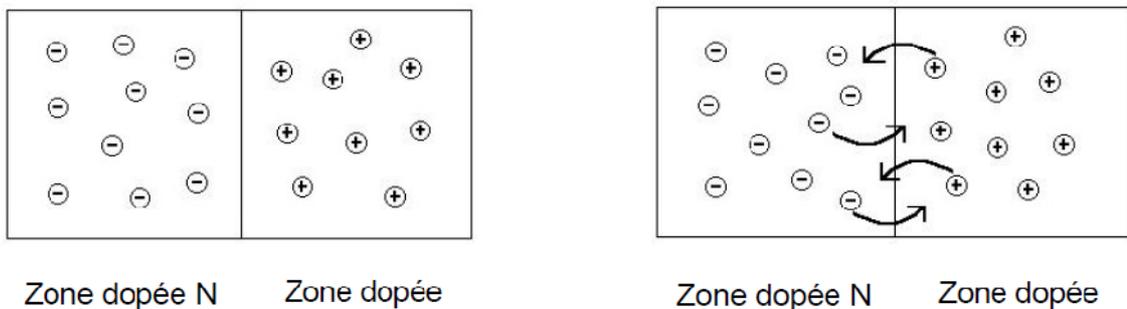


Figure 4: Mise en contact 2 semi-conducteurs dopés **Figure 5:** Migration sous l'effet du gradient charge

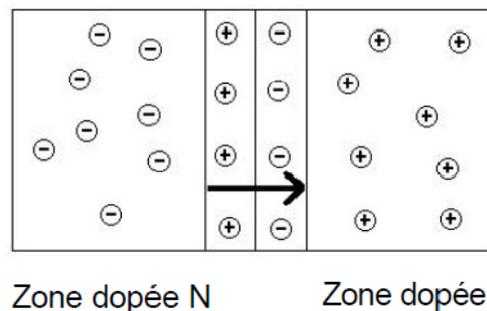


Figure 6: Création de la barrière de potentiel au niveau de la zone de contact

Alors la structure d'une cellule solaire est similaire à celle d'une jonction P-N, le courant sous obscurité dans une telle structure est donné par la formule :

$$I_{obs} = I_s \left(\exp\left(\frac{qv}{nkT}\right) - 1 \right) \quad (I.2)$$

Le facteur I_s appelé courant inverse de la jonction P-N, a deux composantes :

Cellules photovoltaïques et couches minces de silicium

- Le courant de diffusion des porteurs minoritaires, constitué par les électrons de la région P et les trous de la région N qui parviennent à atteindre la zone de charge d'espace par diffusion.

- Le courant de génération thermique dû aux paires électrons-trous créées thermiquement dans la zone de charge d'espace. Le facteur n , compris entre 1 et 2, représentant le coefficient d'idéalité de la jonction P-N, permet de tenir compte des différentes composantes du courant direct circulant dans la jonction P-N :

- les composantes dues aux recombinaisons dans les régions N et P constituent les courants de la diffusion des électrons et des trous ($n=1$).

- la composante due aux recombinaisons dans la zone de charge d'espace constitue le courant de recombinaison de la jonction ($n=2$).

Sous éclairement les paires électrons-trous photo-générées dans la zone de charge d'espace (ZCE) sont instantanément séparées par le champ électrique y régnant (figure 7).

Les trous charges positives se voient accélérés vers la zone P, les électrons charges négatives, vers la zone N. Trous et électrons deviennent alors majoritaires : c'est le photo-courant de génération. Parallèlement, les porteurs minoritaires, trous générés de côté N et électrons générés côté P, créent un gradient de concentration et diffusent dans le matériau. S'ils atteignent la ZCE sans se recombiner, le champ électrique leur fait traverser la zone déplétée afin d'atteindre la région où ils deviennent majoritaires : c'est le photo-courant de diffusion.

La présence de contact ohmique assure la collecte des porteurs d'où la création d'un courant photogénérée I_{ph} , somme des deux contributions précédentes, et qui participe au courant total selon la relation :

$$I = I_{obs} - I_{ph} = I_s \left(\exp\left(\frac{qv}{nkT}\right) - 1 \right) - I_{ph} \quad (I.3)$$

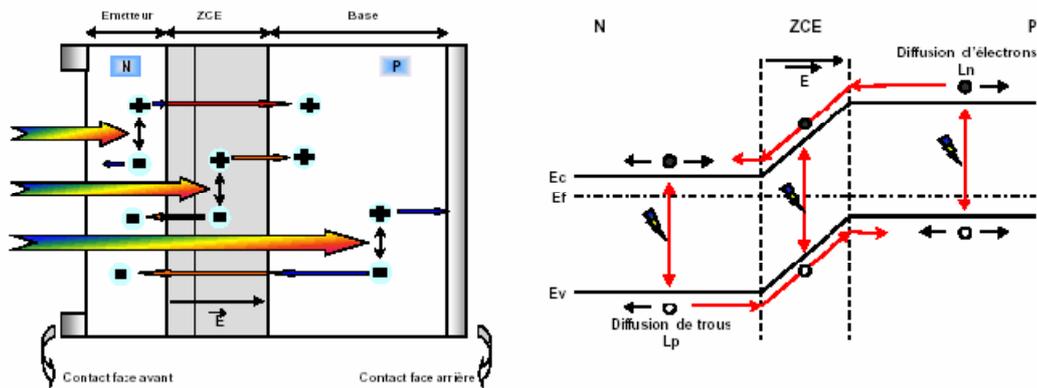


Figure 7: Structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque sous éclairage

Comme la longueur de diffusion photogénérée (L_n) d'électron est supérieure à celle des trous photogénérés (L_p), on dope préférentiellement la base de type P. De plus elle est faiblement dopée (10^{15} à 10^{16} at/cm³) afin de limiter la recombinaison. Le fort dopage de la zone N, appelée émetteur, assure l'existence d'un champ électrique suffisant dans la ZCE et minimise la résistance série au niveau du contact métallique.[4]

I.3 LES DIFFERENTS PARAMETRES DE LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE

I.3.1 Caractéristiques I(V)

La capacité d'une cellule à produire de l'énergie est mesurée grâce à sa caractéristique courant-tension (Figure 8).

On peut facilement obtenir à partir de cette caractéristique certains paramètres qui vont nous renseigner sur les phénomènes physiques mis en jeu dans la cellule.

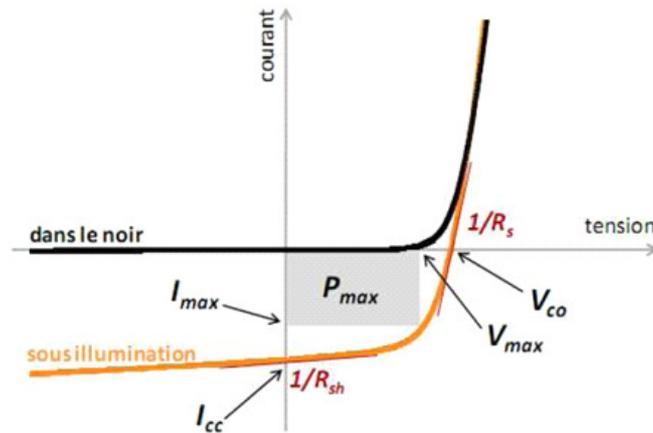


Figure 8: Caractéristique d'une cellule photovoltaïque

a) Le courant de court-circuit I_{cc}

Il s'agit du courant lorsque le potentiel appliqué à la cellule est nul. C'est le plus grand courant que la cellule peut fournir. Celui-ci est fonction de la température, de la longueur d'onde du rayonnement, de la surface active de la cellule, de la mobilité des porteurs et est linéairement dépendant de l'intensité lumineuse reçue.

b) La tension de circuit ouvert V_{co}

Elle représente la tension aux bornes de la cellule sous éclairage sans circuit de charge. V_{co} est donnée par la relation :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{cc}}{I_s} + 1 \right) \quad (I.4)$$

c) Le facteur de forme FF

Il s'agit d'un rapport qui rend compte de la qualité de la forme de la caractéristique courant-tension. Il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc}V_{co}} = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{cc}V_{co}} \quad (I.5)$$

Où I_{\max} et V_{\max} représente le couple intensité-tension pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximale. Le facteur de forme théorique est compris entre 0.25 et 1.

Le facteur de forme peut aussi donner des informations sur la qualité des interfaces matériau-électrode. Lorsque sa valeur descend en dessous de 25%, cela trahit généralement la présence d'un contact non-ohmique ou d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau-électrode.

d) Le rendement

Il est défini par le rapport entre l'énergie maximale délivrée par la cellule P_{\max} et l'énergie lumineuse incidente P_{in} :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF * I_{cc} * V_{co}}{P_{in}} \quad (I.6)$$

L'efficacité maximale de conversion d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée.

I.3.2 Schéma équivalent d'une cellule

Si l'on considère le cas simple d'une cellule idéale à jonction donneur-accepteur soumise à un flux lumineux, celle-ci fonctionne comme un générateur de courant. Son schéma équivalent (Figure 9) est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant.

R_s est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. La pente de la courbe $I(V)$ au point V_{co} représente l'inverse de la résistance série ($1/R_s$).

R_{sh} est une résistance parallèle liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. La pente de la courbe $I(V)$ au point I_{cc} représente l'inverse de la

Cellules photovoltaïques et couches minces de silicium

résistance shunt ($1/R_{sh}$). Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} . Le cas idéal est représenté par R_{sh} égale à l'infini et R_s égale à zéro.[5]

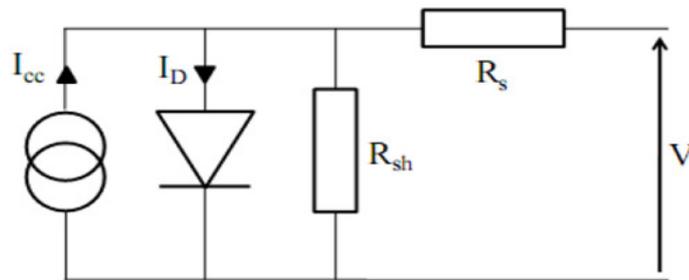


Figure 9: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.

Les valeurs de ces résistances peuvent être déterminées grâce à l'inverse de la pente de la courbe $I(V)$ à $V=0$ ($p^{-1} = R_{sh}$) et à $I=0$ ($p^{-1} = R_s$). L'influence de ces deux paramètres sur les courbes $I(V)$ est résumée dans la Figure 10.

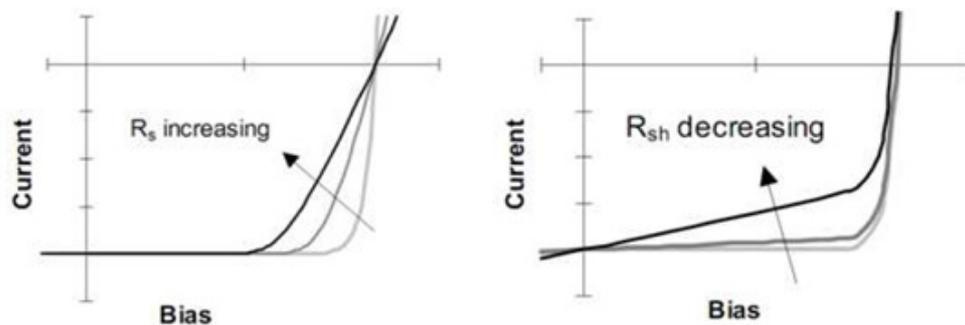


Figure 10 : Influence théorique de la résistance série (R_s) et la résistance parallèle (R_{sh}) d'une cellule photovoltaïque sur sa courbe $I(V)$.

Plus la pente de la courbe intensité-tension à $V=V_{co}$ est grande, plus la résistance série est faible et plus la valeur du facteur de forme sera élevée, entraînant une amélioration des performances globales du dispositif. A contrario, plus la pente de la courbe intensité tension à $I=I_{cc}$ est grande, plus la résistance parallèle est faible et plus la valeur du facteur de forme sera basse, entraînant une détérioration des performances globales du dispositif.

I.3.3 Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque

La réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque est le rapport entre le courant généré par la cellule et la puissance lumineuse incidente, en fonction des différentes longueurs d'onde formant le rayonnement incident. La réponse spectrale RS est donnée par la relation :

$$RS = \frac{q\lambda}{hc} EQE \quad (I.7)$$

EQE représente le rendement quantique externe de la cellule, c'est-à-dire le rapport du nombre de porteurs générés sur le nombre de photons incidents. Pour une longueur d'onde donnée, le rendement quantique externe est égal à 1 si chaque photon génère un électron. Si l'on prend en compte la réflectivité de la surface de la cellule photovoltaïque, on détermine son rendement quantique interne IQE.

On peut alors accéder au comportement et à l'efficacité de chaque région constitutive de la cellule. Ainsi, en raison de la variation du coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde (figure 11), l'émetteur (en surface de la cellule) collecte les photons de faible longueur d'onde alors que la base ne prend en compte que les photons de grande longueur d'onde (figure 12).

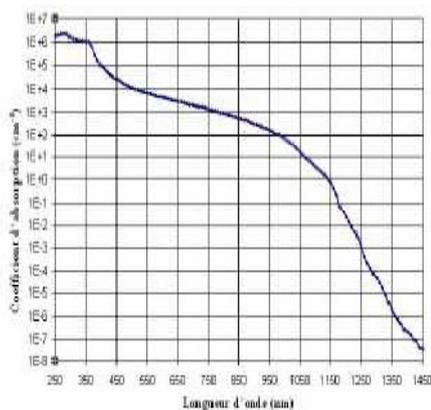


Figure 11: Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde.

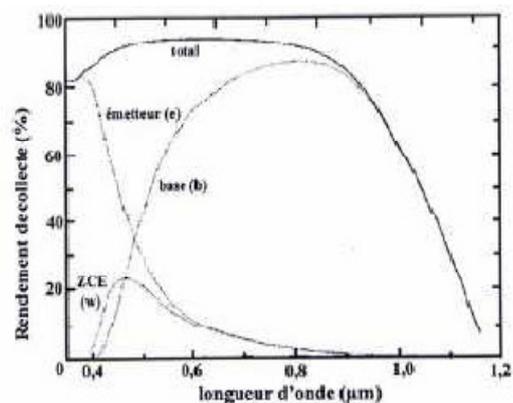


Figure 12: Exemple de réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque.

La limite supérieure en longueur d'onde correspond au gap du silicium soit 1,12eV, limite qui peut être amenée à 1,052eV si l'on prend en compte l'absorption assistée par phonons.[4]

I.4 COUCHES MINCES

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, l'épaisseur, a été fortement réduite au nanomètre. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bi dimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi dimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

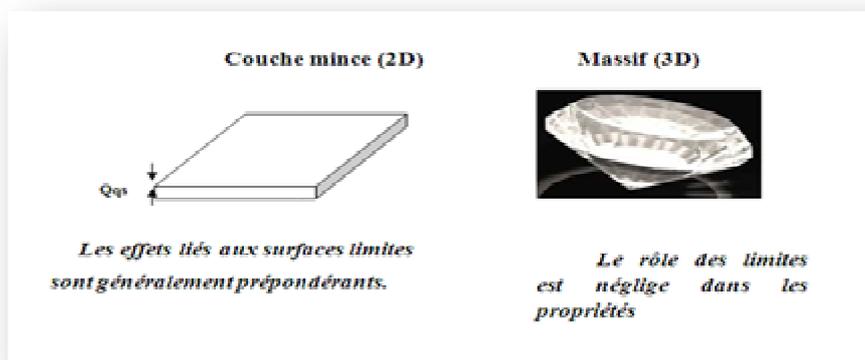


Figure 13 : les couches minces

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, elle reste toujours solidaire du support

sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on puisse séparer le film mince du dit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il faut aussi noter qu'en égard au procédé de fabrication employé, une couche mince est souvent fortement polluée lors de sa fabrication par les molécules gazeuses environnantes, à tel point que sa structure juste après formation s'apparente sensiblement à celle d'une éponge, et que cela va évidemment avoir aussi une influence sur les propriétés physiques. On sera généralement amené à faire subir à une couche mince un traitement post-déposition destiné à en améliorer la structure, c'est à dire à éliminer au mieux les gaz occlus qui, sauf exception, n'apportent aucune caractéristique intéressante au matériau. On imagine aisément que selon la procédure employée le résultat obtenu pourra donc être sensiblement différent.

Il résulte cependant de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince (bi dimensionnalité et présence d'un substrat support de fabrication sur lequel la couche est construite par empilement successif d'atomes) la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction.

Les méthodes de préparation de couches minces sont extrêmement nombreuses. Nous ne citerons ici que les plus couramment employées dans le domaine de l'électronique (ce qui tendrait à exclure quasiment toutes les applications et méthodes spécifiques de la chimie, la pharmacie, la biologie... Cependant en raison de leur importance économique, nous avons consacré quelques paragraphes à ces domaines).

Les principales méthodologies de fabrication utilisées par les fabricants de composants électroniques actifs ou passifs font appel à des procédures physiques de dépôt du matériau sur un substrat initialement dépourvu de dépôt. La couche mince

va donc croître en épaisseur à partir de zéro. Il est à noter que bien que l'on dispose de procédés de décapage permettant de niveler angström par angström un matériau, on n'utilise pratiquement jamais ce moyen pour obtenir une couche mince d'épaisseur donnée.

En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique.

I.5 Le nitrure de silicium SiN :

Le nitrure de silicium est un matériau de grande importance technologique en raison de ses propriétés électroniques et mécaniques, ce qui le rend intéressant pour plusieurs applications. En effet, compte tenu de ses propriétés mécaniques à des températures élevées il est considéré comme un matériau prototype pour l'utilisation dans les composantes des moteurs et les outils de sciage ; par ailleurs, il a trouvé beaucoup d'applications dans l'industrie microélectronique à cause de ses propriétés électroniques : fonction diélectrique élevée, large bande interdite, barrière de diffusion des impuretés, résistance contre les radiations. Ceci a mené à l'utiliser dans les transistors à couches minces (TFT), les mémoires non-volatiles et les cellules solaires.

Dans l'industrie photovoltaïque en particulier, le nitrure de silicium SiN, sous sa variante amorphe hydrogénée SiN_x:H, s'est imposé rapidement puisqu'il peut servir à la fois comme couche antireflet peu coûteuse et plus efficace que l'oxyde de silicium, et également assurer une passivation des défauts électriquement actifs (liaisons pendantes en surface).

De plus, la couche $\text{SiN}_x\text{:H}$ contient de l'hydrogène à des concentrations dépendantes de la technique et des paramètres de dépôt, mais qui sert à la passivation des défauts en volume (cristallographiques et impuretés) des substrats silicium.

Ceci est d'autant plus efficace que le matériau Si est de mauvaise qualité électronique (silicium multi cristallin ou ruban). Les films de nitrure de silicium pourraient être déposés par différentes méthodes de dépôt dites physiques ou chimiques. En particulier, ils sont déposés à basses températures ($T < 500^\circ\text{C}$) par voie gazeuse assistée par plasma (PECVD) pour des applications photovoltaïques.

CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis d'aborder le fonctionnement et les caractéristiques d'une cellule photovoltaïque. Aussi, la présentation des couches minces et de nitrure de silicium. Le but de ce travail est de comprendre le principe de fonctionnement des cellules solaires et de maîtriser l'utilisation des couches minces.

Chapitre II : TECHNIQUE DE DEPOT PECVD

INTRODUCTION

La préparation des matériaux moléculaires sous forme de film est une étape indispensable à réaliser pour envisager leur intégration dans les futures générations de composants. Le dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse (CVD pour Chemical Vapor Deposition) est couramment utilisé en Sciences des Matériaux pour déposer des films de matériaux durs métalliques ou céramiques. Son application au dépôt de matériaux moléculaires est plus "confidentielle".

Dans ce chapitre, nous présentons la technique de dépôt CVD , ou on cite la technique PECVD. Enfin, nous exposons les différents mécanismes physico-chimiques intervenant dans un dépôt PECVD.

II.1 Méthode général de dépôt :

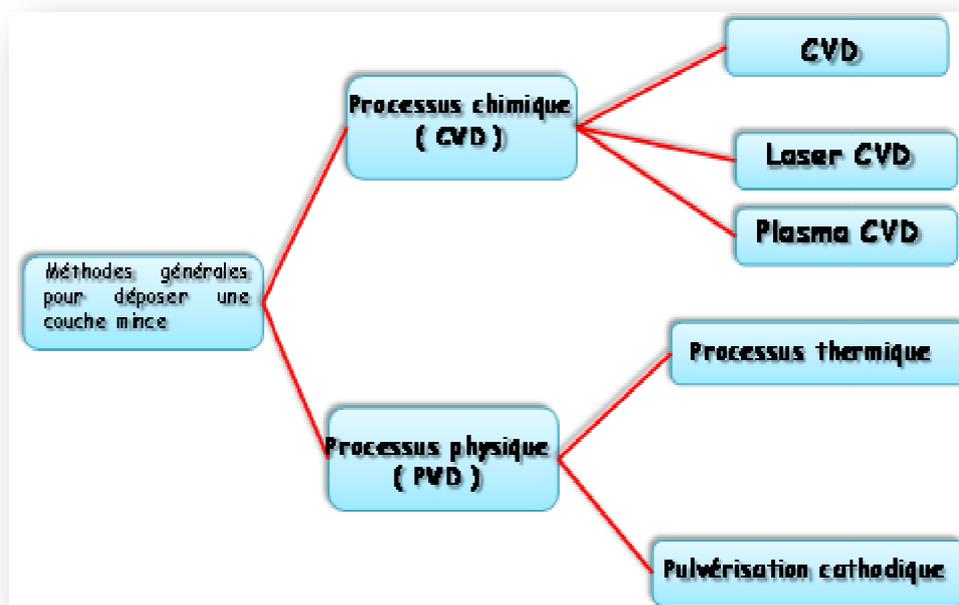


Figure 1 Méthodes de dépôts [5]

II.1.1 Processus physique (PVD) :

Dans les procédés de dépôt par 'voie physique' (PVD) l'élément ou le matériau à déposer est généré par un processus physique, basse pression (de l'ordre du Pascal ou inférieure).

II.1.2 Processus chimique (CVD) :

a. Principe de base :

Le dépôt chimique en phase vapeur CVD (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 sur la figure 15.

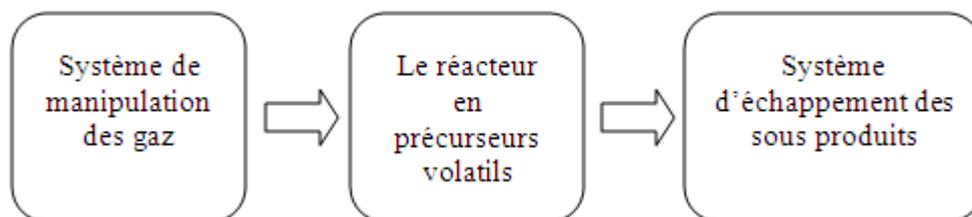


Figure 2 : principales parties d'un équipement de dépôt CVD

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. Ces étapes sont illustrées sur la figure 16 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. Absorption 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. [6]

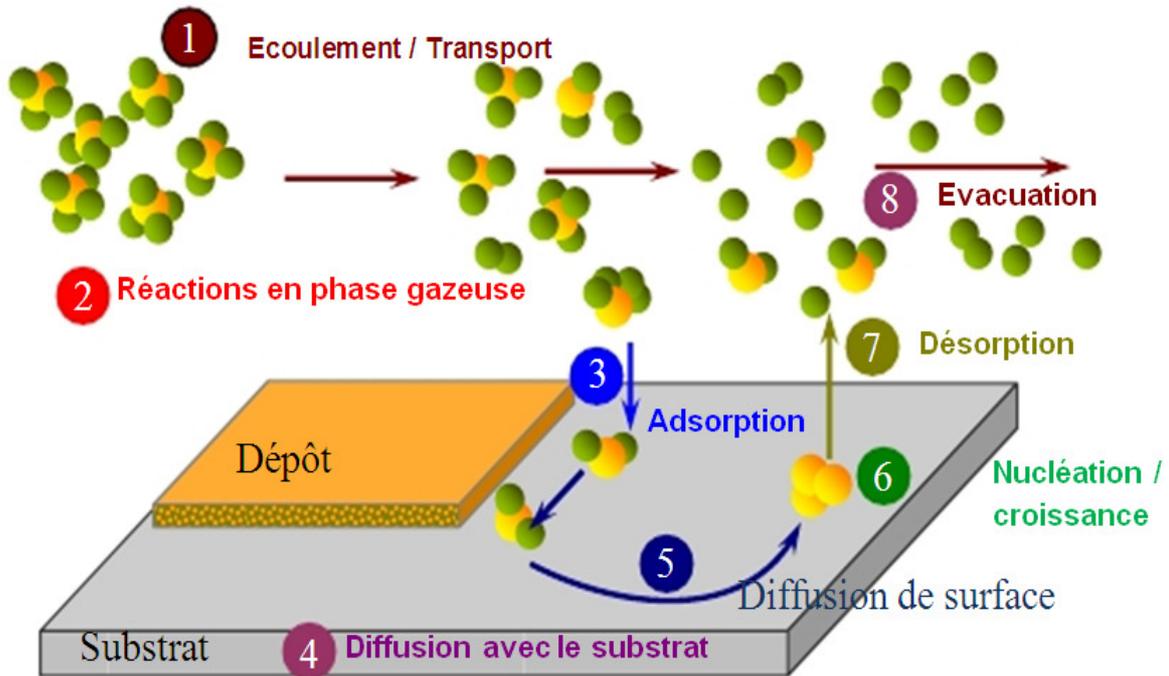


Figure 3: Schéma descriptif d'un dépôt en phase vapeur chimique [6]

Toutes ces étapes se présentent au cours d'un dépôt CVD de façon séquentielle et le taux de déposition est déterminé principalement par l'étape la plus lente. De ce fait, chaque étape du dépôt doit être rigoureusement contrôlée afin d'obtenir une couche «reproductible» d'épaisseur uniforme, de composition homogène et de qualités physico-chimiques désirées. Par ailleurs, un tel contrôle nécessite des notions approfondies de thermodynamique, de transfert thermique, de chimie cinétique, de diffusion et d'hydrodynamique, responsables de la réalisation de chacune des étapes citées.

II.2 CROISSANCE DES FILMS ET NUCLEATION :

La croissance d'un film mince par CVD est établie comme nous l'avons vu ci-dessus par l'exposition du substrat à un gaz de précurseurs. La structure du film obtenu est déterminée par les processus de nucléation et de diffusion en surface qui

sont influencés par température de substrat, la pression du réacteur, l'état de la surface du substrat et la composition de la phase gazeuse.

La nucléation est définie comme étant les premiers instants de dépôt pendant lesquels la surface n'est pas totalement recouverte d'une couche continue.

II.2.1 Techniques et type 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 type 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 de Silicium poly-cristallin, 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 ou seul le substrat est maintenu à température élevée.

C. La géométrie de la chambre de réaction :

La figure 05 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 semi-conducteurs composés à partir des précurseurs organométalliques (OMVPE).

Les réacteurs de type 'Barrel' ont été mis en œuvre pour l'épitaxie de silicium principalement. IL présente l'avantage de permettre l'introduction de 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'impureté et de particules liés aux dépôts sur celle-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 masse au substrat.

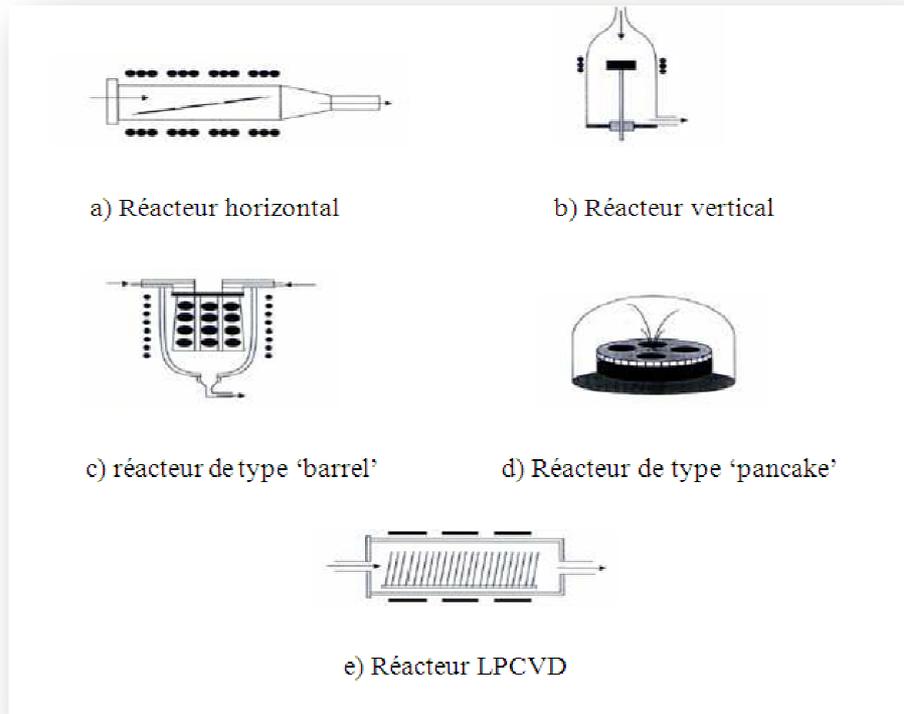


Figure 4 : Différent type de réacteur [4]

II.3 VARIANTES DU DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR :

L'épitaxie en phase vapeur consiste à faire croître un cristal à partir de sources gazeuses décomposées au contact d'un substrat chauffé.

La multiplicité des sources gazeuses assure une grande diversité tant dans la nature du matériau épitaxié que dans ses possibilités de dopage.

La pression à laquelle se déroule la croissance cristalline permet de différencier plusieurs méthodes d'épitaxie en phase vapeur :

- **Atmospheric pressure CVD (APCVD)** : CVD réalisée à pression atmosphérique
- **Low-pressure CVD (LPCVD)** : CVD réalisée à pression sous-atmosphérique. Les pressions réduites tendent à réduire les réactions en phase gazeuse non désirées et augmentent l'uniformité des films le long des substrats. La plupart des procédés CVD actuel sont soit LPCVD soit UHVCVD.

- **Ultrahigh vacuum CVD (UHVCVD)** : CVD réalisée à pression très basse, typiquement sous 10^{-6} Pa.
- **Procédés assistés par *plasma*** :
 - **Plasma-Enhanced CVD (PECVD)** : Dans lequel un plasma est employé pour augmenter le taux de réactions des précurseurs. Cette variante permet le dépôt à des températures plus faibles (la température étant souvent un point bloquant).
 - **Remote plasma-enhanced CVD (RPECVD)** : Similaire au PECVD, sauf que le substrat n'est pas directement dans la région de la décharge plasma. Cela permet des traitements à température ambiante.
- **Rapid Thermal CVD (RTCVD)** : CVD qui utilisent des lampes de chauffage ou d'autres méthodes pour chauffer rapidement le substrat de plaquette.
- **Vapor Phase Epitaxy (VPE)** : Épitaxie en phase vapeur, le réacteur d'épitaxie devra alors tenir compte des caractéristiques de la technique choisie.

II.3.1 Technique de dépôt PECVD :

a. Définition d'un plasma :

Par définition, un plasma est un gaz totalement ou partiellement ionisé contenant à la fois des molécules ionisées, des molécules neutres, des radicaux et des électrons.

b. Description du plasma :

Le plasma, tout comme le *solide*, le *liquide*, ou le *gaz*, est un état de la matière. Il n'est visible sur Terre qu'à très haute température, quand l'énergie est telle qu'elle réussit à arracher des électrons aux atomes. On observe alors ce qu'il est convenu d'appeler une sorte de « soupe » d'électrons extrêmement actifs dans laquelle « baignent » des noyaux d'atomes.

Le terme plasma, appelé aussi « quatrième état de la matière », a été utilisé en physique pour la première fois par le physicien américain Irving Langmuir en 1928 par analogie avec le plasma sanguin auquel ce phénomène s'apparente visuellement.

Dans les conditions usuelles, un milieu gazeux ne permet pas la conduction de l'électricité. Lorsque ce milieu est soumis à un champ électrique faible, un gaz pur est considéré comme un isolant parfait, car il ne contient aucune particule chargée libre (électrons ou ions positifs). Les électrons libres et les ions positifs peuvent apparaître si on soumet le gaz à un champ électrique de forte intensité ou à des températures suffisamment élevées, si on le bombarde de particules ou s'il est soumis à un champ électromagnétique très intense.

Lorsque l'ionisation est assez importante pour que le nombre d'électrons par unité de volume soit comparable à celui des molécules neutres, le gaz devient alors un fluide très conducteur qu'on appelle plasma.

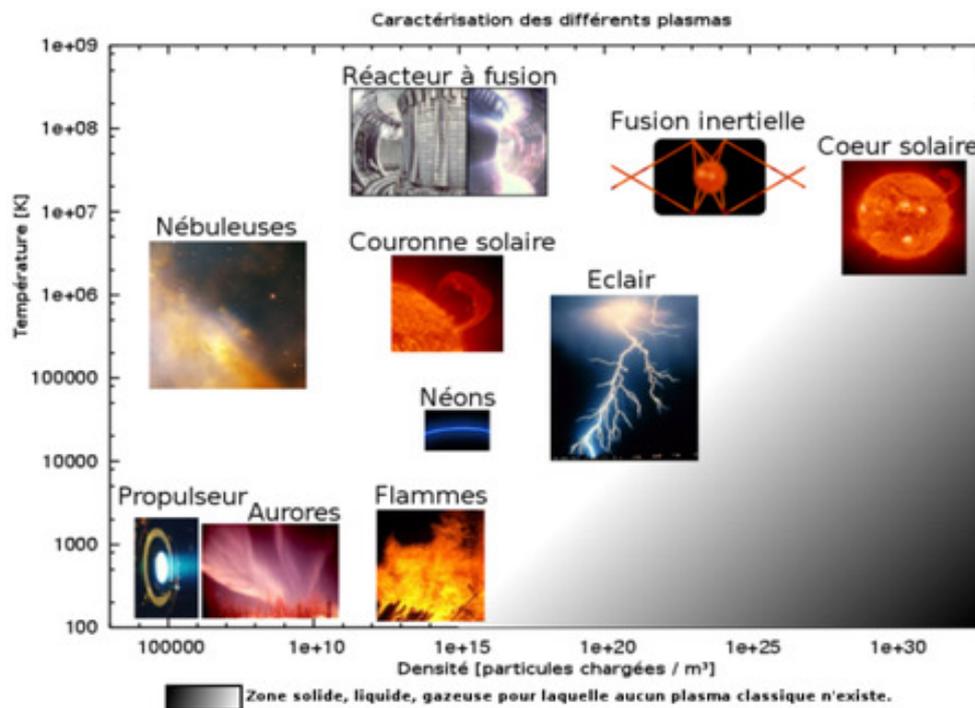


Figure 5 : Les différents plasmas en fonction de leur température par rapport à leur densité.

II.3.2 Principe :

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma « PECVD » est une méthode permettant des dépôts solides à partir d'un précurseur et d'une réaction chimique assistée par une décharge électrique entretenue à basse pression. Le principal avantage de ces dépôts par rapport aux dépôts pyrolytiques est la possibilité de déposer des films sur des substrats à basse température, typiquement inférieure à 500°C. En effet, l'énergie thermique nécessaire aux réactions dans le cas des dépôts pyrolytiques est remplacée par les électrons énergétiques du plasma. Cette énergie électronique permet de produire des espèces ionisées, de dissocier les molécules mères et d'activer n'importe quelle réaction.

Lors d'un dépôt PECVD, la décomposition des réactifs est activée grâce à l'utilisation d'un plasma. Les ions du plasma sont formés par collision entre atomes et électrons. L'électron éjecté d'un atome produit un ion positif, qui peut lui-même produire d'autres ions et éjecter des électrons. Le plasma est créé par un signal électrique qui active une décharge dans un mélange gazeux placé entre deux électrodes. Les électrons libres créés par la décharge sont accélérés par le champ électrique appliqué et acquièrent suffisamment d'énergie pour provoquer, par collision, l'ionisation et la dissociation des gaz de réaction. Les espèces réactives formées s'adsorbent alors à la surface du substrat et génèrent le dépôt d'une couche mince. [7]

La chambre de dépôt, schématisée à la Figure 19, est composée de deux électrodes parallèles.

L'électrode supérieure est reliée à une tension radiofréquence, tandis que l'électrode inférieure est reliée à la masse. Les gaz réactifs et le gaz porteur arrivent par l'électrode supérieure et sont distribués perpendiculairement au substrat. Le substrat est positionné sur le suscepteur chauffant de l'électrode inférieure pouvant prendre une position haute (comme sur le schéma), lors du dépôt, ou une position

basse, lors de l'introduction de la plaque dans la chambre. La température de la plaque est obtenue grâce à un système résistif (par effet joule).

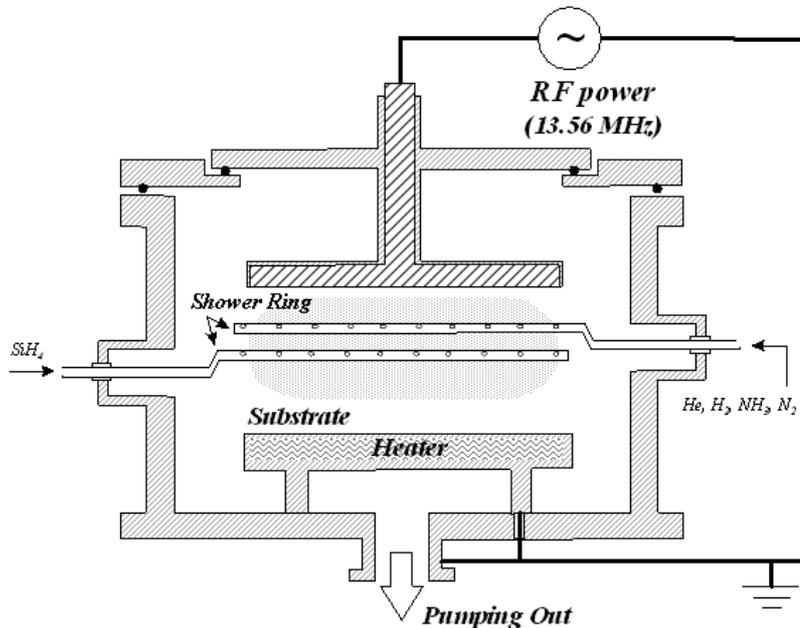


Figure 6 : Schéma de principe d'une chambre PECVD. [7]

II.3.3 Mécanismes physico-chimiques intervenant dans un dépôt PECVD :

D'après Hesse et Graves (1993), le dépôt chimique en phase vapeur d'un fluide mince de nitrure de silicium est effectuée dans un réacteur « PECVD » selon les étapes suivantes :

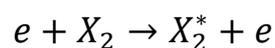
1. Transport de masse des gaz de l'entrée du réacteur jusqu'à la chambre du plasma.
2. Génération des espèces réactives (ions, électron secondaires et radicaux) à la suite des collisions électron /molécules dans le plasma.
3. Diffusion des espèces réactives vers le substrat.
4. Absorption à la surface.
5. Réactions chimiques en surface.
6. Désorption des sous produits des réactions.
7. Echappement 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 qualité 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.

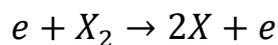
a. Mécanismes intervenant dans la phase gazeuse :

Les collisions inélastiques des électrons avec les autres particules des gaz introduits dans la chambre du plasma sont responsables sur la création des espèces réactives (ions, et radicaux). Ces collisions sont contrôlées seulement en fonction de l'énergie des électrons et elles sont indépendantes de la température thermodynamique des gaz. Les processus des collisions entre un électron et une molécule X(SiH_4 , N_2 et NH_3) possibles dans la phase gazeuse sont de quatre types.

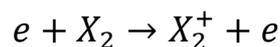
- Excitation



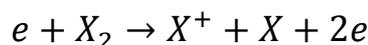
- Dissociation



- Ionisation



- Ionisation dissociative



La dissociation et l'excitation des molécules du gaz se réalisent pour une énergie moyenne des électrons inférieure à quelques électrons-volts. En général, une

telle valeur est obtenue pour un plasma de faible puissance et pour une pression moyenne de la chambre de dépôt. Dans ce cas, un grand nombre de radicaux est produit par rapport aux ions. Les premiers radicaux sont adsorbés en surface ou ils forment déposer sur les premières couches en formant un film mince. Ainsi, les films de nitrure de silicium obtenus par des réactions chimiques à base de radicaux ont une faible densité et contient une quantité importante d'hydrogène.

Par ailleurs, l'ionisation des molécules et des atomes du gaz nécessite une énergie moyenne des électrons, plus élevée que celle associée à une dissociation ou une excitation. Toutefois, une faible quantité des ions interagit avec la surface et forme des liaisons avec les atomes de surface. En effet, puisque les ions sont des particules chargées électriquement alors ils sont capturés facilement par les atomes de surface chargés avec un signe opposé. L'augmentation de la puissance du plasma et la diminution de la pression de la chambre de dépôt favorisent la création des ions par rapport aux radicaux.

En revanche, le bombardement ionique en continu de la surface d'un échantillon accélère le réarrangement des atomes adsorbés à la surface et densifie le structure du film de nitrure de silicium en éliminant les atomes moins liés. Ceci permet de produire des films avec une grande résistance mécanique, une bonne stabilité et une faible concentration d'hydrogène.

Les principales réactions provoquées par les collisions des électrons avec les molécules d'ammoniac (NH_3) et du silane (SiH_4) sont décrites dans le tableau 1. La molécule d'ammoniac dans son état fondamental a une structure pyramidale. L'énergie de chaque liaison N-H est de 4,7eV. Pour le silane, l'énergie de liaison Si-H est de 3,15eV.

| | | |
|------------------|-------------------------|--|
| NH ₃ | Dissociation | $NH_3 + e \rightarrow NH_2 + H$ + e |
| | | $NH_3 + e \rightarrow NH + 2H$ + e |
| | Excitation | $NH_3 + e \rightarrow NH_3^{(1-2)} + e$ |
| | Ionisation | $NH_3 + e \rightarrow NH_3^+ + 2e$ |
| | Ionisation dissociative | $NH_3 + e \rightarrow NH_2^+ + 2H$ + $2e$ |
| SiH ₄ | Dissociation | $SiH_4 + e \rightarrow SiH_3 + H$ + e |
| | | $SiH_4 + e \rightarrow SiH_2 + 2H$ + e |
| | Excitation | $SiH_4 + e \rightarrow SiH_4^{(1-3)}$ + e |
| | | $SiH_4 + e \rightarrow SiH_4^{(2-4)}$ + e |
| | Ionisation | $SiH_4 + e \rightarrow SiH_4^+ + 2e$ |
| | Ionisation dissociative | $SiH_4 + e \rightarrow SiH_2^+ + 2H$ + $2e$ |

Tableau 1 : Principales réactions provoquées par les collisions des électrons avec les molécules d'ammoniac (NH₃) et du silane (SiH₄) [6].

La dissociation de l'ammoniac et du silane par collision électronique donne naissance à plusieurs radicaux intervenant dans les réactions chimiques à l'intérieure d'un plasma. Parmi ces radicaux, seuls NH₂ pour l'ammoniac et (SiH₃, SiH₂) pour le

silane sont supposés être responsables de la croissance du film et ils sont appelés « précurseurs de croissance ».

L'ionisation et l'ionisation dissociative des molécules des gaz produisent plusieurs ions positifs. Dans le tableau ci-dessus, nous n'avons cité que les ions positifs les plus probables dans un plasma. Pour l'ammoniac et le silane, ces ions sont (NH_3^+ , NH_2^+) et (SiH_4^+ , SiH_2^+) respectivement.

Par ailleurs, l'excitation de l'ammoniac et du silane est un processus important dans les plasmas puisqu'elle réduit considérablement l'énergie des électrons. Dans le cas de la molécule du silane, deux modes d'excitation sont possibles : mode étirement $\text{SiH}_4^{(1-3)}$ (stretching mode) et mode torsion $\text{SiH}_4^{(2-4)}$ (bending mode). Cependant, les ions et les différents radicaux produits par collisions avec les électrons rentrent dans des réactions chimiques à l'intérieur du plasma.

II.4 PROCEDURE DE CARACTERISATION DES FILMS :

Les procédures de caractérisations nous a permis de déterminer simplement les cinétiques de dépôt ainsi que les propriétés structurales, optiques, mécaniques et électriques des films déposés. Elle regroupe les expériences de caractérisation suivantes:

- ✓ l'ellipsométrie.
- ✓ la profilométrie.
- ✓ la mesure de résistivité par test quatre-pointes (CMT).
- ✓ la microscopie électronique à balayage (MEB).

Pour un dépôt donné, il est ainsi possible de déterminer les valeurs expérimentales suivantes (avec une erreur inférieure à $\pm 5\%$):

- ✓ l'épaisseur de dépôt e
- ✓ la rugosité du dépôt r

- ✓ l'indice de réfraction à 830nm n
- ✓ la variation de la courbure de la plaquette
- ✓ la résistance par carré $R_{carré}$

Connaissant la durée de dépôt t_d et l'épaisseur du film e , il est aisé de déterminer la vitesse de dépôt V_d :

$$V_d = e/t_d \quad (\text{II.1})$$

À partir de la formule de Stoney [I.3], il sera ensuite possible de déterminer la contrainte résiduelle σ d'un film déposé en fonction de la variation de courbure $\delta\rho$ et de l'épaisseur du film e :

$$\sigma \approx \delta\rho \frac{G_s e_s^2}{6e} \quad (\text{II.2})$$

Où e_s et G_s sont respectivement l'épaisseur et le coefficient d'élasticité du substrat.

De plus, comme la résistance par carré $R_{carré}$ est définie comme la résistance d'un barreau dont la longueur serait égale à la largeur pour une épaisseur donnée e , la résistivité du film étudié ρ sera donnée par:

$$\rho = eR_{carré} \quad (\text{II.3})$$

II.5 AVANTAGES ET INCONVENIENTS :

| Avantages | Inconvénients |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none">- Taux de croissance élevés possible.- Peut matériaux de dépôt qui sont difficiles à s'évaporer.- Une bonne reproductibilité.- Peuvent se développer couches épitaxiales. | <ul style="list-style-type: none">- Des températures élevées.- Des processus complexes.- Gaz toxiques et corrosifs. |

CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de comprendre la technique dépôt PECVD qu'est indispensable dans notre mémoire pour réaliser les couches de nitrure de silicium hydrogéné.

Chapitre III : Etude des couches SiN par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier FTIR

III.1 INTODUCTON

Ce troisième chapitre est consacré à l'étude des couches SiN:H par spectromètre infrarouge à transformation de Fourier (FTIR). Pour cela on analyse de façon détaillée les spectres d'absorption infrarouge des couches SiN déposées. Ensuite, nous calculons la concentration d'hydrogène confiné dans les couches de nitrure de silicium hydrogéné.

La spectroscopie a joué un rôle essentiel dans le développement de la théorie atomique moderne. Les méthodes spectroscopiques ont fourni les outils les plus utilisés pour l'élucidation de la structure d'espèces moléculaires ainsi que pour l'analyse qualitative et quantitative de composés inorganiques et organiques. La spectroscopie est basée sur l'interaction rayonnement-matière. La figure 20 représente le spectre électromagnétique qui s'étend des ondes radio aux rayons cosmiques.

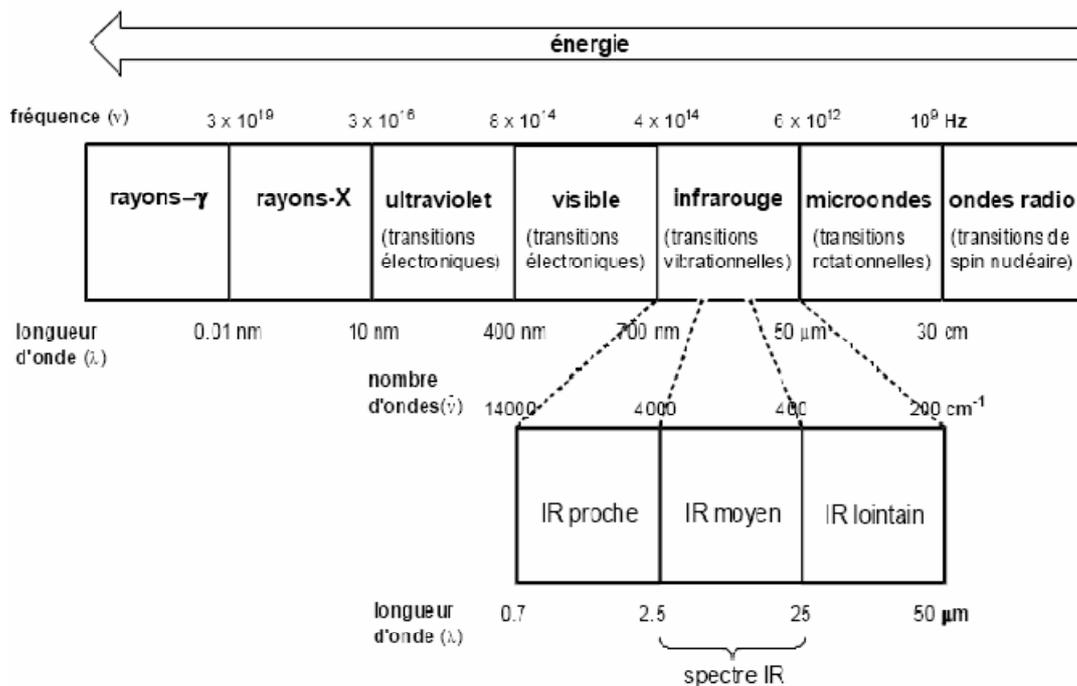


Figure 20 : Le spectre électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique est représenté par un champ électrique et un champ magnétique qui oscillent perpendiculairement l'un à l'autre et à la direction de la propagation (Figure 21). De nombreuses propriétés du rayonnement électromagnétique peuvent être décrites par la théorie des ondes classiques qui utilise des paramètres tels que la longueur d'onde, la fréquence, la vitesse et l'amplitude. Toute onde électromagnétique est caractérisée par deux paramètres, sa fréquence et sa longueur d'onde, qui sont proportionnels à l'énergie E.

L'énergie E d'un photon de fréquence ν est donnée par la relation :

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (\text{III.1})$$

Où h est la constante de Planck ($h=6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), c la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) et λ la longueur d'onde exprimée en mètres. [III.1]

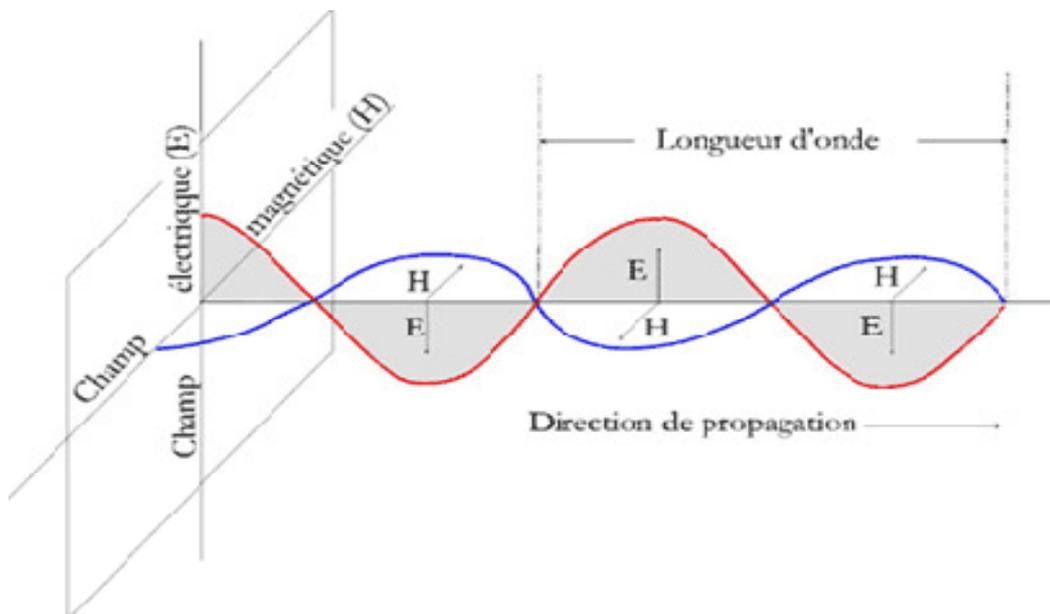


Figure 21 : Le rayonnement électromagnétique

III.2 LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

III.2.1 Le rayonnement infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont

situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}).

Les radiations infrarouges traversent facilement l'atmosphère, même brumeuse. On utilise cette propriété en photographie aérienne, pour prendre des vues panoramiques par temps couvert. L'infrarouge sert aussi au chauffage domestique ou industriel et au séchage des vernis et peintures, du bois, des cuirs, des papiers et pellicules photographiques, à la déshydratation des fruits et légumes. L'une des applications militaires les plus importantes concerne l'autoguidage par infrarouge des missiles. L'infrarouge peut aussi servir pour les appareils de visée nocturne. En thérapie, les rayons infrarouges activent les processus cellulaires, en particulier la cicatrisation.

Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence.

III.2.2 L'interaction rayonnement-matière

L'interaction entre une molécule et un rayonnement infrarouge (IR) peut avoir lieu seulement dans le cas où la molécule forme un dipôle, c'est-à-dire la présence au niveau de la molécule des liaisons chimiques entre différents atomes de charges opposées. Dans ce cas on parle d'un dipôle permanent et d'une liaison chimique polaire. Le moment dipolaire μ est donné par la formule

$$\mu = q \cdot d \quad (\text{III.2})$$

Où q est la charge absolue portée par chacun des deux atomes et d la distance entre les atomes.

Pour comprendre une grande partie des interactions entre le rayonnement infrarouge et la matière en général, prenons le cas du chlorure d'hydrogène (HCl), une molécule polaire, diatomique et hétéro-nucléaire. L'électronégativité de l'atome de chlore se traduit par un excès de charges négatives tandis que l'atome d'hydrogène présente un excès de charges positives.

Si cette molécule vibre, l'espacement des charges et leur répartition changent et elle peut réagir avec le champ électrique du rayonnement infrarouge. Pour certaines fréquences, un photon peut être absorbé et augmente ainsi l'énergie de vibration de la molécule. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR diminue après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition des bandes d'absorptions. On dit que la molécule est active lorsqu'il y a une variation de son moment dipolaire. Pour des molécules homo-nucléaires, comme l'azote ou l'hydrogène, les charges électriques sont parfaitement symétriques puisque les deux atomes sont identiques.

Les centres de gravité des charges positives et négatives sont confondus. Le moment dipolaire est égal à zéro et reste nul quand la molécule vibre. En conséquence, une telle molécule est inactive en infrarouge.

III.2.3 Principe de la spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. Le concept des

niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies optiques est schématisé par le diagramme de Jablonski.

III.2.4 Le spectre infrarouge :

Un spectre infrarouge peut être défini comme étant la mesure de l'absorption lumineuse en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou de l'énergie de la lumière incidente. Les spectres sont par principe continus mais ils ne peuvent être enregistrés et stockés que sous la forme d'une succession de mesures effectuées en un nombre limité de points.

Le spectre infrarouge présente l'absorbance A (ou la transmittance T) en fonction de la longueur d'onde qui est traditionnellement exprimée sous la forme du nombre d'onde σ avec :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \text{ en cm}^{-1} \quad (\text{III.3})$$

Les spectres IR sont acquis à l'aide d'un spectromètre qui est composé d'une source, d'un interféromètre et d'un détecteur. On éclaire l'échantillon avec un rayonnement infrarouge et on mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités d'absorption correspondantes. [8]

III.3 SPECTROMETRES A TRANSFORMEE DE FOURIER (FT-IR) :

La spectroscopie moyenne infrarouge est beaucoup utilisée pour l'élucidation de structure des molécules en vue des applications chimiques. La technique était limitée essentiellement par la lenteur d'acquisition des spectres car la séparation des longueurs d'onde était réalisée séquentiellement par un monochromateur dispersif (prisme ou réseau).

Depuis près de vingt ans, grâce à l'utilisation de l'interférométrie et la transformée de Fourier (TF), l'application de la spectroscopie IR s'est généralisée

dans tous les domaines d'investigation. Les spectromètres IR à transformée de Fourier (FTIR) peuvent de nos jours concurrencer les techniques utilisées en routine dans les laboratoires.

Les spectromètres IRTF ne contiennent aucun élément dispersif, toutes les longueurs d'onde sont détectées et mesurées simultanément grâce à l'intégration de l'interféromètre. Cet instrument de haute sensibilité génère des interférences constructives et destructives dans le rayonnement IR polychromatique, ce qui permet de recalculer précisément l'intensité de chacune des longueurs d'onde du rayonnement total.

Pour séparer les longueurs d'onde, le signal de la source est modulé de manière à ce qu'il puisse ensuite être décodé par une transformée de Fourier. L'intégration de l'interférométrie à la spectroscopie IR a été rendue possible par le développement de la transformée de Fourier rapide qui a permis la résolution en temps réel de l'interférogramme, par le perfectionnement des lasers améliorant la précision en fréquence de la mesure et par le couplage spectromètre microordinateur.

Les spectromètres IRTF ont comme avantages une meilleure sensibilité, une résolution et une vitesse d'acquisition des données particulièrement élevées (un spectre complet peut être relevé en quelques secondes). Ces avantages sont dus essentiellement à l'application de la transformée de Fourier et la génération des interférences qui sont dévolues à l'interféromètre dont le modèle initial est l'interféromètre de Michelson (1891). [8]

Fonctionnement du spectromètre FT-IR

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure 22) :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après).
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).

- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type
 - pyroélectrique (généralant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate),
 - photoélectrique (généralant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

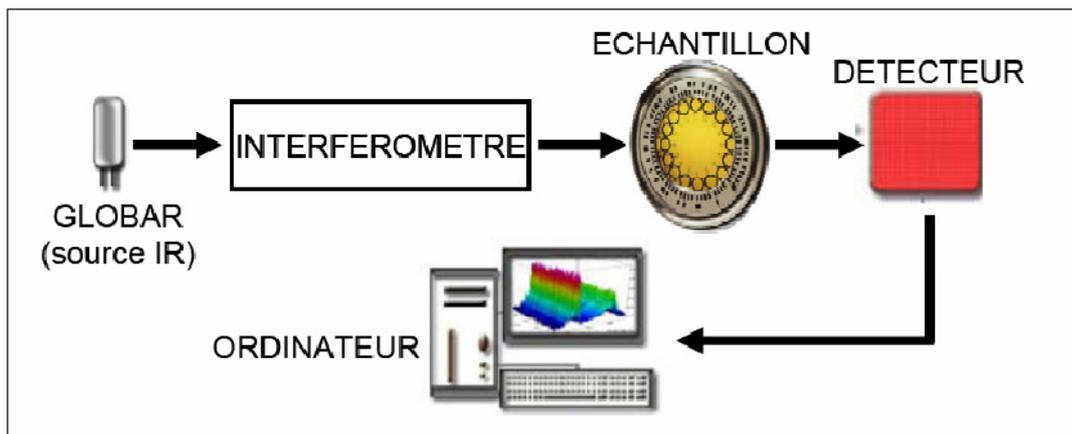


Figure 22 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

Fonctionnement du spectromètre IRTF

Pour résumer, dans tous les spectromètres IRTF, le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Le faisceau modulé est ensuite réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est une signature de l'intensité en fonction du déplacement du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par l'opération mathématique de transformée de Fourier.

III.4 TECHNIQUES D'EXAMEN DES ECHANTILLONS EN SPECTROSCOPIE FT-IR :

Le choix de la technique d'échantillonnage dépend de la nature de l'échantillon.

Plusieurs méthodes ont été mises au point pour la caractérisation d'échantillons d'état physique différents par spectroscopie infrarouge avec l'emploi d'accessoires spécifiques.[9]

III.4.1 Procédés par transmission (absorption) :

- Rappels sur la transmission : Le faisceau infrarouge passe à travers l'échantillon et l'énergie provenant de ce dernier est mesurée. La transmission T est définie comme la fraction d'énergie lumineuse traversant l'échantillon. A l'entrée de l'échantillon, l'intensité de la lumière est I_0 . Elle est égale à I de l'autre côté de ce même échantillon. On a donc $T = I/I_0$. On définit le pourcentage de transmission (Transmittance) $\%T = 100 (I/I_0)$. L'absorbance est alors $A = \log (I_0/I)$.

Pour un appareil FT-IR, on définit $I_0=I_{source}(x)$, l'intensité globale émise par la source en fonction du retard et $I=I(x)$ est l'intensité transmise après passage à travers l'échantillon (Figure 23).

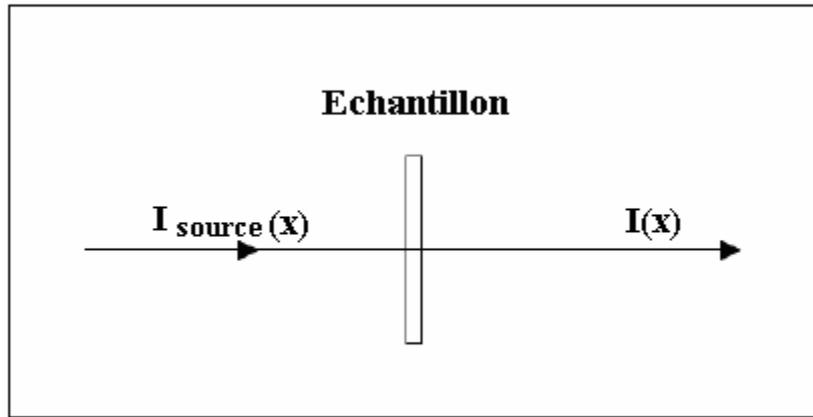


Figure 23 : *Principe de la transmission*

Suite à la mesure enregistrée par le détecteur et après conversion de l'intensité par transformée de Fourier inverse, on définit le spectre soit en transmittance T , soit en absorbance A .

Ce mode de mesure nécessite l'utilisation de supports transparents en infrarouge :

- nombreux sels de métaux alcalins tels que le bromure de potassium (KBr)
- séléniure de zinc (ZnSe)
- fluorure de calcium (CaF_2)
- fluorure de baryum (BaF_2)
- germanium (Ge)

Contrairement au KBr, les supports ZnSe, CaF_2 et BaF_2 , possèdent des qualités de résistance à l'hygrométrie qui les qualifient pour l'étude des matériaux biologiques et en général de tous les échantillons en solution.

III.5 AVANTAGES DE LA SPECTROSCOPIE A TRANSFORMATION DE FOURIER :

Les instruments FTIR possèdent plusieurs avantages comparés aux spectromètres dispersifs.

- *Avantage de Fellgett*

Cet avantage, également appelé l'avantage du multiplexe tient au fait que tous les éléments du spectre sont acquis simultanément alors que, dans un système dispersif, les fréquences sont mesurées de façon séquentielle. Le gain de temps ainsi obtenu permet d'augmenter le nombre d'accumulation et donc d'améliorer la qualité du signal en augmentant le rapport signal sur bruit. En effet, le rapport Signal sur Bruit est multiplié par n pour n accumulations utilisées pour générer le spectre. D'autre part, le temps de mesure est diminué par n par rapport au Signal sur Bruit et une amélioration de la résolution peut être obtenue par rapport S/B.

- *Avantage de Jacquinot*

Aussi nommé l'avantage du trou circulaire : pour filtrer les longueurs d'onde qui doivent parvenir au détecteur et déterminer la résolution spectrale, le spectromètre IRTF utilise non pas une fente comme dans les systèmes dispersifs mais un trou circulaire de plus fort diamètre laissant passer plus d'énergie et améliorant le rapport Signal sur Bruit.

- *Avantage de Connes*

L'utilisation d'un laser He-Ne pour mesurer la position du miroir mobile permet l'exacte calibration des fréquences du spectromètre. La précision atteinte est de l'ordre de $0,0002 \text{ cm}^{-1}$ pour une résolution de 2 cm^{-1} .

- *Avantage de la vitesse du miroir mobile*

La résolution spectrale dépend du déplacement maximum du miroir et est donc indépendante de la vitesse de déplacement du miroir et de la fréquence. Plus la vitesse de déplacement du miroir est élevée, plus le nombre d'interférogrammes accumulés est élevé et meilleur est le rapport Signal sur Bruit, sans perte de résolution spectrale.

- *Avantage de la lumière parasite*

Puisque le spectromètre mesure toutes les fréquences en même temps, la proportion de lumière parasite par rapport à l'énergie du signal est bien moindre que pour un système dispersif. Cela contribue à améliorer encore le rapport Signal sur Bruit.[10]

III.6 ETUDE DES COUCHES SiN PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER FTIR :

Les fréquences de vibration moléculaire sont déterminées par la masse des atomes et par la nature des liaisons chimiques. Aux conditions de résonance, chaque molécule absorbe une fréquence typique, ce qui se traduit par un pic d'absorption dans le spectre enregistré.

Le tableau suivant regroupe les fréquences et les modes de vibrations moléculaires caractéristiques des liaisons rencontrées souvent dans les couches de nitrure de silicium.

| Type de liaison | Mode de vibration | Fréquence (cm ⁻¹) | Intensité du pic |
|-------------------|------------------------|-------------------------------|------------------|
| Si-N | Etirement (stretching) | 830-890 | Forte |
| | Torsion (bending) | 470 | Faible |
| | Wagging Rock | 3360-3460 | Faible |
| N-H | Etirement (stretching) | 3330-3340 | Moyenne |
| | Torsion (bending) | 1170-1180 | Forte |
| Si-H | Etirement (stretching) | 2100-2200 | Moyenne |
| | Torsion (bending) | 630-640 | Faible |
| Si-H ₂ | Etirement (stretching) | 2200-2220 | Moyenne |
| NH ₂ | Torsion (bending) | 1540-1560 | Faible |

Tableau2 : Fréquences et les modes de vibrations infrarouges des molécules dans les couches SiN (d'après H.Mäckel et al, G.Santana, T.Lauinger, F.de Brito Mota and W.Glaaseen)[6]

III.6.1 Spectres FTIR :

Les spectres d'absorption infrarouge des couches SiN déposées ont été mesurées avec un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type « Bruker-Equinox55 » ayant une résolution de 2cm⁻¹ sur un intervalle de fréquence (400-4000cm⁻¹). La figure 24 illustre les spectres d'absorption infrarouge

des couches SiN déposées par un procédé « ECR-PECVD indirect » en fonction du rapport (NH_3/SiH_4), à une température de 700°C et une durée de 30 minutes.[6]

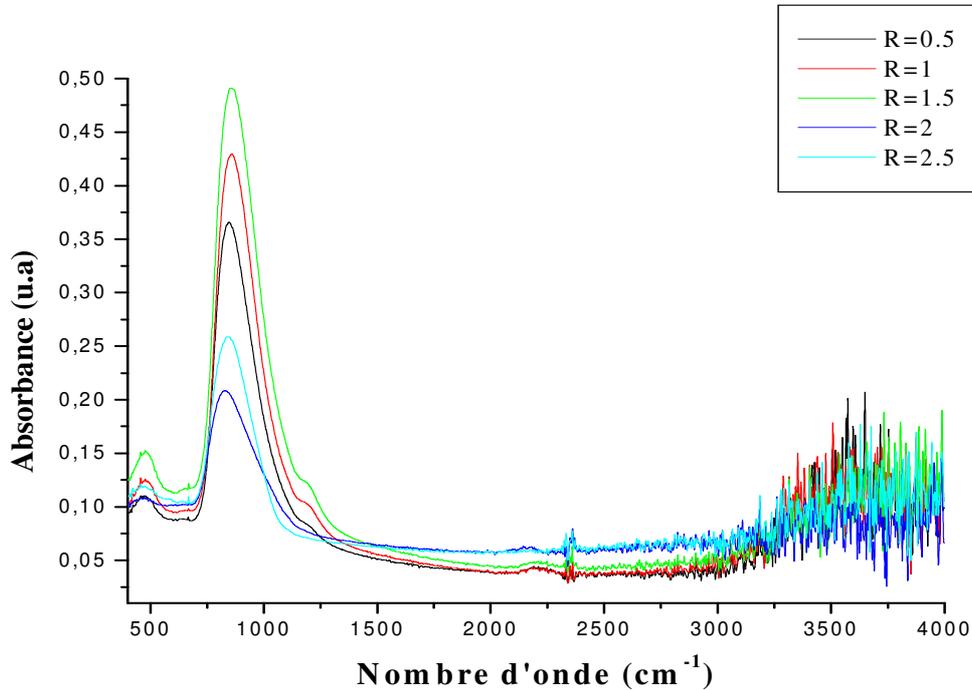


Figure 24 : Spectres d'absorption infrarouge des couches SiN en fonction du rapport ($R=\text{NH}_3/\text{SiH}_4$)

L'ensemble des spectres est caractérisé par la présence d'un pic d'absorption intense situé à une fréquence de 845cm^{-1} , correspondant au mode d'étirement de la liaison Si-N et par la présence de deux autres pics d'intensité moyenne et variable en fonction du rapport (NH_3/SiH_4). Ces pics d'absorption sont situés aux fréquences 2200cm^{-1} et 3330cm^{-1} . Ils correspondent respectivement aux modes d'étirement des liaisons Si-H et N-H. Par ailleurs, deux autres pics d'intensité moyenne se trouvent aux fréquences 470cm^{-1} et 2300cm^{-1} et ils coïncident respectivement avec ceux des modes de torsion de la liaison Si-N et d'étirement de la liaison Si-H₂.

Les fréquences 1170cm^{-1} concorde avec celle-ci observées pour le mode de torsion des liaisons N-H.

En général, la largeur du pic d'absorption a une forme gaussienne et elle est liée à la durée de vie moyenne de l'état excité de la molécule. Cependant,

l'élargissement homogène et inhomogène des pics résulte d'une redistribution des forces d'oscillation des molécules et des interactions entre les orbites des atomes voisins. Ceci rend souvent difficile l'analyse des spectres d'absorption infrarouge puisqu'il est probable que plusieurs types de liaison moléculaire contribuent dans un seul pic d'absorption. De ce fait, nous n'analysons que les pics d'absorption importants des liaisons moléculaires étirées (Si-N, Si-H et N-H) et connus dans la littérature.

La figure 25 illustre les spectres d'absorption infrarouge des couches SiN déposées par un procédé « ECR-PECVD indirect » sans et avec , à une température de 700°C et une durée de 30 minutes.[6]

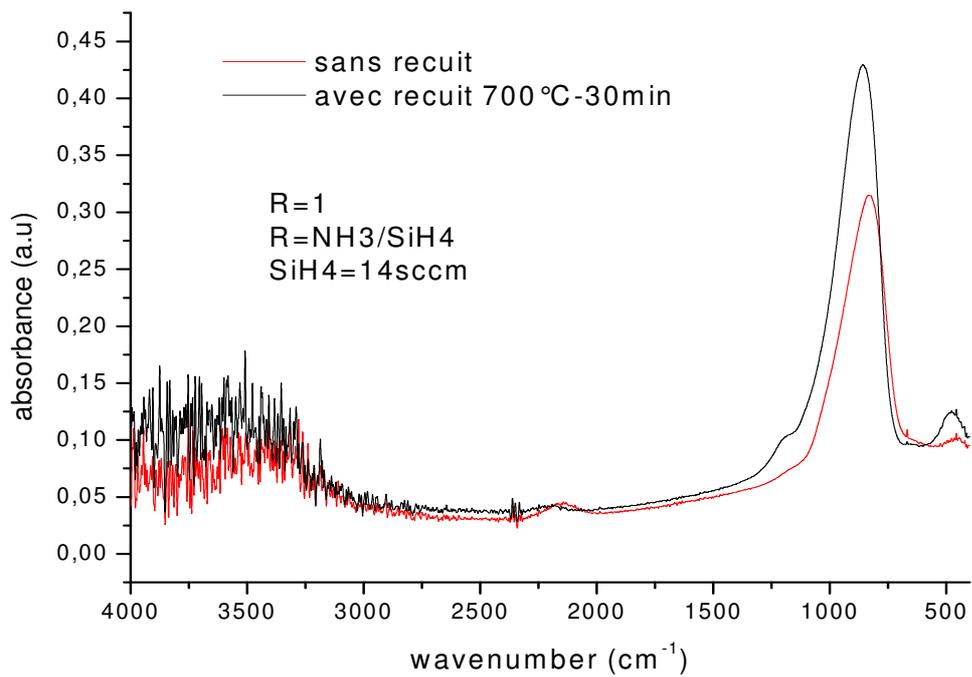


Figure 25 : Spectres d'absorption infrarouge des couches SiN ($R=NH_3/SiH_4=1$)

III.6.2 Analyse Peak Fitting :

Pour analyse les pics du spectre FTIR, on utilise un logiciel spécialisée dans l'analyse quantitative et qualitative des pics, appelé PEAK FIT v4.12

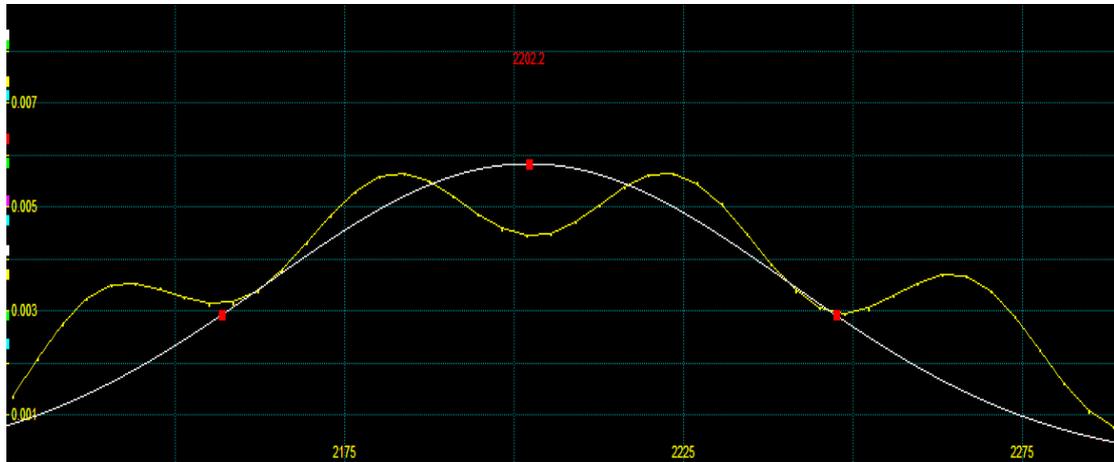


Figure 26 : Exemple d'un pic d'absorption qu'est analysé par PEAK FIT v4.12

On analyse les pics de la figure 24, Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

| | R | L'amplitude (u.a) | Fréquence (cm ⁻¹) | La largeur (u.a) | L'aire (u.a) |
|------|-----|-------------------|-------------------------------|------------------|--------------|
| Si-H | 0.5 | 0.0064 | 2196.85 | 37.19 | 0.79 |
| | 1 | 0.0062 | 2187.70 | 36.81 | 1.27 |
| | 1.5 | 0.00611 | 2217.13 | 36.13 | 0.84 |
| | 2 | 0.0054 | 2179.35 | 23.01 | 1.13 |
| | 2.5 | 0.0047 | 2213.48 | 28.54 | 1.24 |
| N-H | 0.5 | 0.017 | 3311.49 | 35.95 | 32.163 |
| | 1 | 0.014 | 3332.25 | 31.88 | 21.35 |
| | 1.5 | 0.012 | 3311.72 | 27.04 | 11.87 |
| | 2 | 0.0097 | 3322.53 | 22.62 | 13.54 |
| | 2.5 | 0.010 | 3316.93 | 39.04 | 8.58 |
| S-N | 0.5 | 0.2833 | 845.56 | 195.56 | 59.36 |
| | 1 | 0.343 | 863.70 | 188.70 | 68.94 |
| | 1.5 | 0.392 | 863.70 | 217.74 | 90.94 |
| | 2 | 0.114 | 831.055 | 232.25 | 28.36 |
| | 2.5 | 0.333 | 856.45 | 217.74 | 77.35 |

Tableau 3 analyse des pics du spectre d'absorption.

III.6.3 Calcul de la concentration d'hydrogène :

La concentration d'hydrogène contenue dans les couches SiN :H est calculée en fonction de la densité des liaisons moléculaires étirées Si-H et N-H, selon le modèle de Lanford et al. (1978). Ce modèle largement utilisé dans la littérature stipule que les densités de ces liaisons sont une fonction directe de l'aire de leurs pics d'absorption ou de transmission.

Toutefois, l'aire d'un pic « Area » est approché par le produit de l'intensité A du pic et de la différence des fréquences d'excitation prises à la mi-hauteur du pic.

Le coefficient A est calculé à partir de l'équation suivante :

$$A = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{III.4})$$

Ou I_0 et I représentent les intensités du pic de transmission à la base et à la crête, respectivement. Cependant, l'intensité du pic de transmission à sa mi-hauteur I' peut être estimée par la relation :

$$I' = \sqrt{I_0 I} \quad (\text{III.5})$$

A cette intensité I' , la différence des fréquences des fréquences $\Delta\nu$ est déterminée pour le calcul de l'aire du pic selon l'expression de l'expression suivante :

$$Area = A \cdot \Delta\nu \quad (\text{III.6})$$

Enfin, l'aire totale des deux pics de transmission Si-H et Si-N, nécessaire pour l'estimation de la densité d'hydrogène, est exprimée d'après le modèle de Lanford et al. par :

$$Area_{total} = Area_{Si-H} + 1.4 \cdot Area_{N-H} \quad (\text{III.7})$$

En utilisant la courbe expérimentale de calibration ($Area_{total}=f(\text{densité d'hydrogène})$) publiée par Lanford et al. (1978), nous pouvons évaluer la densité d'hydrogène des couches SiN :H. Cette couche expérimentale a été déterminée grâce

aux mesures des raies γ produites suite à un bombardement par des ions ^{15}N d'énergie 6.385 Mev



Le nombre des raies γ produites est proportionnel à la concentration d'hydrogène selon l'équation suivante :

$$C_H = k_N Y \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (\text{III.9})$$

Ou $k_N (=0.76 \cdot 10^{19})$ est la constante du détecteur, Y est le nombre des raies produites divisé par 2 et $(\frac{\Delta E}{\Delta x})$ est la perte de l'énergie à la traversée de la couche SiN.

MODELE DE W.A. LANFORD

Les conditions expérimentales typiques pour l'analyse de H en silicium sont récapitulées dans le tableau 3.

Deux articles sont d'intérêt comparatif spécial et sont énumérés dans le Tableau ci-dessous. La ligne représente l'énergie mise dans l'échantillon qui est convertie en chaleur (watts). Depuis l'hydrogène est fortement mobile dans la plupart des matériaux (la diffusivité typique en métaux est de $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ à la température ambiante). L'utilisation des faisceaux qui réduisent au minimum le chauffage de cible est un avantage si une large variété des matériaux doit être analysée. La dernière ligne dans le tableau 3 est une résolution estimée de profondeur (FWHM) pour chaque technique à une profondeur du $\sim 400 \text{ nm}$.

Il serait à noter que ces quantités sont seulement applicables au silicium, et chaque technique aura différents paramètres pour d'autres matériaux de la cible.[13]

TABLE 2a
TYPICAL EXPERIMENTAL CONDITIONS FOR PROTON PROFILING

| | | | | | | | | | |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Technique Ref. No. (see Table 1) | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 8 | 13 | 14 | 14 |
| Ion Beam Type | ¹⁹ F | ¹⁵ N | ¹⁵ N | ⁷ Li | ¹¹ B | ³⁵ Cl | ⁴ He | ⁴⁰ Ar | ¹³³ Cs |
| Beam Energy (MeV) | 17 | 7 | 7 | 3.5 | 2 | 30 | 2 | .005 | .02 |
| Beam Current (nA) | 30 | 50 | 20 | 450 | 20 | 9 | 20 | 1000 | 30 |
| Beam Spot Size (Dia. in mm) | 4 | 7 | 4 | 3.2 | 1 | 4 | 1 | .07 | .024 |
| Total Charge for Profile (μC) | 45 | 200 | 120 | 3000 | 25 | 38 | 20 | 900 | 30 |
| Total Time for Spectrum (min.) | 45 | 120 | 130 | 100 | 45 | 69 | 17 | 15 | 14 |
| Net Counts at H peak* | 843 | 700 | 650 | 543 | 1000 | 647 | 100 | 5 × 10 ⁵ | 7000 |
| Particle Detected | γ-ray | γ-ray | γ-ray | γ-ray | α | ¹ H | ⁴ He | ¹ H ⁺ | ¹ H ⁻ |
| Detector Type | NaI | NaI | NaI | NaI | Si | Si | Si | SIMS | SIMS |
| Detector Angle | ~90° | 0° | ~90° | 90° | 90° | 20° | 170° | 0° | - |
| Detector Filter | - | - | - | - | Mylar | Mylar | - | - | - |
| Detector Solid- Angle (msr) | 700 | 800 | 700 | 3100 | 740 | 0.7 | 4 | - | - |
| Target Tilt from Normal to Beam | 0° | 10° | 0° | 0° | 45° | 80° | 0° | 60° | 17° |
| Heat into Sample (watts) | .51 | .35 | .14 | 1.58 | .04 | .054 | .04 | .005 | .0008 |
| Estimated Depth Resol. in Si (nm) FWHM at 400 nm | 20 | 4 | 4 | 170 | 40 | 21 | 20 | 10 | 10 |

*PROTON IMPLANTS WERE 10¹⁶ H/cm² AT 40 keV.

Tableau 3 Les conditions expérimentales typiques pour l'analyse de H en silicium

Comme on peut trouver dans la publication de W.A.Lanford la figure suivante :

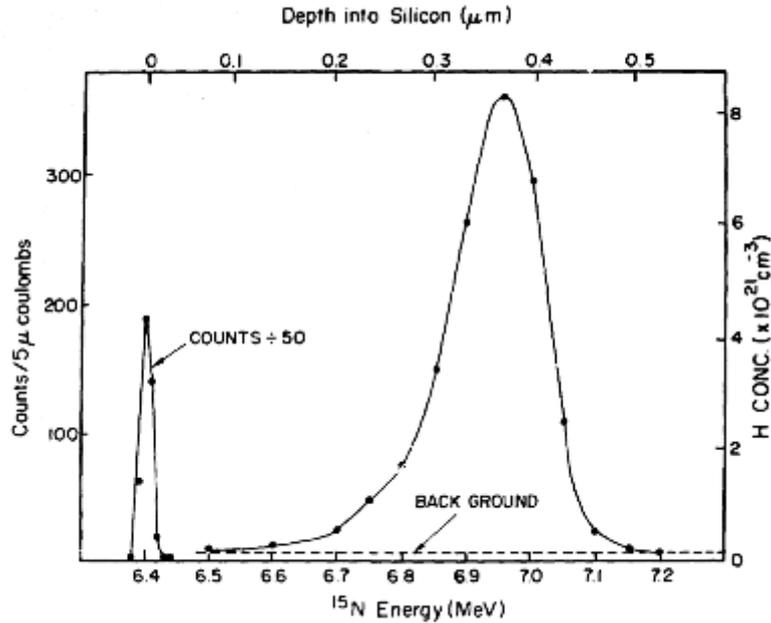


Figure 27 : la concentration d'hydrogène en fonction de l'énergie des ions ^{15}N

D'après la figure 27 on peut déduire que la concentration d'hydrogène obtenue est égale à $4.4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ pour une énergie de 6.385 MeV des ions ^{15}N

CONCLUSION :

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détail la technique de caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Ensuite, nous avons lissé l'ensemble des pics afin de déterminer les hauteurs des pics ainsi que les aires des pics. A la fin, nous avons présenté un exemple de calcul de la concentration d'hydrogène.

Conclusion générale

Conclusion

La production mondiale d'énergie photovoltaïque augmente de façon importante depuis plusieurs années mais son développement reste limité par son coût qui reste trop élevé par rapport aux énergies fossiles et nucléaires. Afin de réduire le coût de fabrication, une solution consiste à utiliser des substrats minces, la part du matériau dans la réalisation du module étant d'environ 50%. Cependant, de nouvelles technologies adaptées aux substrats minces (inférieurs à 50 μm) sont à mettre en œuvre.

Le nitrure de silicium hydrogéné $\text{SiN}_x\text{:H}$ est un matériau remarquable pour les applications photovoltaïques basées sur le silicium. Ses multiples propriétés peuvent être exploitées pour réduire à la fois les pertes optiques et celles dues aux recombinaisons des porteurs minoritaires. Il a ainsi un rôle très important dans l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires.

Le but de ce projet est de calculer la concentration d'hydrogène confiné dans les couches de nitrure de silicium hydrogéné. Pour cela on a commencé par une exposition sur l'effet photovoltaïque et les couches minces de silicium, puis on a pris une vue sur la technique de dépôt PECVD.

Dans la dernière partie, on trouve les spectres d'absorption infrarouge des couches SiN déposées avec un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type « Bruker-Equinox55 » ayant une résolution de 2cm^{-1} sur un intervalle de fréquence ($400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$).

Conclusion générale

Pour analyser ces spectres, on a utilisé un logiciel Pik Fitting v4.12 où on peut mesurer l'intensité, l'intensité a demi hauteur, la largeur, l'aire du pic.

Finalement on a réussi à calculer la concentration d'hydrogène confiné dans les couches de nitrure de silicium hydrogéné qu'est notre but.

Ce travail nous a permis de mieux appréhender :

- Le principe de fonctionnement d'effet photovoltaïque.
- Les couches minces.
- Le nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x\text{:H}$).
- La technique de dépôt PECVD.
- Le spectromètre FTIR.
- Le logiciel Pik Fitting v4.2.
- Le modèle de Lanford 1978.

Introduction générale

Bibliographie

- [1] MICKAËL BEAUDHUIN « Étude expérimentale et numérique de la précipitation d'impuretés et de la formation des grains dans le silicium photovoltaïque » thèse DE L'Institut polytechnique de Grenoble (2009)
- [2] Un document (fiché PDF) « Comment fonctionne une cellule solaire photovoltaïque? ».
- [3] Apex BP Solar Effet Photovoltaïque –Présentation Décembre 2000
- [4] MALIKA MADANI « Realisation Des Couches Antireflets Dans Les Cellules Solaires A Couches Minces » Universite Abou-Bakr Belkaid De Tlemcen 2006
- [5] REF:YAN-MEI JIANG, *Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur*
- [6]-DR ABDELLATIF ZERGA « Caractérisation, Modélisation et Simulation Numérique des cellules photovoltaïques à base de Silicium Polycristallin en Couche Mince Déposée par « RT-CVD » ».
- [7] GAËTAN RAYMOND « Etude mécanique des films de nitrure de silicium fortement contraints utilisés pour augmenter les performances des transistors CMOS » L'Institut polytechnique de Grenoble
- [8] Semi-conducteurs – effet photovoltaïque -2 Plate-forme Matière Condensée et Cristallographie (MCC) - C.E.S.I.R.E. Université J.Fourier Grenoble.

[9]- MOHAMMED ESSENDOUBI « Identification et typage par (micro)spectroscopie IRTF des Levures du genre *Candida* d'origine clinique » thèse de doctorat - UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE.

[10] SIMONA ANDREIA :JACOTA POPESCU « films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd microstructure et biocompatibilité » Université De Toulouse.

[11]- U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques./ M9 / Cours de Spectroscopie Infrarouge/ A. EL HAJJI & S.ZAYDOUN.

[12]- Sylvain RUBIN « Caractérisation du tissu aortique et aide au diagnostic précoce des anévrismes de l'aorte Ascendante par spectro-imagerie » thèse de doctorat- UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE.

[13] "PROFILING HYDROGEN IN MATERIALS USING ION BEAMS"

J.F. Ziegler, C.P. Wu, P. Williams, C.W. White, B. Terreault, B.M.U. Scherzer, R.L. Schulte, E.J. Schneid, C.W. Magee, E. Ligeon, J. L'Ecuyer, W.A. Lanford, F.J. Kuehne, E.A. Kamykowski, W.O. Hofer, A Guivarc'h, C.H. Filleux, V.R. Doline, T. Congedo, B.L. Cohen, G.J. Clark, W.K. Chu, C. Brassard, R.S. Blewer, R. Behrisch, B.R. Appleton, and D.D. Allred

Typed by Linda P. Rubin on CMC (JZ. J 068) ; publiée en 1978