

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA - JIJEL

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de Physique



**Thèse**

Présentée par :

**TiourFaiza**

**Pour obtenir le diplôme de Doctorat LMD**

**Filière: Physique**

**Spécialité : Physique des Matériaux**

---

**Etude des propriétés structurales et optoélectroniques des  
nanoparticules de silicium dans du nitrure de silicium en  
vue d'applications photovoltaïques**

---

Soutenue le : 03/04/2020

Jury:

Président :	Mr. N. BOUTAOUI	Professeur	Université de Jijel
Encadreur :	M <sup>me</sup> . B. BENYAHIA	Directrice de recherche	CRTSE
Co- Encadreur :	Mr. N. BRIHI	Professeur	Université de Jijel
Examineur :	Mr. A.KEFFOUS	Directeur de recherche	CRTSE
Examineur :	M <sup>me</sup> . F. ZEHANI	Professeur	Université de Jijel

### Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'énergétique (C.R.T.S.E /ex-UDTS), en collaboration avec le laboratoire LMCNM de la Faculté des Sciences Exactes et Informatique (Université de Jijel). Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mes encadreurs : Madame B. Benyahia Directrice de recherche au CRTSE et mon chef d'équipe DNSS, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, donné l'opportunité d'effectuer ce travail sous sa direction. Je la remercie profondément pour sa disponibilité et son expertise scientifique qui ont été d'un grand appui pour le bon déroulement de mes travaux de thèse.

Monsieur N. Brihi, Professeur à l'université de Jijel, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et me permettre de réaliser un travail en collaboration avec le CRTSE. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance, mes remerciements et toute ma gratitude pour avoir co-dirigé ce travail avec beaucoup de patience.

Je tiens à présenter mes plus vifs remerciements à Monsieur N. Boutaoui de l'Université de Jijel, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de thèse. J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame F. Zehani de L'Université de Jijel, à Monsieur A. Keffous directeur de recherche au CRTSE, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et l'honneur qu'ils me font de juger ce travail. Leurs critiques et suggestions me seront certainement utiles et constructives.

La grande partie de ce travail a été effectuée au CRTSE ; pour cela, j'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur A. Benkrif, Directeur du Centre. Mes collègues responsables de moyens de caractérisations que j'ai sollicités durant toutes mes recherches trouveront ici la plénitude du témoignage de ma gratitude, pour les mesures optiques, réalisation des contacts ohmiques des échantillons, et les analyses MEB en particulier je dis, Merci à B. Mahmoudi, H. Cheraga, H. Menari et A. Menseri

Mes remerciements s'adressent particulièrement à Monsieur Ali Sari docteur au centre nucléaire de BIRINE, pour l'analyse DRX ainsi que pour sa gentillesse et sa disponibilité

Mes vifs remerciements vont à : Kezzoula fouzi, Brik Affaf, Guenda abdelkader et Mefouad Amine pour leurs contributions à mes travaux de recherche.

Un remerciement particulier à mes chères copines samira, isma et Baya pour leur soutien moral, ainsi que ma très chère copine Samia

Je voudrais de tout cœur remercier ma famille. Je pense tout particulièrement à mes parents, mon mari et mes adorables enfants Ilyes, Hind, M<sup>ed</sup> Khalil ; votre amour a éclairé ma vie.

Introduction Générale.....	1
REFERENCES .....	5

**Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque**

I. Introduction.....	6
I.1 Le silicium massif :.....	6
I.2 Le silicium nanométrique.....	8
I.2.1 Confinement quantique dans le silicium.....	9
I.2.2 Effet du diamètre des nanocristaux de silicium sur le gap optique du matériau .....	10
I.2.3 Applications des nanocristaux de silicium :.....	11
I.3 Les technologies photovoltaïques :.....	12
I.4 Nanocristaux de silicium pour le photovoltaïques de troisième génération.....	13
I.4.1 Pertes dans une cellule solaire en silicium à simple jonction PN.....	14
I.4.2 Limitation des pertes physiques:.....	16
I.5 Nanoparticules de silicium insérées dans une couche diélectrique : Etat de l'art .....	18
I.5.1 Choix de la matrice .....	19
I.5.2 Le nitrure de Silicium $Si_3N_4$ .....	20
I.5.3 Formation de nanoparticules de silicium dans la matrice $Si_3N_4$ .....	23
I.5.3.1 Méthode de Précipitation de silicium en excès par PECVD .....	23
I.5.3.2 La croissance de nanoparticules de silicium :.....	24
I.6 Luminescence du silicium nanométrique dans le nitrure de silicium (Etat de l'art).....	25
I.6.1 Influence des défauts dans les couches $SiN_x$ sur les propriétés optiques .....	26
I.6.2 Propriétés optiques des interfaces Ncs-Si/ $SiN_x$ .....	27
I.6.3 Influence des paramètres de dépôt et de traitement thermique sur les propriétés optiques.....	28
Conclusion .....	31
REFERENCE-CHAPITRE I.....	32

**Chapitre II: Techniques expérimentales: Elaboration et Caractérisation**

II. Introduction :.....	37
II.1 Préparation du substrat avant le dépôt $SiN_x$ .....	37
II.1.1 Choix du substrat :.....	37
II.1.2 Procédure de nettoyage des substrats.....	38
II.1.3 Formation de la jonction n sur p :.....	38
II.1.3.1 Description du four LYDOP de CRTSE .....	39
II.1.3.2 Principales étapes du procédé LYDOP.....	40
II.1.4 Décapage : .....	41

II.2	Techniques de déposition des films SiN <sub>x</sub> .....	41
II.2.1	La technique CVD .....	41
II.2.2	Le choix de la technique PECVD: .....	42
II.2.3	Avantage du dépôt PECVD .....	42
II.3	Description de la technique d'élaboration des couches minces de nitrure de silicium amorphe a-SiN <sub>x</sub> :H par PECVD .....	43
II.3.1	Configuration des réacteurs PECVD .....	43
II.3.2	Le réacteur LF-PECVD direct du CRTSE.....	44
II.3.2.1	Principe de fonctionnement du plasma :.....	45
II.3.2.2	Générateur du plasma de type LF.....	46
II.3.2.3	Les gaz précurseurs : (Alimentation en gaz).....	46
II.3.2.4	Pompes à vides :.....	47
II.3.2.5	Automate de commande :.....	47
II.4	Protocole de dépôt des couches SiN <sub>x</sub> aux différentes stœchiométries .....	48
II.4.1	Chimie de plasma/ les réactions chimiques .....	50
II.4.2	Les paramètres de dépôt des couches a-SiN <sub>x</sub> : par LF-PECVD .....	52
II.4.3	Traitement thermique pour la formation de NCs –Si au sein de la matrice SiN <sub>x</sub> .....	53
II.4.3.1	Description de l'équipement RTP.....	54
II.4.3.2	Recuit classique : description de l'équipement.....	54
II.5	Principales méthodes de caractérisation : .....	55
II.5.1	La Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford RBS.....	55
II.5.2	La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) .....	56
II.5.3	La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) .....	57
II.5.4	La diffraction des rayons X (DRX) .....	58
II.5.5	La spectroscopie Raman:.....	60
II.5.6	Imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB): .....	61
II.5.7	Spectrophotométrie UV-Vis .....	62
II.5.8	Photoluminescence (PL) .....	64
	REFERENCE-CHAPITRE II .....	65

### **Chapitre III: Synthèse et caractérisation de films SiN<sub>x</sub> riche en silicium**

III.	Introduction :.....	67
III.1	Elaboration des couches SiN <sub>x</sub> .....	67
III.2	Caractérisation physico-chimique :.....	68
III.2.1	Caractérisation par Spectroscopie des ions secondaires : SIMS .....	68
III.2.1.1	La structure chimique du nitrure de silicium en fonction de R=NH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub> .....	68

III.2.1.2	Stœchiométrie des couches SiN <sub>x</sub> :H : .....	70
III.2.1.3	L'excès de silicium dans les couches SiN <sub>x</sub> : H/ teneur en silicium .....	70
III.2.2	La spectrométrie de la rétrodiffusion de Rutherford RBS.....	72
III.2.3	Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier FTIR .....	73
III.2.3.1	Influence du recuit sur la composition chimique .....	74
III.3	Caractérisation structurale des couches .....	75
III.3.1	Analyse morphologique par Microscopie électronique MEB :.....	75
III.3.1.1	Effet de la composition de la couche à la température T=1000°C.....	75
III.3.1.2	Effet de la température de recuit.....	76
III.3.1.3	Estimation de la taille par MEB .....	78
III.3.2	Analyse structurale par DRX.....	79
III.3.2.1	Influence du traitement thermique / la température optimale .....	79
III.3.2.2	Influence de la composition des couches :.....	82
III.3.2.3	Estimation de la taille par DRX .....	83
III.3.3	Analyse structurale : par Raman .....	85
III.3.3.1	L'effet de la température sur la formation des nanocristaux de silicium .....	85
III.3.3.2	L'effet de la stœchiométrie sur la formation des nanocristaux de silicium .....	86
III.3.3.3	La fraction cristalline F <sub>c</sub> de silicium .....	88
III.4	Caractérisation optique :.....	91
III.4.1	Détermination de l'épaisseur des dépôts et de l'indice de réfraction par L'ellipsométrie 91	
III.4.2	La réflectance et Effet de la teneur en silicium :.....	92
III.4.3	Détermination du gap optique par spectrophotométrie UV-visible :.....	94
III.4.4	Etude de la Photoluminescence des couches SiN <sub>x</sub> riche en silicium : Spectroscopie de photoluminescence.....	96
III.4.4.1	L'effet de la température .....	96
III.4.4.2	L'influence de la composition chimique :.....	100
III.4.4.3	Estimation de la taille des cristallites par PL : .....	101
Conclusion :	.....	102
REFERENCE-CHAPITRE III	.....	103
<b><u>Chapitre IV: Application photovoltaïque du Ncs-Si enfouies dans SiN<sub>x</sub></u></b>		
IV.	Introduction :.....	106
IV.1	Réalisation de dispositif photovoltaïque Ncs-Si(SiN <sub>x</sub> ):Si(n+)/Si(p) .....	106
IV.1.1	Métallisation :.....	107
IV.2	Principe de fonctionnement d'une cellule solaire .....	108
IV.2.1	Jonction N-P.....	109

IV.2.2	Caractéristiques électriques d'une cellule solaire photovoltaïque.....	110
IV.2.3	Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque. ....	112
IV.2.4	Réponse spectrale et rendement quantique d'une cellule solaire Photovoltaïque ...	113
IV.3	Mesure de Photo courant par réponse spectrale : .....	114
IV.3.1	Technique de caractérisation « réponse spectrale » .....	114
IV.3.2	Principe de mesure des photocourants (configuration latérale) .....	115
IV.3.3	Résultat de mesure des photocourants .....	116
IV.4	Mesure de résistivité :.....	118
IV.4.1	Principe de mesure.....	118
IV.5	Mesure des courants à partir du banc I-V.....	119
IV.5.1	Résultats de mesure de courant-tension $I=f(V)$ .....	119
IV.6	Caractérisation par impédance .....	121
IV.6.1	Technique de caractérisation « Spectroscopie d'impédance ».....	121
IV.6.2	Résultat de mesure d'impédance.....	123
Conclusion : .....		127
REFERENCE-CHAPITRE IV.....		128
Conclusion Générale .....		129
Liste des Publications et Communications.....		133

## LISTE DES FIGURES :

Figure I.1 : Représentation schématique de la structure de bande d'un semi-conducteur à gap direct a) et indirect b) dans l'espace des vecteurs d'onde .....	7
Figure I.2 : Confinement quantique dans une nanoparticule de silicium [2] .....	8
Figure I.3 : Diagramme de photoluminescence dans les structures de Ncs-Si[13] .....	9
Figure I.4 : Données expérimentales sur la variation du gap optique en fonction de la taille des Ncs-Si pour plusieurs techniques d'élaboration.tiré par [2].....	11
Figure I.5 : Différentes applications de nanocristaux de silicium (Ncs-Si) [31] .....	12
Figure I.6 : Situation et perspectives de la technologie photovoltaïque jusqu'en 2030. ....	13
Figure I.7 : Les principales pertes physiques dans une cellule solaire en silicium .....	14
Figure I.8 : Mécanismes de pertes dans une jonction PN photovoltaïque .....	15
Figure I.9 : Régions du spectre AM1.5G pouvant être utilisées dans une cellule solaire à travers le Down-conversion [35] .....	17
Figure I.10 : a) Down conversion process : un photon avec de l'énergie $h\nu > 2E_g$ donne deux photons d'énergie $h\nu$ , b) Up conversion process : deux photons d'énergie $\frac{1}{2} E_g \leq h\nu < E_g$ génèrent un photon d'énergie $h\nu > E_g$ .....	18
Figure I.11 : Schéma d'une couche nanostructurée dans une cellule solaire : Nanocristal divisant un photon incident en un couple de photons de faible énergie. [35].....	19
Figure I.12 : Diagramme de bande de Si/SiO <sub>2</sub> et Si/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : tiré de [12].....	20
Figure I.13 : Coordination des tétraèdres dans le nitrure de silicium [46].....	21
Figure I.14 : Evolution et répartition de la croissance, de l'agglomération et de la coagulation. [51]25	
Figure I.15 : Accord spectral des bandes PL (a) et transitions photo_induites correspondantes au nitrure de silicium riche en silicium(b) [57] .....	27
Figure I.16 : Spectres PL normalisés des échantillons élaborés avec différents R. [68].....	29
Figure I.17 : les spectres PL des échantillons recuits à différentes températures [50] .....	29
Figure I.18 : Valeurs de l'énergie de pic de photoluminescence dans des matrices SiO <sub>2</sub> et Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> obtenues par plusieurs auteur d'après [71] .....	30
Figure II.1 : Schéma du tube de dépôt d'un émetteur à pression réduite LYDOP. [1] .....	39
Figure II.2 : Four PECVD de diffusion et Dépôt de couche de nitrure (Semco) .....	43
Figure II.3 : Schéma des réacteurs PECVD de type direct et remote [14] .....	44
Figure II.4 : Schéma du réacteur direct PECVD du CRTSE .....	45
Figure II.5 : Schéma des processus d'impact d'électrons dans un plasma. [2] .....	46
Figure II.6 : le réseau des gaz (CRTSE) .....	47
Figure II.7 : Pupitre de commande (MYCORE) .....	47
Figure II.8 : Principales étapes d'exécution d'un procédé de dépôt PECVD .....	48
Figure II.9 : Réactions possibles dans le plasma créé à partir d'un mélange gazeux d'ammoniac et silane. Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> H <sub>z</sub> représente une surface du nitrure de silicium [19].....	51
Figure II.10 : les différentes couleurs des échantillons correspondantes aux différentes stoechiométries. ....	53
Figure II.11 : Schéma illustrant la formation de nanocristaux dans une matrice de nitrure de silicium lors d'un traitement thermique [21].....	53
Figure II.12 : Présentation du four RTP AllW21 Accu Thermo AW601(CRTSE) [23] .....	54
Figure II.13 : Entrée de lots dans un tube de type TEMPRESS .....	55
Figure II.14 : Schéma de la configuration d'une expérience RBS.....	56
Figure II.15 : Réactions engendrées sur le matériau par le faisceau incident .....	57

Figure II.16 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	58
Figure II.17 : Schéma descriptif d'un diffractomètre de rayons X .....	59
Figure II.18 : Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman [26] .....	60
Figure II.19 : Représentations des transitions énergétiques liées à la diffusion Raman [19,25] .....	61
Figure II.20 : Schéma d'un microscope électronique à balayage .....	62
Figure II.21 : a) Schéma de la sphère Intégratrice, b) Vue de dessus à l'intérieur de la sphère .....	63
Figure II.22 : Schéma des processus de photoluminescence dans un semiconducteur.....	64
Figure III.1 : Profil SIMS de couches SiN <sub>x</sub> déposées avec différents ratio R. ....	69
Figure III.2 : Evolution de la stœchiométrie en fonction du ratio R.....	70
Figure III.3 : L'Excès de silicium en fonction du ratio R.....	71
Figure III.4 : Spectres RBS des couches SiN <sub>x</sub> aux ratios R=0.5 et 4.....	72
Figure III.5 : Spectres FTIR des couches de nitrure de silicium riches en silicium sans recuit et à 800 °C (a). Les spectres ont été décalés pour plus de clarté. Spectres FTIR pour les films as deposited et recuits à différentes températures centrés sur le pic de mode d'élongation Si-N (b). ....	74
Figure III.6 : Image MEB en vue plane des couches SiN <sub>x</sub> à différentes compositions.....	76
Figure III.7: Image MEB: R= 0.5 a) Sans recuit b) recuit à 950°C, .....	77
Figure III.8 : Image MEB en vue plane de la couche SiN <sub>0,38</sub> à deux températures de recuit.....	78
Figure III.9 : Image MEB en vue plane des couches SiN <sub>x</sub> aux différentes compositions.....	78
Figure III.10 : Spectres de diffraction de rayons X d'échantillons SiN <sub>x</sub> élaborés à différents ratio (a) sans recuit; (b) recuits à 950°C .....	80
Figure III.11 : Spectres de diffraction de rayon X d'échantillons SiN <sub>x</sub> élaborés au ratio R=0.5: a) à différents recuits, b) avec recuit à 950°C.....	81
Figure III.12 : Spectres de diffraction de rayons X d'échantillons SiN <sub>x</sub> élaborés à différents ratio et recuits à deux températures 950°C et 1100°C. ....	82
Figure III.13 : Comparaison du fit du pic C-Si (111) au ratio 0.5, 2 et 3 à deux températures de recuits .....	83
Figure III.14 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du ratio ; .....	85
Figure III.15 : Spectres Raman des couches SiN <sub>x</sub> à deux ratio R=0.5 et 2 avant recuit et à deux températures de recuit 800°C et 950°C. ....	86
Figure III.16 : Les spectres Raman des films SiN <sub>x</sub> déposés aux différents .....	87
Figure III.17 : Spectre Raman de la couche SiN <sub>0,67</sub> recuite à 950°C et 1100°C.....	88
Figure III.18 : Déconvolution du spectre Raman de l'échantillon R=3 à partir de plusieurs contributions Gaussiennes. (a)Recuit à950°C. (b) Recuit à 1100°C. ....	89
Figure III.19 : Déconvolution des spectres Raman des échantillons aux ratios R= 0.5, 2, 3 et 4 à partir de plusieurs contributions Gaussiennes, Recuits à 950°C. ....	91
Figure III.20 : Evolution de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches SiN <sub>x</sub> .....	92
Figure III.21 : Réflectance des films SiN <sub>x</sub> à différents ratios R=SiH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> .....	93
Figure III.22 : Variation de la réflectance moyenne en fonction de R.....	94
Figure III.23 : Détermination de l'énergie du gap indirect de couche SiN <sub>x</sub> .....	95
Figure III.24 : Evolution du gap avec le ratio R.....	96
Figure III.25 : Spectres PL de la couche SiN <sub>0,38</sub> :a) avant recuit, b) 800°C, c) 950°C.....	97
Figure III.26 : Spectres de Photoluminescence à T <sub>p</sub> ambiante des couches SiN <sub>x</sub> à différents ratio recuits à 950°C.....	100
Figure IV.1 : Etapes technologiques pour l'élaboration d'un dispositif photovoltaïque au silicium cristallin .....	106
Figure IV.2 : Schéma d'un dispositif photovoltaïque indiquant ses différentes régions.....	107
Figure IV.3 : Métallisation des échantillons par effet joule : a) Face arrière, b) face avant.....	108

<i>Figure IV.4 : Illustration d'une cellule photovoltaïque</i> .....	109
<i>Figure IV.5 : Caractéristiques I-V d'une cellule solaire sous obscurité et sous éclairage.</i> .....	111
<i>Figure IV.6 : Schéma électrique d'une cellule solaire dans le cas réel.</i> .....	112
<i>Figure IV.7 : configuration de transport latérale</i> .....	115
<i>Figure IV.8 : Spectres de photocourants pris en configuration latérale d'échantillons aux</i> .....	116
<i>Figure IV.9 : Spectres de photocourants pris en configuration latérale d'échantillons aux</i> .....	117
<i>Figure IV.10 : Résistivité des couches SiNx en fonction du ratio R.</i> .....	119
<i>Figure IV.11 : Caractéristiques I-V de différents dispositifs</i> .....	120
<i>Figure IV.12 : Représentation d'un diagramme de Bode</i> .....	122
<i>Figure IV.13 : (a) le diagramme de Nyquist et (b) le circuit équivalent.</i> .....	122
<i>Figure IV.14 : Parties réelle et imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence</i> .....	123
<i>Figure IV.15 : les courbes d'impédance sous illumination pour R=2, 4, 6 et 8 à différentes tensions dans la gamme de 0V à 0.6V.</i> .....	124
<i>Figure IV.16 : (a) Courbes de la résistance série en fonction du ratio dans la gamme de tension 0V à 0.6V; (b) Courbes de la résistance dynamique interne en fonction du ratio à différentes tensions de 0V jusqu'à 0.6V.</i> .....	125
<i>Figure IV.17 : la courbe de Nyquist sous illumination et à différents ratio à 0.5V.</i> .....	126

### **LISTE DES TABLEAUX:**

Tableau II-1 : Les paramètres utilisées pour le dépôt de SiN <sub>x</sub> :H .....	52
Tableau III-1 : Paramètres de dépôt des couches a-SiN <sub>x</sub> :H.....	68
Tableau III-2 : la composition chimique des couches SiN <sub>x</sub> en faisant varier le rapport R= NH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub> 71	71
Tableau III-3 : Coefficient de stoechiométrie X des couches SiN <sub>x</sub> à différents ratio calculé par deux méthodes RBS et SIMS.....	73
Tableau III-4 : JCPDS et données observées .....	82
Tableau III-5 : Paramètres du pic c-Si(111) des couches SiN <sub>x</sub> contenant des Ncs-Si.....	84
Tableau III-6 : Evolution de la taille des nanocristallites en fonction du ratio (R= NH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub> ) déduite à partir des spectres DRX.....	85
Tableau III-7 : Calcul de la fraction cristalline de l'échantillon à R=3 à partir des paramètres des pics de déconvolution. ....	90
Tableau III-8 : Epaisseur des couches SiN <sub>x</sub> déduites des mesures ellipsométriques .....	91
Tableau III-9 : les pics obtenus par la déconvolution du spectre PL de SiN <sub>0.38</sub> recuits et non recuit ....	98
Tableau III-10 : Evolution de la taille moyenne de Ncs-Si en fonction de R.....	102
Tableau IV-1 : Performances des différentes structures SiN <sub>x</sub> /Si en fonction du ratio.....	120

## Liste des symboles

<b>Symbole</b>	<b>Désignation</b>	<b>Unité</b>
AM	Air Mass	-
X	Coefficient de stchiométrie	
D	Coefficient de diffusion du matériau	$m^2.s^{-1}$
E	Energie du photon	eV
EQE	Rendement quantique externe	%
IQE	Rendement quantique interne	%
SR	Réponse spectrale	-
$\tau_{eff}$	Durée de vie effective	s
S	Vitesse de recombinaison en surface	cm/s
$V_{oc}$	Tension de circuit ouvert	Volt
$I_{sc}$	Courant de saturation de la diode	A
$V_m$	Tension maximum	Volt
$I_m$	Courant maximum	A
$P_{inc}$	Puissance incidente	$W.m^{-2}$
$I_{obs}$	Courant d'obscurité	A
$I_{ph}$	Photocourant	A
FF	Facteur de forme de la cellule	%
$\eta$	Rendement	%
n	Facteur d'idéalité de la diode	-
k	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
q	Charge électrique élémentaire	Cb
T	Température	K
$R_s$	Résistance série	$\Omega$
$R_{sh}$	Résistance shunt	$\Omega$
$R_{sq}$	Résistance carrée	$\Omega_{sq}$
$R_c$	Résistance de contact	$\Omega$
$\lambda$	Longueur d'onde	$\mu m$
$\nu$	Fréquence	$s^{-1}$
h	Constante de Planck	J.s
D	Taille des grains	nm
d	Epaisseur de la couche	nm
T	Transmission optique	%
R	Réflectance optique	%
$\alpha$	Coefficient d'absorption	$cm^{-1}$
n	Indice de réfraction statique	-
p	Densité volumique des trous	$cm^{-3}$
n	Densité volumique des électrons	$cm^{-3}$
$E_g$	Largeur de la bande interdite (Gap)	eV
$E_f$	Energie de Fermi	eV
$V_d$	Tension de diffusion	eV
$L_d$	Longueur de diffusion	cm
$\mu_{n,p}$	Mobilité des porteurs	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$

$\rho$	Résistivité électrique	$\Omega.cm$
$\sigma$	Conductivité électrique	$\Omega^{-1}.cm^{-1}$

## Abréviations

CRTSE	Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique
PV	Photovoltaïque
Si	Silicium
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Nitride de silicium
SiN <sub>x</sub> :H	Nitride de silicium hydrogéné
Ncs-Si	Nanocristaux de Silicium.
Nps-Si	Nanoparticules de silicium
ns-Si	Nanostructure de Silicium.
ACR	Couche antireflet
RTP	Rapid Thermal Processing
SRH	Shockley-Read-Hall
SPV	Photo-voltage de surface
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
SCR	Région de charge d'espace
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapour deposition
LPCVD	Low pressure chemical vapour deposition
APCVD	Atmospheric pressure chemical vapour deposition
MOVPE	Metal Organic Vapour Phase Epitaxy
ALD	Atomic Layer Deposition
HF	Acide fluorhydrique.
MBE	Epitaxie par jet moléculaire
PLD	Pulse Laser Deposition
XRD	Diffraction des rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
RBS	Rutherford Back Scattering
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
PL	Photoluminescence
SIMS	Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires
FTIR	Spectroscopie d'absorption infrarouge

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

## *Introduction Générale*

Le programme national des énergies renouvelables et de l'efficacité énergétique a pour ambition d'atteindre une capacité globale en énergies renouvelables de 22000 MW à l'horizon 2030, dont environ 70% de cette capacité est d'origine solaire. Les principaux leviers de cette transition nécessitent d'avoir à disposition des procédés efficaces de production, de conversion, de stockage et de transport de l'énergie. Dans chacun de ces axes principaux, il existe de nombreux défis scientifiques et technologiques à résoudre dans lesquels la problématique « matériaux » est omniprésente. Ainsi, la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés et performances optimales constitue un domaine particulièrement actif de l'énergie.

Le photovoltaïque (PV) est l'une des technologies d'énergie renouvelable les plus prometteuses qui peuvent contribuer de manière substantielle à nos futurs besoins énergétiques. Selon le pronostic, le photovoltaïque pourrait concurrencer la production d'électricité conventionnelle et la parité du réseau sera atteinte avant l'année 2030. Afin d'atteindre cet objectif, le composant photovoltaïque doit contourner le rendement théorique de Shockley-Queisser pour un simple matériau semiconducteur à gap optimum de 1,3 eV qui limite le rendement à 31 % sans concentration de rayon solaire

La production de modules photovoltaïques repose à 90% aujourd'hui sur les cellules solaires en silicium cristallin appelées cellules solaires de première génération, des rendements de plus de 20 % sur des grandes surfaces, dominant largement le marché du photovoltaïque. Cependant, leur coût élevé – en grande partie lié au coût de la matière première – a incité le développement de cellules en couches minces à base de silicium amorphe et dérivés (polymorphe, micro- ou polycristallin) ou à base de CIGS (cuivre-indiumgallium-sélénium) ou CdTe (tellure de cadmium) appelées la deuxième génération. Les premières ont l'avantage d'être peu chères mais présentent des rendements de conversion faibles (< 10 %), alors que les secondes permettent des rendements élevés (> 16 %) mais leur développement à très grande échelle (au-delà d'une capacité installée de 20 TW environ) pourrait être limité par la rareté de l'indium ou du tellure. Par conséquent, il est nécessaire d'augmenter considérablement l'efficacité des cellules solaires en développant de nouveaux concepts de cellules de troisième génération.

L'efficacité des cellules solaires à simple gap est principalement limitée par deux facteurs: - l'incapacité d'absorber dans le matériau de base des photons dont l'énergie est plus faible que celle de la bande interdite  $E_g$  et- Processus de thermalisation où les photons à haute énergie ( $E_{ph} > E_g$ ) cèdent l'excès de leur énergie au réseau atomique sous forme de chaleur, et ce en

de temps très brefs ( $\sim 10^{-12}$  s). Ces deux mécanismes sont à l'origine de 50 % des pertes dans les cellules conventionnelles sur silicium. Ceux-ci suggèrent qu'il y a encore des potentialités pas suffisamment exploitées et qui permettraient d'augmenter sensiblement le rendement de conversion si d'autres concepts sont impliqués. Ceci constituera la « nouvelle génération » des cellules solaires, comme le seront les composants quantiques en microélectronique dans un avenir proche.

L'objectif de nouveaux concepts est d'augmenter l'efficacité en réduisant ces deux pertes et changer la gamme de longueurs d'onde absorbée dans les cellules solaires [1-3]

La thermalisation des porteurs chargés, générés par l'absorption de photons de grande énergie, est une des pertes majeures par laquelle l'énergie est gaspillée dans les structures conventionnelles. Une manière de réduire ces pertes est la multiplication des porteurs, c'est à dire la génération de multiples paires electron-trou par photon incident. Parmi les approches, il y a l'utilisation d'un convertisseur de photons de grande énergie en deux ou plusieurs photons de faible énergie. Le cas idéal est un convertisseur luminescent placé sur la face avant d'une cellule standard [4]. Les matériaux candidats les plus prometteurs comme convertisseur par luminescence sont ceux dont le rendement quantique de luminescence a été

déjà démontré tels que les composés à terre rare ou à métaux de transition et également les semiconducteurs confinés spatialement tels que les îlots ou puits quantiques. En particulier, les nanocristallites de silicium (nc-Si) et/ou germanium (nc-Ge) sont assez étudiées compte tenu de leurs applications potentielles comme composants à émission de lumière ou structures à mémoire de charges. La photoluminescence à température ambiante de ces cristallites pourrait également avoir de l'intérêt pour le photovoltaïque. En effet, si la présence sur la surface de la cellule d'une couche qui permet de « convertir » les photons bleus en photons rouges par luminescence, alors ces derniers augmenteraient indirectement le rendement de conversion dans la région de forte absorption.

La réduction de la taille des cristaux semi-conducteurs à des grandeurs nanométriques leur confère des propriétés particulières telles que le confinement quantique où la largeur de la bande interdite peut être modulée en fonction de la taille du nanocristal, ce qui permet d'absorber et convertir plus de photons et générer plus de porteurs.

Depuis une quinzaine d'années, des résultats prometteurs ont été obtenus avec des structures de Si de tailles nanométriques. Ces nanostructures (ns-Si) se présentent sous forme de silicium poreux, de super-réseaux ou de nanocristaux incorporés dans un composé du silicium à grand gap ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ...). Cependant, les Ncs-Si intégrés dans une matrice diélectrique à base

de Si a gagné plus de concentration pour une évolutivité et un contrôle faciles. [5,6] Cela affecte considérablement la conductivité électrique par réglage de l'énergie de la bande interdite en fonction de la croissance, de la taille et de la densité de cristallites de silicium au sein de la matrice.

Des matrices amorphes de type de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  incorporées de nanocristaux de silicium sont au cœur de nombreux concepts photovoltaïques de troisième génération (décalage spectral, cellules en tandem...). [6,7] Comparé au dioxyde de Si ( $\text{SiO}_2$ ), l'utilisation de ces matrices pourrait optimiser certaines propriétés électriques en raison du gap inférieur de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et sa constante diélectrique plus élevée. De plus les nanoparticules de silicium intégrées dans la matrice de nitrure de silicium présentent une barrière relativement plus faible pour les porteurs et une émission de lumière plus intense [8,9]. Suivant cette approche, les Ncs-Si émettant de la lumière visible et proche infrarouge noyés dans les matrices de nitrure de Si amorphe ont été récemment démontrés [6,10].

C'est dans ce contexte stimulant que s'inscrit notre travail. Il s'agit d'élaborer des Ncs-Si de morphologie et de taille contrôlée en interaction avec les matrices de nitrure de silicium amorphe (couche antireflet de la cellule) et de les utiliser comme convertisseurs de photons de grande énergie (ultraviolets) en photons rouges (basse énergie) mieux absorbés par la cellule photovoltaïque sous-jacente en exploitant le concept Down conversion, ce mécanisme permettrait donc d'augmenter le courant photogénéré de la structure et ainsi d'améliorer le rendement des cellules photovoltaïques. Et qui est en outre une piste de recherche intéressante pour le développement de la future génération de cellules photovoltaïques

Afin d'élaborer ce matériau nanostructuré, nous avons suivi une méthode classique qui consiste à déposer des films de nitrure de silicium riches en silicium ( $\text{SiN}_x$ ) par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) avec un réacteur industriel à basse fréquences réalisé par la société SEMCO-Engineering disponible au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique-CRTSE qui permet de faire des dépôts sur des substrats de surfaces de l'ordre de  $100 \text{ cm}^2$ . Le rapport des débits des gaz précurseurs

$R = [\text{NH}_3] / [\text{SiH}_4]$  contrôle la composition chimique (stochiométrie) des couches  $\text{SiN}_x$  et un recuit rapide à haute température sera nécessaire afin de précipiter et cristalliser le Si en excès. Tout au long de ce travail, nous nous concentrerons sur la caractérisation des nanocristaux de silicium incorporés dans les couches  $\text{SiN}_x$  pour certaines stochiométries suivi d'une étude de l'influence de la composition chimique des couches et de la température de recuit sur les

propriétés structurales, optiques et électriques des nanocristaux de silicium. Le manuscrit s'articulera de la manière suivante :

- Dans le premier chapitre, un état de l'art sur les nanoparticules imbriquées dans une matrice SiN, des généralités sur ce matériau seront données avec ses propriétés, ses avantages et ses applications. Et le rôle du confinement quantique des nanocristaux de silicium dans l'amélioration de l'efficacité photovoltaïque sera présenté.
- Dans le deuxième chapitre nous décrivons les étapes technologiques permettant la réalisation d'une structure photovoltaïque, en introduisant la méthode de dépôt et d'élaboration des nanoparticules de silicium (Nps-Si) insérés dans des couches de nitrure de silicium riche en silicium (SiNx) notamment les procédés expérimentaux utilisés : la technique de dépôt du SiNx par la LF-PECVD et la formation des nanocristaux de silicium (Ncs-Si) après un recuit thermique rapide par un four RTP. Les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de nos travaux sont explicitées.
- le troisième chapitre, exposera les résultats expérimentaux obtenus sur les films SiNx élaborés à différentes stœchiométries. Après avoir montré l'influence du traitement thermique sur les propriétés des couches et déterminé la température optimale permettant la synthèse de Ncs-Si au sein de la matrice, nous étudierons l'influence du rapport des gaz précurseurs sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces matériaux. Plusieurs techniques nous permettront de mettre en évidence la présence de Ncs-si dans les matériaux recuits et d'estimer leur taille en fonction des paramètres expérimentaux.
- Le quatrième chapitre développera la conception de plusieurs dispositifs PV( structures PV) à base de silicium avec différentes couches SiNx selon des stochiométries variées contenant des nanocristaux de silicium. Les mécanismes de conduction et la réponse spectrale pour différentes structures de dispositifs sont été évaluées: L'objectif visé étant d'améliorer le courant photo généré dans la perspective d'une amélioration du rendement de conversion de la cellule solaire.

Enfin, nous synthétiserons les différents résultats obtenus concernant les propriétés des Ncs-Si incorporés dans la couche SiNx ainsi que les perspectives pour la suite du travail, tels que les paramètres de dépôts et de recuit suggérés, seront également rappelés dans la conclusion générale.

**REFERENCES**

- [1]. P.L. Li, C. Gau, C.W. Liu, Correlation between photo response and nanostructures of silicon quantum dots in annealed Si-rich nitride films. *Thin. Solid Films* **529**, 185–189 (2013)
- [2]. S. Hong, I.B. Baek, G.Y. Kwak, S.H. Lee, J.S. Jang, K.J. Kim, A. Kim, Improved electrical properties of silicon quantum dot layers for photovoltaic applications. *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.* **150**, 71–75 (2016)
- [3]. D. Das, D. Kar, Structural studies of n-type nc-Si-QD thin films for nc-Si solar cells. *J. Phys. Chem. Solids.* **111**, 115–122 (2017)
- [4] T. Trupke, M. Green and P. Würfel, “Improving solar cell efficiency by down-conversion of high-energy photons”, *J. Appl. Phys.* 92(3), 1668 (2002).
- [5] L. Dal Negro, J. H. Yi, V. Nguyen, Y. Yi, J. Michel, and L. C. Kimerling, Spectrally enhanced light emission from aperiodic photonic structures, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, 261905 (2005).
- [6]. I. Parkhomenkoa, L. Vlasukovaa, F. Komarovb, O. Milchaninb, M. Makhavikoub, A. Mudryic, V. Zhivulkoc, J. Žukd, P. Kopycińskid, D. Murzalinove, Origin of visible photoluminescence from Si-rich and N-rich silicon nitride films. *Thin. Solid Films* **626**, 70–75 (2017)
- [7]. S. Mohammed, M.T. Nimmo, A.V. Malko, C.L. Hinkle, Chemical bonding and defect states of LPCVD grown silicon-rich Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for quantum dot applications. *J. Vac. Sci. Technol. A* **32**(2), 021507 (2014)
- [8] Y.Q. Wang, Y.G. Wang, L. Cao, Z.X. Cao, High-efficiency visible photoluminescence from amorphous silicon nanoparticles embedded in silicon nitride, *Appl. Phys. Lett.* 83, 3474 (2003).
- [9] H.L. Hao, L.K. Wu, W.Z. Shen, H.F.W. Dekkers, Origin of visible luminescence in hydrogenated amorphous silicon nitride, *Appl. Phys. Lett.* 91 201922 (2007).
- [10] T.Torchynska, E.V Hernandez, L. Khomenkova, and A Slaoui, Light emitting mechanisms in Si-rich SiN<sub>x</sub> films with different silicon nitride stoichiometry, *Phys. Status Solidi B* 254, No. 8, 1600670 (2017)

## Chapitre I

---

# *Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque*

## I. Introduction

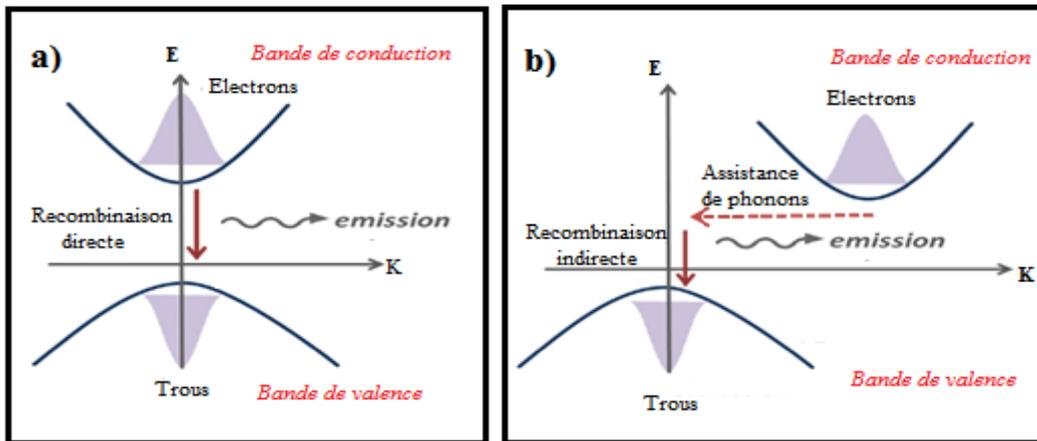
Les nanotechnologies font appel à des matériaux cristallins de taille nanométrique qui peuvent être élaborés par différentes techniques. Comprendre et contrôler la formation de ces nanocristaux représente un enjeu majeur pour maîtriser leurs propriétés et atteindre ainsi une fonctionnalité donnée. En effet les nanocristaux de silicium (Ncs-Si) de quelques nanomètres de diamètre ainsi le confinement de l'exciton entraîne une discrétisation des niveaux d'énergie, une augmentation du gap et un élargissement de la fonction d'onde de l'électron qui sont à l'origine des nombreuses applications envisagées. C'est pourquoi, dans une première partie, nous Montrons les limitations du silicium massif et décrirons l'effet du confinement quantique dans ces nanostructures de silicium. Puis nous décrirons les effets de la diminution de la taille sur les propriétés des nanostructures de silicium, L'accent sera mis dans ce travail en particulier sur l'étude des nanoparticules de silicium insérées dans une matrice de nitrure de silicium hydrogéné  $\text{SiN}_x\text{:H}$ . Enfin, nous passons en revue certains travaux les mieux en vue en technologie photovoltaïque (PV) et en plaçant ce travail de thèse dans le contexte actuel de la recherche scientifique s'efforçant à repousser un peu plus les frontières de performance des dispositifs de conversion.

### I.1 *Le silicium massif*

De nos jours, le silicium massif Si est le matériau le plus utilisé dans l'industrie électronique et le photovoltaïque. Outre ses propriétés semi-conductrices extraordinaires, il existe de nombreux avantages tels que l'abondance, la faible toxicité, la compatibilité avec l'électronique au silicium et la fabrication à grande échelle relativement peu coûteuse. Cela fait du silicium massif le matériau dominant des dernières décennies et très prospectif pour l'avenir. [1]

Par ses propriétés atomiques, le Si est classé dans la famille des semi-conducteurs. Ces derniers sont constitués d'une bande de valence et d'une bande de conduction séparées par une troisième bande dite interdite ou gap du matériau de largeur  $E_g$ . Les matériaux semi-conducteurs peuvent se décomposer en deux grandes catégories: les matériaux à gap direct tel que l'arséniure de gallium (GaAs) et les matériaux à gap indirect tel que le Si. Cette notion de gap direct ou indirect est primordiale pour la compréhension des phénomènes optiques. [2] Dans un semiconducteur à bande interdite directe (voir **Fig I.1.a**) le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent sur le même point de l'axe de vecteur d'onde K. Une transition radiative peut alors avoir lieu lors de la recombinaison de l'électron et du trou possédant le

même vecteur d'onde  $k$ . Un photon dont l'énergie correspond à l'énergie de gap ( $E_g$ ) entre les deux bandes est ainsi émis



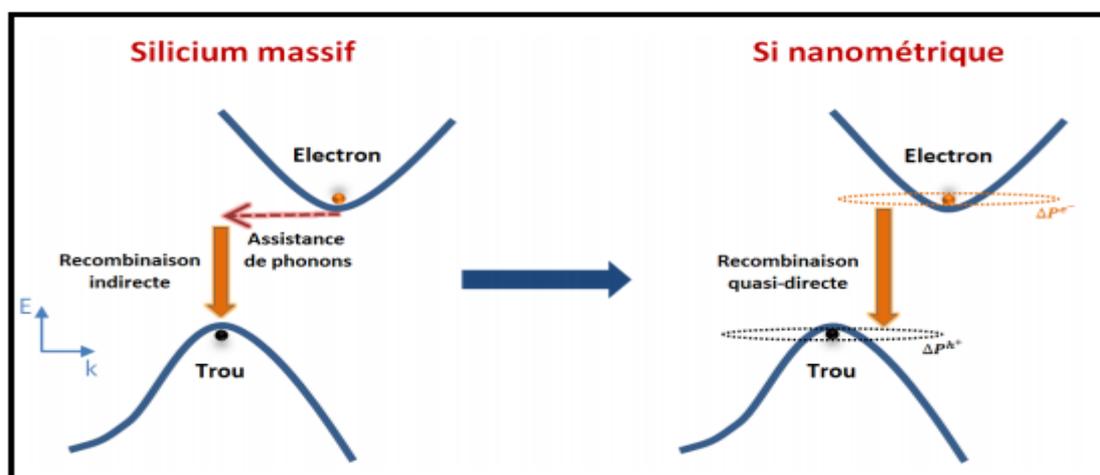
**Figure I.1** : Représentation schématique de la structure de bande d'un semi-conducteur à gap direct a) et indirect b) dans l'espace des vecteurs d'onde [2]

Dans le cas d'un semiconducteur à bande interdite indirecte ou le maximum de la bande de valence ne coïncide pas avec la bande de conduction comme illustre la **Fig I.1.b**, La recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence doit donc se faire à l'aide d'une troisième particule (le phonon), ce mécanisme indirect devrait avoir des paramètres appropriés pour se recombiner de manière radicale afin de pouvoir répondre à la conservation du moment cinétique.

La participation de ces phonons rend le processus très improbable, une grande partie des paires électron-trou vont donc se recombiner de manière non-radiative. Le silicium massif est un semiconducteur qui ne permet donc pas d'obtenir de bonnes propriétés de luminescence à cause de son caractère intrinsèque indirect qui a limité son utilisation en optoélectronique et en photonique [3,4]. Pourtant, le passage à des structures nanométriques à base de silicium engendre des nouvelles propriétés prometteuses pour contourner ces limites Alors que les semi-conducteurs à bande interdite directe sont généralement des émetteurs de lumière efficaces.

## I.2 Le silicium nanométrique

La situation peut être considérablement modifiée en considérant les cristaux de Si de taille nanométriques, à mesure que les effets quantiques deviennent prononcés. Le confinement spatial des nanoparticules entraîne une forte incertitude dans l'espace K. Cela conduit au fort chevauchement des fonctions d'onde et les transitions dites quasi-directes sont autorisées sans interaction avec les phonons (voir Fig.I.2) [5,6] ainsi, la recombinaison radiative dans le cas de cristaux de Si de tailles nanométriques est beaucoup plus probable que dans le cas de silicium massif, ce qui rend le nano-Si prospectif pour l'optoélectronique [3,7]



*Figure I.2 : Confinement quantique dans une nanoparticule de silicium [2]*

Au début des années 90, des propriétés de luminescence du silicium poreux a été observée expérimentalement dans le domaine du visible à la température ambiante, Canham [8] a été rapidement mis en évidence que cette émission de lumière était liée à la nanostructuration du silicium consécutif au traitement électrochimique, en effet la porosité du matériau a été contrôlé par des réactions électrochimique et plus la porosité du matériau est grande, plus l'énergie de photoluminescence est élevée. Le modèle de confinement quantique a alors été suggéré pour expliquer ce phénomène [8,9]. C'est la première fois que ce comportement était mis en évidence pour des semiconducteur indirects alors qu'il avait déjà été observé pour des semiconducteur à gap direct. Depuis, le silicium nanostructuré a pu être envisagé comme émetteur de lumière [10].

Au cours des 25 dernières années, des progrès importants ont été réalisés dans la fabrication de nanostructures de silicium et dans la compréhension des principes fondamentaux. Dans cette dissertation la recherche est concentrée sur les nanocristaux de silicium (Ncs- Si), qui sont appelés particules de silicium cristallin sphériques ayant une taille de plusieurs nanomètres. Ces

## Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque

structures ont suscité un intérêt particulier en raison de leurs propriétés optiques spécifiques. Tout d'abord, le chevauchement des fonctions d'onde entraîne une émission de lumière plus efficace par rapport à un Si massif. Deuxièmement, les Ncs- Si de différentes tailles émettent de la lumière de différentes couleurs puisque la bande interdite devient accordable en fonction d'une taille Nc (Fig. I.3) [11,12]. Ceci peut être expliqué par le confinement quantique, que l'on va brièvement décrire ci-dessous :

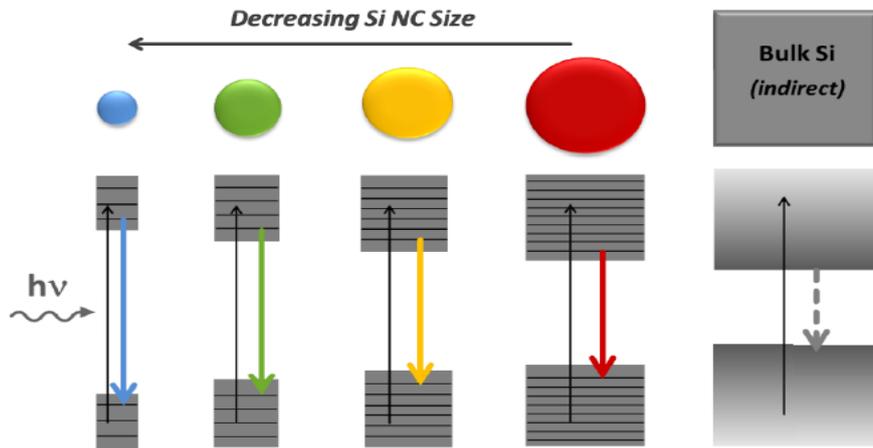


Figure I.3 : Diagramme de photoluminescence dans les structures de Ncs-Si [13]

### I.2.1 Confinement quantique dans le silicium

Il a été rapporté que des effets quantiques apparaissent lorsque la taille d'un Nc-Si est inférieure au rayon de Bohr exciton  $a_B$  du silicium, qui est de 4.9 nm pour le silicium [10]. Selon le rayon de Nc R, l'effet de confinement quantique est classé en confinement faible ( $R > a_B$ ), moyen ( $R < a_B$ ) et fort ( $R < a_e$  et  $R < a_h$ ), où  $a_e$  et  $a_h$  sont des rayons d'électrons et de trous, qui, dans le cas de Si, seraient respectivement d'environ 2,1 et 3,2 nm [14]. En cas de confinement fort, les niveaux sont considérés comme complètement discrets. La quantification des niveaux d'énergie et l'élargissement de la bande interdite ont été prouvés dans les travaux de L.Brus [15] où les bases du calcul du confinement quantique ont été définies. On dit que la paire électron-trou est confinée. Ainsi l'énergie de la paire électron-trou créée est modifiée, qui peut être modélisée par l'équation :

## Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque

$$E_{gap}^{conf} = E_{gap}^{si} + \frac{2\pi^2\hbar^2}{d^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (I-1)$$

Avec  $\hbar$  la constante de planck réduite et  $m_e^*$  et  $m_h^*$  les masses effectives des électrons et des trous dans le silicium.  $d$  est le diamètre des particules.  $E_{gap}^{si}$  est l'énergie de gap du silicium massif d'où  $E_{gap}^{si} = 1.1eV$ .

Le confinement quantique conduit clairement à un élargissement du gap (augmentation de l'énergie d'émission). Ces nanostructures étant par définition très petites, les charges restent proches l'une de l'autre du coup la probabilité de recombinaison est augmentée et la durée de vie radiative diminue. [16] Ceci augmente alors le rendement radiatif. De plus l'incertitude d'Heisenberg impose, puisque la position des charges est bien connue, un élargissement des fonctions d'onde dans l'espace des K. Ainsi la transition pourrait se faire à K constant induisant une modification du type de gap de notre matériau passant d'indirect à pseudo direct

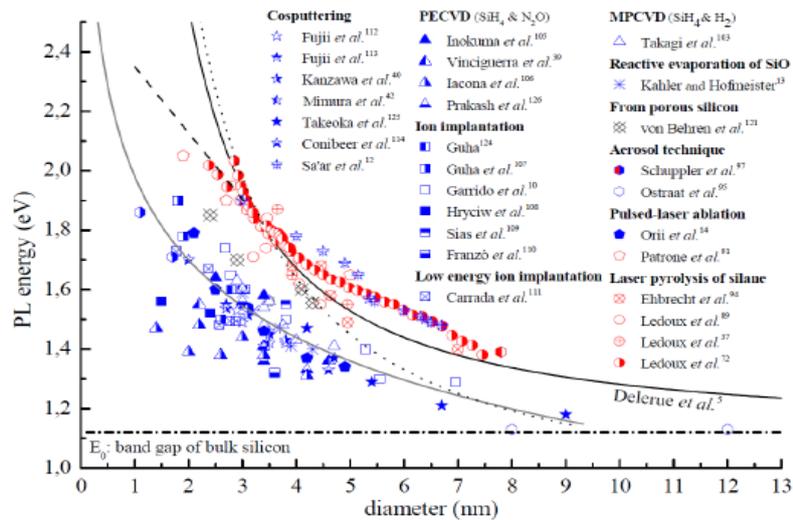
### **I.2.2 Effet du diamètre des nanocristaux de silicium sur le gap optique du matériau**

La diminution de la taille des nanoparticules peut induire un effet de confinement et Le gap du matériau sera alors modifié. Plusieurs lois modélisent cette variation d'énergie de gap. On retrouve une loi du type :

$$E_{gap}^{conf} = E_{gap}^{si} + \frac{A}{d^n} \quad (I-2)$$

Avec  $E_{gap}^{si}$  proche de l'énergie du silicium massif et  $n$  une valeur inférieure à 2. On retrouve alors des valeurs de  $n$  de 1.39 [17], 1.78 [18], voire 2 [19],  $n$  tend vers 2 pour des tailles plus importantes ou l'approximation de masse effective devient valable.  $A$ : 5.83 [18]

La Fig I.4. Présente la dépendance du gap optique en fonction du diamètre des nc-Si mesurée par plusieurs auteurs. [2] Ces échantillons ont été élaborés selon des techniques différentes et ne possèdent pas les mêmes états d'interface. En général, même si les valeurs obtenues sont systématiquement inférieures aux prévisions théoriques des niveaux d'énergie confinés. Ces résultats rapportés confirment donc que la bande interdite en silicium peut être en effet conçue en fonction de la taille ou du diamètre des points quantiques

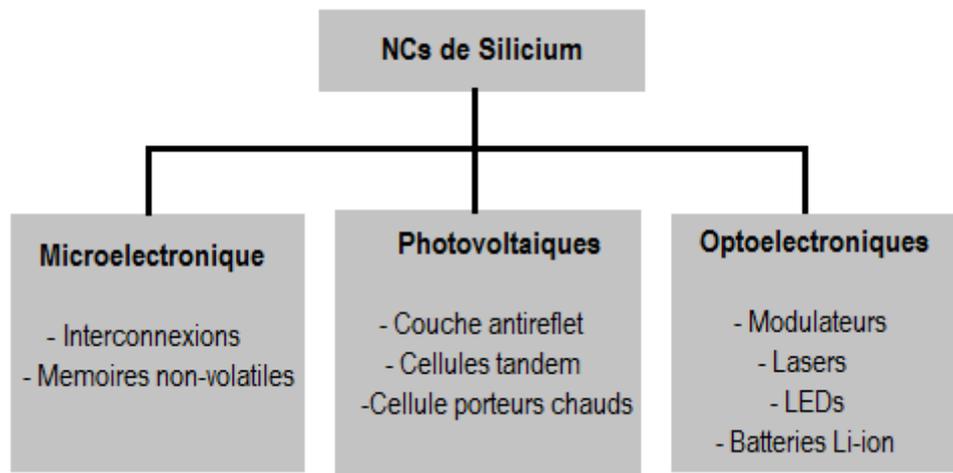


**Figure I.4 :** Données expérimentales sur la variation du gap optique en fonction de la taille des Ncs-Si pour plusieurs techniques d'élaboration. [2]

Pour chacun de ces échantillons, on observe une augmentation du gap optique lorsque la taille des nano-particules de Si diminue. La structure et la composition des interfaces Nps-Si /matrice (liaisons hydrogène, liaisons Si-O, matrice  $Si_3N_4$ ) jouent un rôle de plus en plus important sur le gap lorsque la taille des cristaux diminue. Pour réaliser le confinement quantique, les nanostructures de silicium sont insérées dans des matrices diélectriques à large bande interdite telle que  $SiO_2$  ( $\geq 9 eV$ ) ou  $Si_3N_4$  ( $\geq 4, 6 eV$ ). Ces matrices jouent le rôle de barrière de potentiel, comme cela sera discuté plus loin dans ce travail. Dans la partie suivante, nous décrivons les principales applications basées sur ces effets qui pourraient voir le jour à plus ou moins long terme.

### I.2.3 Applications des nanocristaux de silicium :

La dépendance de la bande interdite des Ncs-Si avec leurs tailles, leur permet d'être des candidats idéaux pour nombreuses applications dès lors que l'on maîtrise leurs propriétés optiques et électriques comme l'illustre la **Fig I.5**. En particulier les Ncs-Si sont déjà utilisées comme émetteurs de lumière visibles dans des diodes électroluminescentes (LED), [20–22] élément de stockage de charge dans les mémoires non volatiles[20,23]et batteries de Li-ion de haute capacité, [24,25] catalyseurs dans les applications de fractionnement de l'eau pour la production d'hydrogène, [26,27] générateur de photocourant et convertisseurs de spectre dans les cellules solaires [28–30]. Cette thèse portera sur l'application des Ncs-Si dans le domaine de l'énergie solaire photovoltaïque qui sera discutée dans les sections suivantes.



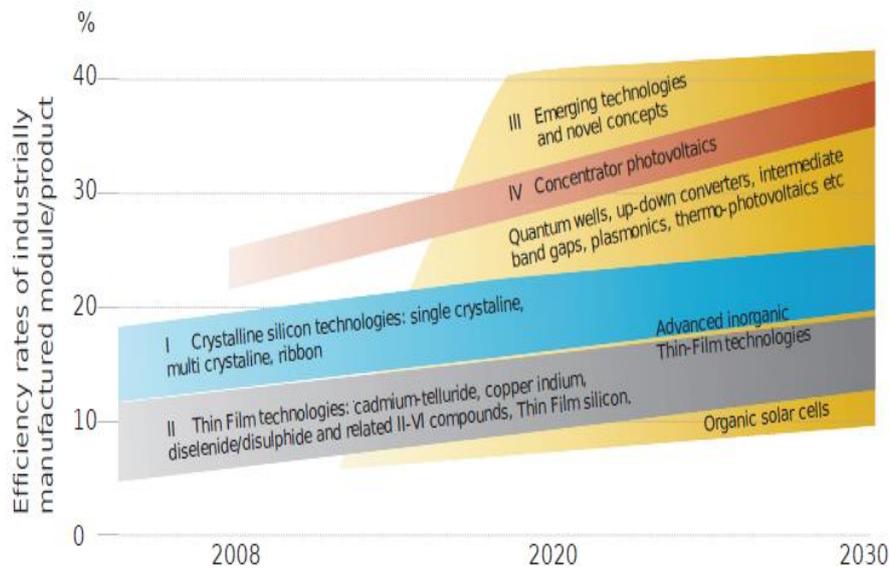
**Figure I.5 :** Différentes applications de nanocristaux de silicium (Ncs-Si) [31]

### I.3 Les technologies photovoltaïques :

Les technologies photovoltaïques actuellement utilisées peuvent être classées en trois grandes catégories basées sur les matériaux photovoltaïques et les techniques de fabrication utilisées. Celles-ci ont été brièvement décrites ci-dessous:

- Le photovoltaïque de première génération est composé de silicium cristallin basique (c-Si) comprenant le Si monocristallin (sc-Si) ou le multicristallin (mc-Si) et sont des dispositifs à une seule jonction p-n.
- Les cellules solaires de deuxième génération incluent les technologies de couches minces de silicium amorphe (a-Si) et micromorphe-Si (a-Si /  $\mu$ -Si), CdTe, CIGS et CuInSe<sub>2</sub> ou CuInS<sub>2</sub>.
- Le photovoltaïque de troisième génération comprend les technologies nouvelles et émergentes qui vise à une exploitation significativement meilleure du spectre solaire que celle obtenue par les cellules actuelles. Les matériaux nanostructurés pourraient contribuer à atteindre cet objectif.

La feuille de route photovoltaïque de l'IEA insiste énormément sur la nécessité Efforts de R&D pour réduire les coûts et assurer la disponibilité du PV pour une mise à l'échelle et un déploiement rapide de nouveaux concepts innovants. L'un des objectifs importants des efforts de recherche dans ce domaine est d'atteindre la parité du réseau. La parité de grille signifie que le coût de génération d'une unité d'énergie avec l'énergie photovoltaïque devient compétitif avec les prix de l'électricité du réseau existant.



**Figure I.6 :** Situation et perspectives de la technologie photovoltaïque jusqu'en 2030.

(Contribution de Nanocristaux (Quantum dots) et les concepts up/down conversion ainsi les technologies émergentes et les nouveaux concepts du photovoltaïque de troisième génération devrait augmenter l'efficacité des cellules de fabrication industrielle au cours des prochaines décennies. [32])

L'innovation technologique est donc essentielle pour réduire les coûts d'un système photovoltaïque et certaines des façons de le faire sont la diminution de la quantité de matière utilisée et l'amélioration du rendement des cellules. En outre, des efforts de recherche continus sont importants pour une croissance des essais, en gardant à l'esprit la compatibilité avec les technologies existantes. Pour illustrer l'importance de ces technologies futures, l'état de la technologie PV et les perspectives jusqu'en 2030 ont été illustrés sur la **Fig I.6**. On voit bien que les technologies de troisième génération devraient fournir des cellules photovoltaïques à haut rendement au cours des prochaines années.

#### **I.4 Nanocristaux de silicium pour le photovoltaïques de troisième génération**

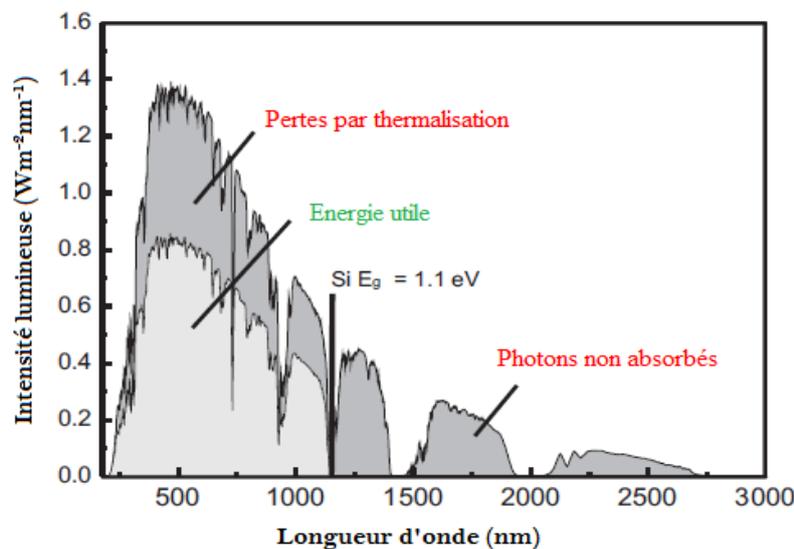
Nous avons vu précédemment que la largeur de la bande interdite  $E_g$  peut être modulée en fonction de la taille du nanocristal. Cette particularité peut être exploitée pour augmenter l'absorption de photons et générer plus de porteurs par rapport au matériau massif. Les nanocristaux de Si avec leurs propriétés quantiques en fonction de la taille peuvent permettre d'atteindre des rendements plus élevés en absorbant la lumière d'un spectre solaire plus large (plus de photons absorbés et donc augmentation du courant généré).

### I.4.1 Pertes dans une cellule solaire en silicium à simple jonction PN

#### ✚ Pertes physiques

Le spectre solaire est constitué de lumière balayant des longueurs d'onde d'environ 100 à 3000 nm. Cette gamme comprend le rayonnement infrarouge, la lumière visible et la lumière ultraviolette. Plus de 90% du rayonnement solaire atteignant la surface de la terre est la lumière visible et le rayonnement proche infrarouge sur une gamme de longueurs d'onde d'environ 350 à 1500 nm.

Aujourd'hui, un quart seulement de l'énergie solaire reçue peut être transformé en électricité par les cellules photovoltaïques. Le rendement de conversion est limité par les différents facteurs de pertes qui existent dans une cellule solaire et qui sont dus soit à des restrictions purement physiques liées au matériau, soit aux limitations technologiques induites par le processus de fabrication. Nous présenterons ici uniquement les pertes physiques liées aux propriétés intrinsèques du matériau. A noter qu'il existe deux types de pertes physiques, illustrées sur la **Fig1.7** qui représentent ensemble plus de 50 % des pertes totales dans une cellule photovoltaïque :



*Figure I.7 : Les principales pertes physiques dans une cellule solaire en silicium [31]*

#### ✓ Pertes par les photons de grande longueur d'onde (par transmission)

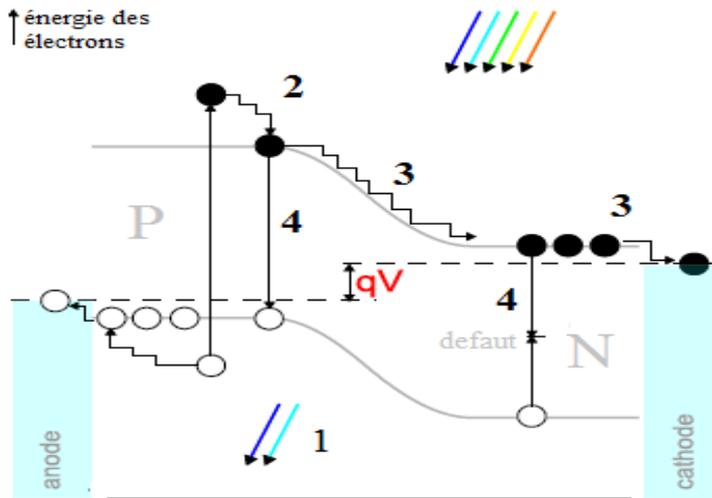
Les pertes par les photons d'énergie inférieure au gap qui ne sont pas absorbés par le matériau silicium (noté (1) sur la Fig I.8) et qui ne peuvent donc pas générer de paire électron-trou et sont donc perdus. Sous un éclairage d'AM1.5. Ces derniers qui sont "perdus" puisqu'ils ne

## Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque

sont pas transformés en photo-courant contribuent aux pertes par transmission, ces pertes sont évaluées à 23.5 % dans le cas du silicium.

### ✓ Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons (par thermalisation)

L'absorption de photons d'énergie supérieure au gap génère seulement une paire électron/trou. En effet, l'excès d'énergie supérieur à la largeur de la bande interdite (noté (2) sur la **Fig I.8**) est principalement dissipé sous forme de chaleur (thermalisation). Sous un éclairement d'AM1.5, ces pertes sont évaluées à 33 % de la puissance totale dans le cas du silicium.



**Figure I.8** : Mécanismes de pertes dans une jonction PN photovoltaïque [12]

### ✚ Pertes technologiques

D'autres sources de diminution du rendement sont également présentes dans une cellule conventionnelle : ce sont les pertes au niveau de la jonction, au niveau des contacts et les pertes engendrées par la recombinaison des porteurs. Un schéma récapitulatif est représenté sur la **Fig I.8**.

- Les pertes résistives comme la résistivité de la cellule en volume, la résistivité au niveau des contacts (noté (3) sur la **Fig I.8**) et la résistivité au niveau de la métallisation (modélisées par la résistance  $R_s$ ) ou encore les fuites sur les bords de la cellule (modélisées par la résistance  $R_{sh}$ ).
- Les pertes par recombinaisons des paires électron-trou, quels soient radiatives ou assisté par des défauts (noté (4) sur la **Fig I.8**).
- Les pertes optiques, en particulier la réflexion au niveau de la surface.
- La tension de la jonction qui ne peut excéder  $E_{gap}/q$ .

## Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque

Ces mécanismes de perte ont un impact sur le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, ces paramètres sont donc les questions majeures à soulever pour juger de l'intérêt d'un concept photovoltaïque faisant appel aux nanostructures semi-conductrices. Les trois solutions envisagées pour dépasser les limites conventionnelles et améliorer le rendement d'une cellule photovoltaïque sont :

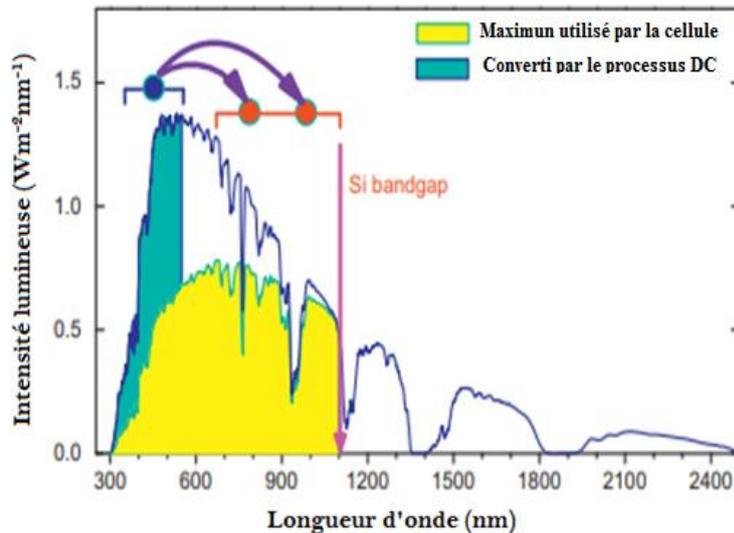
- Collecte des porteurs avant thermalisation
- Multiplication des porteurs (Concepts Up/Down conversion)
- Augmentation du nombre de jonctions (Cellule Tandem)

Dans ce travail de thèse nous nous intéressons à la réduction des pertes physiques en exploitant le concept Down conversion.

### **I.4.2 Limitation des pertes physiques:**

#### **Conversion spectrale**

Un des points de recherche actuellement développé est de diminuer les pertes ainsi l'adaptation du spectre solaire aux cellules photovoltaïques à base de silicium, la modification du spectre solaire incident pourrait permettre à une cellule standard d'atteindre un très haut rendement, à condition de transformer la longueur d'onde des photons incidents pour la ramener à celle correspondant au gap du semi-conducteur. Trupke et al [33] ont modélisé la modification du spectre solaire par l'intermédiaire de convertisseurs de photons ; cette démarche est très intéressante pour utiliser l'intégralité de l'énergie solaire disponible. Pour le spectre standard du soleil, l'efficacité théorique maximale d'une cellule PV idéale à un seul niveau d'énergie est alors de 31% appelée la limite de «Shockley-Queisser»[34]. Toutefois, il est théoriquement possible de dépasser cette limite à partir de deux mécanismes de conversion de photons « up conversion » et le « down conversion ».



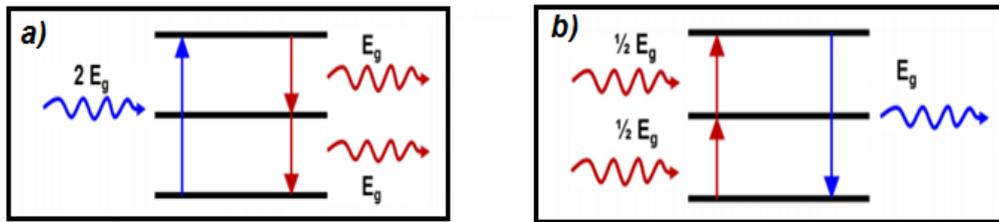
**Figure I.9** : Régions du spectre AM1.5G pouvant être utilisées dans une cellule solaire à travers le Down-conversion [35]

La **Fig I.9** montre le spectre solaire AM1.5 modifié par le mécanisme down conversion (DC), La partie du spectre représentée en jaune est converti en courant dans les cellules solaires de Si. La partie au-dessus du jaune peut être absorbée par les cellules solaires mais ne peuvent pas être converties en courant en raison des pertes thermiques des porteurs excités. La partie représentée en bleu représente environ 15% de l'énergie solaire et peut être converti par le processus Down Conversion (DC) comme indiqué schématiquement par les deux flèches La bande interdite de Si est indiquée par la flèche verticale, alors en quoi consiste le concept DC ?

#### ✚ Conversion de photons par Up/Down conversion

L'effet recherché est illustré dans la **Fig.I.10**, Pour les photons de haute énergie ( $E_{ph} > 2E_g$ ), dont seulement une partie de celle-ci est convertie en énergie électrique (perte par thermalisation) il faut les convertir en plusieurs photons d'énergies plus faibles mais supérieures à  $E_g$  par l'intermédiaire des nanocristaux de silicium (*down conversion*). Ces photons seraient ensuite absorbés par la cellule pour générer des paires ( $e^-o$ ) (**Fig.I.10a**).

Le concept DC permettrait de former plusieurs paires e-h à partir d'un photon de haute énergie. L'utilisation de ce principe permet d'atteindre un rendement théorique proche de 40% [36].

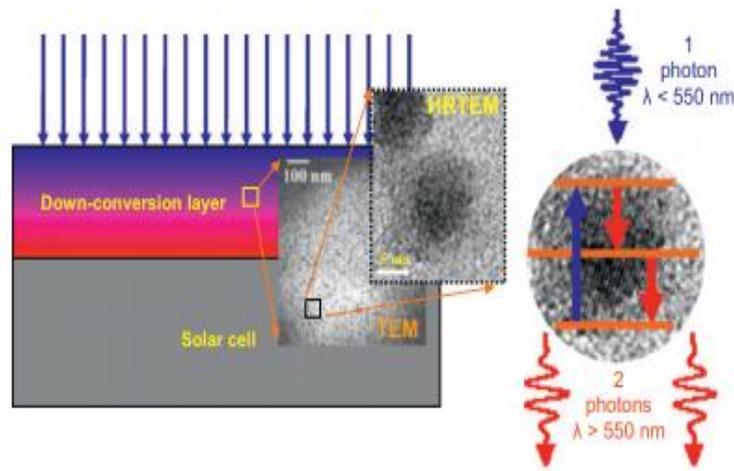


**Figure I.10 :** a) Down conversion process : un photon avec de l'énergie  $h\nu > 2E_g$  donne deux photons d'énergie  $h\nu$ , b) Up conversion process : deux photons d'énergie  $\frac{1}{2} E_g \leq h\nu < E_g$  génèrent un photon d'énergie  $h\nu > E_g$  [35]

L'idée du concept « up-conversion » est de convertir deux photons de faible énergie ( $E_{ph} < E_g$ ) en un photon d'énergie supérieur à  $E_g$  par l'intermédiaire d'un convertisseur de photons (**Fig.I.10b**). Ce photon pourrait ensuite être absorbé par la cellule solaire pour générer une paire ( $e^-o$ ). L'up-conversion permet la formation d'une paire ( $e^-o$ ) par plusieurs photons de basse énergie actuellement non utilisée dans les cellules classiques. L'utilisation de ce principe permet d'atteindre un rendement théorique proche de 48% [37].

### 1.5 Nanoparticules de silicium insérées dans une couche diélectrique : Etat de l'art

Comme il a été déjà mentionné précédemment dans le § I-2, la première mise en évidence d'une luminescence du silicium dans le visible a été obtenue sur du silicium poreux et malgré ses excellentes propriétés de luminescence, le silicium poreux souffre d'une mauvaise stabilité mécanique et chimique qui peuvent entraîner une dégradation de ses propriétés optiques. [38,39] En conséquence, son intégration dans la technologie silicium est rendue difficile. Depuis, plusieurs tentatives ont eu lieu pour le faire croître soit directement à partir d'une phase gazeuse ou indirectement par recristallisation au sein d'une matrice. Une approche couramment employée est d'élaborer des Ncs-si dans une matrice isolante et transparente pour exploiter la qualité et la stabilité des interfaces et l'amélioration des propriétés d'émission du confinement quantique du silicium



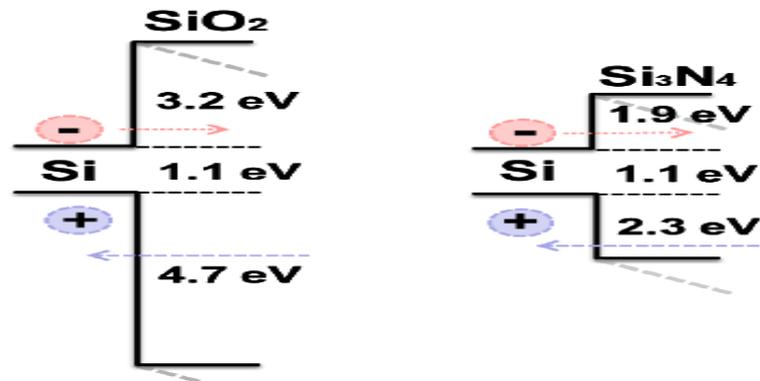
**Figure I.11** : Schéma d'une couche nanostructurée dans une cellule solaire : Nanocristal divisant un photon incident en un couple de photons de faible énergie [35].

### I.5.1 Choix de la matrice

Les Ncs-Si sont généralement intégrés dans une matrice diélectrique, tels que le dioxyde de silicium, le nitrure de silicium ou le carbure de silicium (dans le cas de films minces non organiques). Les propriétés structurales, optiques et électriques des films sont fortement influencées par la matrice diélectrique environnante. Il existe une variété de publications basées sur les Ncs-Si incorporés dans la matrice  $\text{SiO}_2$ , où des propriétés structurales supérieures sont rapportées: des nanoparticules cristallines, bien séparées, sphériques et de tailles contrôlables sont formées dans un oxyde riche en silicium séparé en phase [40-42]. De plus, ces structures ont démontré une intensité suffisante en photoluminescence à différentes longueurs d'onde en fonction de la taille de Ncs. Malgré certains travaux sur les mesures d'électroluminescence dans les super réseaux à interfaces Si /  $\text{SiO}_2$  qui ont été rapportés [43,44], ces structures ne sont généralement pas considérées comme étant appliquées aux LED et autres dispositifs à base de Ncs-Si. La principale raison est une mauvaise conductivité électrique, qui est limitée par de très grands décalages des barrières de potentiel de  $\text{SiO}_2$  à Si qui limitent de manière cruciale le transport de porteurs (voir **Fig.I.12**). Par contre, pour un meilleur piégeage des charges, l'utilisation d'un grand gap peut être privilégiée. Ainsi, des matrices diélectriques alternatives à bande interdite plus étroite, telles que  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , devrait être étudiées, Ils possèdent toutefois un avantage sur les oxydes puisque la barrière tunnel à l'interface Si/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  est égale à 2 eV pour les électrons et 1.5 eV pour les trous, ce qui est inférieure à la barrière du dioxyde de silicium et devrait donc permettre un meilleur transport des porteurs dans les dispositifs photovoltaïques [44,45]. Chacune de ces matrices hôtes présentent leurs avantages et inconvénients suivant les

## Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque

applications optiques ou électriques visées, le choix de la matrice reste principalement lié à l'application.



*Figure I.12 : Diagramme de bande de Si/SiO<sub>2</sub> et Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; tiré de [12]*

On peut noter également que la couche de nitrure de silicium SiN joue le rôle de barrière de diffusion contre les impuretés métalliques pouvant court-circuiter la jonction. De plus, les contacts métalliques lors de leur recuit pénètrent moins profondément dans l'émetteur.

Le défi dans l'analyse des dépôts de SiN<sub>x</sub> nanostructurées réside dans le fait qu'aucune technique de caractérisation seule peut fournir une image claire et définitive de la structure des nanocristaux de silicium noyées dans du nitrure de silicium amorphe. Par conséquent, des techniques complémentaires doivent être exploitées en parallèle. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons à l'encapsulation de Ncs-Si dans une matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> amorphes qui a l'avantage d'avoir un gap plus faible que SiO<sub>2</sub>. Ce matériau a été peu étudié par rapport aux oxydes. Les interfaces Ncs-Si/matrice et les propriétés de la matrice sont encore mal connues, mais doivent être maîtrisées pour les applications futures.

### **I.5.2 Le nitrure de Silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

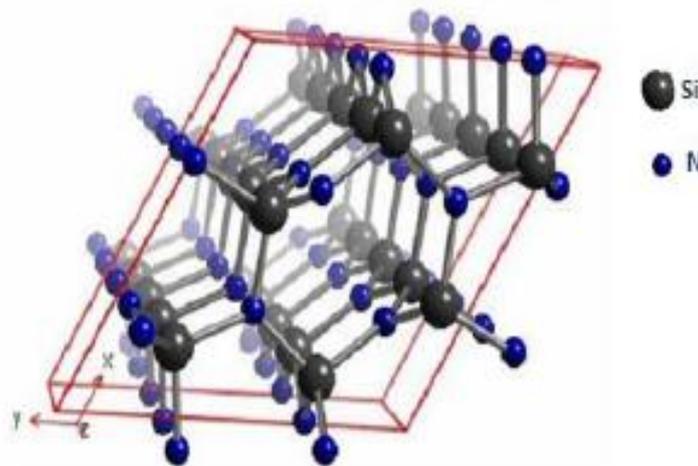
Le nitrure de silicium est une alternative intéressante pour les applications en cellules photovoltaïques, qui a des propriétés intéressantes, comme une large bande interdite (ou gap), une température de fusion importante (1900°C), une grande résistance mécanique ou une faible densité massique. En effet, le gap optique de la phase amorphe Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vaut 4.6 eV (5.3 eV pour la phase cristalline), ce gap peut être contrôlé en faisant varier la stœchiométrie x des alliages SiN<sub>x</sub>. Le nitrure de silicium peuvent donc être utilisés pour confiner des agrégats de silicium, une approche consisterait à le rendre un matériau actif dans le processus de photogénération (collecte des porteurs) en exploitant le concept « down conversion » par lequel les photons de

## Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque

grandes énergies sont convertis par l'intermédiaire de couches nanostructurées en plusieurs photons de basses énergies, ce qui permettra d'augmenter le photocourant généré par la cellule. Il est important de connaître profondément la structure et la composition chimique du nitrure de silicium hydrogéné de manière à comprendre et exploiter au mieux les propriétés optoélectroniques et passivante de ce matériau.

### ✚ Composition du nitrure de silicium amorphe

La structure atomique du nitrure de silicium amorphe stoechiométrique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) est un réseau d'atomes de silicium quadruplement liés par des liaisons covalentes à des atomes d'azote, eux même triplement liés à des atomes de silicium (**Fig I.13**). La distance moyenne entre deux atomes liés est comprise entre 1.71 Å et 1.78 Å, tandis que la distance entre deux premiers voisins non liés est comprise entre 2.67 Å et 2.98 Å. [46]



**Figure I.13** : Coordination des tétraèdres dans le nitrure de silicium [46].

Il est également largement développé sous sa forme amorphe dans le domaine de la microélectronique, où il est employé pour diverses applications (couche de protection, de passivation, isolant pour des transistors à films minces...).

Dans l'industrie photovoltaïque en particulier, le nitrure de silicium  $\text{SiN}$ , sous sa variante amorphe hydrogénée  $\text{SiN}_x\text{H}$ , s'est imposé rapidement puisqu'il peut servir à la fois comme couche antireflet peu coûteuses et plus efficace que l'oxyde de silicium, et également d'assurer une passivation des défauts électriquement actifs (liaisons pendants en surface). De plus, la couche  $\text{SiN}_x\text{H}$  contient de l'hydrogène à des concentrations dépendantes de la technique et les

## Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque

paramètres de dépôt, mais qui sert à la passivation des défauts (cristallographiques et impuretés) situés à la surface et en volume des substrats silicium. Ceci est d'autant plus efficace que le matériau Si est de mauvaise qualité électronique (silicium multi cristalline ou ruban). Les films de nitrure de silicium pourraient être déposés par différents méthodes de dépôt dites physiques ou chimiques. En particulier, ils sont déposés à basses températures ( $T < 500^{\circ}\text{C}$ ) par voie gazeuse assisté par plasma (PECVD) pour des applications photovoltaïques.

### **Les propriétés structurales de nitrure de silicium**

Au niveau structural, ce matériau est amorphe et donc très désordonné. Il n'y a pas de structure à grande échelle, mais l'étude des configurations montre que l'ordre varie en fonction de la quantité d'azote présente dans les films. Pour des quantités d'azote relativement faibles, les atomes N incorporés sont liés à trois atomes de silicium (Si). Pour de plus fortes proportions, il est souvent rapporté que les atomes de nitrure se lient à deux atomes de Si et un atome d'hydrogène (H) comme premiers voisins.

Il existe trois configurations cristallographiques du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  cristallin (phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) [47]. Les plus communes ( $\alpha$  et  $\beta$ ) ont une structure hexagonale formée par l'interconnexion de tétraèdres Si-N<sub>4</sub>. La phase amorphe a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  est une configuration métastable de ces structures cristallines.

### **Les propriétés optiques de nitrure de silicium**

Le développement du matériau est généralement effectué à partir d'une recette standard du nitrure de silicium, ces dépôts sont réalisés dans des réacteurs PECVD direct ou e à  $400^{\circ}\text{C}$  et ils sont effectués généralement à partir d'un mélange de silane ( $\text{SiH}_4$ ) et de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) éventuellement dilués dans un gaz neutre (Ar,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ). Le ratio entre ces gaz va conditionner la stoechiométrie du dépôt et permet de faire varier l'indice de réfraction du nitrure de silicium. L'hydrogène dans la couche de  $\text{SiN}_x$  permet d'avoir de faibles indices de réfraction malgré une forte présence de silicium [46]. En particulier, les couches de  $\text{SiN}_x$  riches en silicium présentent une forte absorption dans la gamme du spectre solaire correspondant aux ultraviolets.

La bande interdite du nitrure de silicium est importante, lui octroyant une large gamme de transparence. Ainsi, des valeurs de bande interdite proches de 5eV sont souvent observées pour des nitrures proches de la composition stoechiométrique et contenant peu d'hydrogène. L'augmentation de la proportion d'hydrogène, ou de silicium tend à diminuer la bande interdite jusqu'à des valeurs proches de 1.8 eV.

### **I.5.3 Formation de nanoparticules de silicium dans la matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

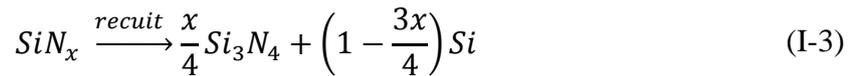
Quelle que soit l'application visée, les Ncs-Si doivent avoir des caractéristiques morphologiques maîtrisées. Ces derniers sont uniquement contrôlés par leurs conditions d'élaboration. Pour des applications industrielles, les Ncs-Si doivent être élaborés à partir de procédés compatibles avec l'industrie micro-électronique. Selon les techniques, il est possible de fabriquer des Ncs-Si sur des couches minces, sur des substrats Si, en suspension ou bien directement encapsulés dans des matrices amorphes. Parmi les diverses techniques utilisées, on peut citer la croissance lors d'un dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition : CVD), l'élaboration sous forme d'aérosol ou bien la précipitation du silicium en excès dans des matrices riches en silicium. Nous n'allons pas décrire ici toutes ces méthodes en détail mais seulement celle que nous avons utilisée pour élaborer des Ncs-Si dans des matrices SiN<sub>x</sub> riches en Si déposées par PECVD.

#### ***I.5.3.1 Méthode de Précipitation de silicium en excès par PECVD***

La démixtion de silicium à partir de nitrure de silicium enrichi en silicium (SiN<sub>x</sub> avec  $x < 1.33$ ) lors d'un recuit à haute température est une méthode largement employée par plusieurs chercheurs pour l'élaboration des nanocristaux de silicium. Contrairement aux autres techniques, l'avantage de ce procédé est d'obtenir des Ncs-Si directement encapsulés dans la matrice amorphe [48]. La taille et la dispersion des nanoparticules dans la couche SiN (densité) dépend fortement du taux d'excès de silicium qui est ajusté simplement en changeant le rapport des flux des gaz précurseurs NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> lors du dépôt par PECVD, la température et le temps de recuit.

Lorsque deux matériaux ne sont pas miscibles, ces matériaux ont tendances à se séparer totalement un peu comme l'huile et le vinaigre. Le silicium et le nitrure de silicium ne sont pas des phases miscibles. En effet le nitrure de silicium riche en silicium, n'est pas une phase stable, une décomposition de phase aura lieu entre le Si et le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Pour obtenir la formation de nanoparticules, il suffit donc d'avoir un excès de silicium dans la matrice diélectrique et après un recuit thermique à haute température entre (700 et 1250°). [49,50]

Cet excès se rassemble et forme des nanoparticules de silicium. En supposant une démixtion totale, on obtient deux phases distinctes : du silicium et la matrice stœchiométrique :



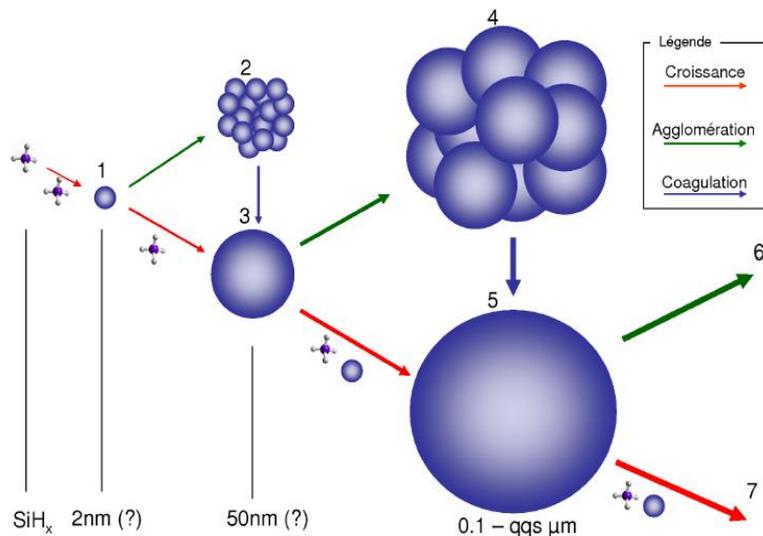
Dans une matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , le silicium est uniquement lié à l'azote. L'excès de silicium dans le nitrure de silicium est alors calculé à l'aide de la valence de chacun des atomes par la formule:

$$[\text{Si}]_{\text{excès}} = \frac{1}{4} (4[\text{Si}] - 3[\text{N}]) = [\text{Si}] - \frac{3}{4} [\text{N}] \quad (\text{I-4})$$

Il a été signalé que la concentration de Si dans les films riches en Si, recuit à haute température sous une pression inerte ambiante conduit à une synthèse de Ncs-Si par la réaction de séparation de phases [51,52] après un recuit thermique. Cependant, une croissance in situ de Ncs-Si au sein de couches de nitrure de silicium ( $\text{SiN}_x$ :H) riche en silicium sans recuit ont également été rapportés par plusieurs groupes de recherches [19,48,53]. Ainsi, la préoccupation concernant le mécanisme de formation des Ncs-Si est toujours en discussion. Des rapports suggèrent qu'une croissance à température ambiante des Ncs-Si est possible dans le Réacteur de dépôt chimique par plasma en phase vapeur (PECVD) en contrôlant le débit du gaz précurseur et la pression de la chambre [53]. Cependant, cette technique présente un défi par rapport au contrôle facile de la taille et de la densité des Ncs-Si dans la matrice de nitrure de silicium.

### ***1.5.3.2 La croissance de nanoparticules de silicium :***

Pour former une particule d'une certaine taille il y a deux parcours possibles : soit par dépôt radicalaire soit par attachement des nanoparticules de petite taille suivi de leur coalescence. Ces deux types de parcours sont présentés sur la **Fig I.14**



**Figure I.14 :** Evolution et répartition de la croissance, de l'agglomération et de la coagulation. [54]

Le parcours de l'état(1) à l'état (3) directement par une flèche rouge (processus de croissance) ou le parcours via l'état (2) impliquant un processus d'agglomération (flèche verte) et coalescence (flèche bleue). Ces mécanismes donnent lieu à la définition de deux processus différents : (i) agglomération : l'attachement physique sans déformation des nanoparticules ; la forme des agrégats finaux sont de préférence sous la forme des grappes (ii) coalescence : collision forte avec déformation des nanoparticules; les atomes initialement appartenant à l'une particules pénètrent dans l'autre ; la morphologie des nanoparticules finales sont de préférence sphériques (sous la forme d'une balle de golf ou d'un chou-fleur).

La compréhension de la formation des nanoparticules dans un plasma poudreux sera vraiment intéressante si on arrive à trouver quelles sont les conditions pour que le processus de dépôt radicalaire ou le processus d'agglomération ou le processus de coalescence domine. Il est autant plus beau que la modélisation de la formation des nanoparticules prennent en compte cette différence entre l'agglomération et la Coalescence couplant avec la degré de complexité du plasma et de la chimie du plasma.

### **I.6 Luminescence du silicium nanométrique dans le nitrure de silicium (Etat de l'art)**

Le silicium nanométrique présente des propriétés de photoluminescence (PL) dans le visible. L'allure de la bande d'émission et sa position énergétique dans le spectre de photoluminescence (PL) dépendent de la technique de dépôt et des traitements thermiques effectués après le dépôt. Le nitrure de silicium est une matrice potentiellement luminescente contrairement à

## Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque

l'oxyde de silicium, ainsi la présence de luminescence dans un film de nitrure de silicium riche en silicium ne démontre en aucun cas à elle seule la présence de Ncs-Si dans ce film, Dans ce contexte, la luminescence de Ncs-Si encapsulés dans une matrice de nitrure semble donc être un phénomène complexe qu'il est important de clarifier, Pour expliquer les phénomènes de luminescence, il faut donc également prendre en compte les défauts du matériau. Ceux-ci introduisent en effet des états d'énergie dans la bande interdite, et peuvent donc intervenir dans les processus de recombinaisons radiatives

### **I.6.1 Influence des défauts dans les couches SiN<sub>x</sub> sur les propriétés optiques**

Plusieurs sources (les défauts, les queues de bandes ou le confinement quantique) de luminescences sont proposées pour interpréter les spectres PL. à titre d'exemple des états de surface entre la matrice de nitrure de silicium et les nanoparticules de Si attribués à des liaisons pendantes  $\equiv\text{Si}^0$ ,  $\equiv\text{Si-Si}\equiv$  et  $\equiv\text{Si}^-$ , peuvent conduire à l'apparition de pics de photoluminescence autour de 3 eV [55].

Jusqu'à présent, seuls quelques groupes ont étudié les Ncs-Si formés dans la matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, dans ce qui suit nous présentons également quelques résultats de photoluminescence obtenus dans des travaux de la littérature qui ont réalisé des couches de nitrures de silicium contenant des nanoparticules de silicium.

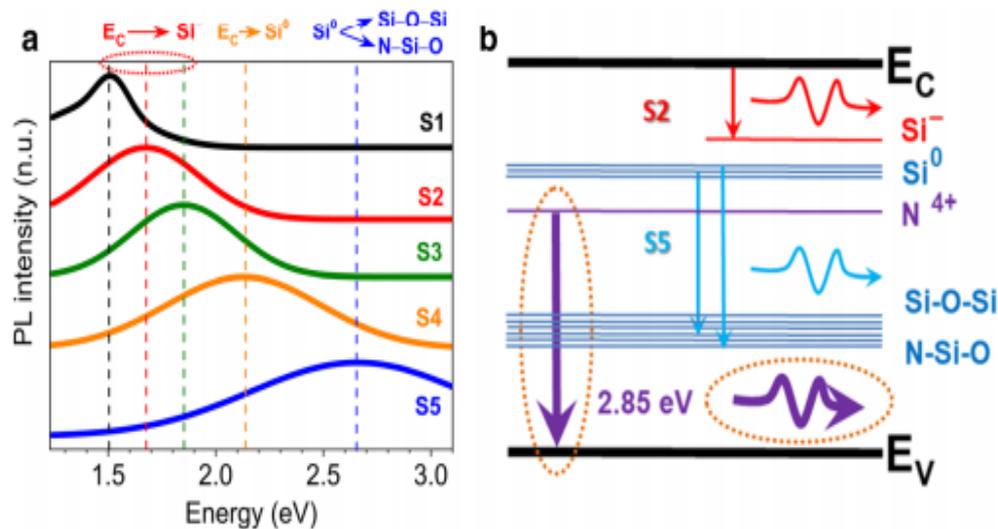
Il est connu de la littérature que de nombreuses transitions radiatives entre la bande de conduction ( $E_c$ ), la bande de valence ( $E_v$ ) et les différents états de défaut situés dans la bande interdite peuvent avoir lieu dans ce type de nanostructures [56]. Les transitions radiatives suivantes se produisent dans les Ncs (**Fig.Ib.15**) d'après [56]:

- Les transitions  $EC \rightarrow \text{Si}^-$  sont responsables de l'émission dans la gamme 1.5–2.0 eV;
- Les transitions  $EC \rightarrow \text{Si}^0$  sont responsables de l'émission autour de 2.1 eV;
- Les transitions  $\text{Si}^0 \rightarrow \text{N-Si-O/Si-O-Si}$  sont responsables de l'émission aux énergies supérieures à 2.5 eV.

Y. V. Ryabchikov et al. [57] ont obtenu les bandes PL représentées dans la **Fig.Ia.15**, leurs positions dans la gamme spectrale du visible sont déterminées par le changement de divers paramètres expérimentaux, pour une étude complémentaire deux positions extrêmes S2 dans le rouge (1.7eV) et S5 dans le bleu (2.7eV). Il convient de noter que la variation d'un seul paramètre influence légèrement le comportement PL du Ncs dans le SiN<sub>x</sub> (décalages spectraux

à l'intérieur de 10 à 20 nm). D'autre part Deshpande et al. [58] ont obtenus trois pics par déconvolution de la bande PL mesurée (1.7 eV, 2.4 eV, 3 eV). Ils identifient le pic principal (2.4 eV) à la recombinaison radiative de porteurs avec la liaison pendante métastable de silicium alors que le pic à 3 eV est associé aux liaisons pendantes d'azote. Ils attribuent finalement le troisième pic (1.7 eV) à des recombinaisons radiatives entre les deux types de défauts liés à l'azote ( $N_4^+$  et  $N_2^0$ ).

, deux états de défaut d'azote calculés comme étant proches de la bande de conduction et de la valence, respectivement, selon le travail de Robertson et al. [59]



**Figure I.15 :** Accord spectral des bandes PL (a) et transitions photo induites correspondantes au nitrure de silicium riche en silicium(b) [57]

## I.6.2 Propriétés optiques des interfaces Ncs-Si/SiN<sub>x</sub>

Ces dernières années, la photoluminescence de couches de nitrure de silicium contenant des nanocristaux ou des nanoparticules de silicium a fait l'objet de plusieurs études. Les spectres vont du proche infrarouge à l'ultraviolet en fonction de la composition des précurseurs gazeux et les auteurs attribuent le signal de PL à un phénomène de confinement quantique dans les Ncs-Si sans avoir toujours identifié la formation des Ncs-Si [19].

rapports antérieurs sur le SiN<sub>x</sub> et les oxydes riches en Si (Lin et al. 2005) [60] indiquent que les effets quantiques et les défauts d'état peuvent avoir un impact important sur la luminescence de ces matériaux. Wang et al. [61] ont rapporté une luminescence due au confinement quantique dans des échantillons de SiN<sub>x</sub> due à des nanoclusters de Si excités avec un laser à 514,5 nm et des états de défauts dus à des liaisons Si et N ont été observés sous une excitation de 325 nm.

## Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque

Hao et al. [62] ont montré que l'émission rouge dans leur photoluminescence était due à l'effet de confinement quantique, tandis que les émissions verte et bleue étaient attribuées à la recombinaison de queue de bande et à des défauts liés au Si. Kistner et al. [63] ont signalé une forte émission de PL résultant de la recombinaison de la fin de bande dans le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  riche en silicium, préparée par PECVD et recuite à haute température

Les études s'accordent à dire que la passivation des liaisons pendantes aux interfaces Nps-Si/matrice améliore l'intensité du signal PL provenant des nanoparticules [64,65].

D'autres travaux montrent aussi que les interfaces ne sont pas uniquement des centres de recombinaisons non radiatifs qui diminuent l'intensité de PL. on peut mentionner D.Negro et al [66] qui observent un pic de photoluminescence qu'ils attribuent à des ponts Si-N-Si à la surface des nanocristaux de silicium [67].

### **I.6.3 Influence des paramètres de dépôt et de traitement thermique sur les propriétés optiques**

le phénomène de luminescence s'appuie sur la présence de défauts dans les matrices de nitrure de silicium hydrogéné ainsi les états électroniques associés aux liaisons pendantes de silicium et de l'azote situées dans la bande interdite du matrice ( $\text{SiN}_x:\text{H}$ ). La nature des défauts dépend fortement des paramètres de dépôt tel que la stoechiométrie ainsi que de traitements thermique.

#### **✚ Effet de la stoechiométrie $X = [\text{N}]/[\text{Si}]$**

La présence de luminescence à énergie variable dans les films  $\alpha\text{-SiN}_x$  non stoechiométrique est expliquée par la distribution d'états associée à chaque défaut d'une part et au caractère amorphe de nitrure de silicium riche en silicium qui implique des niveaux d'énergie non strictement définis. Sur la **FigI.16** sont reportées les spectres photoluminescence observés par T.Torchinska [68] dans des couches  $\text{SiN}_x$  élaborés par PECVD, l'énergie de luminescence est décalée à mesure que l'excès de silicium dans la couche varie (par changement de une seule large bande PL a été détectée avec R croissant, la position du maximum montre la tendance à passer progressivement de 1,6 eV pour (R=0,45) à 2,2 eV (R=0,83). L'intensité PL varie de façon non monotone avec R, démontrant la plus haute intensité pour le film déposé avec R=0,63. Les spectres PL se sont révélés complexes en raison de la contribution de plusieurs canaux radiatifs dans le processus de l'émission. Il a été déterminé que leur concurrence mène à la variation non monotone de la position totale du pic de la PL avec l'augmentation de l'excès de Si. L'analyse de la PL se basant sur l'effet de la température de dépôt a révélé que le «l'émission dans le bleu

et dans l'orange est due aux défauts radiatifs de la matrice, alors que la bande PL dans le rouge est causée par recombinaison des excitons dans les NC Si.

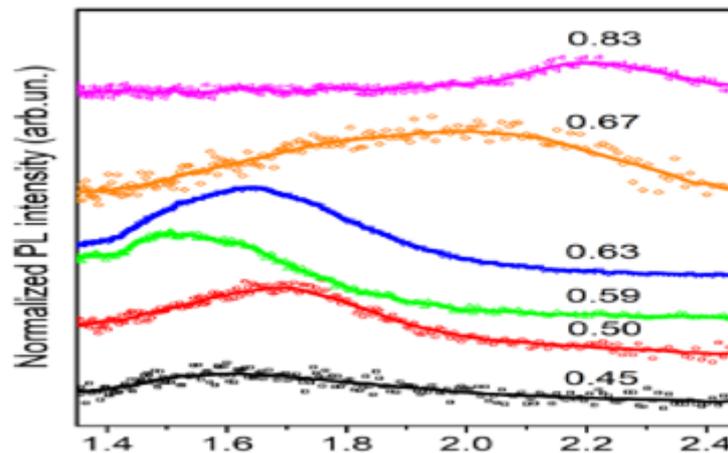


Figure I.16 : Spectres PL normalisés des échantillons élaborés avec différents R. [68]

#### ✚ Effet de la température du recuit

Dans le travail de Wugang Liao [50] les films SiN<sub>x</sub> recuits à 800 °C et 950 °C excités sous 325 nm montrent un épaulement PL dans la région du visible à ~710 nm, (Fig. I.17). Ces bandes PL fixes à 710 nm (1,75 eV) ont été attribuées à la recombinaison radiative entre le N<sub>4+</sub> et N<sub>20</sub> [5], la bande PL à ~565 nm et à ~657 pour l'échantillon recuit à 1100°C ont été attribuées à l'effet de confinement quantique des Ncs-Si.

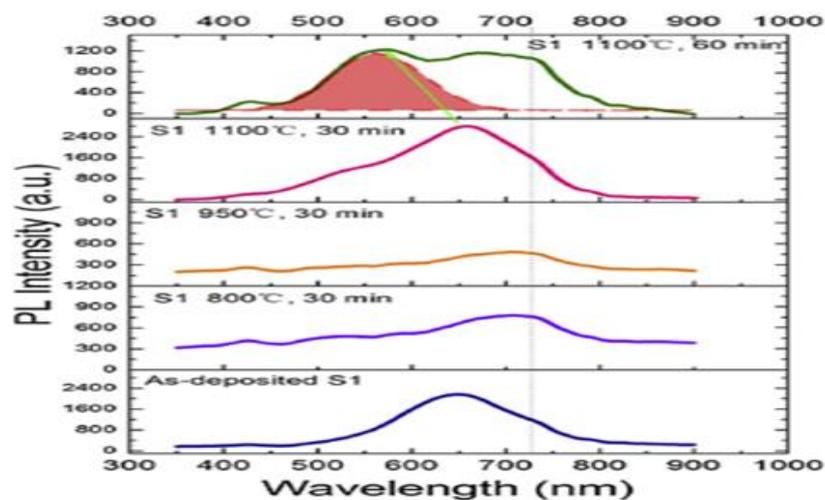


Figure I.17 : les spectres PL des échantillons recuits à différentes températures [50]

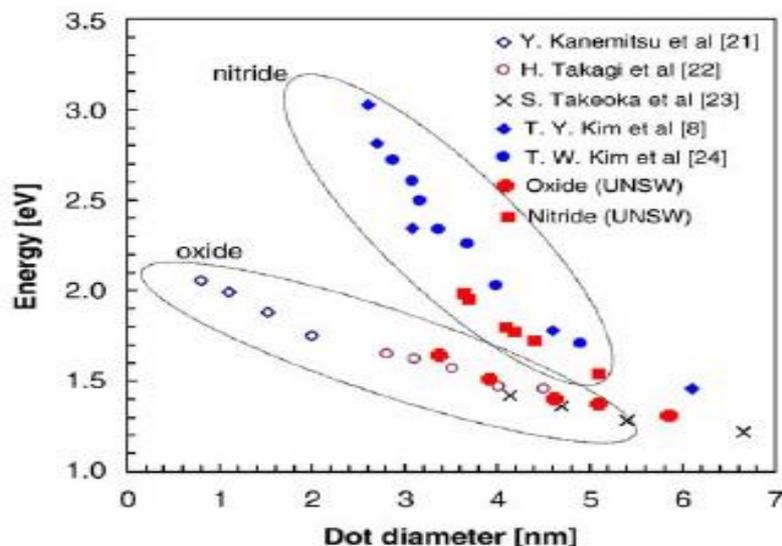
## Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque

G.Scardera [69] observe une diminution de l'intensité du pic de PL pour des couches a-SiNx riches en Si lorsque la température de recuit augmente (jusqu'à 900°C) Cette évolution est expliquée par l'augmentation de la densité de défauts profonds dans le gap lorsque les liaisons hydrogénées sont rompues et que l'hydrogène diffuse à l'extérieur du matériau. Ces défauts profonds se comportent alors comme des centres recombinants non radiatifs, ce qui a pour effet d'atténuer le signal de photoluminescence.

### ✚ Effet de la taille de Nps-Si sur l'intensité du PL

Comme il a été présenté dans le §1-2-1, la diminution de la taille des nanoparticules de silicium induit de nouveaux phénomènes attribués au confinement quantique. De plus les transitions radiatives sont de plus en plus probable à mesurer que la taille diminue, ce qui a une conséquence directe sur la lumière émise par les nanoparticules après excitation optique [70].

La **Fig 1.18** récapitule l'évolution de l'énergie du pic de photoluminescence avec la taille (comprise entre 1 et 5 nm) des nanocristaux de silicium, obtenus dans les matrices de nitrure de silicium et de l'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  par plusieurs groupes, tiré de [71]. Cette figure 1 montre que, pour une taille donnée, l'énergie du pic de photoluminescence des nanocristaux de Si est sensiblement plus élevée dans une matrice de nitrure de silicium qu'elle ne l'est dans la  $\text{SiO}_2$ .



**Figure 1.18** : Valeurs de l'énergie de pic de photoluminescence dans des matrices  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtenues par plusieurs auteurs d'après [71]

Contrairement au cas d'une matrice d'oxyde, l'origine de la luminescence des nanocristaux de Si dans le nitrure de silicium est moins évidente à expliquer. En effet, le nitrure de silicium est aussi bien connu pour être un matériau photoluminescent. Cette variété de résultats montre que

## *Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque*

de nombreuses questions restent à éclaircir concernant les phénomènes de luminescence de couches a-SiN<sub>x</sub> contenant des Ncs-Si

### *Conclusion*

Au cours de ce premier chapitre, nous avons tout d'abord présenté les propriétés physiques des Ncs-Si et en particulier l'effet du confinement quantique. Ces propriétés particulières offrent de nouvelles fonctionnalités qui peuvent être utilisées pour une application photovoltaïque. En particulier, avec la réduction de la taille des nanostructures, les effets de surface et d'interface jouent un rôle majeur sur les propriétés physiques des matériaux. Dans ce chapitre, nous avons fait une synthèse des travaux actuels afin de mieux comprendre les propriétés de nos couches réalisées et caractérisées dans les chapitres suivants.

Dans ce travail de thèse, nous allons étudier l'élaboration des nc-Si dans des matrices a-SiN<sub>x</sub> au moyen du procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) qui présente l'avantage d'être compatible avec l'industrie microélectronique.

**REFERENCE-CHAPITRE I**

- [1] G. Sun, Advances in Lasers and Electro Optics, INTECH 838, April (2010).
- [2] Georges Beainy. Etude structurale et optique de la précipitation des ions de terres-rares et des nanoparticules de silicium dans la silice pour des applications optiques. Physique [physics]. Normandie Université, France, 2016. Français.tel-01416171
- [3] G. Conibeer, M. Green, E.-C. Cho, D. König, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao, and D. Manseld. Thin Solid Films, Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cell, 516 (20) :6748, 2008.
- [3] Zh. Yuan, A. Anopchenko, N. Daldosso, R. Guider, D. Navarro-Urrios, A. Pitanti, R. Spano, and L. Pavesi, Silicon Nanocrystals as an Enabling Material for Silicon Photonics, Proceedings of the IEEE 97, 7 (2009).
- [4] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch, Optical Properties of Si Nanocrystals, Phys. Stat. Sol. (b) 215, 871 (1999).
- [5] B. Sain and D. Das, Tunable photoluminescence from nc-Si/a-SiN<sub>x</sub>:H quantum dot thin films prepared by ICP-CVD, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 3881 (2013).
- [6] C. Bulutay, Interband, intraband, and excited-state direct photon absorption of silicon and germanium nanocrystals embedded in a wide band-gap lattice, Phys. Rev. B 76, 205321 (2007).
- [7] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, and F. Priolo, Optical Gain in Silicon Nanocrystals, Nature, 408, 440 (2000).
- [8] L.T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, App.Phy.lett, Vol.57, 1046, 1990
- [9] V. Lehmann and U. Gösele, Porous silicon formation: A quantum wire effect. Appl. Phys. Lett. 58, 856 (1991).
- [10] A.G. Cullis, L.T. Canham, et P. D.J. Calcott, the structural and luminescence properties of porous silicon, J.App.Phy, vol.82,909,1997
- [11] Anastasiya Zelenina, Silicon nanocrystals in various dielectric matrices: Structural and optical properties, University of Luxembourg, 2015
- [12] T. van Buuren, L. N. Dinh, L. L. Chase, W. J. Siekhaus, and L. J. Terminello, Changes in the Electronic Properties of Si Nanocrystals as a Function of Particle Size,Phys. Rev. Lett. 80, 3803, 1998
- [13] X. Lan, S. Masala, and E. H. Sargent, Charge-extraction strategies for colloidal quantum dot photovoltaics, Nature Materials 13, 233 (2014).
- [14] P. F. Trwoga, A. J.Kenyon, C.W.Pitt, Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters.J. App. Phy, 83, 3789 (1998)
- [15] L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, J. Phys. Chem. 90, 2555-2560, 1986

## Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque

- [16] Mark S. Hybertsen, Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures, *Phys. Rev. Lett.* 72, 1514–1994
- [17] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B.* 48, 11024–11036 (1993)
- [18] C.L.Wu, G.R. Lin, Inhomogeneous linewidth broadening and radiative lifetime dispersion of size dependent direct bandgap radiation in Si quantum dot. *Aip. Adv.* 2, 042162 (2012)
- [19] T.Y. Kim, N.M. Park, K.H. Kim, G.Y. Sunga, Y.W. Ok, T.Y. Seong, C.J. Choi, Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films. *Appl. Phys. Lett.* 85, 5355–5359 (2004)
- [20] S. K. Ray, S. Maikap, W. Banerjee, S. Das, Nanocrystals for silicon-based light-emitting and memory devices. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46, 153001. . 2013
- [21] F. Maier-Flaig, J. Rinck, M. Stephan, T. Bocksrocker, M. Bruns, C. Kubel, A. K. Powell, G. A. Ozin, U. Lemmer, Multicolor Silicon Light-Emitting Diodes (SiLEDs). *Nano Lett.*, 13, 475. 2013
- [22] K.-Y. Cheng, R. Anthony, U. R. Kortshagen, R. J. Holmes, High-Efficiency Silicon Nanocrystal Light-Emitting Devices. *Nano Lett.*, 11, 1952. 2011
- [23] R. Rao, R. Steimle, M. Sadd, C. Swift, B. Hradsky, S. Straub, T. Merchant, M. Stoker, S. Anderson, M. Rossow, J. Yater, B. Acred, K. Harber, E. Prinz, B. White, R. Muralidhar, Non Volatile Memories with discrete storage nodes. *Solid. State. Electron.* 2004, 48, 1463.
- [24] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon. Solid- State Lett.* 2003, 6, A194.
- [25] Y. -M. Lin, K. C. Klavetter, P. R. Abel, N. C. Davy, J. L. Snider, A. Heller, C. B. Mullins, High performance silicon nanoparticle anode in fluoroethylene carbonate-based electrolyte for Li-ion batteries. *Chem. Commun. (Camb).* 2012, 48, 7268.
- [26] F. Erogbogbo, T. Lin, P. M. Tucciarone, K. M. Lajoie, L. Lai, G. D. Patki, P. N. Prasad, M. T. Swihart, On demand hydrogen generation using nanosilicon: splitting water without light, heat, or electricity. *Nano. Lett.* 2013, 12, 451.
- [27] R. Zhang, X. Liu, Z. Wen, Q. Jiang, Prediction of Silicon Nanowires as Photocatalysts for Water Splitting: Band Structures Calculated Using Density Functional Theory; *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 3425.
- [28] C.-Y. Liu, U. R. Kortshagen, *Nanoscale Res. A Silicon Nanocrystal Schottky Junction Solar Cell produced from Colloidal Silicon Nanocrystals. Lett.*, 5, 1253. 2010
- [29] X. Pi, Q. Li, D. Li, D. Yang, The location and doping effect of boron in Si nanocrystals embedded silicon oxide film. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 2011, 95, 2941.
- [30] J. -W. Luo, P. Stradins, A. Zunger, Matrix-embedded silicon quantum dots for photovoltaic applications: a theoretical study of critical factors. *Energ. Environ. Sci.* 2011, 4, 2546.
- [31] Kavita Surana. Towards silicon quantum dot solar cells: comparing morphological properties and

## Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque

Conduction phenomena in Si quantum dot single layers and multilayers. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI051. tel-00647293

- [32] International Energy Agency. “Technology Roadmap - Solar Photovoltaic Energy”, (2010)
- [33] T. Trupke, P. Würfel, et M. Green, « *Up-and Down conversion s new means to improve solar cell efficiencie* ». 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion IEEE, 2003, vol 1, p. 67-70.
- [34] Shockley W and Queisser HJ. “*Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*”. J. Appl. Phys. **32**(3), 510–519 (1961).
- [35] V.D. Rodriguez, V.K. Tikhomirov, J. Méndez-Ramos, A.C. Yanes , V.V. Moshchalkov Towards broad range and highly efficient down-conversion of solar spectrum by Er<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> + co-doped nanostructured glass-ceramics. Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 1612–1617
- [36] T. Trupke, M.A. Green, et P. Würfel, « Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons ». Journal of Applied Physics, 2002, vol. 92, 1668.
- [37]. T. Trupke, M.A. Green, et P. Würfel, « Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap , light ». Journal of Applied Physics, 2002, vol. 92, p. 4117.
- [38] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis, and J. C. Tsang, Luminescence degradation in porous silicon. Applied Physics Letters, 60(5):639–641, 1992.
- [39] I. M. Chang, S. C. Pan, and Y. F. Chen, Light-induced degradation on porous silicon. Physical Review B, 48(12):8747–8750, 1993
- [40] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, and J. Blasing, Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> superlattice approach, Appl. Phys. Lett. 80, 661 (2002).
- [41] S. Takeoka, M. Fujii, and S. Hayashi. Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime, Phys. Rev. B 62, 16820 (2000).
- [42] W. D. A. M. de Boer, D. Timmerman, K. Dohnalova, I. N. Yassievich, H. Zhang, W. J. Buma, and T. Gregorkiewicz, Red spectral shift and enhanced quantum efficiency in phonon-free photoluminescence from silicon nanocrystals, Nature Nanotechnology 5, 878 (2010).
- [43] F. Priolo, Tom Gregorkiewicz, M. Galli, and T. F. Krauss, Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics, Nature Nanotechnology 9, 19 (2014).
- [44] J. López-Vidrier, Y. Berencén, S. Hernández, O. Blázquez, S. Gutsch, J. Laube, D. Hiller, P. Löper, M. Schnabel, S. Janz, M. Zacharias, and B. Garrido, Charge transport and electroluminescence of silicon nanocrystals/SiO<sub>2</sub> superlattices, J. Appl. Phys. 114, 163701 (2013).
- [45] M.A. Green, E.-C. Cho, Y.-H. Cho, E. Pink, T. Trupke, K.-L. Lin, T. Fangsuwannarak, T. Puzzer, G. Conibeer, and R. Corkish, in Proceedings of the 20<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 3, Barcelona, Spain, June (2005).
- [46] N.Sahouane, « Elaboration, Modélisation et Caractérisation des Cellules Solaires de type IIIème Génération dotées de Couches Antireflets à Indice Gradue », thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, 2016

## Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque

- [47] XU Y-N., CHING W.Y., Electronic structure and optical properties of  $\alpha$  and  $\beta$  phases of silicon nitride, silicon oxynitride, and with comparison to silicon dioxide, *Physical Review B* vol.51 (1995) n°24, pp 17379-17389..
- [48] F.Delchat, M.Carrada, G.Ferblantier, J.J.Grob, A.Slaoui, « Properties of silicon nanoparticles embedded in SiNx deposited by microwave-PECVD. *Nanotechnology* 20, 2009, 415608-1-5
- [49] F. Komarov, L. Vlasukova, I. Parkhomenko, O.Milchanin, A.Mudryi, A. Togambaeva, O. Korolik, Raman study of light-emitting SiNx films grown on Si by low-pressure chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 579 (2015) 110–115
- [50] Wugang Liao, Xiangbin Zeng\*, Xixing Wen, Xiaoxiao Chen, Wenzhao Wang Annealing and excitation dependent photoluminescence of silicon rich silicon nitride films with silicon quantum dots, *Vacuum* 121 (2015) 147e151
- [51] T. Müller, K.-H. Heinig, and W. Möller, Size and location control of Si nanocrystals at ion beam synthesis in thin SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> films, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3049 (2002).
- [52] M. Roussel, E. Talbot, C. Pareige, R. Pratibha Nalini, F. Gourbilleau, and P. Pareige, Confined phase separation in SiO<sub>x</sub> nanometric thin layers, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 203109 (2013).
- [53] B. Rezgui, A. Sibai, T. Nychyporuk, M. Lemiti, and G. Brémont, Effect of total pressure on the formation and size evolution of Si quantum dots synthesized by pulsed PECVD process, *App. Phys. Lett.* 96, 183105 (2010)
- [54] Thuat NGUYEN-TRAN, Synthèse et contrôle de la taille de nanocristaux de silicium par plasma froid. Application dans les domaines de l'optoélectronique et de la Nanoélectronique 2008, UMR 7647 du CNRS, Ecole Polytechnique
- [55] C.-H. Lin, W.-Y. Uen, S.-M. LAN, Y.-C. Huang, S.-M. Liao, Z.-Y. Li, T.-N. Yang, C.-T. Ku, M.-C. Chen, and Y.-H. Huang. Luminescence mechanisms of silicon-rich nitride films fabricated by atmospheric pressure chemical vapor deposition in N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> atmospheres, *J. Appl. Phys.*, 105 (5) :053107, 2009.
- [56] Y. Liu, Y. Zhou, W. Shi, L. Zhao, B. Sun, T. Ye, Study of photoluminescence spectra of Si-rich SiNx films. *Mater. Lett.* 58, 2397 (2004).
- [57] Y. V. Ryabchikov, A.Lukianov, B. Oliinyk, T. Nychyporouk, V.Lysenko Development of silicon nitride-based nanocomposites with multicolour photoluminescence, *App. Phy. A* 125:630 (2019)
- [58] S.Deshpande, E.Gulari, et al, Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapour deposition. *Journal of Applied Physics*, 1995, vol. 77, n°12, pp. 6534-6540.
- [59] J.Robertson, Electronic Structure of Defects in Amorphous Silicon Nitride. *Mater. Res. Sot. Symp. Proc.* 284, (1992) 65.
- [60] G.-R. Lin, C.-J. Lin, C.-K. Lin, L.-J. Chou, and Y.-L. Chueh, Oxygen defect and Si nanocrystal dependent white light and near-infrared electroluminescence of Si-implanted and plasma-enhanced chemical-vapor deposition grown Si rich SiO<sub>2</sub>, *J. Appl. Phys.* 97, (2005) 094306.

## Chapitre I : Intérêt des nanostructures de silicium pour la conversion photovoltaïque

- [61] M. Wang, D. Li, Z. Yuan, D. Yang, and D. Que, Photoluminescence of Si-rich silicon nitride: Defect-related states and silicon nanoclusters, *Appl. Phys. Lett.* 90, (2007) 131903.
- [62] H.L. Hao, L.K. Wu, W.Z. Shen, H.F.W. Dekkers, Origin of visible luminescence in hydrogenated amorphous silicon nitride, *Appl. Phys. Lett.* 91(2007) 201922.
- [63] J.Kistner, X. Chen, Y. Weng, H. P. Strunk, M. B. Schubert, and J. H. Werner, Photoluminescence from silicon nitride, *J. Appl. Phys.* 110, (2011) 023520.
- [64] B.-H. Kim, C.-H. Cho, T.-W. Kim, N.-M.Park, G.-Y.Sung, S.-J.Park.Photoluminescence of silicon quantum dots in silicon nitride grown by  $\text{NH}_3$  and  $\text{SiH}_4$ , *Appl. Phys. Lett.* 86, 091908 (2005).
- [65] A. Benami, G. Santana, B. M. Monroy, A. Ortiz , J.C. Alonso , J. Fandino , J. Aguilar-Hernandez, G. Contreras-Puente. Visible photoluminescence from silicon nanoclusters embedded in silicon nitride films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition *Physica E* **38**, 148–151 (2007).
- [66] L. Dal Negro, J. H. Yi, L. C. Kimerling , Light emission from silicon-rich nitride nanostructures *Appl. Phys. Lett.* 88, 183103 (2006).
- [67] J. BARBÉ, « Fabrication et caractérisation de nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices siliciées amorphes : rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés structurales, optiques et électriques », thèse de doctorat, *UMR 5213, CEA LITEN, (2013)*
- [68] T. Torchynska, L. Khomenkova, A. Slaoui, Modification of Light Emission in Si-Rich Silicon Nitride Films Versus Stoichiometry and Excitation Light Energy, *J. Electro. Mater* 47: 3927(2018)
- [69] G.Scardera, T.Puzzer, I.P.Wurfl and G.Conibeer, The effects of annealing temperature on photoluminescence from silicon nitride multilayer structures, *J.Crys.Growth* 310, 3680-3584(2008)
- [70] F.Ehrhardt « Elaboration et caractérisation de nanostructures de silicium dans une matrice d'oxynitride de silicium », thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2013
- [71] G. Conibeer, M. Green, E.-C. Cho, D. König, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao, and D. Manseld. *Thin Solid Films*, Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cell, 516 (20) :6748, 2008.

## Chapitre II

---

# *Techniques expérimentales: Elaboration et Caractérisation*

## II. Introduction :

Après le chapitre précédent dans lequel nous avons présenté Les travaux de la littérature concernant la formations des Nps-Si dans des matrices  $\text{SiN}_x$  déposées par la technique CVD assistée par plasma PECVD, le paramètre majeur est la composition chimiques des couches. En fonction des conditions de dépôt, il est possible de modifier la composition de la couche  $\text{SiN}_x$  ( $X=\text{N}/\text{Si}$ ) et inclure du silicium en excès qui permettra la formation de Ncs-Si dans la matrice  $\text{SiN}_x$  après un traitement thermique.

Dans ce chapitre nous exposerons le procédé expérimental utilisé pour la préparation du substrat contenant le traitement chimique et la réalisation de la jonction p+/n, ainsi que la méthode d'élaboration des films de nitrure de silicium riches en silicium ( $\text{SiN}_{x<1,34}$ ). Notre travail se caractérise par le dépôt des couches  $\text{SiN}_x$  dans notre réacteur industriel qui offre un plasma assisté par radiofréquence, Ensuite nous avons effectué des caractérisations originales sur ces couches déposées, en vue de la compréhension des conditions de dépôt et de recuit pour synthétiser les Ncs-Si dans la matrice de nitrure de silicium. Outre l'intérêt physique de ces différentes techniques (optique, électrique .....), des connaissances de base sont requises pour bien comprendre les résultats présentés dans les chapitres qui vont suivre.

### II.1 *Préparation du substrat avant le dépôt $\text{SiN}_x$*

#### II.1.1 **Choix du substrat :**

Dans le domaine des couches minces, la nature du substrat joue un rôle important dans l'étape de caractérisation et la détermination des différentes propriétés recherchées. Les substrats utilisés pour les dépôts de films contenant des Ncs-Si sont généralement des substrats de verre et de silicium, car dans la pratique, des caractérisations peuvent être effectuées sur un type de substrat et pas sur d'autres types. Par exemple, la transmittance doit être déterminée sur des films déposés sur des substrats en verre et pas sur du silicium qui est un matériau opaque aux radiations UV-Vis. D'autre part, la caractérisation par spectroscopie FTIR en mode transmittance doit être effectuée sur des films déposés sur du silicium et pas sur du verre qui est opaque aux radiations infra-rouges.

De plus le recuit à haute température endommage de manière significative les films sur des substrats en verre par une forte déformation mécanique à cause de leur basse température de ramollissement (de l'ordre de  $500^\circ\text{C}$ ), ce type de substrat ne s'adaptent pas à notre étude pour

la formation de nanocristaux de silicium au sein de la matrice SiN<sub>x</sub> où la température de recuit de nos films excède les 900 °C. De plus notre four PECVD est un four industriel qui permet le dépôt de nitrures uniquement sur des plaquettes de silicium de 100 cm<sup>2</sup> voir § II-3-2. Ainsi les films étudiés ont été déposés sur des substrats de silicium monocristallin 4 inch Cz, d'orientation (100) de type P (dopé bore) d'environ 450 μm d'épaisseur et de résistivité de 0.5 à 2Ω.cm.

### II.1.2 Procédure de nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et les résultats de différentes caractérisations dépendent énormément de l'état du substrat ainsi que de sa propreté. Certaines impuretés présentes sur le substrat peuvent empêcher la croissance ou influencer l'adhérence des couches pendant la phase de dépôt. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifier ou détériorer ses propriétés. C'est pourquoi avant le dépôt des films, les substrats ont subi un nettoyage rigoureux afin d'éliminer toute trace d'impuretés qui peuvent altérer la qualité et l'adhésion des films.

Le protocole suivant décrit les différentes étapes de nettoyage ACR effectuées au laboratoire de chimie et comporte trois phases :

- **Une Oxydation** : avec une solution comprenant de l'acide sulfurique **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** dans le but d'enlever les contaminants organiques de la surface (Tp= 70 °C, temps : 10 min).
- **Une Oxydation en milieu acide** : avec une solution comprenant de l'acide chlorhydrique (**HCl**) et le peroxyde d'hydrogène (**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**) dans le but d'enlever les contaminants métalliques de la surface (Tp ambiante, temps : 10min).
- **Une Désoxydation** : avec une solution à base d'acide fluorhydrique **HF** (10 %) le rôle de cette solution est d'éliminer par dissolution l'oxyde superficiel des deux oxydations précédentes (Tp ambiante, temps : 30 sec).

Toutes ces opérations sont suivies d'un rinçage à l'eau désionnisée EDI abondant et d'un séchage à l'azote.

### II.1.3 Formation de la jonction n sur p :

Les plaquettes de silicium utilisées sont de type p, il est primordial de procéder à la formation de la jonction n+/p par la diffusion de phosphore. Pour réaliser un processus de diffusion, il est nécessaire de mettre en contact une phase extérieure contenant le dopant avec le semi-

conducteur, à température élevée et pendant une durée déterminée. Afin de mener à bien cette opération, un certain nombre de conditions doivent être satisfaites, en particulier :

- La concentration en surface doit être contrôlée sur une large gamme de valeurs jusqu'à la limite de solubilité solide de l'impureté.
- La diffusion ne doit pas endommager la surface du semi-conducteur car la partie active d'un dispositif n'est contenue que dans les premiers microns sous la surface.
- Le dispositif de diffusion doit être capable de doper plusieurs plaquettes à la fois et fournir des résultats reproductibles.

### II.1.3.1 Description du four LYDOP de CRTSE

La salle blanche de notre centre est dotée d'équipements technologiques adaptés à la réalisation des cellules photovoltaïques. Parmi ces équipements un four à quatre étages dédiés aux process d'oxydation, d'hydrogénation, de dépôt des couches de nitrure et de diffusion. Ce dernier est destiné à la diffusion de phosphore dans le silicium pour la réalisation d'émetteur n+/p à partir d'une source liquide de  $\text{POCl}_3$ . C'est un four à chargement automatique qui utilise le procédé LYDOP. Le procédé de diffusion est réalisé à pression réduite dans un tube en quartz.

Afin d'améliorer encore plus l'uniformité, le tube en quartz du four Semco que nous utilisons a été conçu de manière à ce que la réaction chimique entre  $\text{POCl}_3$  et l'oxygène se fasse complètement au niveau de la surface des plaquettes de silicium. En effet, les deux gaz sont injectés par deux lignes différentes, et vue la vitesse imposée par le pompage, les réactions de dépôt du phosphore se déroulent sur la surface des plaquettes (voir **Fig II.1**) [1]

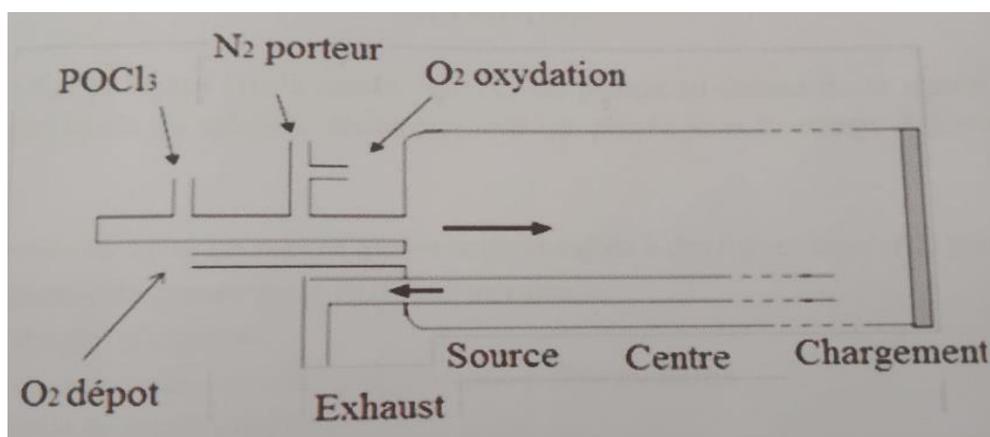


Figure II.1 : Schéma du tube de dépôt d'un émetteur à pression réduite LYDOP. [1]

### II.1.3.2 Principales étapes du procédé LYDOP

Les substrats sont placés dans une nacelle en quartz qui sera introduite dans le four de diffusion. La recette d'un émetteur est contenue dans un programme sous Labview (programme Mycore). Après avoir chargé le programme dans l'automate, celui-ci est exécuté automatiquement à partir d'un PC, nous pouvons suivre visuellement et contrôler en temps réel l'évolution des différents paramètres (débits, état des vannes, température, etc.) ; ce programme autorise également une éventuelle intervention sur le déroulement du processus par la modification des paramètres de process (en annexe un tableau qui donne les instructions données dans un programme et l'action correspondante).

La diffusion dans le silicium est généralement réalisée en deux étapes. On procède en premier lieu à une diffusion à source constante. C'est l'étape de dépôt. L'apport d'impuretés est alors interrompu et dans une deuxième étape, appelée étape de redistribution (ou « drive-in »), on procède à une redistribution des impuretés, sans augmenter leur nombre, par traitement thermique de la plaquette de silicium. Celui-ci est généralement réalisé en présence d'oxygène afin de réoxyder la surface et prévenir ainsi l'exodiffusion du dopant.

Un gaz porteur inerte, généralement l'azote, est mélangé avec la vapeur du dopant par barbotage à travers la source liquide et l'entraîne jusqu'à la surface des plaquettes de silicium.

La source liquide la plus couramment employée pour le dopage au phosphore est l'oxychlorure de phosphore ( $\text{POCl}_3$ ). La vapeur de  $\text{POCl}_3$  issue de la source est mélangée avec de l'oxygène. Durant cette étape, les molécules  $\text{P}_2\text{O}_5$  (anhydride phosphorique) se formeront dans la couche d'oxyde selon la réaction chimique suivante :



L'étape suivante, nommée la redistribution, elle consiste à diffuser les atomes de phosphore de l'oxyde  $\text{P}_2\text{O}_5$  vers le volume de la plaquette. On peut le voir par cette équation :



Les caractéristiques de la jonction formée dépendront de la température de diffusion, du temps de dopage et des flux des gaz dans le tube.

### II.1.4 Décapage :

Le décapage plasma est souvent utilisé pour l'ouverture de la jonction située sur les bords de la plaquette, le principe de cette technique consiste à superposer les plaquettes les unes sur les autres (plusieurs dizaines à la fois) et les graver latéralement par un procédé plasma, les gaz utilisés classiquement pour cette gravure sont le tétrafluorométhane, l'hexafluorure de soufre ou du tétrafluorométhane plus l'oxygène ( $CF_4 + O_2$ ) ; la réaction chimique au sein du plasma est la suivante :



## II.2 Techniques de dépôt des films $SiN_x$

Les propriétés physico-chimiques, optiques et électriques du nitrure de silicium hydrogéné dépendent énormément de la technique et des paramètres technologiques de dépôt dans le réacteur. Toutes les techniques de dépôt du nitrure de silicium ne sont pas nécessairement les mieux appropriées pour obtenir des couches de nitrure de silicium adaptées à des applications photovoltaïques en raison de leur faible vitesse de dépôt, de la faible qualité à l'interface  $SiN_x/Si$  et surtout la faible teneur en hydrogène qui est indispensable pour la passivation des défauts dans le volume des matériaux de silicium de faible qualité électronique.

Plusieurs techniques existent pour déposer des couches diélectriques. Parmi elles, nous citerons l'évaporation sous vide, pulvérisation cathodique, sérigraphie, à partir de solutions organométalliques par spray ou spin-on, et par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) (Chemical Vapor Deposition). Cette dernière technique est la plus répandue dans le domaine photovoltaïque pour élaborer des couches minces de nitrure de silicium.

### II.2.1 La technique CVD

La technique de dépôt CVD met en jeu l'interaction des molécules gazeuses (les précurseurs) dans une enceinte contrôlée (pression, atmosphère, température...). Des espèces réactives sont créées et les processus d'adsorption et de désorption à la surface d'un échantillon conduisent à la formation d'un dépôt solide. Un grand nombre de techniques CVD existent et diffèrent essentiellement par le type d'énergie utilisée pour activer les réactions chimiques nécessaires au dépôt de couche minces.

La CVD comporte plusieurs variantes : **APCVD** ou CVD à pression atmosphérique (Atmospheric pressure) [2], **LPCVD** ou CVD à basse pression (Low pressure) [3,4], **MOCVD** où l'une des espèces gazeuses est une vapeur d'organométallique, **RTCVD** (Rapid Thermal CVD), **PECVD** (plasma Enhanced CVD) [5,6]

### II.2.2 Le choix de la technique PECVD:

Le choix de la technique de dépôt dépendra de la température maximale autorisée du substrat, de la vitesse de dépôt attendue, de l'homogénéité de la couche désirée, de sa morphologie et des propriétés électriques et mécaniques recherchées ainsi que de la composition chimique des films diélectriques. Contrairement à la CVD classique, la PECVD permet de réaliser des dépôts sur des substrats chauffés à plus basse température. En effet, alors qu'en CVD classique l'énergie nécessaire à la dissociation des espèces gazeuses sont apportée sous forme d'énergie thermique, en PECVD une partie de cette énergie est apportée sous forme d'énergie électrique. Et Pour réaliser des dépôts de **SiNx :H**, le procédé PECVD présente plusieurs avantages par rapport à ses concurrents .[7]

### II.2.3 Avantage du dépôt PECVD

- Son principal intérêt est une température de dépôt relativement basse (moins de 400°C contre plus de 800°C pour les autres méthodes CVD) [8], La PECVD permet ainsi d'utiliser des substrats à bas coût plus sensibles à la température tout en assurant des vitesses de croissance élevées, en effet, l'excitation des gaz précurseurs via cette technique ne se fait plus avec l'agitation thermique mais grâce à l'excitation électromagnétique générée par le plasma, induisant un faible budget thermique.
- De plus, la vitesse de dépôt de la couche est élevée (autour de 27 nm par minute pour le SiNx :H dans notre réacteur), ce qui rend cette technique d'autant plus attractive pour l'industrie photovoltaïque.
- La PECVD donne aussi la possibilité de déposer des couches sous- ou sur-stœchiométriques dont la composition peut être contrôlée, offrant ainsi une palette de matériaux très large. [9] Aussi la flexibilité du procédé PECVD dans l'élaboration d'un film de nitrure, avec un indice de réfraction variant dans une large gamme, contrairement au procédé LPCVD qui donne des films généralement stœchiométriques.

- Nous noterons aussi que les films obtenus par PECVD sont très riches en hydrogène. La quantité d'hydrogène contenue dans ce film varie en fonction des débits des gaz utilisés et peut atteindre jusqu'à 40% [10, 11].

### II.3 Description de la technique d'élaboration des couches minces de nitrure de silicium amorphe $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ par PECVD

Au cours de ces travaux de thèse, les dépôts des couches de nitrure de silicium ont été réalisés par un équipement de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Il s'agit d'une méthode d'élaboration permettant des dépôts solides à partir de précurseurs gazeux et d'une réaction chimique assistée par une décharge électrique, c'est un four industriel développé par la société SEMCO Engineering, utilisé dans notre centre pour déposer la couche antireflet en nitrure de silicium sur la cellule solaire, Comme le montre la **Fig II.2**



*Figure II.2 : Four PECVD de diffusion et Dépôt de couche de nitrure (Semco)*

#### II.3.1 Configuration des réacteurs PECVD

Il existe fondamentalement deux types de réacteurs PECVD (**Fig II.3**). Dans la première configuration, l'excitation des espèces gazeuses par le plasma se produit en amont de la chambre de dépôt : c'est le réacteur de type remote ou en post-décharge. Dans ce type de réacteur le plasma est créé à l'extérieur de la zone de dépôt et les espèces réactives sont ensuite redirigées par un pompage approprié vers la surface de l'échantillon. Dans le deuxième type de

réacteur, l'échantillon est directement en contact avec le plasma : c'est le réacteur de type direct ou conventionnel, Cette technique est la plus répandue dans l'industrie Photovoltaïque. [12]

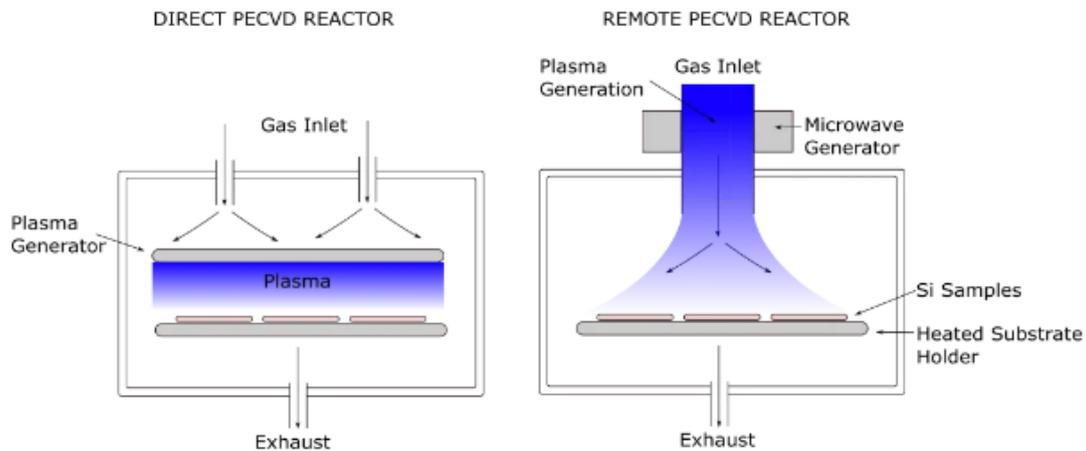


Figure II.3 : Schéma des réacteurs PECVD de type direct et remote [14]

### II.3.2 Le réacteur LF-PECVD direct du CRTSE

Le réacteur PECVD du CRTSE fourni par la société SEMCO Engineering (**Fig II.4**) est un réacteur de type direct, fonctionnant à basse fréquence (440Khz). Il est constitué d'un tube en quartz de 150 cm de longueur et 25 cm de diamètre. Celui-ci est fermé à ses extrémités par deux portes en acier inoxydable. L'une de ces portes est réservée au chargement et au déchargement des plaquettes, tandis que l'autre porte est réservée au pompage.

Le bâti PECVD permet de faire un dépôt sur un maximum de 104 plaquettes de silicium de 100 cm<sup>2</sup> en simultanément. Les substrats sont chargés sur une nacelle de 87 cm de long, disposée sur deux tubes en alumine. La nacelle est constituée d'une série de 53 disques circulaires en graphite de 15 cm de diamètre. Ces derniers servent de portes-plaquettes et d'électrodes, espacées entre elles de 14 mm. Assemblées alternativement anode et cathode, les électrodes sont disposées verticalement et sont perpendiculaires au flux des gaz. Les plaquettes de silicium sont maintenues verticalement en contact avec l'électrode au moyen de 4 pions en graphite.

Un chauffage résistif à trois zones assure des températures uniformes allant jusqu'à 400°C. Un thermocouple de type K est posé en permanence à l'intérieur du réacteur et permet la mesure de la température au cours du déroulement du process. Le contrôleur de procédé régule la température à travers un algorithme de type PID (Proportionnelle Intégrale et dérivée) dans un intervalle de +/-0.5°C autour du point de consigne.

La nacelle/électrode porte-substrats est introduite automatiquement dans le réacteur.

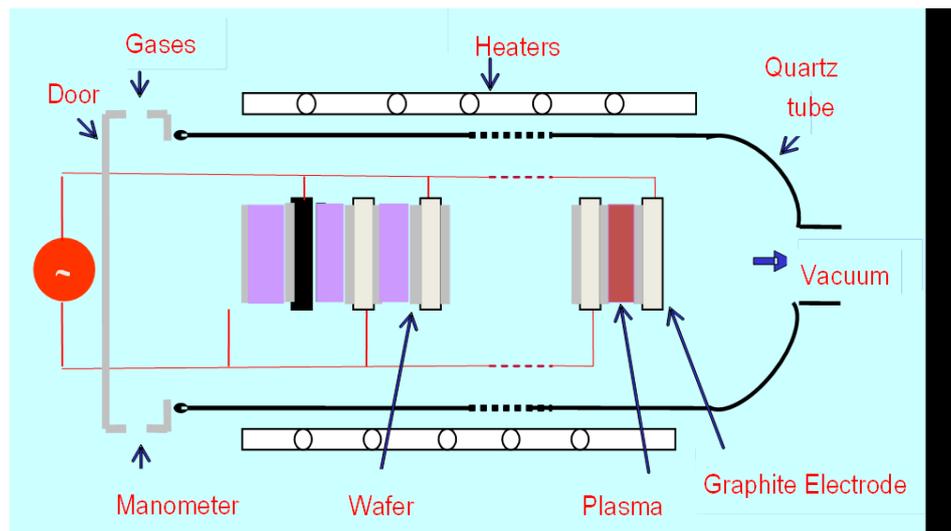


Figure II.4 : Schéma du réacteur direct PECVD du CRTSE

### II.3.2.1 Principe de fonctionnement du plasma

Un plasma est un milieu gazeux partiellement ionisé, composé d'électrons, de particules ioniques chargées positivement ou négativement, d'atomes neutres et de molécules. L'ensemble est électriquement neutre. Les plasmas sont considérés comme un état matériel plus actif que les états solide, liquide ou gaz, et sont souvent assimilés au quatrième état de la matière. Un plasma peut être généré en soumettant un gaz à un champ électrique alternatif. Les électrons libres sont alors accélérés et acquièrent de l'énergie. Au cours de leurs déplacements, ils entrent en collision (élastique ou inélastique) avec des molécules ou des atomes. Les chocs inélastiques provoquent l'ionisation des molécules de gaz. Le gaz passe alors d'un état d'isolant électrique à un état de conducteur par production d'espèces libres chargées. Comme le montre la **Fig II.5**, l'apparition d'espèces ionisées et excitées initie un grand nombre de phénomènes réactionnels complexes (ionisation, dissociation, émission, recombinaison, neutralisation, désexcitation, attachement...), permettant l'observation d'un phénomène de décharge lumineuse [14].

Le plasma utilisé pour nos dépôts est un plasma pulsé, il existe donc un temps où le plasma est actif ( $t_{on}$ ) et un temps où il est arrêté ( $t_{off}$ ). Lors de l'arrêt du plasma, les gaz réactifs injectés vont pouvoir se distribuer de façon homogène dans le réacteur avant le prochain pulse, assurant ainsi l'homogénéité des dépôts sur chaque électrode de la nacelle.

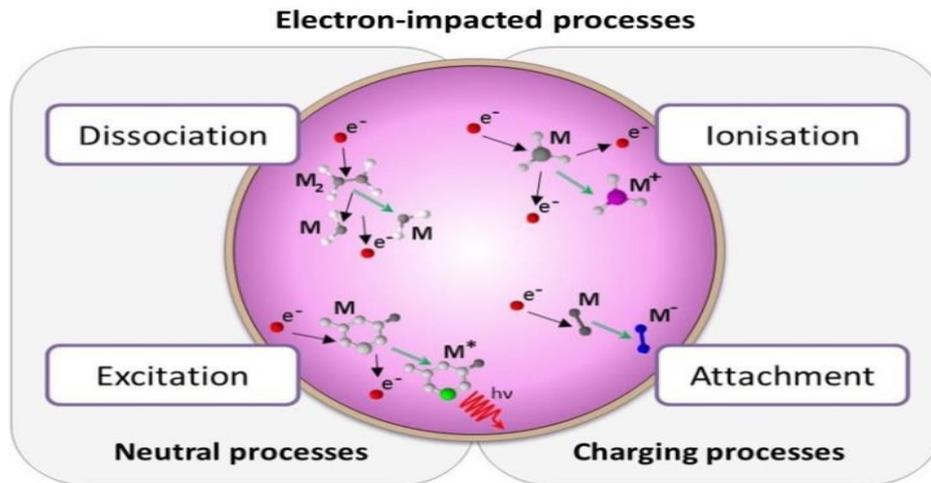


Figure II.5 : Schéma des processus d'impact d'électrons dans un plasma. [2]

### II.3.2.2 Générateur du plasma de type LF

Le générateur de plasma commandé à distance par l'automate et peut délivrer une puissance maximum de 5.5 kW à une fréquence fixe de 440 kHz (générateur de type LF ou low fréquence). La puissance délivrée par le générateur est modulée par un signal carré, permettant des fonctionnements en mode continu (plasma allumé en continu) ou en mode pulsé à des fréquences et des rapports cycliques variables. C'est le mode pulsé que nous utilisons. Un choix judicieux des paramètres de pulsations, permettra l'obtention de films homogènes et uniformes d'une plaquette à l'autre dans un même lot. Le rapport cyclique du plasma (ou cycle d'application du plasma) est défini par le rapport des temps qui correspondent au dépôt du film ( $t_{on}$ ) et à la durée d'extinction du plasma ( $t_{off}$ ), au cours duquel, il y a renouvellement des gaz à l'intérieur du réacteur afin d'éviter l'appauvrissement en gaz réactifs, entraînant une inhomogénéité des gaz le long de la nacelle.

### II.3.2.3 Les gaz précurseurs : (Alimentation en gaz)

Notre dépôt par PECVD est obtenu à partir d'un mélange des gaz précurseurs formé de silane ( $SiH_4$ ) et d'ammoniaque ( $NH_3$ ) de grade électronique. Ils sont délivrés à travers un circuit de distribution à partir de deux bouteilles distinctes. Le mélange des deux gaz, dont les débits sont contrôlés par des débitmètres massiques (MFC), se fait à l'extérieur du réacteur, ensuite sont injectés du côté du chargement du tube et les gaz non consommés et les résidus du plasma sont pompés vers l'atmosphère par le biais d'une pompe à vide de l'autre extrémité du tube (voir Fig II.6).



*Figure II.6 : Réseau des gaz (CRTSE)*

#### *II.3.2.4 Pompes à vides*

Un assemblage de deux pompes montées en série (pompe à vide primaire et pompe à vide secondaire de type Roots), permet d'établir un vide poussé à l'intérieur du réacteur et d'assurer une enceinte propre (vide limite de pompage = 0,1 mTorr).

#### *II.3.2.5 Automate de commande*

L'ensemble de l'équipement est entièrement automatisé (charge/décharge, exécution et contrôle du process). Cette option permet d'assurer la reproductibilité des process du point de vue propriétés des couches déposées, en exécutant les recettes exactement de la même façon. L'exécution des process est faite via un PC équipé par un logiciel approprié (MYCORE) comme le montre la **Fig II.7**.

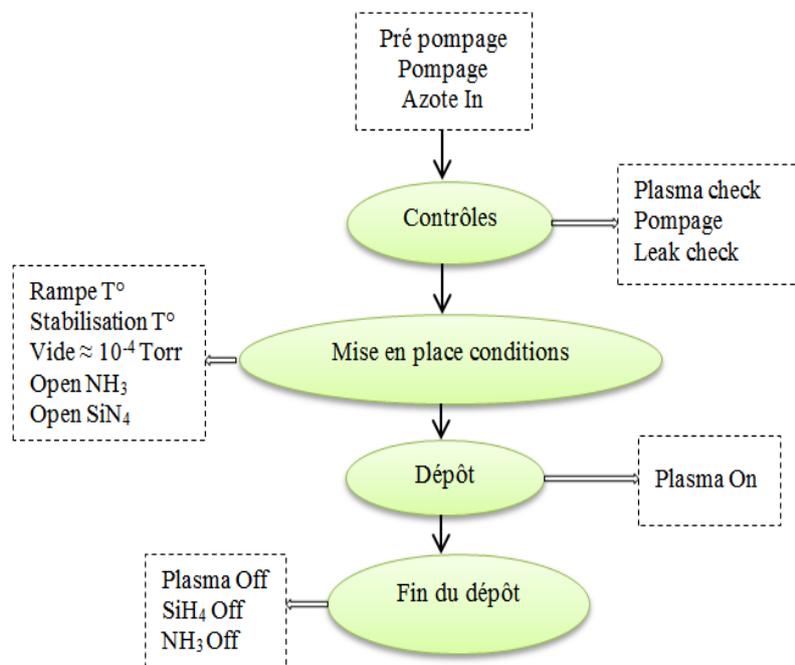


*Figure II.7 : Pupitre de commande (MYCORE)*

#### II.4 Protocole de dépôt des couches SiNx aux différentes stœchiométries

Avant d'être introduits dans le réacteur PECVD, les plaquettes de silicium doivent être nettoyées chimiquement afin que les pollutions de surface et l'oxyde natif ne perturbe pas le processus de dépôt. La désoxydation est obligatoire avant chaque process, voir paragraphe (§II-1.2).

Les substrats de silicium sont ensuite rapidement placés dans le réacteur. Les plaquettes de silicium monocristallin (m-Si) de diamètre 10 cm reposent alors sur quatre picots de graphite. Ces contacts localisés entre le substrat et l'électrode conduisent à une meilleure homogénéité de dépôt. Le cycle de dépôt s'est déroulé en 4 étapes commandé automatiquement via un PC selon le digramme suivant **Fig II.8**:



**Figure II.8** : Principales étapes d'exécution d'un procédé de dépôt PECVD

#### Le Contrôle

Une fois l'enceinte du réacteur est fermé, l'air présent est évacué par le système de pompage afin d'atteindre une pression inférieure à 0.1 mTorr. Lorsque cette pression est atteinte, le substrat est chauffé jusqu'à sa température de consigne ce qui provoque une augmentation de la pression, une fois l'enceinte du réacteur est fermé, l'air présent est évacué par le système de pompage afin d'atteindre une pression inférieure à 0.1 mTorr. Lorsque cette pression est atteinte,

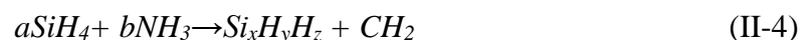
le substrat est chauffé jusqu'à sa température de consigne ce qui provoque une augmentation de la pression

#### ✚ La Mise en place des conditions

Lorsque la température est stable et que la pression stabilise de nouveau à la valeur 0.1mTorr, le mélange des gaz précurseurs (le Silane SiH<sub>4</sub> et l'Ammoniac NH<sub>3</sub> selon la stoechiométrie) est introduit jusqu'à atteindre la pression de consigne qui vaut 1700 mTorr. Un signal radiofréquence avec une puissance égale à 4600W et une fréquence de 440 khz est appliquée entre les électrodes de la nacelle PECVD, La création d'une petite perturbation à l'un des adaptateurs d'impédance est nécessaire à l'amorçage du plasma. Un adaptateur d'impédance est nécessaire pour minimiser la puissance réfléchi du signal RF, ce dernier est connecté entre la sortie du générateur RF et l'entrée de la nacelle graphite, le plasma s'est créé dans ces conditions. À partir de là, le réacteur est stable et peut fonctionner durant plusieurs heures nécessaires à l'obtention de l'épaisseur du film désirée, dans notre cas la durée du process est de 180 secondes.

#### ✚ Le dépôt (chimie de plasma)

Une fois les gaz réactifs introduits dans le réacteur, la tension électrique RF appliquée entre les 2 électrodes entraîne une décomposition des molécules des gaz dans le plasma qui sont alors formées. Les espèces ainsi créées réagissent entre elles et à l'interface plasma surface pour donner des dépôts de SiN<sub>x</sub>. A partir des radicaux formés, une multitude de réactions peuvent avoir lieu au sein du plasma, donnant des composés qui vont intervenir dans le dépôt de la couche SiN<sub>x</sub>, la réaction suivante résume le processus de dépôt au niveau de la surface du substrat :



La composition de la phase gazeuse, et notamment la décomposition du silane dans le réacteur, jouent donc un rôle déterminant sur la composition des dépôts. La teneur en silicium des alliages a-SiN<sub>x</sub>:H est directement liée à la proportion de silane dans le mélange gazeux silane ammoniac, Le rapport des flux de ces gaz va conditionner la stoechiométrie du dépôt et permettre de faire varier l'indice de réfraction du SiN<sub>x</sub>.

De par les réactifs mis en jeu, la couche de nitrure de silicium formée est très riche en hydrogène.

### ✚ Fin de dépôt

Une fois le temps de dépôt écoulé, le signal RF est arrêté en premier lieu ensuite le système de chauffage ainsi que l'injection des gaz sont alors coupés et le cycle de pompage est amorcé.

L'échantillon finit de refroidir à une pression inférieure à 0.1mbar pendant une durée en fonction de la température à laquelle a été réalisé le dépôt, jusqu'à atteindre une température inférieure à 80 °C.

Une purge est effectuée pour se débarrasser des résidus des gaz réactifs, cette purge est effectuée avec le gaz N<sub>2</sub>, ensuite un nouveau cycle de pompage est lancé, puis l'enceinte du réacteur est amenée progressivement à la pression atmosphérique par l'ouverture du débitmètre de l'azote avec un fort débit qui vaut 15000sccm.

L'obtention des couches homogène sur toute la surface de substrat nécessite des paramètres optimaux du réacteur, ces paramètres ont été optimisés pour le dépôt d'une couche antireflet de nitrure de silicium stœchiométrique Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou SiN<sub>4/3</sub>, (voir tableau II-1, nos travaux se sont concentrés sur le dépôt des couches SiN<sub>x</sub> non stœchiométriques riches en silicium  $X \leq 4/3$ ).

#### II.4.1 Chimie de plasma/ les réactions chimiques

De très nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées afin de comprendre les mécanismes réactionnels dans le plasma, dans le cas du nitrure de silicium, les espèces formées dans le plasma (nanoparticules, radicaux ...) arrivent en même temps sur la surface du substrat. Les radicaux forment la couche mince de nitrure de silicium, alors que les nanoparticules gardent leur morphologie et s'enterrent dans la couche. La cinétique de dépôt est contrôlée par les radicaux de silane et de disilane lorsque le flux de SiH<sub>4</sub> est important, conduisant à des couches riches en silicium [16, 17]. Lorsque la proportion de ce gaz diminue, les réactions en surface sont gouvernées par les radicaux aminosilanes et il en résulte une augmentation de la concentration d'azote.

Le silane constitue une source de silicium et d'hydrogène, L'ammoniaque, en plus d'être une source d'azote, il produit aussi des couches riches en hydrogène. Le processus d'un tel dépôt peut être dissocié en deux étapes d'après [18] :

- Production dans le plasma et son voisinage d'espèces réactives nécessaires au dépôt
- Mécanismes de surface entraînant le dépôt

Les réactions de dissociation principales considérées par H. Caquineau [17] dans les dépôts de nitrure de silicium pour un mélange de SiH<sub>4</sub> et NH<sub>3</sub> dans un réacteur PECVD à électrodes parallèles sont les suivantes :



Au niveau des mécanismes de surface, il a été montré que les radicaux  $NH_2$ ,  $SiH_3$  et  $SiH_2$  issus des réactions de dissociation participent de façon importante à la croissance des films. De même, les radicaux aminosilanes issus de la réaction des radicaux siliciés avec des radicaux  $NH_2$  ( $HSiNH_2$ ,  $HSi(NH_2)_2$ ,  $Si(NH_2)_3$ ,  $Si(NH_2)_2$  et  $Si_2H_5$ ) sont des précurseurs de la couche en croissance, avec une réactivité moindre.

Dans ce travail de thèse, les dépôts PECVD des couches  $a-SiN_x$  ont été effectués à faible ratio  $[NH_3]/[SiH_4]$  afin d'élaborer des couches riches en Si et avoir des vitesses de dépôt faibles permettant un bon contrôle des épaisseurs.

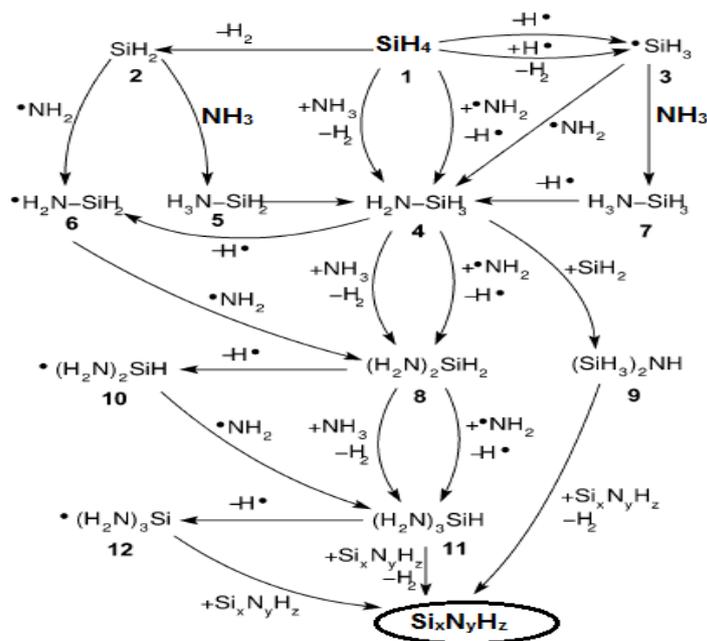


Figure II.9 : Réactions possibles dans le plasma créé à partir d'un mélange gazeux d'ammoniac et silane.  $Si_xN_yH_z$  représente une surface du nitrure de silicium [19]

Goran Kovac̃evicGoran [19] a modélisé une série de réactions à partir des gaz précurseurs  $SiH_4$  et  $NH_3$  jusqu'au point où l'atome de silicium initial est complètement entouré d'atomes d'azote ou vice versa. La Fig II.9 montre schématiquement ces voies de réaction. La surface du nitrure de silicium est représentée par  $Si_xN_yH_z$ . Toutes ces réactions ne sont pas nécessairement

énergétiquement favorables. La possibilité d'une réaction ayant lieu pendant le procès PECVD sera jugé par la réaction chimique énergétique (pour plus de détail voir [19]).

La composition de la phase gazeuse, et notamment la décomposition du silane dans le réacteur, jouent donc un rôle déterminant sur la composition chimique du film, soit stoechiométrique, soit riche en Si ou en N. La teneur en silicium des alliages a-SiN<sub>x</sub> est directement liée à la proportion de silane dans le mélange gazeux, c'est-à-dire au rapport [NH<sub>3</sub>]/[SiH<sub>4</sub>].

#### II.4.2 Les paramètres de dépôt des couches a-SiN<sub>x</sub> : par LF-PECVD

L'étude porte sur l'obtention des couches SiN<sub>x</sub> riche en silicium par PECVD ainsi la formation de nanoparticules de silicium dans la matrice, les paramètres de dépôt inspirés des paramètres de dépôt standard pour la fabrication de base des cellules photovoltaïques dans notre réacteur industriel, donc dans ce cadre de travail se limitait à l'étude des paramètres variables permettant de synthétiser les Nps-Si dans la matrice . Les paramètres utilisés sont reportés sur le **tableau II-1**.

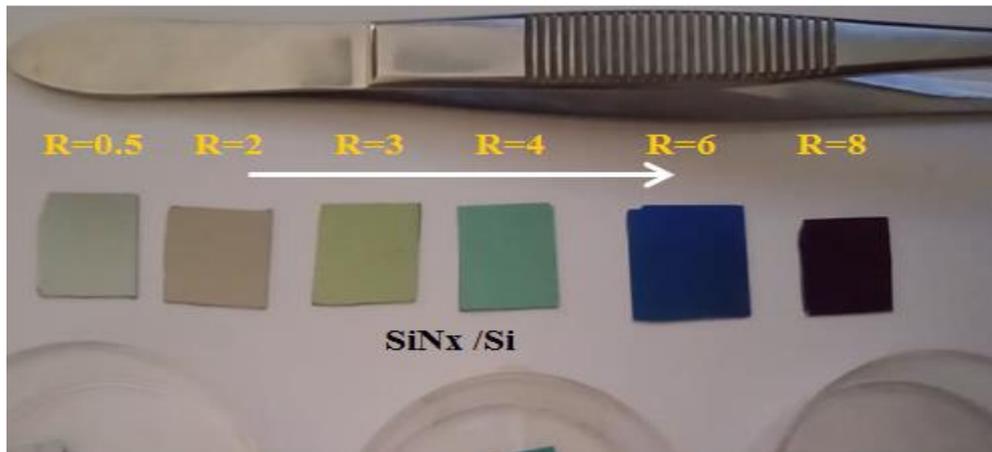
**Tableau II-1** : Les paramètres utilisées pour le dépôt de SiN<sub>x</sub> :H

<i>Paramètres de dépôt fixes</i>	
<i>Température de dépôt</i>	$T = 380^{\circ}\text{C}$
<i>Pression de dépôt</i>	$Pr = 1700 \text{ mTorr}$
<i>Puissance de la décharge électrique</i>	$P = 3,5 \text{ kWatt}$
<i>Fréquence du plasma</i>	$F = 430 \text{ kHz}$
<i>Cycle d'application du plasma</i>	$R_c = 12\%$
<i>Débit total des gaz précurseurs</i>	$DT = 4 \text{ litres/mn}$
<i>Paramètres de dépôt variables</i>	
<i>Temps de dépôt</i>	$T = (s)$
<i>Rapport des débits des gaz précurseurs</i>	$R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$

Les couches déposées par PECVD sont de couleurs différentes cela s'explique par la variation des rapports des gaz précurseurs et la stœchiométrie de chaque couche.

Après le dépôt de la couche anti reflet, les cellules réalisées doivent être découpées pour passer à l'étape de traitement thermique et effectuer les différentes analyses et caractérisations, la

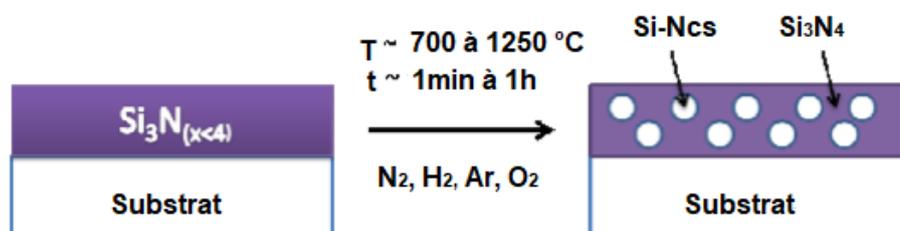
découpe en échantillons de dimension 1.5cm x1.5cm (voir **Fig II.10**) se fait à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.



**Figure II.10** : les différentes couleurs des échantillons correspondantes aux différentes stoechiométries.

#### II.4.3 Traitement thermique pour la formation de NCs –Si au sein de la matrice SiNx

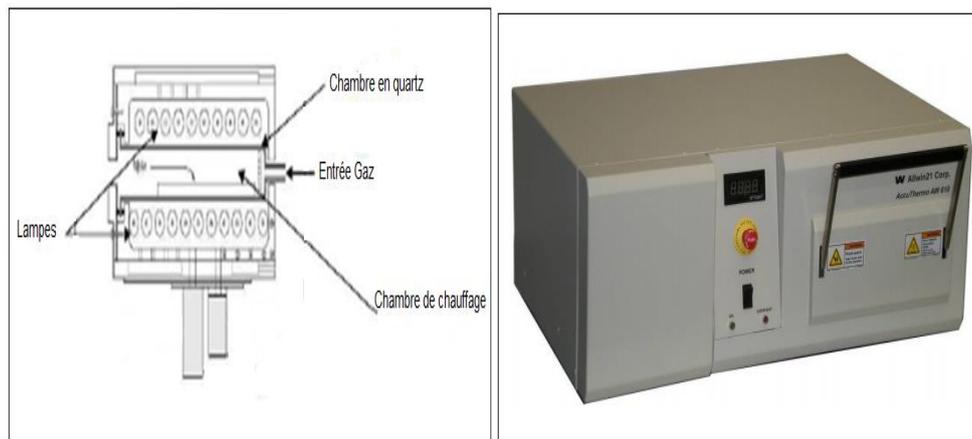
La technique de recuit est le facteur clé pour la création de nanocristaux dans une matrice à l'état solide. Pendant le recuit, les nanocristaux de silicium sont créés à partir de l'excès de silicium. En effet, un film SiN sous stœchiométrique ( $\text{SiN}_{x < 1,33}$ ) permet de générer des précipités de silicium pendant un recuit après la réaction de dissociation à des températures supérieures à  $500^\circ\text{C}$ . Une illustration telle que proposée par F. Delachat est reportée sur la **Fig II.11**. [21]



**Figure II.11** : Schéma illustrant la formation de nanocristaux dans une matrice de nitrure de silicium lors d'un traitement thermique [21]

### II.4.3.1 Description de l'équipement RTP

La **Fig II.12** représente le schéma du four RTP AllWin21 Accu Thermo AW610 utilisé dans cette expérimentation. Le système est bâti autour d'une chambre en quartz représentant la chambre de recuit avec à son arrière une entrée pouvant recevoir quatre gaz de process dont deux entrées d'azote, une entrée d'oxygène et une entrée pour l'argon. Cette chambre en quartz refroidie par de l'azote est entourée de 21 lampes halogène d'une puissance de 1Kw chacune agencées sur les parties top (10 lampes) et bottom (11 lampes). L'ensemble du système tel que la partie électrique est refroidie par de l'eau en circuit ouvert. Les cycles de température sont programmés grâce au logiciel d'exploitation. La température à l'intérieur de la chambre et par conséquent celle de la plaquette est mesurée par un thermocouple de type K pour des températures inférieures à 750°C ou par un pyromètre pour des températures supérieures à 800°C .



**Figure II.12** : Présentation du four RTP AllWin21 Accu Thermo AW610(CRTSE) [23]

Les paramètres critiques du profil RTP sont l'atmosphère, la vitesse de la rampe (la montée en température), la température de pic et la vitesse de refroidissement. Dans ce travail nous avons expérimenté plusieurs recuits à différentes température de pic (entre 800°C et 1000°C) pendant 70s sous un flux N<sub>2</sub>, pour réaliser la séparation de phase entre l'excès en silicium et la matrice.

### II.4.3.2 Recuit classique : description de l'équipement

Le type d'équipement utilisé pour ces recuits est un four de type Tempress (**Fig II.13**) se présentant sous la forme d'un tube pouvant accueillir jusqu'à 2 lots de 25 plaquettes de 4 inch de diamètre dans une gamme de température allant de 400°C à 1200°C sous différents environnements tels que N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ou tout mélange composé de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Les plaquettes sont

introduites à température ambiante, et sont chauffés jusqu'à la température désirée avec une rampe de 5°C/min, et des paliers à la température max. pouvant aller jusqu'à plusieurs heures. Le refroidissement du four n'a pas de rampe imposée et se fait avec l'inertie du four avec un retour naturel à la température ambiante, le tout en environnement salle blanche.



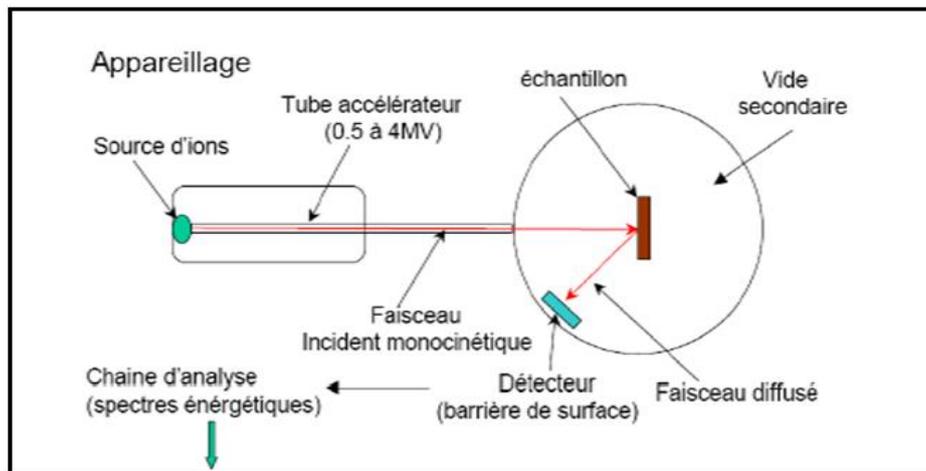
**Figure II.13** : Entrée de lots dans un tube de type TEMPRESS

## II.5 Principales méthodes de caractérisation

Différentes techniques de caractérisations physico-chimiques disponibles au CRTSE et au sein de laboratoires extérieurs ont été mises en œuvre pour caractériser les couches SiN<sub>x</sub> élaborées et permettre une bonne compréhension des mécanismes. Nous avons déterminé la composition chimique : les teneurs atomiques des différents constituants de nos couches SiN<sub>x</sub> par RBS et SIMS, une étude structurale et optique des matériaux a également été entreprise afin de mieux appréhender les propriétés des nanostructures, pour cela les principes physiques et les détails importants des techniques de caractérisation utilisées dans notre travail sont fournis.

### II.5.1 La Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford RBS

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford dite RBS, d'ions légers est une technique quantitative d'analyse chimique des régions proches de la surface des matériaux solides, basée sur les interactions coulombiennes entre les noyaux des projectiles et ceux des atomes de la cible. Lorsqu'une particule d'un faisceau monocinétique de particule chargée (H<sup>+</sup> ou He<sup>+</sup>) bombarde une cible à analyser, elle interagit avec les éléments constitutifs. Il en résulte un ralentissement et une éventuelle modification de sa trajectoire, mais aussi une émission secondaire des rayonnements X, γ ou corpusculaire caractéristique des éléments contenus dans l'échantillon.



**Figure II.14** : Schéma de la configuration d'une expérience RBS

L'analyse RBS a été menée au niveau de la division DTN (Division des techniques nucléaires) au CRNA. Elle possède un accélérateur de 3.7 MeV de type Van de Graaf. La **Fig II.14** résume schématiquement le principe du dispositif expérimental utilisé.

Le faisceau incident est constitué de particules  $4\text{He}^+$  d'énergie de 2 MeV. Le courant arrivant sur l'échantillon est de 50 nA. Le vide dans l'enceinte d'analyse est de  $\sim 1 \times 10^{-6}$  torr. Les spectres RBS enregistrés ont été ensuite traités à l'aide du programme de simulation SIMNRA dont la méthode consiste à ajuster au spectre expérimental un spectre simulé construit à partir de la superposition de couches d'épaisseur et de composition données.

## II.5.2 La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)

Cette analyse a été réalisée avec un spectromètre de mesure Cameca de type IMS 4FE7 du CRTSE, Elle est basée sur la détection des particules chargées (ions secondaires) produits sous l'effet d'un bombardement d'ions incidents (ions primaires).

Lors d'une analyse, le matériau à analyser est bombardé par un faisceau d'ions primaire, un balayage est appliqué de manière à homogénéiser le bombardement et à couvrir sur l'échantillon une surface de forme carrée permet d'obtenir un cratère à fond plat (de 10  $\mu\text{m}$  à 500  $\mu\text{m}$  de côté). Les ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{O}_2^+$  sont des ions primaires les plus fréquemment utilisés. Les ions primaires frappent l'échantillon suivant un angle d'incidence oblique et leur impact sur l'échantillon engendre un certain nombre de phénomènes (**Fig II.15**). L'échantillon est alors pulvérisé, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse qui permettra de mesurer la composition élémentaire,

isotopique ou atomique de la surface de l'échantillon. En ce qui nous concerne, nous avons utilisé cette technique pour déterminer des profils de concentration de certains éléments en fonction de la profondeur.

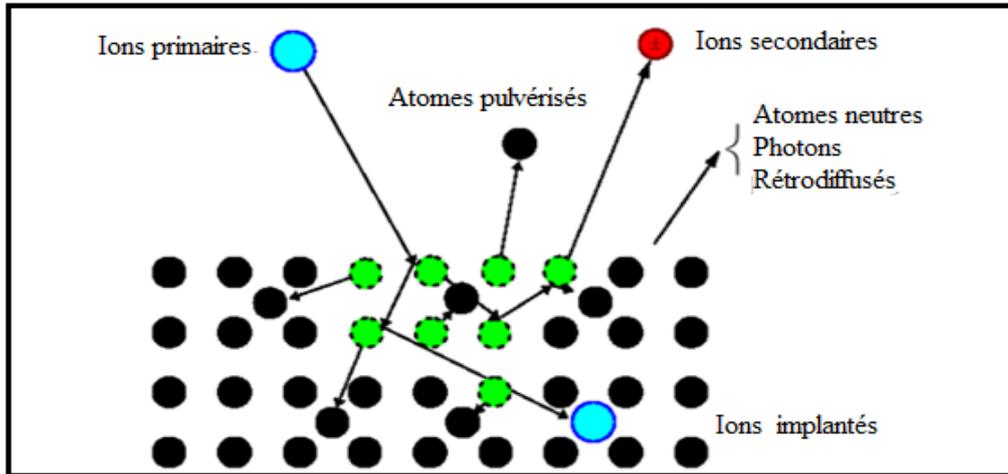


Figure II.15 : Réactions engendrées sur le matériau par le faisceau incident

### II.5.3 La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est l'un des outils spectroscopiques le plus utilisé pour la caractérisation des liaisons moléculaires et la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau.

L'appareil utilisé est un *Thermo-Nicolet-Nexus*, du CRTSE, la résolution utilisée est de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et les spectres sont obtenus à partir de 32 mesures de scan successives. Les énergies utilisées sont faibles et servent à exciter les différents modes de vibration des liaisons contenues dans les matériaux. Sous l'effet du rayonnement, les liaisons se déforment avec une réponse élastique, entraînant des bandes d'absorption centrées sur leur fréquence de résonance.

L'analyse est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. La molécule peut schématiquement être considérée comme formée d'atomes dont les électrons assurent la liaison chimique. Les atomes situés aux deux extrémités d'une liaison sont animés d'un mouvement

de vibration l'un par rapport à l'autre, avec une fréquence d'oscillation donnée. [18] Les spectromètres infrarouges à transformée de Fourier correspondent à un montage simple faisceau qui comporte comme pièce essentielle un interféromètre de Michelson placé entre la source et l'échantillon (**Fig II.16**). Le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice, sa moitié est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. [24]

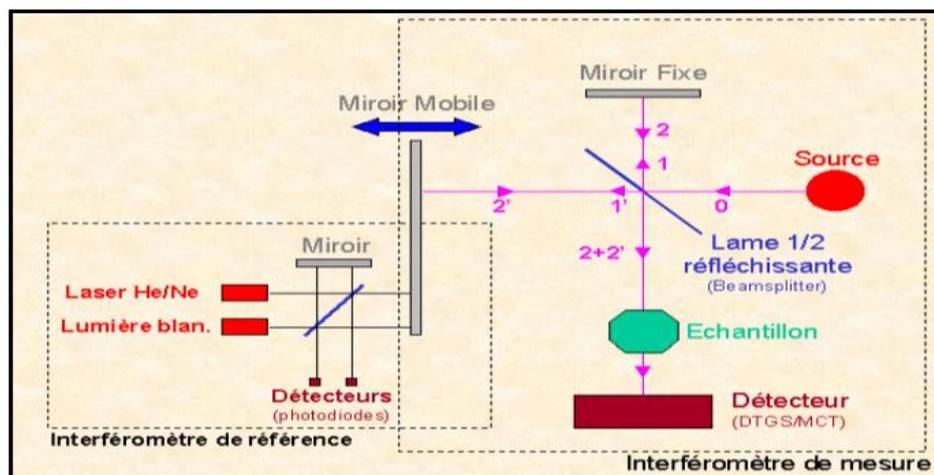


Figure II.16 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

#### II.5.4 La diffraction des rayons X (DRX)

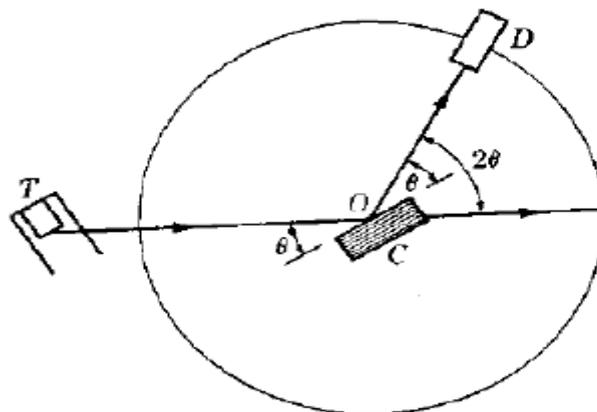
La diffraction des rayons X est une technique non-destructive pour la caractérisation structurale des matériaux cristallins. De grands progrès ont été réalisés dans la connaissance de la structure cristalline des cristaux. BRAGG a pu montrer que la diffraction des rayons X dans les matériaux se fait en considérant le faisceau de rayons X comme réfléchi par les plans cristallins. Un faisceau de rayons X provenant d'une source  $K\alpha$  du cuivre d'une longueur d'onde de 0,15418 nm est dirigé sur l'échantillon avec un angle  $\theta$  et diffracté par les plans atomiques de la structure cristalline [20]. Les conditions qui mènent à des interférences constructives sont données par la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (\text{II-5})$$

où  $d_{hkl}$  est la distance interplanaire,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X, et  $\theta_{hkl}$  l'angle entre les plans atomiques et le faisceau incident.

Dans notre cas, cette technique permet de mettre en évidence la présence de silicium nanocristallin et donnent des informations sur l'orientation des cristaux ou le paramètre de maille. Les couches minces étudiées dans cette thèse possèdent des épaisseurs très fines et demandent donc d'utiliser la diffraction des rayons X en incidence rasante afin de maximiser le chemin parcouru dans la couche.

L'analyse a été effectuée au CRNB à l'aide d'un diffractomètre de type R-X (X'Pert Pro MPD) Eva avec une Configuration en incidence rasante  $\theta$ - $2\theta$  (thêta deux thêta), source de rayonnement Cu-K $\alpha$  et une Plage d'acquisition entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$  avec une précision allant jusqu'à  $0.01^\circ$ . La **Fig II.17** illustre le schéma du principe de fonctionnement de la diffraction de rayons X.



**Figure II.17** : Schéma descriptif d'un diffractomètre de rayons X

Elargissement des pics de diffraction offre une méthode efficace pour estimer la taille des nanocristaux de silicium. Scherrer a montré que la longueur de cohérence  $D$ , qui représente la taille moyenne des cristallites, est relié à l'élargissement d'un pic de diffraction d'angle  $2\theta$  par :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II-6})$$

où  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic,  $K$  la constante de Scherrer qui varie typiquement entre 0,8 et 1,  $\theta$  l'angle de Bragg du pic considéré, et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

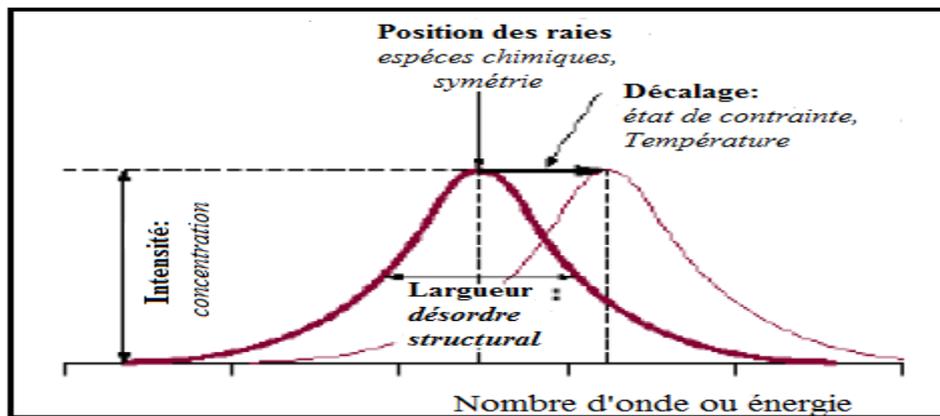
### II.5.5 La spectroscopie Raman:

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

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (voir **Fig II.18**) :

la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon,

- la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon,
- l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce,
- le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.



**Figure II.18** : Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman [26]

La spectroscopie Raman est une technique analytique basée sur l'étude de la diffusion inélastique de la lumière en interaction avec un matériau. L'effet Raman résulte de transitions vibrationnelles dues à l'interaction entre des photons provenant d'une source de lumière monochromatique et les molécules (ou les atomes pour un solide) de l'échantillon étudié. Parmi ces photons, une faible quantité (1 sur 10<sup>4</sup>) sera diffusée de façon élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie : c'est la diffusion Rayleigh.

Une quantité encore plus faible (1 sur 10<sup>8</sup>) sera diffusée de façon inélastique avec une légère perte ou un léger gain en énergie, qu'on appelle respectivement diffusion Raman Stokes et anti-Stokes. Ces processus sont schématisés sur la **Fig II.19** Le spectre Raman représente l'intensité de la lumière diffusée en fonction du décalage en énergie par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente. Le spectre visualisé sera celui de la diffusion Raman Stokes qui est toujours plus intense que le spectre de la diffusion Raman anti-Stokes. Cette méthode est de

plus particulièrement sensible aux liaisons homopolaires Si-Si et permet de discriminer efficacement le silicium cristallin du silicium amorphe, elle est fréquemment utilisée pour caractériser les nc-Si. [23]

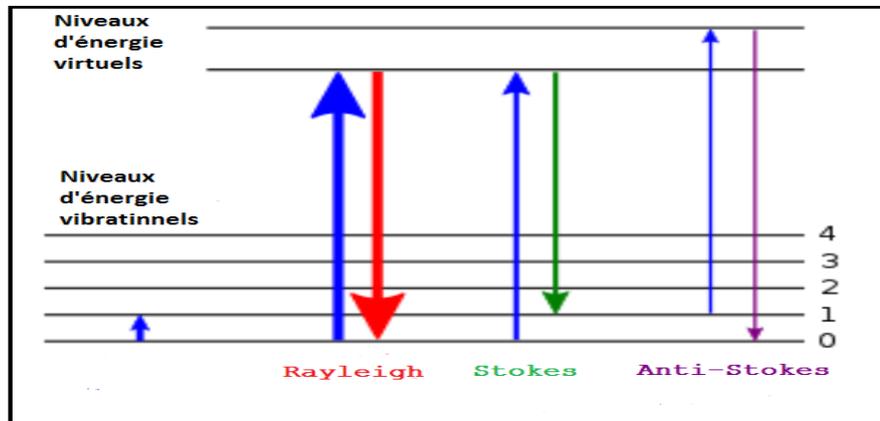


Figure II.19 : Représentations des transitions énergétiques liées à la diffusion Raman [19,25]

Les analyses par Raman ont été réalisées à l'aide d'une spectroscopie Raman de type labRAM HM Evolution Horiba, La source d'excitation est un laser He-Cd fonctionnant à 325 nm.

### II.5.6 Imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB):

La microscopie électronique à balayage (MEB) est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique. Les principaux éléments composant un microscope électronique à balayage sont : une source d'électrons (filament) et un dispositif de haute tension, une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électronique permettant l'obtention d'un fin faisceau, une platine permettant d'installer les échantillons, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal et enfin un système de visualisation des images. Le fonctionnement du MEB est présenté dans la **Fig II.20**

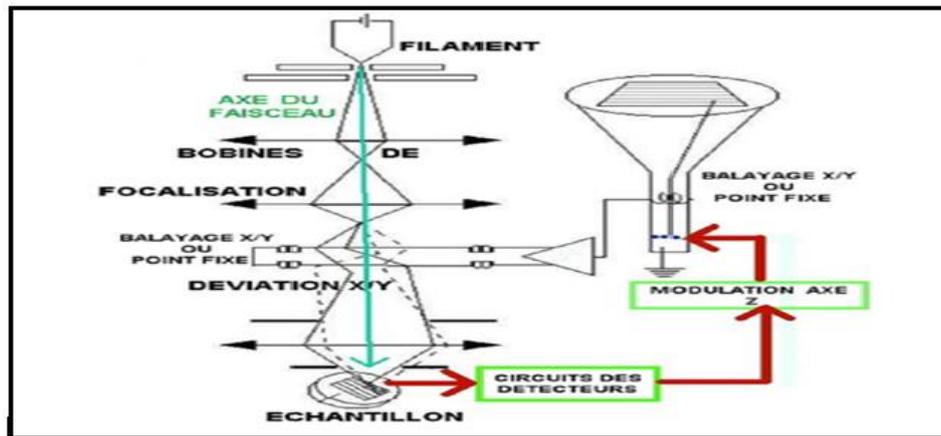


Figure II.20 : Schéma d'un microscope électronique à balayage

Les observations au MEB ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage à effet de champs de type Schottky JOEL JSM-7610 plus du CRTSE, ce dernier permet l'acquisition d'images de haute résolution dans des conditions de vide « poussé » à fort courant, basse tension et forts grossissements. Le MEB du CRTSE intègre un ensemble de détecteurs d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et est équipé d'un spectromètre EDS de marque Bruker Quantax200. Ce MEB de dernière génération permet de réaliser des analyses microstructurales sur les échantillons issus des domaines de nanotechnologies et des sciences des matériaux. La résolution spatiale maximale est de 0.8nm en électrons secondaires à une tension d'accélération de 15kV

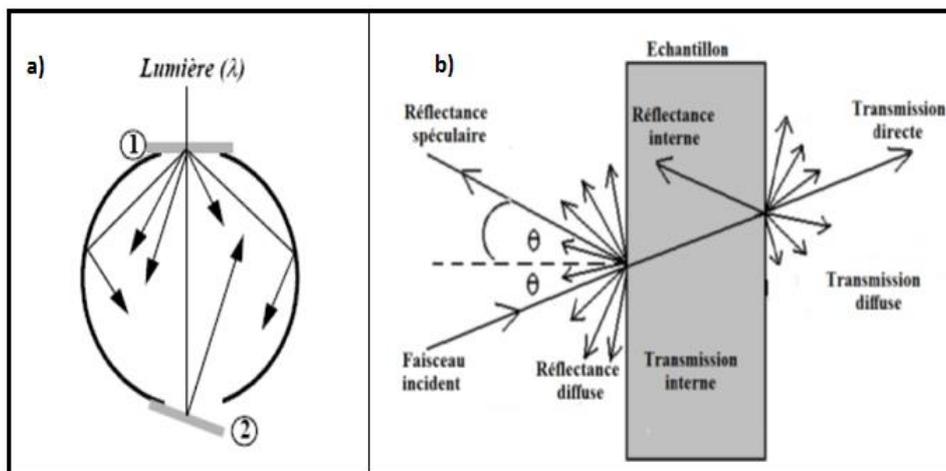
### II.5.7 Spectrophotométrie UV-Vis

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm) du visible (400-750 nm) ou du proche infrarouge (750 -1400 nm). Elle a été utilisée pour mesurer la transmittance totale (T) et la réflectance totale (R) des couches minces. Ces deux paramètres se composent d'une partie spéculaire ( $T_{spec}$ ,  $R_{spec}$ ) et une partie diffuse ( $T_{diff}$ ,  $R_{diff}$ ) ou la totale = spéculaire + diffus (**Fig II.21**)

La spectrophotométrie UV/Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière. Le mode opératoire d'analyse diffère selon le type de la grandeur (T ou R) à vouloir mesurer :

Pour la transmittance (T), l'échantillon est placé entre une source lumineuse et un détecteur et on mesure le rapport entre  $I_0$  (intensité du faisceau lumineux incident) et  $I$  (intensité du faisceau lumineux Transmis).

Pour la réflectance (R), l'échantillon est placé à la sortie d'une sphère intégrante où sa surface intérieure est revêtue d'une couche à base d'un matériau très réfléchissant. Si l'échantillon est placé perpendiculairement au faisceau incident on ne collecte que la réflectance diffuse par un détecteur placé à l'intérieur. Tandis que, si l'échantillon est placé à un angle  $\theta$  du faisceau incident (dans notre cas,  $\theta = 8^\circ$ ) on collecte toute la réflectance totale.



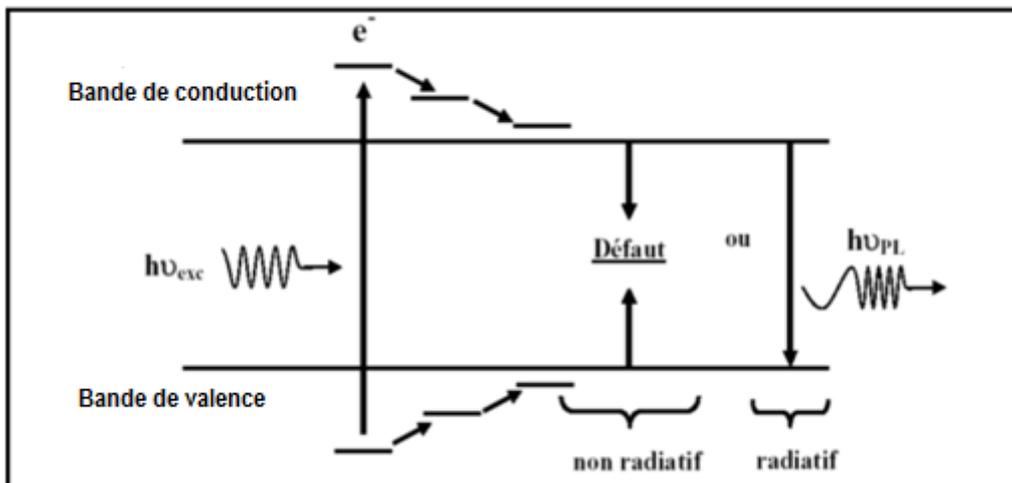
**Figure II.21 :** a) Schéma de la sphère Intégratrice, b) Vue de dessus à l'intérieur de la sphère

Cette analyse a été réalisée par un spectrophotomètre VARIAN type carry 500C' du CRTSE, qui est un instrument à double faisceaux avec deux sources. Il est doté d'un double monochromateur en double faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 200 à 3000 nm. Le montage lithrow des monochromateurs réduit le bruit de fond photométrique de la lumière parasite et procure une excellente résolution.

Les bandes passantes sont finement contrôlées et varient de 0.01 à 5 nm dans l'UV-Visible et de 0.04 à 20 nm dans le NIR. Cette optique permet aussi des mesures très précises aux faibles niveaux de transmission (signaux de faible intensité). Le Cary 500 est doté aussi de deux détecteurs ; l'un est un photomultiplicateur R298 et l'autre est au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm<sup>2</sup> de surface. Il est équipé de deux sources lumineuses; une lampe à arc au deutérium pour les UV et une lampe halogène de tungstène (Visible – NIR).

### II.5.8 Photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique très largement utilisée pour l'étude du confinement quantique dans les nanostructures. La PL est basée sur l'excitation de l'échantillon au moyen d'une source monochromatique afin d'exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, à des niveaux d'énergie qu'ils n'occuperaient pas à l'équilibre thermodynamique. Les électrons photoexcités relaxent vers les bords de bande ou les centres radiatifs avant de se recombiner pour revenir à un niveau d'énergie plus bas tout en émettant un photon. Toutefois, la photoluminescence observée peut aussi provenir de défauts présents dans la couche dont les niveaux d'énergie se situent plus bas que les bords de bande. La conséquence est alors un décalage entre l'énergie d'émission et l'énergie du seuil d'absorption appelé décalage de Stokes. La luminescence est donc un processus de recombinaison. L'intensité de la lumière émise est proportionnelle au taux de recombinaisons radiatives [27]. La **Fig II.22** illustre les processus mis en jeu lors de la photoluminescence.



*Figure II.22 : Schéma des processus de photoluminescence dans un semiconducteur.*

**REFERENCE-CHAPITRE II**

- [1] SEMCO Engineering LYDOP, « user's and maintenance guide » 2<sup>nd</sup> version 2003
- [2] Black LE, McIntosh KR. Surface passivation of c-Si by atmospheric pressure chemical vapor deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*; **100**: 202107-1-202107-5, (2012) [3] Chow, R.; Lanford, W. A.; Ke-Ming, W.; Rosler, R. S. Hydrogen Content of a Variety of Plasma-Deposited Silicon Nitrides. *J. Appl. Phys.* 1982, 53 (8), 5630–5633.
- [4] Roenigk, K. F.; Jensen, K. F. Low Pressure CVD of Silicon Nitride. *J. Electrochem. Soc.* 1987, 134 (7), 1777–1785
- [5] King, S. W. Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of SiN<sub>x</sub>:H and SiO<sub>2</sub>. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 2011, 29 (4), 041501.
- [6] Huang, W.; Wang, X.; Sheng, M.; Xu, L.; Stubhan, F.; Luo, L.; Feng, T.; Wang, X.; Zhang, F.; Zou, S. Low Temperature PECVD SiN<sub>x</sub> Films Applied in OLED Packaging. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 2003, 98 (3), 248–254.
- [7] Julien DUPUIS. Elaboration et caractérisation de couches de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H et SiN<sub>x</sub>:H réalisées par méthode PECVD : application a la face arriere des cellules photovoltaïques en silicium. 2009-ISAL-0085 Année 2009
- [8] Sekimoto M, Yoshihara H and Ohkubo T 1982 Silicon nitride single-layer x-ray mask *J. Vac. Sci. Technol.* 21 1017–21.
- [9] Jérémy Barbé, Ling Xie, Klaus Leifer, Pascal Faucherand, Christine Morin, Dario Rapisarda, Eric De Vito, Kremena Makasheva, Bernard Despax, Simon Perraud « Silicon nanocrystals on amorphous silicon carbide alloy thin films: control of film properties and nanocrystals growth » *Thin Solid Films* **522**, 136-144 (2012).
- [10] Claassen W A P, Valkenburg W G J N, Willemsen M F C and v d Wiggert W M 1985 Influence of deposition temperature, gas pressure, gas phase composition, and RF frequency on composition and mechanical stress of plasma silicon nitride layers *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Technol.* 132 893–8.
- [11] Smith D L, Alimonda A S, Chen C-C, Ready S E and Wacker B 1990 Mechanism of SiN<sub>x</sub>H<sub>y</sub> deposition from NH<sub>3</sub>–SiH<sub>4</sub> plasma *J. Electrochem. Soc.* 137 614–23
- [12] ABERLE A.G. Overview on SiN Surface Passivation of crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Mat. & Sol. Cells*, 2001, vol. 65, pp. 239-248.
- [13] <https://pv-manufacturing.org/pecvd-of-silicon-nitride/>

- [14] H. Yasuda, M. O. Bumgarner, J. J. Hillman, Some Aspects of Plasma Polymerization Investigated by Pulsed R.F. Discharge Journal of Applied Polymer Science, vol. 19, p1403-1408, 1975.
- [15] C. Gerhard, W. Viöl, and S. Wieneke, “*Plasma-Enhanced Laser Materials Processing*”, in *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*, T. Mieno (Ed.), InTech, 2016.
- [16] Dollet, J.P. Couderc, and B. Despax. Analysis and numerical modelling of silicon nitride deposition in a plasma-enhanced chemical vapour deposition reactor. i. bidimensional modelling. Plasma Sources Science and Technology, 4 :94, 1995.
- [17] H. Caquineau, G. Dupont, B. Despax, and J. P. Couderc. Reactor modeling for radio frequency plasma deposition of SiN<sub>x</sub>H<sub>y</sub> : Comparison between two reactor designs. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, 14(4) :2071–2082, 1996
- [18] J-F LELIEVRE. Elaboration de SiN<sub>x</sub>:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques. ISAL-0021 Année 2007
- [19] Goran Kovac̆evic\* and Branko Pivac, Reactions in silicon–nitrogen plasma phys.Chem.Chem.Phys, 2017, 19, 3826
- [20] J.Barbé. Fabrication et caractérisation de nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices siliciées amorphes : rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés structurales, optiques et électriques. UT3 Paul Sabatier. Année 2013
- [21] F.Delchat. Elaboration et caractérisation de nanoparticules de silicium dans du nitrure de silicium en vue d’applications photovoltaïques. Uds-INSA-767; Année 2010.
- [22] Maoudj, F. Tiour « Influence du Pic de Température des Recuits RTP sur les Propriétés Electriques des Cellules Solaires au mc-si » 2012 - Université A. Mira – Bejaia, ICRE’2012
- [23] AccuThermo AW410 / AW610, "Rapid Thermal Process System", Technical Manual
- [24] A.Keffous. Croissance et Etude des Propriétés Electriques, Optiques et Structurales de Couches Minces de Carbure de Silicium. USTHB, 2009.
- [25] S.Kermadi. Etude des propriétés optiques et structurales des films minces de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> élaborés par voie sol-gel. USTHB, 2016
- [26] B. Gilbert, Spectrométrie Raman, Notes de cours, Université de Liège, 2005
- [27] L. S. Liao, X. M. Bao, Z. F. Yang, and N. B. Min “Intense blue emission from porous - SiC formed on C<sup>+</sup>-implanted silicon” Appl. Phys. Lett., Vol. 66, (1995), p2382

## Chapitre III

---

### *Synthèse et caractérisation de films SiNx riches en silicium*

### III. Introduction

Dans le cadre de ce travail, les nano cristaux de silicium ont été synthétisés par la voie plasma à basse température insérées dans une matrice diélectrique de SiN<sub>x</sub>. Nous avons procédé à l'élaboration des couches fines de nitrure de silicium amorphes hydrogénées a-SiN<sub>x</sub>:H par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) en utilisant l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) et le silane (SiH<sub>4</sub>) comme gaz précurseurs.

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

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

Nous présenterons ensuite les résultats des techniques expérimentales de caractérisation structurales et optiques employées lors de cette étude, universellement reconnues, et qui sont utilisées de manière directe ou indirecte pour comprendre les différentes propriétés des nc-Si, l'influence du traitement thermique et de la stoechiométrie ( $X=\text{N}/\text{Si}$ ). Par ailleurs, nous avons également étudié la morphologie des nanocristaux de silicium insérés dans les couches SiN<sub>x</sub>. La taille des nanocristaux est principalement contrôlée par l'excès de silicium initial et par la température de recuit.

#### III.1 *Elaboration des couches SiN<sub>x</sub>*

Notre objectif est d'obtenir des couches SiN<sub>x</sub> riches en silicium à la composition finement contrôlée, et trouver les paramètres opératoires permettant de synthétiser les Si-nps dans la matrice SiN<sub>x</sub>. Pour cela des couches fines de nitrure de silicium amorphes hydrogénées a-SiN<sub>x</sub>:H ont été déposées par notre réacteur PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) en utilisant l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) et le silane (SiH<sub>4</sub>) comme gaz précurseurs.

Lors des dépôts, la pression de travail, la puissance RF et la température de dépôt ont été fixées à 1700 mTorr, 4600 Watt et 380°C respectivement. Ces paramètres initiaux sont inspirés des travaux réalisés antérieurement au niveau de notre laboratoire pour la réalisation des films de nitrure de silicium stoechiométrique comme couches antireflet. Les paramètres sont reportés sur le **tableau III-1**

Tableau III-1 : Paramètres de dépôt des couches a-SiN<sub>x</sub>:H

Gamme Débit de NH <sub>3</sub> (sccm)	Gamme Débit de SiH <sub>4</sub> (sccm)	Température de dépôt (°C)	Temps de dépôt (S)	La pression (mTorr)	La puissance RF (Watt)
1500 - 4500	150 – 600	380	180	1700	4600

La composition de la couche est contrôlée par le rapport des débits des gaz précurseurs R: [NH<sub>3</sub>]/ [SiH<sub>4</sub>] (R compris entre **0.5 et 8**). La structure chimique des couches SiN<sub>x</sub> a été étudiée par La spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) et La Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS). Le calcul de la stochiométrie  $X = [N]/[Si]$ , ainsi que la teneur en silicium « **Excès-Si** » des couches déposées obtenues par ces méthodes seront présentées dans ce qui suit à la section III-2.

### III.2 Caractérisation physico-chimique

#### III.2.1 Caractérisation par Spectroscopie des ions secondaires : SIMS

Afin d'accéder à la composition chimique du nitrure de silicium, nous avons procédé à des analyses de spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) en utilisant la microsonde CAMECA IMS 4FE7 disponible dans notre centre (CRTSE). La technique donne accès au pourcentage atomique de chacun des constituants, et donc tous les éléments chimiques présents dans la couche peuvent être détectés. Cette technique est l'une des rares à pouvoir détecter l'hydrogène.

##### III.2.1.1 La structure chimique du nitrure de silicium en fonction de $R = NH_3/SiH_4$

La Fig III.1 montre les résultats des analyses SIMS de plusieurs échantillons préparés avec différents rapports  $R = NH_3/SiH_4$  des flux des gaz précurseurs. Un profil en profondeur des éléments : Hydrogène, Carbone, Azote, Silicium et Oxygène a été obtenu. Les intensités des ions négatifs correspondant à ces éléments ont été enregistrées jusqu'à ce que le substrat soit atteint.

Tout d'abord, les résultats confirment la présence d'un fort taux d'hydrogène dans la couche et il semble aussi que la concentration en hydrogène au sein du SiN<sub>x</sub> soit du même ordre de grandeur quel que soit le rapport des gaz précurseurs. Les valeurs rapportées dans la littérature

indiquent des concentrations d'hydrogène de l'ordre de  $10^{22}$  at.cm<sup>-3</sup>, quelle que soit la configuration du réacteur utilisé. Cela correspond à un pourcentage atomique de 20 à 30%. Tous les échantillons présentent un pourcentage important de carbone et d'oxygène en surface, cela correspond à une pollution liée à l'environnement, en profondeur, ces éléments deviennent négligeables, même si un taux d'oxygène relativement faible est détecté au sein de la couche qui peut être attribuée au dégazage des parois du réacteur pendant le dépôt.

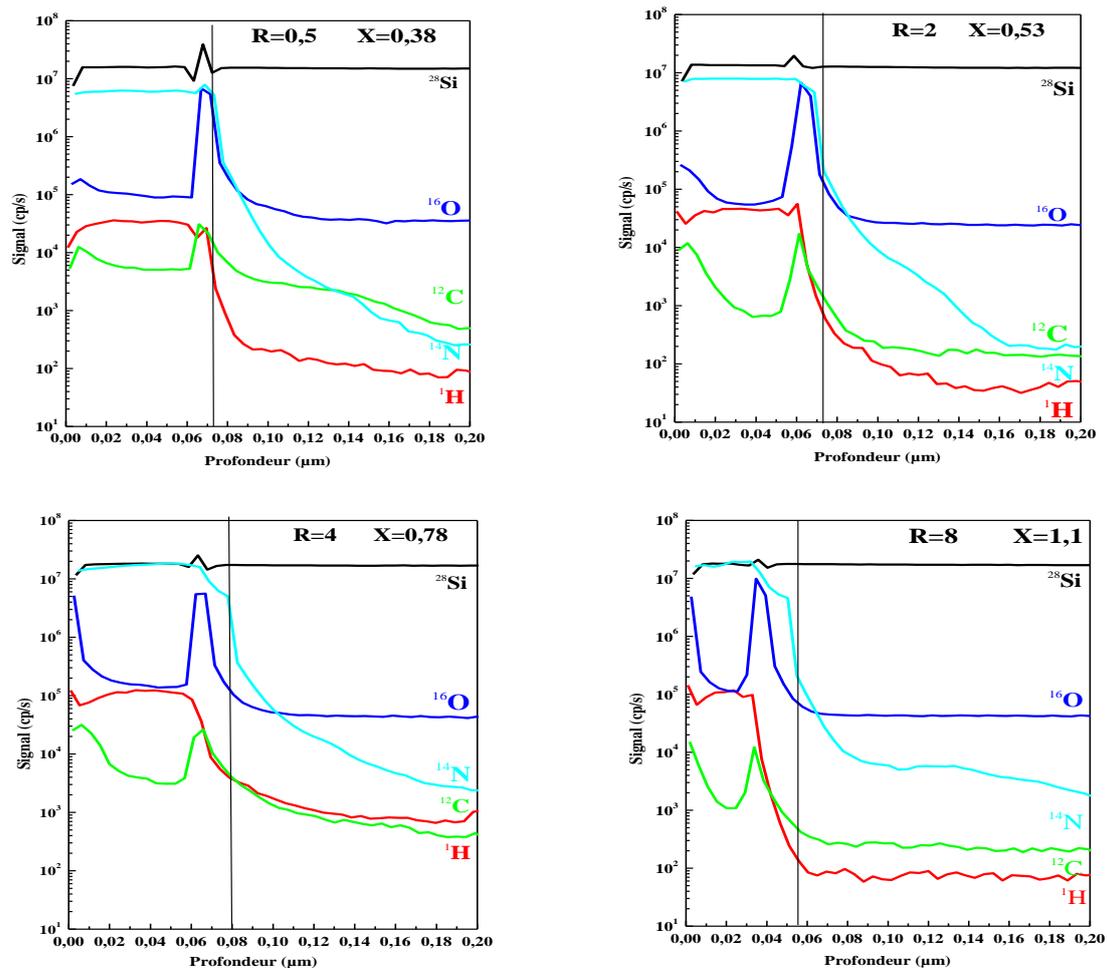


Figure III.1 : Profil SIMS de couches SiN<sub>x</sub> déposées avec différents ratio R.

La structure chimique de ces différents nitrures est très variable en fonction du rapport R, il est difficile d'avoir une référence en vue de déterminer des concentrations exactes. Les mesures sont donc qualitatives et permettent de réaliser un profil d'homogénéité de chaque élément présent en fonction de la profondeur.

### III.2.1.2 Stœchiométrie des couches SiN<sub>x</sub>:H

L'analyse SIMS des couches SiN<sub>x</sub>:H élaborées à différents rapports des gaz précurseurs  $R = [NH_3]/[SiH_4]$  et non recuites, nous a conduit à un résultat très intéressant du point de vue du changement de la structure chimique qui a été mis en évidence par les modifications au niveau des Profils de concentration indiqués par une variation de la composition du SiN<sub>x</sub>, voir rapport de Composition ou coefficient de Stœchiométrie  $X = [N]/[Si]$ , et les profils de concentration des éléments chimiques existants.

Les profils montrent une variation dans le rapport des signaux  $X = {}^{12}N/{}^{28}Si$  comprise entre  $X = 0.38$  et  $X = 1.1$ . Cette variation est plus faible dans le cas des échantillons élaborés avec un fort taux de silane ( $R < 4$  correspond à  $x < 0.80$ ) confirmant un excès important de silicium. En effet, ceci correspond à des couches SiN<sub>x</sub> : H riches en silicium.

En s'appuyant sur les mesures de X en profondeur dans le SiN, nous avons estimé les stœchiométries réelles de nos couches. La Fig III.2 illustre l'évolution de la stœchiométrie  $x = N/Si$  en fonction de  $R = NH_3/SiH_4$ . Les couches SiN<sub>x</sub> déposées dans notre réacteur LF-PECVD présentent donc une stœchiométrie qui varie de  $X = 0.38$  ( $R=0,5$ ) à  $x = 1,1$  ( $R=8$ ).

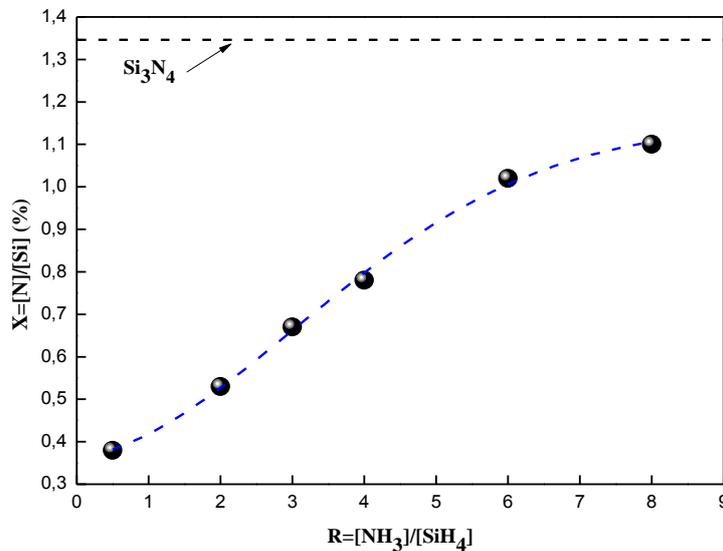


Figure III.2 : Evolution de la stœchiométrie en fonction du ratio R

### III.2.1.3 L'excès de silicium dans les couches SiN<sub>x</sub> : H/ teneur en silicium

En connaissant la composition atomique des couches de SiN<sub>x</sub> nous pouvons estimer l'excès de silicium contenu dans celles-ci par rapport à la formule stœchiométrique Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en utilisant la formule (1).

$$Si_{\text{excès}} (\% \text{ at}) = \frac{\text{Nombre d'atomes de Si} - (\text{Nombre d'atomes de N} * 0.75)}{\text{Nombre d'atomes de Si}} \quad (\text{III-1})$$

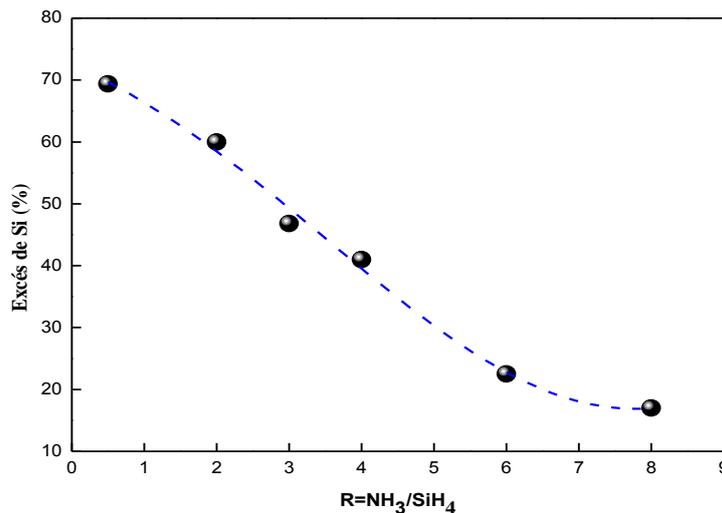
Les résultats des calculs sont reportés dans le **tableau III-2**. Les couches réalisées avec un faible rapport  $R = 0,5$  sont très riches en silicium, un excès d'environ 70 %at. est estimé. En augmentant la valeur de  $R$  (i.e. le débit d'ammoniac) le pourcentage de Si en excès dans la couche diminue rapidement.

**Tableau III-2** : la composition chimique des couches SiN<sub>x</sub> en faisant varier le rapport  $R = \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$

Débit de NH <sub>3</sub> (sccm)	Débit de SiH <sub>4</sub> (sccm)	R [NH <sub>3</sub> ]/[SiH <sub>4</sub> ]	X [N]/[Si]	Excès de Si (%at)
/	/	0,5	0,38	69.4
1500	750	2	0,53	60
1500	500	3	0.67	46.8
1600	400	4	0.78	41
1800	300	6	1,02	22.5
1800	225	8	1,1	17

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

Les valeurs de  $X$  et le pourcentage de Si en excès montrent que les alliages déposés sont clairement riches en Si pour  $R < 6$ . L'excès de Si est représenté en fonction de  $R$  sur la **Fig.III.3**.

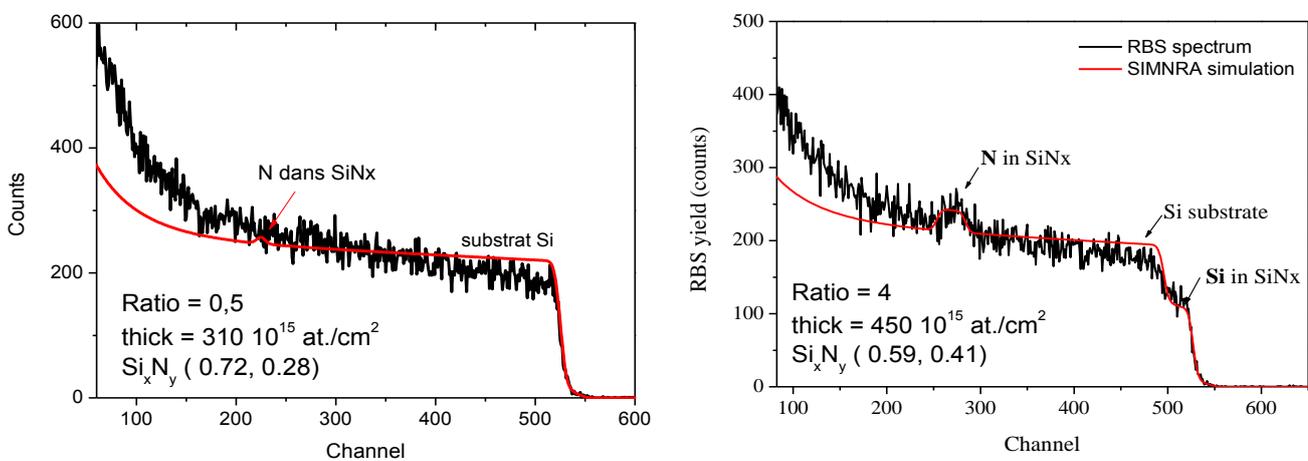


**Figure III.3** : L'Excès de silicium en fonction du ratio  $R$

### III.2.2 La spectrométrie de la rétrodiffusion de Rutherford RBS

Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisé le spectromètre RBS-PIXE du CRNA au COMEN-Alger.

Deux spectres RBS enregistrés pour les couches minces de nitrure de Si sont donnés sur la **Fig.III.4**. Tous les spectres présentent la même forme. On distingue un pic en forme de créneau relatif à la couche mince vers les hautes énergies séparé de la marche correspondant au silicium car le substrat est plus épais. La marche du silicium accuse une forte montée quand l'énergie tend vers zéro car la section efficace est inversement proportionnelle au carré de l'énergie.



**Figure III.4 :** Spectres RBS des couches SiNx aux ratios  $R=0.5$  et  $4$ .

Les spectres RBS ont été dépouillés à l'aide du code SIMNRA qui contient la banque de données des pouvoirs d'arrêt et des sections efficaces. La simulation d'un spectre s'effectue selon les étapes suivantes :

- 1- Introduction des paramètres expérimentaux : Energie  $E_0 = 2\text{MeV}$  et masse  $M_1 = 4u$ :m:a des ions projectiles incidents, angle d'incidence  $\theta_i = 0$ , angle de diffusion  $\theta = 160^\circ$ , droite d'étalonnage  $E = b + a.ch$  où  $b$  représente un offset en énergie et  $a$  est le paramètre de conversion. ( $a = 2,53\text{KeV/Ch}$ .  $b = 2,56\text{KeV}$ ). Le spectre RBS est donc enregistré en nombres de coups par canal (ch).
- 2- Saisie des variables caractérisant la cible : nombre de couches, éléments par couche, type de substrat, . . .
- 3- Introduction des compositions déterminés au préalable par EDX.

On procède ensuite à ajuster le spectre simulé sur le spectre expérimental (fit) en modifiant légèrement les paramètres expérimentaux. La résolution du détecteur doit être également ajustée car son irradiation à longue durée contribue à sa dégradation. Quand on a un bon ajustement du spectre calculé sur le spectre expérimental, nous déduisons le nombre d'atomes par unité de surface.

#### Complémentarité entre SIMS et RBS

Les analyses RBS ont été utilisées pour déterminer la composition en azote et silicium des films. La spectroscopie de Rutherford est une technique analytique de choix qui présente les avantages suivants :

- Elle donne les profils de concentration des éléments constituant l'échantillon.
- Elle est aussi bien qualitative que quantitative.
- Elle ne nécessite pas l'usage d'éléments standards tels que pour la SIMS, AUGER, etc....

**Tableau III-3** : Coefficient de stoechiométrie X des couches SiNx à différents ratio calculé par deux méthodes RBS et SIMS

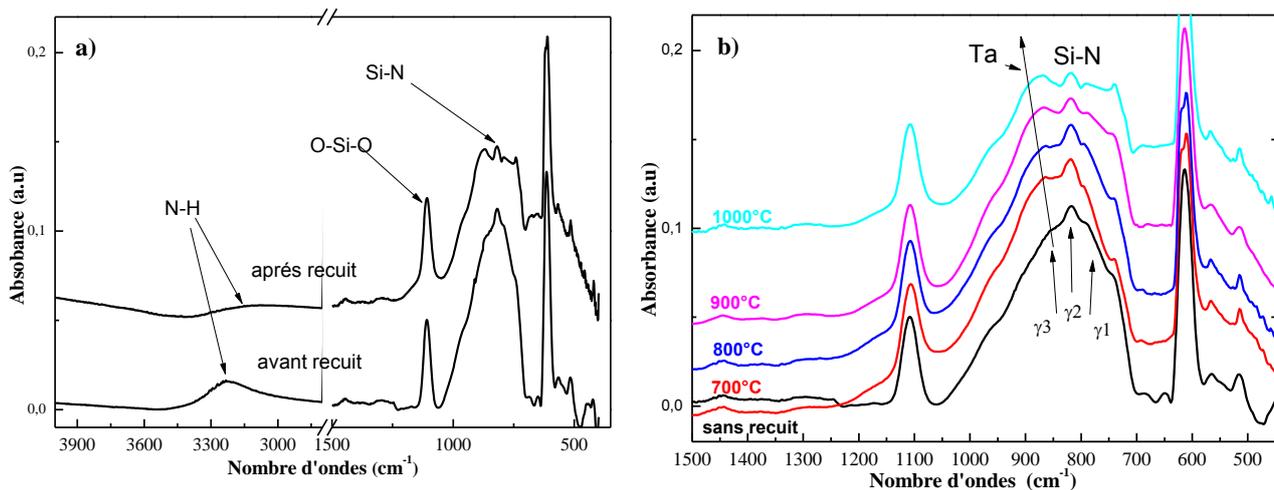
<i>Ratio (R=NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>)</i>	<i>Stoechiométrie par RBS (X)</i>	<i>Stoechiométrie par SIMS (X)</i>
<b>0.5</b>	0.39	0.38
<b>2</b>	/	0,53
<b>3</b>	/	0.67
<b>4</b>	0.69	0.78
<b>6</b>	0.82	1.02
<b>8</b>	1.22	1.1

A partir du **tableau III-3**, les deux méthodes ont montré que les couches dont les ratio varient entre 0.5 et 6 sont sous-stoechiométriques. La méthode d'analyse SIMS est beaucoup plus sensible puisqu'elle tient compte de toutes les impuretés existant dans la couche. En contre partie, la quantification de ces éléments nécessite des standards pour chacun d'eux.

### III.2.3 Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier FTIR

Cette technique basée sur l'interaction entre la lumière infrarouge et les états vibrationnels de la matière nous a permis d'identifier les changements des liaisons en surface suite aux différents

recuits subis par l'échantillon. La **Fig.III.5** montre les différents états chimiques surfaciques de l'échantillon recuit ( $R=0.5/x=0.38$ ) à différentes températures. L'attribution des pics a été réalisée de la manière suivante, **Fig.III.5a** : le pic le plus intense vers  $850\text{cm}^{-1}$  correspond au mode d'élongation asymétrique des liaisons Si-N ; le pic vers  $2150\text{cm}^{-1}$  au mode d'élongation des liaisons Si-H ; le pic autour de  $3300\text{cm}^{-1}$  au pic d'élongation des liaisons N-H.



**Figure III.5** : Spectres FTIR des couches de nitrure de silicium riches en silicium sans recuit et à  $800^\circ\text{C}$  (a). Les spectres ont été décalés pour plus de clarté. Spectres FTIR pour les films as deposited et recuits à différentes températures centrés sur le pic de mode d'élongation Si-N (b).

### III.2.3.1 Influence du recuit sur la composition chimique

Après un recuit d'une minute à différentes températures sous atmosphère  $\text{N}_2$ , nous observons la disparition des liaisons hydrogénées Si-H à  $2100\text{cm}^{-1}$  et N-H à  $3300\text{cm}^{-1}$ . L'analyse des spectres FTIR dans le domaine spectral 400 à 1200 est particulièrement intéressante car elle concerne uniquement la liaison Si-N seule. La figure III.5b montre les spectres d'absorbance infrarouge pour le film déposé (sans recuit) et tous les films recuits centrés autour du pic du mode d'élongation Si-N. Dans tous les cas de recuit, trois composantes constituent le pic principal Si-N ( $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$ ) [1]. La décomposition du mode d'élongation Si-N en trois composantes a été rapportée pour les films de nitrure de silicium riches en silicium [2]. et stoechiométriques [3].

Un épaulement est compris entre  $850$  et  $900\text{cm}^{-1}$  apparaît dans les spectres FTIR. Les bandes à  $813\text{cm}^{-1}$  et  $875\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées sans ambiguïté aux modes transversal (TO) et longitudinal (LO) de la vibration d'élongation asymétrique Si-N. Le traitement thermique à température croissante induit une exodiffusion d'hydrogène et un réarrangement des liaisons.

Le mode d'étirement N-H, le mode de flexion NH<sub>2</sub>, le mode d'agitation N-H, le mode d'étirement Si-H et les pics du mode d'agitation disparaissent.

On peut remarquer que l'évolution des spectres de la **Fig.III.5.b** est plus prononcée en raison du décalage significatif vers le bleu de la bande LO et de l'augmentation concomitante de son intensité. Ce blueshift est en partie ou complètement dû à un certain changement du rapport [N] / [Si] dans le cas de SiNx:H ou de SiNx pur, respectivement. Le changement dans les positions des modes TO et LO des bandes d'absorption Si-N est dû à certaines modifications intrinsèques à la configuration de liaison Si-N. Là encore, on peut remarquer que la position de la bande LO est plus sensible à la température de recuit que celle de la bande TO. La position du mode LO est évidemment un meilleur indicateur de la composition du SiNx riche en Si que celle de la bande TO, comme mentionné ailleurs. [4]

Toutes ces observations indiquent un réarrangement du réseau de nitrure de Si vers celui de la structure stoechiométrique avec un désordre structurel moindre. Cela peut être dû à une séparation des phases entre le Si et le nitrure de Si.

Le décalage vers le bleu des composantes  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  associés au mode d'élongation asymétrique Si-N, l'apparition et le décalage vers le bleu de l'épaule ( $\gamma_3$ ) dans la gamme 850-900 cm<sup>-1</sup> sont attribués à une réorganisation des films en fonction des conditions de recuit croissantes. Ces observations ont été corrélées à la précipitation de nanocristaux de silicium par certains auteurs. [5]

### III.3 Caractérisation structurale des couches

#### III.3.1 Analyse morphologique par Microscopie électronique MEB

Pour avoir une vue directe des cristallites de silicium, des observations par MEB ont été effectuées sur des films SiNx déposés avec différents ratio avant et après recuit.

##### III.3.1.1 Effet de la composition de la couche à la température $T=1000^\circ\text{C}$

A partir de la littérature, nous avons constaté que les expérimentateurs utilisaient une température moyenne de 1000°C, température que nous avons utilisée pour initier nos tests et qui par la suite sera optimisée. L'analyse par MEB a révélé un changement de la densité et de la taille moyenne des cristallites de silicium en fonction de la composition des couches (R) comme présenté dans les images de la **Fig.III.6**, la surface des couches élaborées avec un ratio

des gaz  $R \leq 3$  est composée de l'agglomération de nanoparticules de type sphérique regroupées sous forme de bouquet sous l'effet de la température. Aux ratios  $R > 3$  aucune Ncs-Si n'a pu être observée sur l'image MEB, ce qui est probablement dû aux limitations du microscope puisque l'existence des nanocristallites à  $R=4$  a pu être confirmée par d'autres caractérisations complémentaires.

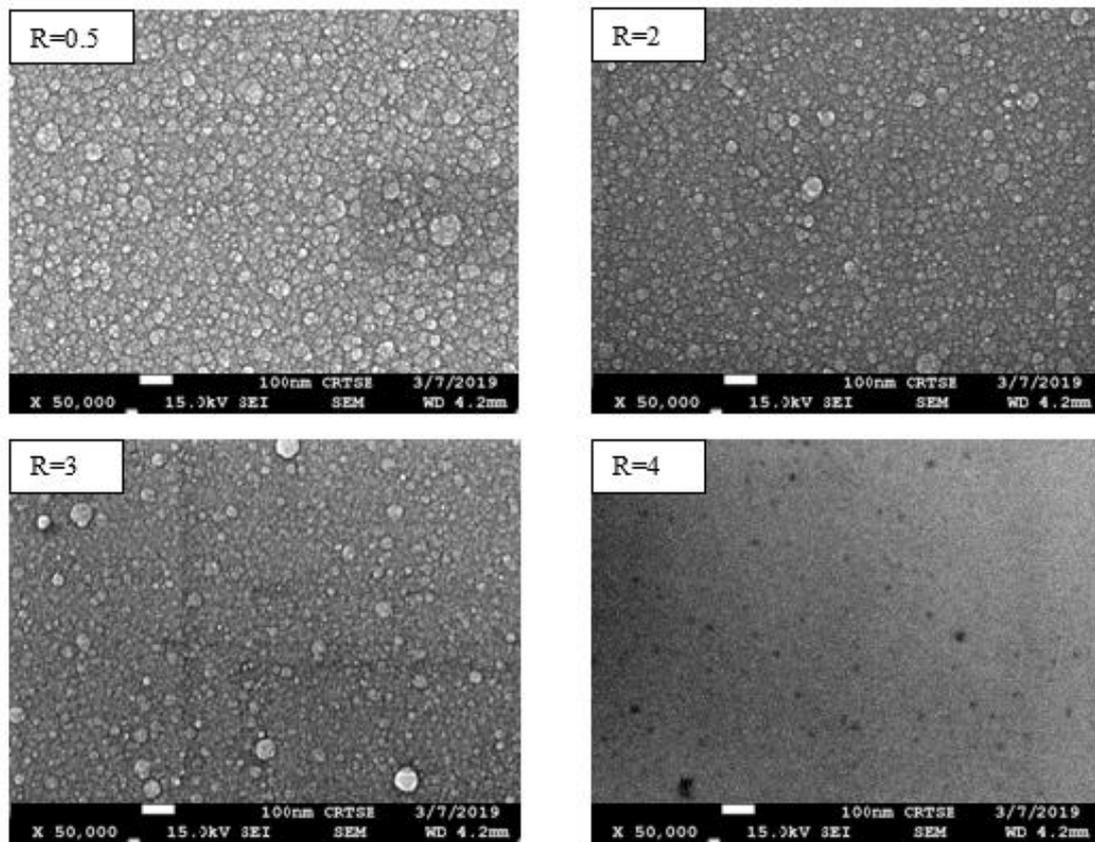


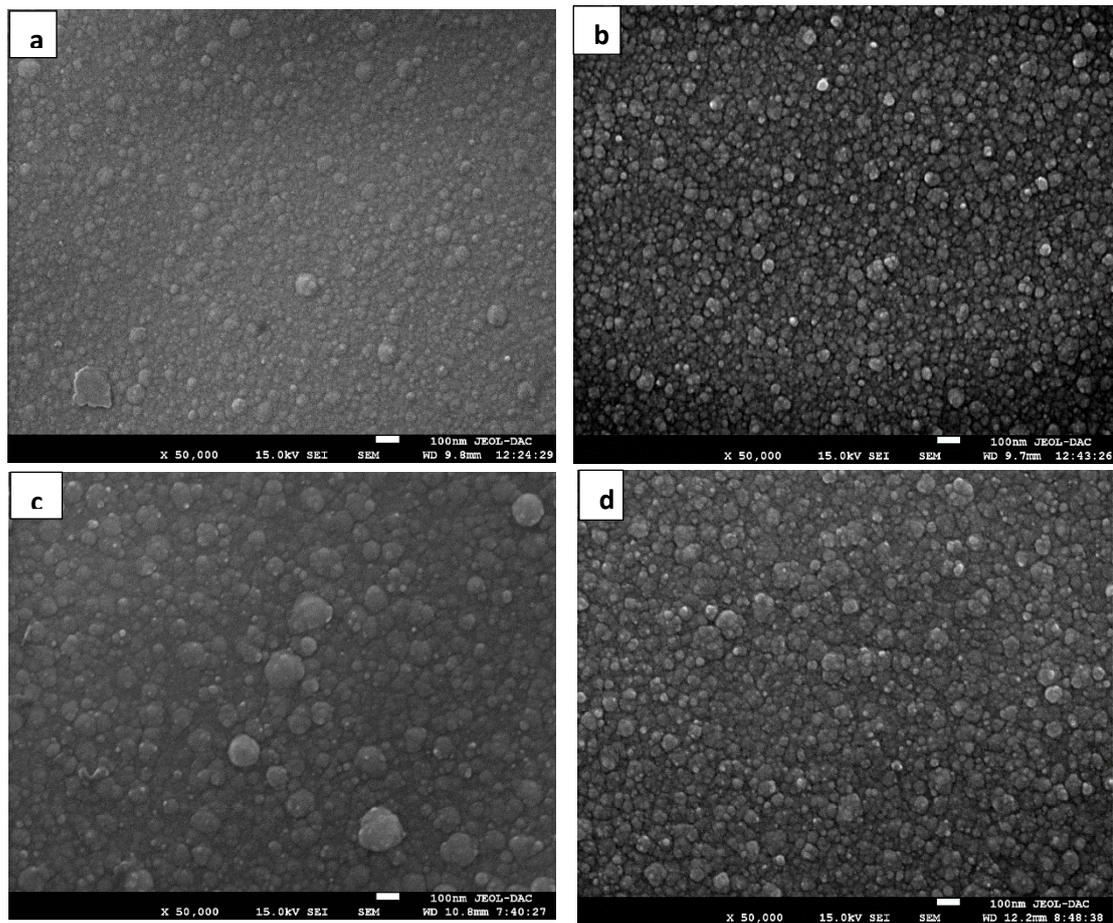
Figure III.6 : Image MEB en vue plane des couches SiN<sub>x</sub> à différentes compositions

On peut conclure qu'à cette température de recuit, les premiers Ncs-Si apparaissent à partir d'un dépôt effectué à  $R=3$  et leur densité augmente avec la diminution du ratio  $R$  jusqu'à saturation de la surface mais le ratio et la température donnant les meilleures performances de la structure Ncs-Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seront optimisés par des mesures électriques et de photoluminescence décrites plus bas.

### III.3.1.2 Effet de la température de recuit

Nous avons démarré les tests sur l'effet de la température de recuit à partir de 800°C jusqu'à 1100°C. Nous avons constaté qu'à 800°C, aucune modification significative ne s'est produite.

La Fig.III.7 montre clairement une augmentation de la densité des nanoparticules après le recuit à 950°C.



**Figure III.7:** Image MEB:  $R=0.5$  a) Sans recuit b) recuit à 950°C,  
 $R=2$  c) Sans recuit d) recuit à 950°C

La **Fig.III.8**, l'image SEM de SiN<sub>0.38</sub> ( $R = 0, 5$ ) recuit à 950 ° C et 1100 ° C respectivement. L'image au MEB montre clairement la cristallisation d'un film caractérisé par l'existence de silicium nanocristallin. Il semble que la quantité de Ncs-Si précipitée dans le film de nitrure augmente avec l'augmentation de la température, mais la variation de la taille de Ncs-si dans le film n'est pas très significative. La taille du nc-Si dans ces images est comprise entre 10 et 20 nm.

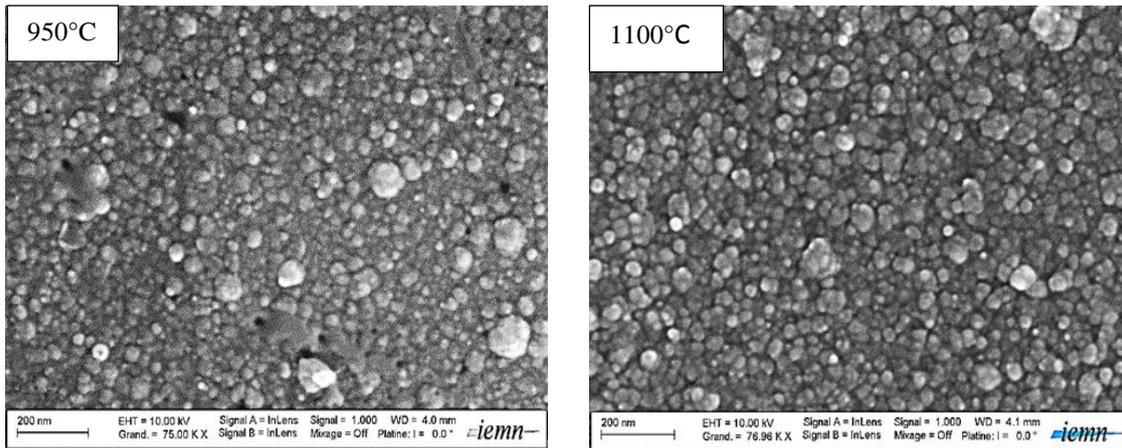


Figure III.8 : Image MEB en vue plane de la couche SiN<sub>0.38</sub> à deux températures de recuit.

### Estimation de la taille par MEB

Les observations par MEB permettent d'avoir une vue directe sur les cristallites de silicium. La Fig.III.9 montre les images MEB des couches élaborées à différentes compositions (teneur en excès de silicium) recuites à une température de 950°C pendant une 70s.

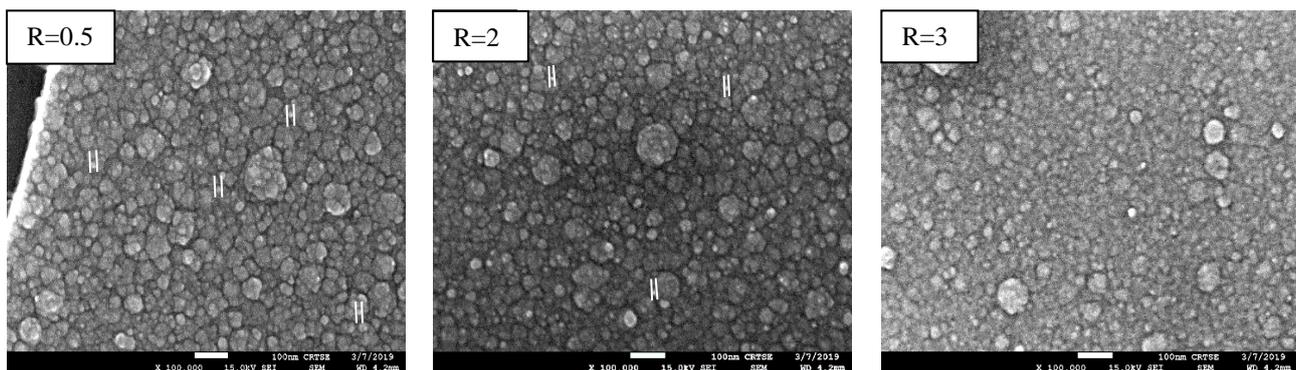


Figure III.9 : Image MEB en vue plane des couches SiN<sub>x</sub> aux différentes compositions

D'après les images MEB, on peut remarquer que les agglomérats des Ncs-Si ont des formes très variables. Ces agglomérats nous permettent d'avoir une estimation grossière sur l'ordre de grandeur de la taille des cristallites. Les observations microscopiques réalisées sur ces échantillons révèlent que la taille des grains est plus importante dans l'échantillon R=0.5, ce qui concorde avec l'évolution de la taille des cristallites obtenue par DRX.

La taille moyenne des grains observée par MEB apparaît plus importante que celle évaluée par la formule de Debye-Scherrer. Cette différence apparaît assez évidente, du fait que les grains observés par microscope (nommés : particules secondaires) ne sont que des agglomérations de plusieurs cristallites nommées particules primaires inaccessibles par MEB mais on a pu

observer légèrement leur brillance dans les images de la **Fig.III.9** [6]. Le diamètre des grains oscille entre 20 et 30 nm dans l'échantillon **R=0.5** et entre 10 et 20 nm dans **R=2**. En effet, nous sommes limités par la résolution du MEB pour observer des particules de très petite taille pour le film SiN<sub>x</sub> élaboré à **R=3**. Le mécanisme de croissance au cours de l'étape de formation du matériau se fait par nucléation des nano-cristallites primaires en s'agglomérant par la suite en particules plus larges (nommées particules secondaires) [6]. Les cristallites sont beaucoup plus proches, ce qui facilite la nucléation menant à des amas plus importants.

### III.3.2 Analyse structurale par DRX

#### III.3.2.1 Influence du traitement thermique / la température optimale

Des informations supplémentaires sur la cristallinité de nos échantillons peuvent être obtenues par une étude de diffraction X. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains.

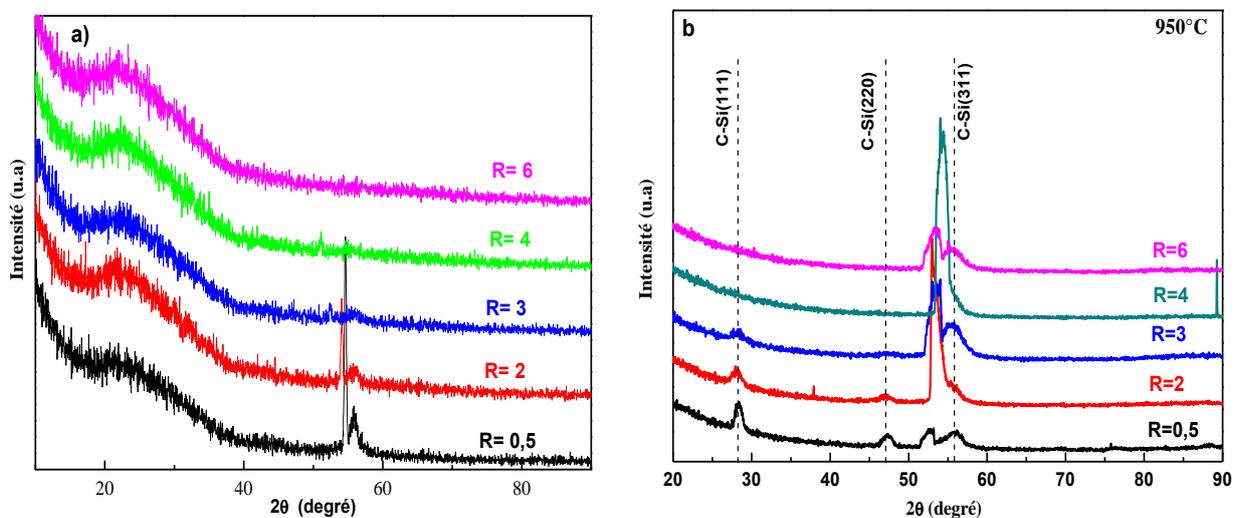
Le caractère amorphe des amas de silicium est démontré par l'incidence rasante de Diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant aux couches SiN<sub>x</sub> riches en silicium non recuites et celles recuites à 950°C avec variation de la teneur en silicium sont représentés sur la **Fig.III.10**. L'excès de silicium a été contrôlé par le rapport  $R = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{SiH}_4]}$  comme décrit à la section III.1.1

Les analyses DRX avant recuit de la **Fig.III.10a** montrent l'existence d'une large bande aux environs de 22.8° qui est une signature de la phase amorphe du nitrure de silicium SiN<sub>x</sub>.

Afin de s'affranchir du signal très intense provenant du substrat dont la contribution est à 69,1°, de la diffraction de rayons X en incidence rasante a été réalisée. Contrairement au montage classique de DRX, où la profondeur de pénétration peut atteindre l'ordre de millimètres, l'angle d'incidence entre le faisceau des rayons X et le plan de l'échantillon, dans la configuration sous incidence rasante, est constant et faible (0,8° à 1,1°) ce qui permet de limiter la pénétration des rayons X. En effet, la profondeur de pénétration des rayons X est proportionnelle à  $\sin \theta / 2\mu$ ,  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire du silicium ( $\mu = 148 \text{ cm}^{-1}$ ) pour la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda = 1,54098 \text{ \AA}$ ) et  $\theta$  l'angle d'incidence. On remarque que la profondeur effective de pénétration des rayons X diminue avec la diminution de  $\theta$ . Pour les échantillons **R=0.5** et **R=2**, un composé caractérisé par des pics de diffraction positionnés à 54,8° et 56,04° est présent. Ces positions correspondent respectivement aux directions (194) et (1 11 1) de SiP

(composé silicium et phosphore) cristallin selon la Fiche JCPDS 01-073-1251. Il est important de rappeler qu'une couche de silicium fortement dopée au phosphore a été réalisée pour former la jonction N/P avant de déposer la couche de SiNx. Ces pics sont apparents dans le cas de couches SiNx de faible épaisseur.

D'autre part, sur les spectres DRX de la fig. III.10 b des couches contenant l'excès de silicium le plus important  $R \leq 4$ , trois pics liés au silicium cristallin sont identifiés sur le diffractogramme enregistré et positionnés à  $28,4^\circ$  ;  $47,3^\circ$  et  $56,1^\circ$  et correspondent respectivement aux directions (111), (220), (311) attestant la présence de Si-nps cristallins [7]. Ces pics de diffraction deviennent de plus en plus étroits et intenses avec une teneur croissante en silicium comme le montre la **Fig.III.10b**. Il ressort clairement de la figure qu'une quantité « seuil » de silicium excédentaire est requise dans les films de nitrure de silicium pour la cristallisation des nanoparticules de Si. Sous l'enveloppe située dans la gamme  $52^\circ$  à  $54^\circ$  apparaît un pic situé à une valeur de  $52,49^\circ$ , il correspond à la phase  $\beta$  de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  selon la fiche JCPDS 01-082-0702 qui préconise une cristallisation incomplète des nanocristaux de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Les pics intenses et larges indiquent respectivement la bonne qualité cristalline et la taille nanométrique des cristallites.

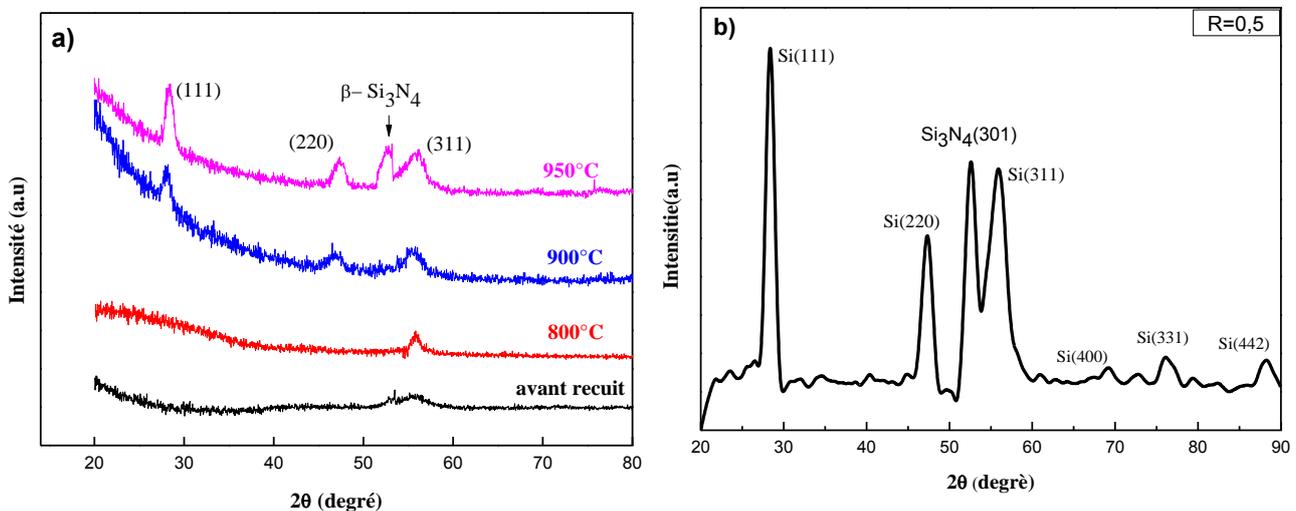


**Figure III.10** : Spectres de diffraction de Rayons X d'échantillons  $\text{SiN}_x$  élaborés à différents ratio (a) sans recuit; (b) recuits à  $950^\circ\text{C}$

On a choisi la couche la plus riche en silicium  $\text{SiN}_{0.38}$  pour tester d'autres températures de recuit autour de  $950^\circ\text{C}$  pour chercher la température optimale pour faire apparaître les pics liés au silicium cristallin comme le montre la **Fig.III.11a**. On observe pour l'échantillon sans recuit et celui recuit à  $800^\circ\text{C}$ , les spectres montrent un large pic situé autour de  $25^\circ$  qui indique la présence des nanoparticules de silicium amorphe (a-Si). Pour des températures jusqu'à  $900^\circ\text{C}$ , les spectres montrent trois pics situés à  $28^\circ$ ,  $47^\circ$  et  $56^\circ$ . A  $950^\circ\text{C}$ , la forme du spectre change:

l'intensité du pic situé à 28 ° augmente et le pic se rétrécit. La présence de ces pics situés à 28 °, 47 ° et 56 °, qui correspondent aux orientations (111), (220) et (311) du silicium cristallin, respectivement, et deviennent plus minces sont indicateurs de la cristallisation des amas a-Si. Les effets des traitements de recuit sont bien connus et ont été étudiés par d'autres auteurs [8, 9]. Une séparation de phase se produit progressivement ce qui conduit à l'apparition de nanoclusters de silicium confirmant ainsi les résultats trouvés par microscope électronique MEB.

On peut conclure que la température minimale (optimale) pour la formation des nanocristaux de silicium dans les couches de nitrure de silicium riche en silicium déposées par notre réacteur PECVD est d'environ 950°C.



**Figure III.11** : Spectres de diffraction de rayon X d'échantillons SiN<sub>x</sub> élaborés au ratio R=0,5: a) à différents recuits, b) avec recuit à 950°C

Comme on peut le voir sur la **Fig.III.11.b** les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant au film développé avec R = 0,5 (SiN<sub>0,38</sub>), les spectres DRX après la soustraction de la ligne de base montrent six pics de C-Si prédominants le long de (111), (220), (311), (400), (331) et (442)

Les valeurs observées en corrélation avec les données de phase de Si indiquées dans la base de données JCPDS (33-1160) (voir le **tableauIII-4**) indiquent une correspondance étroite entre ± 0,1° et 2. Les données concordent bien avec les valeurs rapportées dans la littérature et confirment la présence de Ncs-Si dans le film. Les différences relevées entre les valeurs pourraient s'expliquer par le fait que l'échantillon analysé n'est pas tout à fait plan.

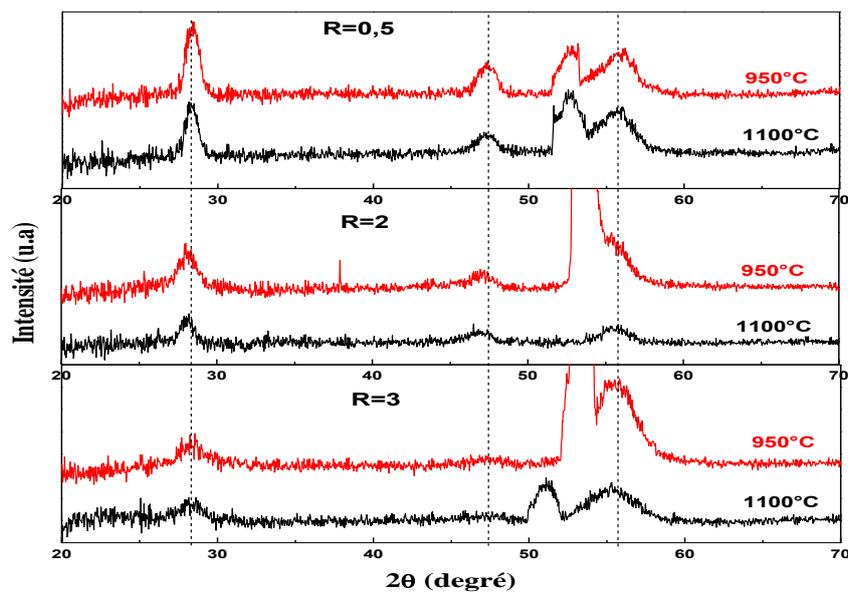
Tableau III-4 : JCPDS et données observées

$2\theta$ (JCPDS)	$2\theta$ (observée)	$hkl$
28.44	28.35	111
47.30	47.35	220
56.12	56.09	311
69.13	69.21	400
76.37	76.30	331
88.03	88.31	442

### III.3.2.2 Influence de la composition des couches :

Dans la section précédente nous avons trouvé la température seuil de cristallisation pour la couche la plus riche en silicium, pour cela on a choisi une température supérieure à 950°C ( $T_p=1100^\circ\text{C}$ ) pour tester cette température aux autres stoechiométries. Les mêmes observations ont été constatées, les pics liés au silicium cristallin n'apparaissent que pour les couches déposées à des ratios  $R < 4$ .

La **Fig.III.12** représente un schéma des spectres DRX comparatifs pour les trois ratios des couches SiNx riche en silicium recuites à 950°C et 1100°C, on remarque qu'à la température 950°C les pics correspondant au C-Si sont intenses et plus larges par rapport à 1100°C ce qui indique une augmentation de la taille des cristallites après le recuit à 1100°C.



**Figure III.12** : Spectres de diffraction de rayons X d'échantillons SiNx élaborés à différents ratio et recuits à deux températures 950°C et 1100°C.

### III.3.2.3 Estimation de la taille par DRX

L'analyse DRX a également été utilisée pour estimer la taille des cristallites à partir de la FWHM des pics pour toutes les directions cristallines, à partir des spectres DRX.

Lorsque les échantillons consistent en de très petits cristaux (<100 nm), les pics de diffraction s'élargissent et ce phénomène d'élargissement offre une méthode efficace pour estimer la taille des nanocristaux de silicium. Scherrer a montré que la longueur de cohérence  $L$ , qui représente la taille moyenne des cristallites, est reliée à l'élargissement d'un pic de diffraction d'angle  $2\theta$ . La détermination de la taille des cristallites à partir de la formule de Scherrer (équation III.2) nécessite une ligne de base plate.

$$L = \frac{0.94\lambda}{B(2\theta) \cos(\theta)} \quad (\text{III-2})$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau des rayons X (Cu  $K\alpha$ , 1,5406 Å),  $B(2\theta)$  est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction (en radians) et  $\theta$  est l'angle de diffraction.

Selon cette équation, la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction : plus les pics sont fins et larges, plus leur largeur à mi-hauteur est grande ce qui indique des tailles de cristallites très faibles.

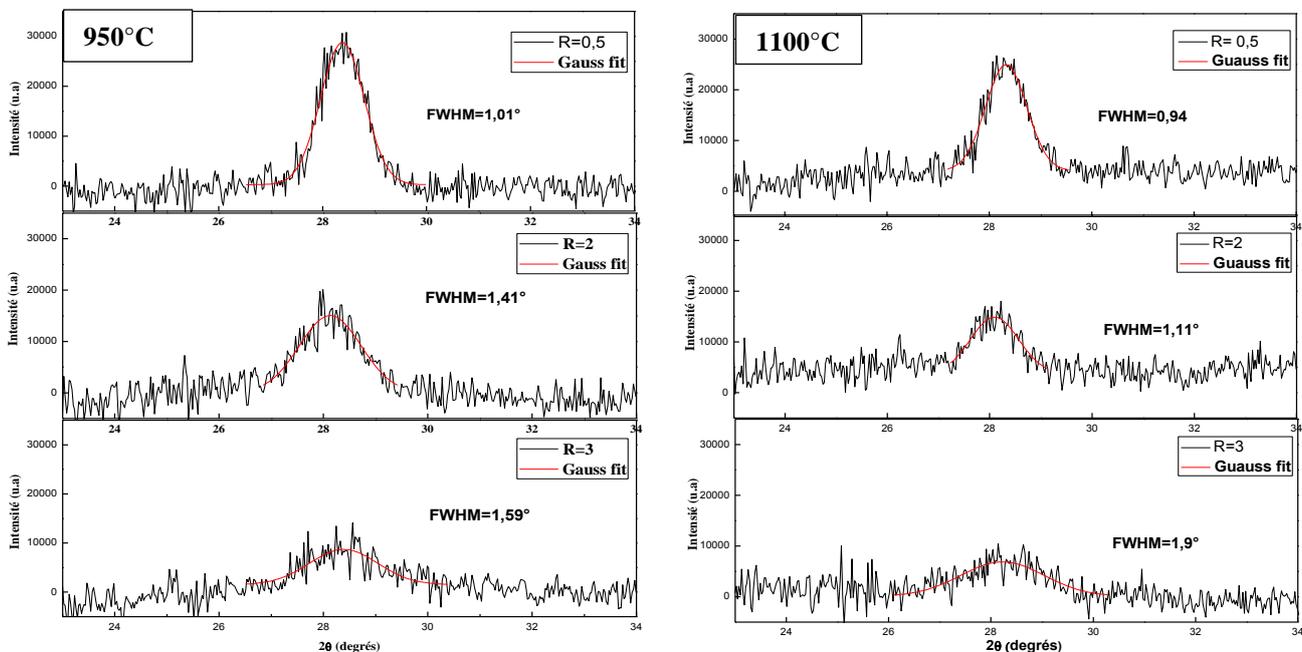


Figure III.13 : Comparaison du fit du pic C-Si (111) au ratio 0.5, 2 et 3 à deux températures de recuits

### ✚ Effet de l'excès de silicium

Après soustraction de la ligne de base (**Fig.III.13**), les pics Si(111) des trois échantillons considérés (R=0,5, 2 et 3) ont été modélisés à partir d'une fonction gaussienne. Nous observons ainsi une diminution de la FWHM lorsque la quantité de silicium augmente (R diminue), cela indique la formation de ncs-Si de taille croissantes, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [10].

Dans le **tableau III-5** sont récapitulés les paramètres de chaque échantillon pour le plan (111) de la phase cristalline de silicium : de la position de l'angle  $\theta$  et la largeur à mi-hauteur des raies  $\beta$  (en anglais : FWHM, the Full Width at Half Maximum) ainsi que les tailles moyennes des cristallites de silicium qui ont été déterminées selon la formule Scherrer (**Eq.III.2**).

Notant que le spectre DRX représente la déconvolution de toutes les diffractions de cristallites de silicium de tailles différentes. Donc, cette valeur de taille représente la taille moyenne de la cristallite dominante dans la couche.

**Tableau III-5** : Paramètres du pic c-Si(111) des couches SiNx contenant des Ncs-Si

Ratio	Température (°C)	FWHM $\beta$ (°)	1/2 angle de diffraction $\theta$ (°)	Taille L [Å]
<b>R=0.5</b>	<b>950</b>	<i>1.01</i>	<i>14.16</i>	<i>82</i>
	<b>1100</b>	<i>0.94</i>	<i>14.17</i>	<i>100</i>
<b>R=2</b>	<b>950</b>	<i>1.41</i>	<i>14.07</i>	<i>61</i>
	<b>1100</b>	<i>1.10</i>	<i>14.05</i>	<i>80</i>
<b>R=3</b>	<b>950</b>	<i>1.59</i>	<i>14.21</i>	<i>54</i>
	<b>1100</b>	<i>1.9</i>	<i>14.13</i>	<i>31</i>

### ✚ Effet de la température pour chaque composition

On peut voir que la taille moyenne des grains L (selon l'orientation préférentielle du pic c-Si(111)) augmente de 8 nm à 950 ° C à 10 nm à 1100 ° et de 6nm à 8nm pour les couches élaborées à R=0.5 et 2 respectivement. Cette petite augmentation s'explique par le fait que le chauffage favorise l'adsorption de petites cristallites à la surface de grandes cristallites. On notera par contre une petite diminution de taille pour la couche R=3, (évolution négligeable de la taille en fonction de la température). L'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température est identique pour les couches élaborées à R=0.5 et R=2 mais pour la stoechiométrie R=3 l'évolution est différente comme l'illustre la **Fig.III.14**.

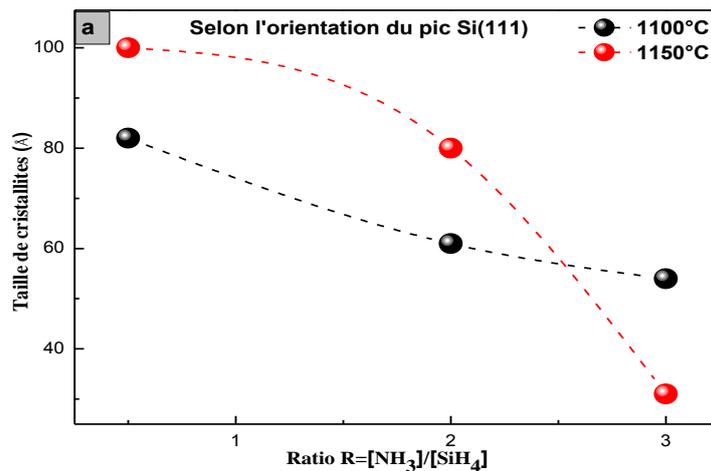


Figure III.14 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du ratio ;

De façon identique l'application de la relation de Scherrer pour l'estimation de la taille des cristallites pour toutes les directions cristallines, à partir des spectres DRX est effectuée. Les tailles moyennes des cristallites déduites à la température de 950°C sont récapitulées dans le **tableau III-6**. Il est important de rappeler que les cristallites n'ont pas une taille unique, il y a une distribution de tailles.

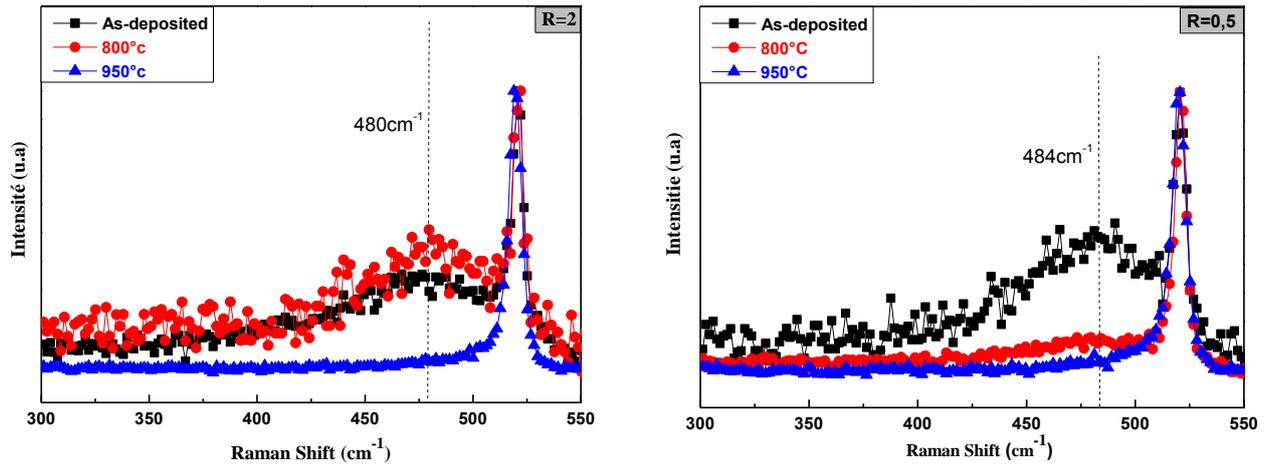
**Tableau III-6** : Evolution de la taille des nanocristallites en fonction du ratio ( $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$ ) déduite à partir des spectres DRX.

950°C	Taille moyenne de cristallite par DRX [Å]
<b>R=0.5</b>	55-110
<b>R=2</b>	40-70
<b>R=3</b>	35-50
<b>R=4</b>	25-40

### III.3.3 Analyse structurale : par Raman

#### III.3.3.1 L'effet de la température sur la formation des nanocristaux de silicium

Afin de vérifier la présence des nanoparticules de silicium, les couches de SiNx ont été analysées par spectroscopie Raman à l'aide d'un spectromètre ARAMIS (Jobin Yvon) et d'une longueur d'onde d'excitation de 325 nm d'un laser Ar +.



**Figure III.15** : Spectres Raman des couches SiN<sub>x</sub> à deux ratio R=0.5 et 2 avant recuit et à deux températures de recuit 800°C et 950°C.

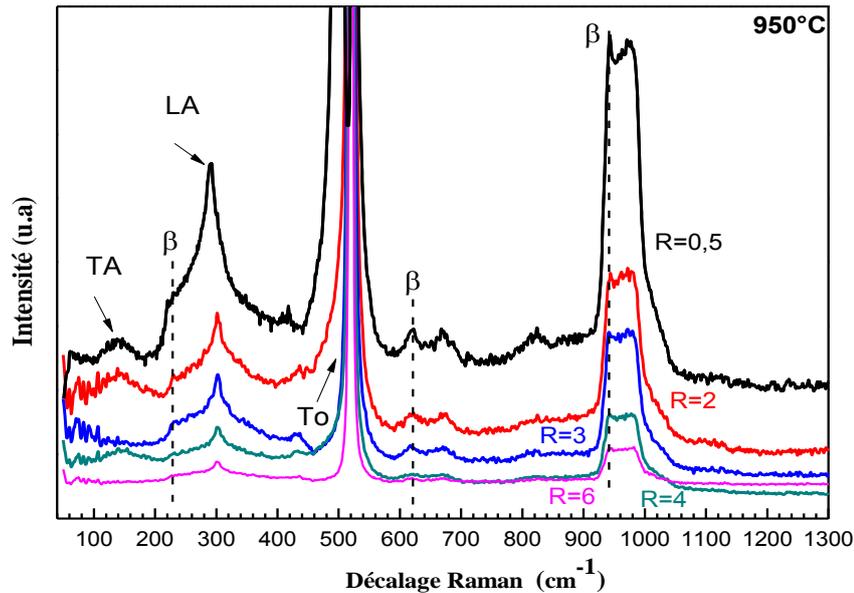
La **Fig.III.15** montre les spectres Raman des couches les plus riches en silicium (SiN<sub>0.38</sub>, SiN<sub>0.53</sub>) élaborées à R=0.5 et R=2 respectivement. Les deux échantillons avant recuit présentent un pic étroit à 520 cm<sup>-1</sup> correspondant au mode de vibration TO du substrat de silicium, une large bande centrée autour de 480cm<sup>-1</sup>, qui est liée à la bande optique transverse (TO) de Si amorphe. Cela représente une forte F de la présence de nanoparticules de silicium amorphe dans la couche de SiN<sub>x</sub> [11].

Après un recuit à 800°C, l'intensité de cette bande augmente et sa largeur totale à mi-maximum (FWHM) diminue légèrement pour l'échantillon SiN<sub>0.53</sub> (R = 2) (**Fig.III.15a**), ce qui indique une modification de la densité et de la taille des nanoparticules de silicium après restructuration de la couche de SiN<sub>x</sub>. Pour l'échantillon de SiN<sub>0.38</sub> (R = 0,5) (**Fig.III.15b**), l'intensité du pic du (a-Si) diminue considérablement, ce qui suggère une diminution de la teneur en Si amorphe et de la transformation d'une partie de nps-Si de l'état amorphe à l'état cristallin [12].

À 950°C, le spectre Raman des deux échantillons montre une meilleure structure cristalline. Ce qui concorde avec les résultats DRX pour identifier la température optimale.

### III.3.3.2 L'effet de la stochiométrie sur la formation des nanocristaux de silicium

La température optimale indiquée par DRX et Raman pour la cristallisation d'un maximum de nanoparticules amorphes présentes dans les couches SiN<sub>x</sub> riches en silicium est de 950°C.



**Figure III.16** : Les spectres Raman des films SiN<sub>x</sub> déposés aux différents flow ratio  $R$  et recuit à 950°C

Comme le montre la **Fig.III.16**, l'évolution des spectres Raman dépend de la composition chimique des couches SiN<sub>x</sub> définie par  $R$ . Tous les spectres montrent que le pic dominant centré à environ 520 cm<sup>-1</sup> est attribué au mode optique transverse (TO) des vibrations Si – Si dans la phase cristalline (substrat) [13]. On peut remarquer que ce pic est asymétrique pour les couches élaborées à faible ratio  $R < 4$  avec un élargissement vers les petits nombres d'ondes, qui est attribué à la partie défectueuse de la phase cristalline, plusieurs régions dans ces spectres sont à discuter :

trois régions de silicium amorphe, à savoir (140 cm<sup>-1</sup>, 300 cm<sup>-1</sup>, 480 cm<sup>-1</sup>), qui correspondent respectivement à la branche acoustique transversale (TA), au mode acoustique longitudinal (LA) et au mode optique transversal (TO) [14-17]. Par ailleurs, la formation d'une phase cristalline en Si est également compatible avec l'apparition d'un pic faible à 430 cm<sup>-1</sup>, attribué au second ordre du mode phonon acoustique transverse (2TA). [16,18].

On observe que l'intensité des modes (TA) et (LA) (à 140 cm<sup>-1</sup> et à 300 cm<sup>-1</sup>) augmente avec la diminution de  $R$ , ce qui met en évidence l'ordre de moyenne portée du réseau amorphe dans la couche mince à forte teneur en Si (faible rapport  $R$ ). De plus, les spectres des films fabriqués avec  $R = 0.5-4$  montrent l'élargissement de la ligne de phonons TO vers les faibles longueurs d'onde (forme asymétrique), ce qui peut être corrélé à l'effet du confinement des phonons et à la preuve de la formation de Si nanostructuré

### III.3.3.3 La fraction cristalline $F_c$ de silicium

Des mesures Raman ont été effectuées pour étudier la cristallinité des nanoparticules de silicium après une déconvolution du pic élargi (le spectre Raman du mode TO entre 480 cm<sup>-1</sup> à 550 cm<sup>-1</sup>) en trois pics gaussiens indépendants, : (i) un mode TO du pic étroit de silicium cristallin vers 520 cm<sup>-1</sup>, attribué aux cristallites de silicium; (ii) un pic intermédiaire entre 500 et 510 cm<sup>-1</sup>, attribué à une partie défectueuse de la phase cristalline, provenant des cristallites de diamètre inférieur à 10 nm; [19- 21] (iii) un large pic à 470-480 cm<sup>-1</sup>, attribué à la phase de silicium amorphe [22].

Dans notre cas, le dépôt des couches SiN<sub>x</sub> est effectué dans un réacteur PECVD industriel (décrit dans le chapitre précédent) où les substrats utilisés sont des plaquettes de Silicium identiques. Dans le calcul de la fraction cristalline, la contribution du Substrat est inévitable et l'étude de la fraction cristalline se fera comparativement puisque la contribution du substrat est la même dans tous les échantillons.

#### ✚ Selon la température

Nous avons choisi de commencer l'étude de la fraction cristalline sur la couche SiN<sub>x</sub> au ratio R=3 puisqu'elle contient des cristallites de très petites tailles selon les résultats de la DRX. Nous avons ensuite élargi les calculs à toute la gamme des ratios de R=0.5 à R=4.

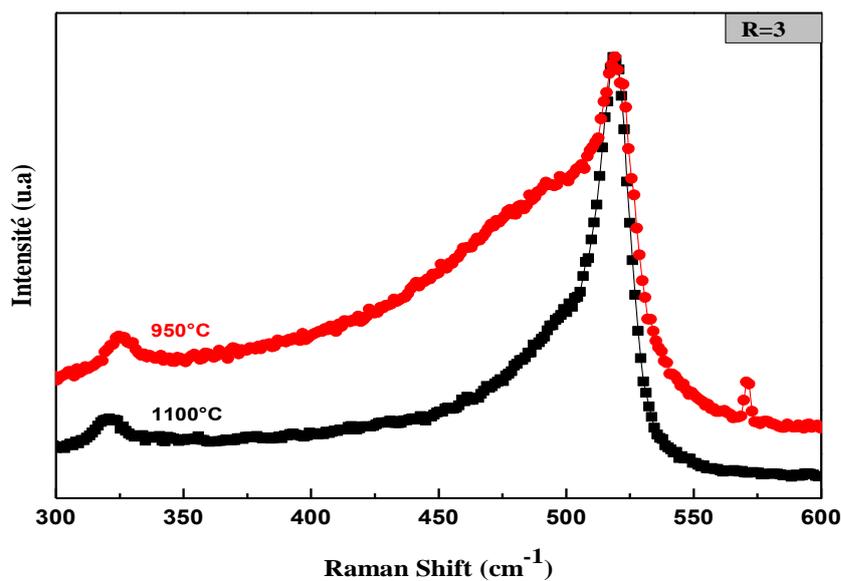


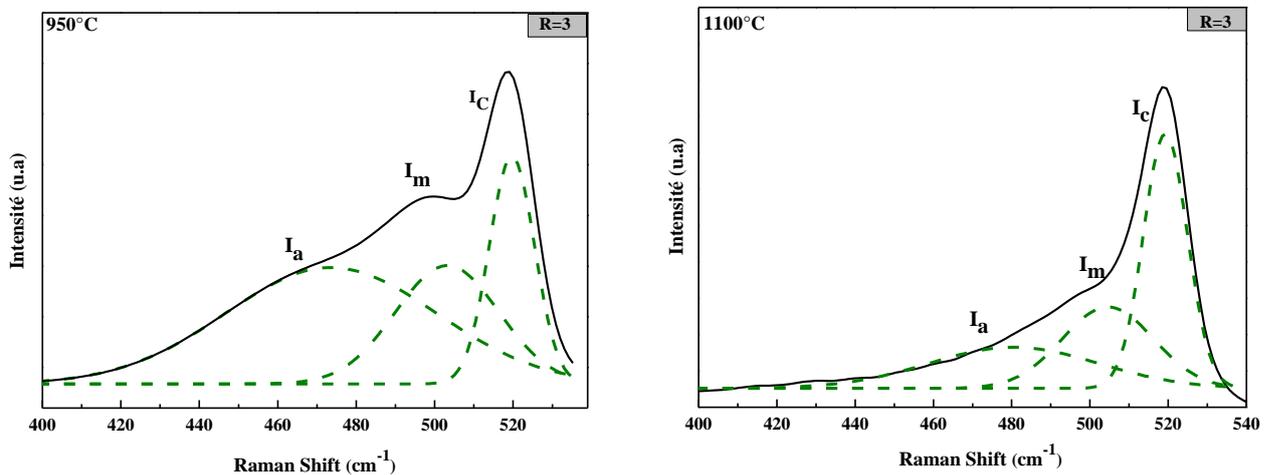
Figure III.17 : Spectre Raman de la couche SiN<sub>0.67</sub> recuite à 950°C et 1100°C

Le spectre Raman de l'échantillon étudié SiN<sub>0.67</sub> (R=3) recuit à 950°C ainsi que celui recuit à 1100°C sont représentés sur la **Fig.III.17**. Les spectres de la couche pour les deux températures présentent un pic à 520cm<sup>-1</sup> décalé vers les petits nombre d'onde et une bande large autour de 480cm<sup>-1</sup> montrant ainsi que les nanoparticules formées sont composées d'une phase cristalline et une autre amorphe (Ce pic a été interprété dans la section précédente). Néanmoins, l'intensité de la bande amorphe change en fonction de la température, nous allons donc nous intéresser à déconvoluer le spectre et calculer la fraction cristalline pour les deux températures étudiées. La **Fig III.17** montre la déconvolution du spectre de diffusion Raman de l'échantillon SiN<sub>0.67</sub> (R = 3) en trois pics gaussiens.

La fraction cristalline  $F_c$  peut être déduite du spectre Raman déconvolué à l'aide de l'équation suivante : [22-24]

$$F_c = \frac{(I_c + I_m)}{(I_c + I_m + \sigma I_a)} \quad (\text{III-3})$$

Où  $I_c$  est l'intensité intégrée du pic cristallin au voisinage de 520 cm<sup>-1</sup>,  $I_m$  est l'intensité intégrée du pic intermédiaire au voisinage de 510 cm<sup>-1</sup> et  $I_a$  à l'intensité intégrée de l'amorphe.



**Figure III.18** : Déconvolution du spectre Raman de l'échantillon R=3 à partir de plusieurs contributions Gaussiennes. (a) Recuit à 950°C. (b) Recuit à 1100°C.

**Tableau III-7** : Calcul de la fraction cristalline de l'échantillon élaboré à R=3 à partir des paramètres des pics de déconvolution.

Aire	Centre	Largeur	Hauteur	F <sub>c</sub> (1100°C)	Aire	Centre	Largeur	hauteur	F <sub>c</sub> (950°C)
9.8	519.27	11.23	0.7	72%	6.4	519.7	11.52	0.44	48%
6.5	504.59	23.39	0.22		7.7	503.2	26.49	0.23	
6.1	480.57	43.40	0.11		15.5	473.5	53.90	0.12	

Sur la **Fig.III.18**, nous avons représenté la déconvolution de la bande de vibration du premier ordre du silicium (mode To) pour l'échantillon élaboré à R=3 (comprenant le pic cristallin et l'épaulement) à partir de trois contributions (Si amorphe, Si ultra-nanocristallin et Si cristallin). Le pic cristallin Ic modélisé contient la contribution du substrat plus le pic de silicium cristallin lié au Ncs-Si. L'épaulement est décrit par une fonction gaussienne dont la largeur à mi-hauteur, la position et l'amplitude ont été ajustées comme le montre le **tableau-III-7**.

La fraction cristalline Fc montre une augmentation monotone de 48% à 950 ° C vers 72% à 1100 ° C. Il apparaît que la variation de la taille de nc-si dans le film SiNx avec l'augmentation de la température de recuit n'est pas très significative. Cependant, la densité de particules qui précipitent dans la couche SiNx augmente avec la température, ce qui peut être corrélé aux images MEB.

#### Selon la stochiométrie

La déconvolution du spectre Raman du mode TO des couches SiNx riches en silicium (R<4) est représenté dans la **Fig.III.19**. Le signal du substrat de Si est également représenté afin de distinguer le signal d'une contribution essentielle de Si-Ncs. On peut remarquer que la large bande de vibration du Si amorphe (a-Si) à 480 cm<sup>-1</sup> est devenu nettement moins prononcée avec la diminution de R (teneur élevée en Si), ce qui suggère la diminution de la teneur en Si amorphe et la transformation de nanoparticules de silicium de l'état amorphe à l'état cristallin. [12]. Cette évolution des spectres Raman peut s'expliquer par la condensation de l'excès de Si (car les films ont une teneur élevée en Si) dans la couche de nitrure, ce qui indique une modification de la densité et du degré de cristallisation définis par Fc.

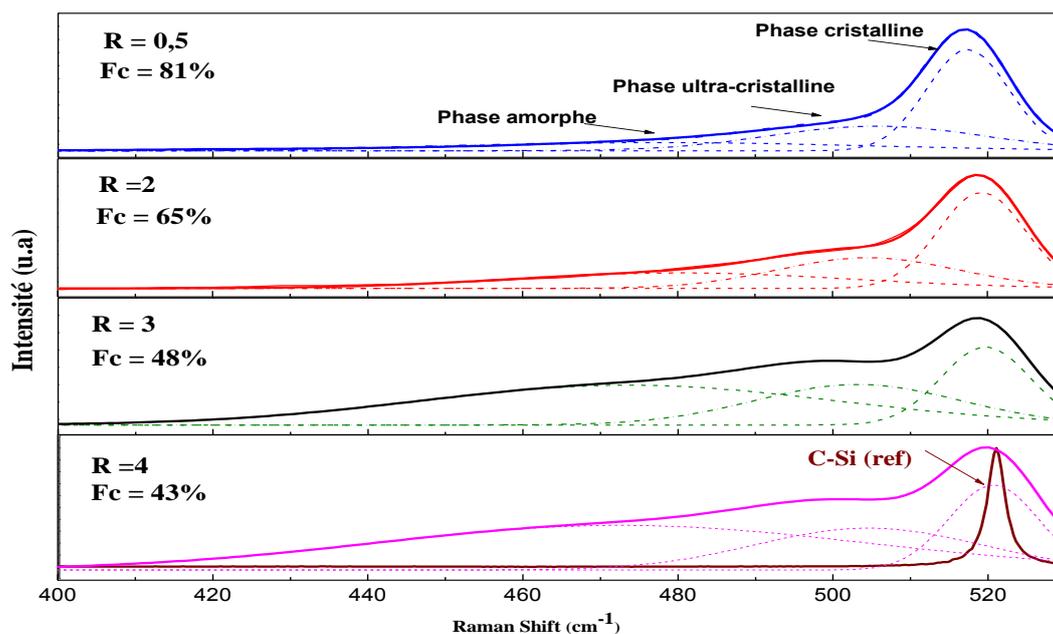


Figure III.19 : Déconvolution des spectres Raman des échantillons aux ratios  $R= 0.5, 2, 3$  et  $4$  à partir de plusieurs contributions Gaussiennes, Recuits à  $950^{\circ}\text{C}$ .

### III.4 Caractérisation optique :

#### III.4.1 Détermination de l'épaisseur des dépôts et de l'indice de réfraction par L'ellipsométrie

Pour la mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des films déposés, nous avons utilisé des plaquettes de silicium monocristallin CZ polies miroir. Le **tableau. III-8** présente l'influence du rapport des gaz précurseurs sur l'épaisseur des films élaborés par PECVD. L'épaisseur des couches augmente lorsque le rapport de gaz augmente.

**Tableau III-8** : Epaisseur des couches SiN<sub>x</sub> déduites des mesures ellipsométriques

$R = (\text{NH}_3/\text{SiH}_4)$	0.5	2	3	4	6	8
Epaisseur (nm)	17	26	39	52	73	85
Indice de réfraction	3,32	2,91	2,78	2,34	2,1	2,02

### ✚ Détermination de l'indice de réfraction

Les mesures d'ellipsométrie nous ont permis de déterminer l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction ainsi que l'épaisseur des couches SiNx. L'indice  $n$  ainsi que le coef.  $K$  augmentent avec le taux de Si au sein du SiN. Il est intéressant de relier la stœchiométrie  $x$  du SiN à l'indice de réfraction. Nous avons donc appliqué l'éq. de Bustarret:

$$n(x) = \frac{n_{a-Si} + \frac{3}{4}x(2n_{a-SiN} - n_{a-Si})}{1 + \frac{3}{4}x} \quad (\text{III-4})$$

où

- $n_{a-Si}$  est l'indice de réfraction du silicium amorphe ( $\approx 4$ ).
- $n_{a-SiN}$  l'indice de réfraction du nitrure de silicium ( $\approx 1.9$ ).
- $x$  l'indice associé à la composition (SiNx).

L'indice de réfraction à 632.8 nm varie de 2.0 valeur typique d'une couche de nitrure de silicium hydrogéné stœchiométrique déposé par PECVD à 3.3 caractéristique des nitrures de silicium riches en silicium.

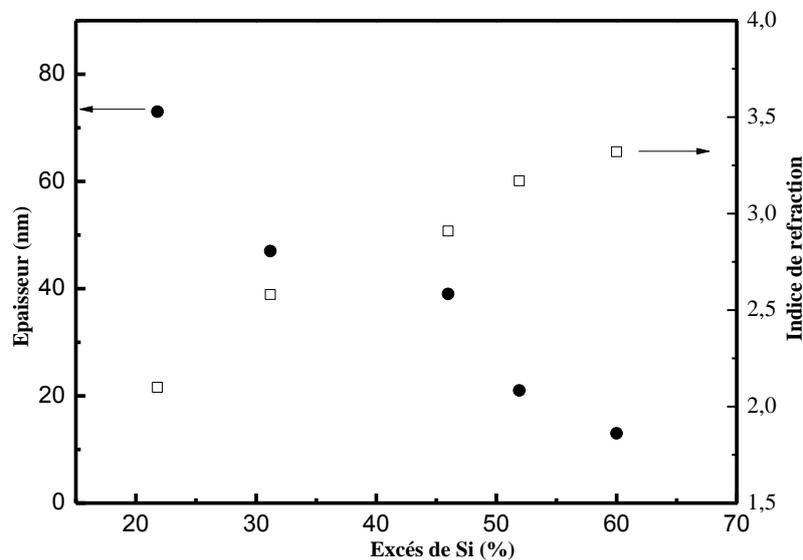


Figure III.20 : Evolution de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches SiNx.

#### III.4.2 La réflectance et Effet de la teneur en silicium :

La réflectivité moyenne pondérée au spectre AM1.5 est calculée selon l'équation suivante

$$R = \frac{\int f(\lambda)R(\lambda)d(\lambda)}{\int f(\lambda)d(\lambda)} \quad (\text{III-5})$$

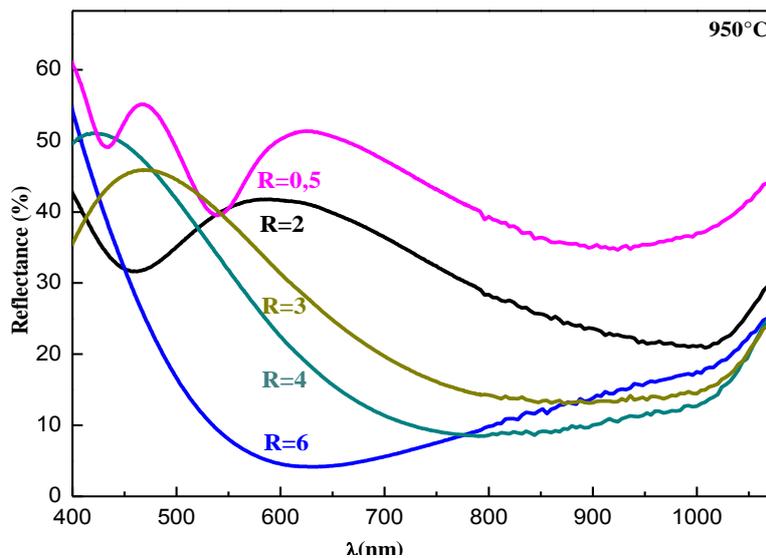
Où:

$R(\lambda)$  : Réflectivité en fonction de longueur d'onde

$f(\lambda)$  : Flux de photon incident du spectre AM1.5

Les limites de l'intégration représentant l'intervalle de calcul ont été fixées égales à la gamme utile des cellules solaires au silicium, qui s'étend de 400 à 1100 nm.

La **Fig.III.21** montre l'effet de la stœchiométrie des couches SiN<sub>x</sub> sur la réflectance du nitrure de silicium pour différents R, On notera que la plage minimale de la réflexion de la lumière à 8% et à 13% est obtenue dans la gamme de longueurs d'onde de 750 à 850nm pour R=4 et R=3 respectivement et un minimum à 4% à la longueur d'onde 625nm pour R=6, dans la plupart des cas. La réduction peut être attribuée à la formation de nanostructures dans la couche



**Figure III.21** : Réflectance des films SiN<sub>x</sub> à différents ratios  $R=SiH_4/NH_3$

La **Fig.22** montre l'évolution de la réflectance moyenne en fonction du ratio R. Nous constatons que la réflectivité moyenne pondérée au spectre AM1.5 des dépôts SiN<sub>x</sub> riche en silicium varie en fonction du ratio R entre 40 % et 13,5 % dans la gamme utile du spectre entre 400 et 1000 nm avec un minimum entre 4% et 13% dans la gamme 600-850 nm pour les couches élaborées à des Ratio  $R=SiH_4/NH_3$  supérieures à 2.

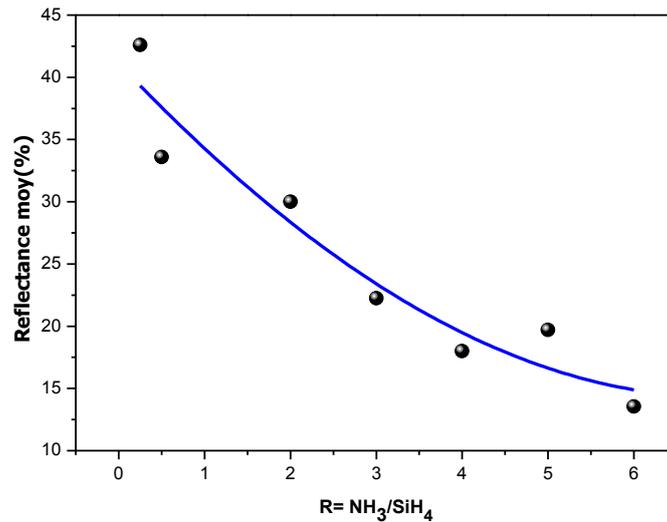


Figure III.22 : Variation de la réflectance moyenne en fonction de R

### III.4.3 Détermination du gap optique par spectrophotométrie UV-visible :

Pour l'application photovoltaïque, il est nécessaire de savoir le gap optique des couches nanostructurées et ajuster ces valeurs en fonction de la fraction cristalline et de la taille des nanocristaux. La technique de la réflectance diffuse nous permet de déterminer l'énergie de gap du matériau (applicable aux échantillons opaques tels que le Silicium matériau utilisé dans notre cas comme support). Cette technique est fondée sur la théorie Kubelka Munk [25,26]. La mesure de la réflexion spéculaire sur des surfaces planes en utilisant une sphère intégrante (recouverte d'un matériau diffusant et peu absorbant), permet d'augmenter la fraction du rayonnement arrivant sur le détecteur, le pourcentage de réflexion est ensuite comparé et envoyée sur l'échantillon, Si l'échantillon est placé perpendiculairement au faisceau incident on ne collecte que la réflectance diffuse par un détecteur placé à l'intérieur

L'absorption de l'échantillon s'exprime en fonction de la réflectance R. Mais comme la relation entre la réflectance et l'absorption réelle de l'échantillon dépend de nombreux facteurs (coefficient d'absorption, profondeur de pénétration, réflexion spéculaire, domaine de longueur d'onde...), on utilise généralement la relation de *Schuster-Kubelka-Munk*:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{III-6})$$

La méthode consiste à représenter  $[F(R).h\nu]^m$  en fonction de l'énergie (hν) puis à extrapoler la portion linéaire de la courbe obtenue jusqu'à absorption nulle. L'indice m dépend du type de transition ; pour une transition permise, m = 2 pour un gap direct et égal à 0.5 pour un gap

indirect. Cependant  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est considéré comme un diélectrique à bande indirecte par plusieurs ouvrages [27-29], ce qui nous a permis de déterminer le gap optique des différentes compositions de couches SiNx en traçant les courbes de Tauc et l'intersection des droites avec l'axe des abscisses correspond aux valeurs du gap optique Eg. Comme illustre la Fig III.23, et les valeurs obtenues sont présentées dans la Fig.III.24

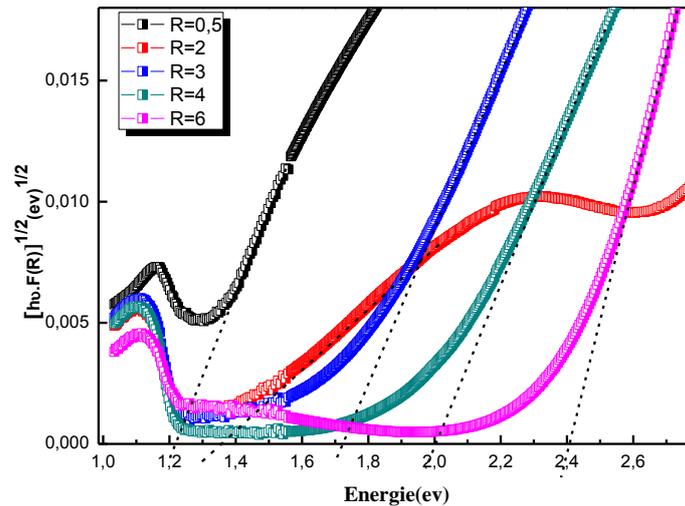
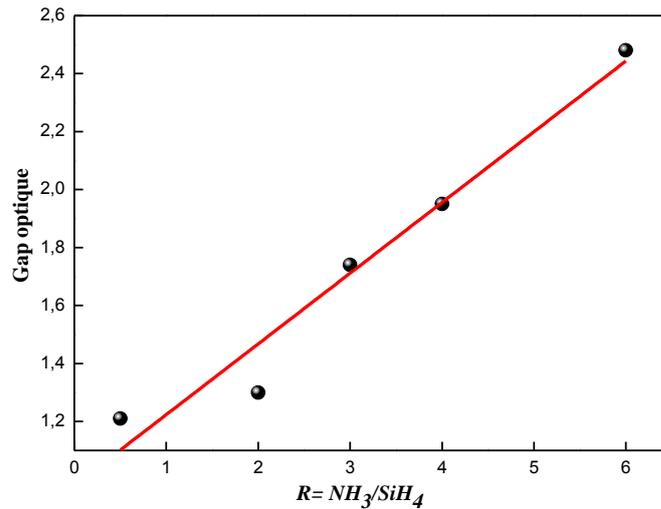


Figure III.23 : Détermination de l'énergie du gap indirect de couche SiNx

Les résultats montrent que la bande interdite est peu réduite. Des résultats similaires sont rapportés par plusieurs auteurs qui ont attribué la diminution de l'énergie du gap à la formation des états localisés de bord de bande et du gap [30]. Lorsque le SiNx est plus riche en silicium (faible rapport atomique  $X=N/Si$ ), ce qui indique une diminution de l'énergie du gap optique. Ce dernier correspond au gap moyen entre celui des Np-Si et celui du nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Le décalage d'Eg confirme le rôle du confinement quantique dans les mécanismes de luminescence de ces structures.

Le SiNx moins riche en silicium (l'augmentation de  $X=N/Si$ ) i.e. l'introduction d'azote dans la couche de nitrure de silicium, conduit à un élargissement du gap en faisant disparaître des liaisons Si-Si au détriment de liaisons Si-N situées plus profondément dans la bande de valence. Ces résultats sont confirmés par les études théoriques réalisées par Robertson [31] et qui prévoient un déplacement symétrique des bandes de valence et de conduction avec l'augmentation de la concentration d'azote dans des alliages de nitrure de silicium. Ces échantillons ont été élaborés selon des techniques différentes et ne possèdent pas les mêmes états d'interface. Pour chacun de ces échantillons, on observe une augmentation du gap optique lorsque la taille des Ncs-Si diminue



**Figure III.24** : Evolution du gap avec le ratio R

D'après la **Fig.III.24**, le gap optique  $E_g$  a un minimum de 1,3 eV pour les films de SiNx riches en Si  $R = 0,5$  ( $X=0,38$ ) déterminé principalement par les liaisons Si-H et Si-Si. Il augmente assez rapidement jusqu'à une valeur limite de 2,4 eV pour  $R = 6$  ( $X=1,02$ ). Ceci est principalement dû aux propriétés optiques contrôlées par les liaisons Si-N et N-H. Ces résultats sont en accord avec les résultats de la littérature cités ci-dessus.

### Conclusion gap

Une diminution significative de gap effectif du matériau avec l'excès de silicium de 2,3 eV avec  $R = 6$  à 1,25 eV avec  $R = 0,5$  apparaît.

En modifiant les caractéristiques des nanostructures telles que la taille, le degré de cristallinité, il est possible de modifier le gap des nanostructures. Ainsi, il est possible de modifier le gap effectif du matériau.

### **III.4.4 Etude de la Photoluminescence des couches SiNx riche en silicium : Spectroscopie de photoluminescence**

Le recuit thermique a non seulement un effet sur le passage de la phase amorphe à la phase nanocristalline comme il a été déjà montré dans les sections précédentes mais aussi sur la photoluminescence où la propriété de luminescence du cristallin s'est avérée plus efficace [32].

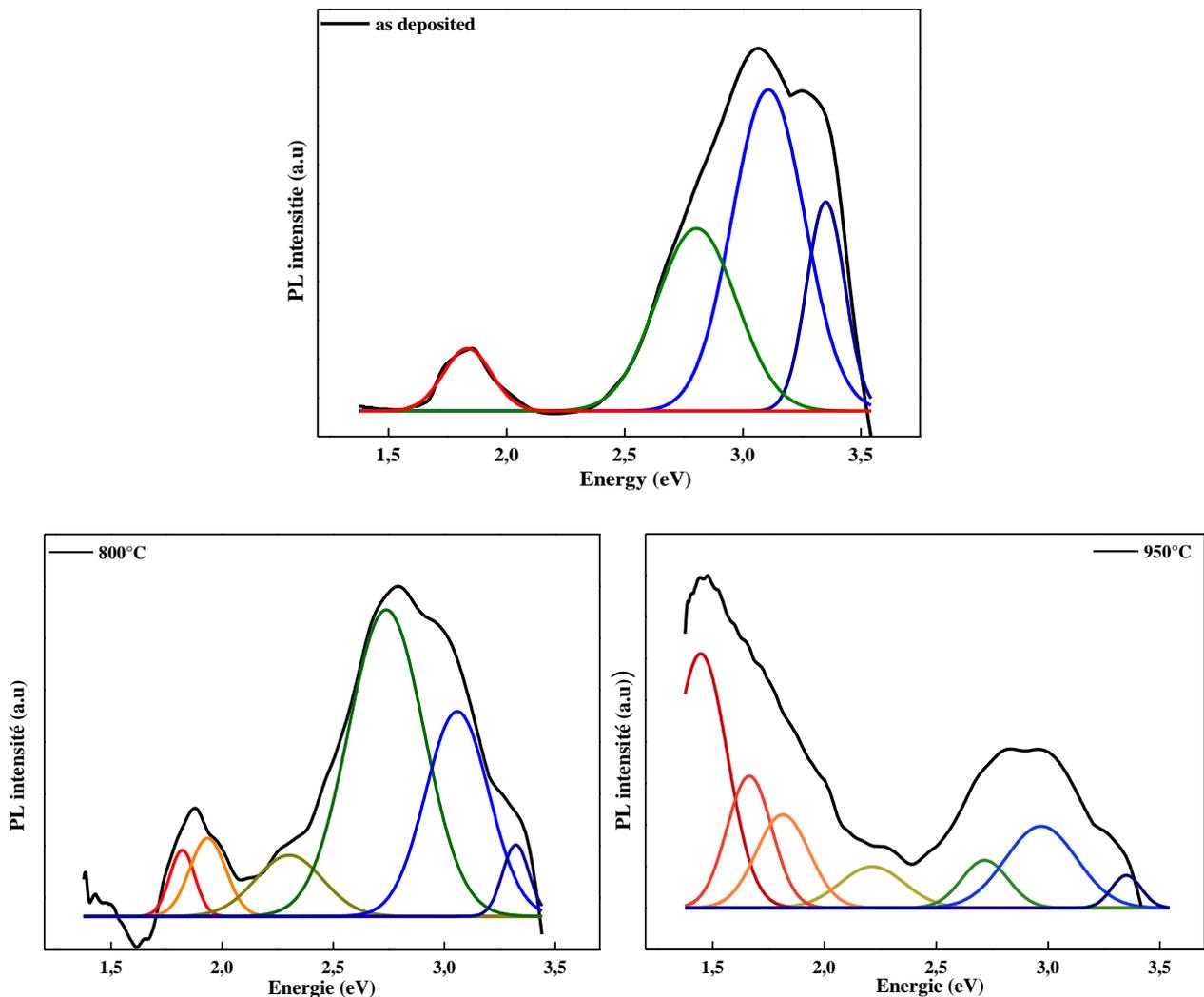
#### **III.4.4.1 L'effet de la température**

La photoluminescence à température ambiante est contrôlée pour différentes températures de recuit et est corrélée aux changements structuraux et moléculaires dans le film. L'évolution de

l'intensité de la PL normalisée avec le recuit thermique de l'échantillon le plus riche en silicium  $\text{SiN}_{0.38}$  ( $R=05$ ) est illustrée à la **Fig.III.25**. Afin de montrer clairement le décalage de la longueur d'onde du maximum, tous les spectres sont normalisés de sorte que l'intensité maximale soit égale à 1 pour tous les échantillons.

Les **Figs.III.25a, b et c** décrivent les variations des spectres de PL pour les films SiNx avant recuit et les échantillons recuits à 800°C et 950°C, respectivement. Les spectres PL ont deux bandes distinctes, une dans la région bleue et la seconde dans la région rouge.

On peut voir que l'intensité, la position et la forme de chaque pic global de PL changent avec l'augmentation de la température de recuit. Les spectres de PL peuvent être dé-convolués en plusieurs pics gaussiens comme montre la **Fig. III.25**.



**Figure III.25** : Spectres PL de la couche  $\text{SiN}_{0.38}$  : a) avant recuit, b) 800°C, c) 950°C

L'évolution de la PL peut être discutée en considérant deux modèles: le modèle de l'effet de confinement quantique (QCE) des porteurs à l'intérieur des nanoclusters de silicium ou le modèle des états de la fin de bande.

Pour les échantillons qui n'ont pas subi un traitement thermique, les quatre pics de PL observées peuvent être attribués à des recombinaisons des porteurs entre les états de la fin de la bande des domaines riches en silicium comme déjà discuté au chapitre I.

Le **tableau III.9** montre que la largeur à mi-hauteur (FWHM) pour ces quatre pics sont négligeables et peuvent être considérés comme pratiquement inchangés avec la température de recuit. Le modèle théorique a prédit que la position maximale de la PL lié au défaut dépend uniquement du niveau d'énergie du défaut [33].

Puisque les positions de ces pics sont insensibles à la température, nous pouvons conclure que ces pics sont attribués à la recombinaison radiative de niveaux localisés formés par des états d'interface entre Nanocristaux de Si et la matrice SiNx ou à partir de centres liés aux défauts dans la matrice SiNx.

**Tableau III-9** : les pics obtenus par la déconvolution du spectre PL de SiN<sub>0,38</sub> recuits et non recuit

	<i>Sans recuit</i>		<i>800°C</i>		<i>950°C</i>	
	<i>Pic PL (eV)</i>	<i>FWHM (eV)</i>	<i>Pic PL (eV)</i>	<i>FWHM (eV)</i>	<i>Pic PL (eV)</i>	<i>FWHM (eV)</i>
<b>P1</b>	3.35	0.16	3.32	0.12	3.35	0.13
<b>P2</b>	3.1	0.3	3.06	0.28	2.96	0.31
<b>P3</b>	2.8	0.34	2.74	0.34	2.71	0.21
<b>P4</b>			2.48	0.09		
<b>P5</b>			2.3	0.3	2.22	0.28
<b>P6</b>			1.93	0.16		
<b>P7</b>	1.83	0.2	1.82	0.11	1.81	0.23
<b>P8</b>					1.66	0.2
<b>P9</b>					1.45	0.23

L'évolution de la PL avec le traitement thermique correspond bien aux changements structurels. La diminution de la PL est due à la rupture des liaisons hydrogène et à l'exodiffusion de l'hydrogène qui crée des centres non radiatifs.

Les résultats PL s'expliquent par les mécanismes de confinement quantique des porteurs, d'abord dans les amas amorphes puis dans les nanocristaux [34].

L'apparition des pics PL de 1,93 à 2,48 eV, pour un échantillon recuit à **800 ° C**, pourrait s'expliquer par une croissance de l'amas amorphes qui devrait être gros car le film de nitrure de silicium est riche en silicium [35].

Pour une température plus élevée à 950° C, l'échantillon présentait une émission de PL avec la contribution des pics entre 1,45 et 1,80 eV, accompagnée d'une augmentation d'intensité. Ce redshift d'émission observé peut aussi s'expliquer par un confinement des porteurs mais cette fois dans les nanocristaux.

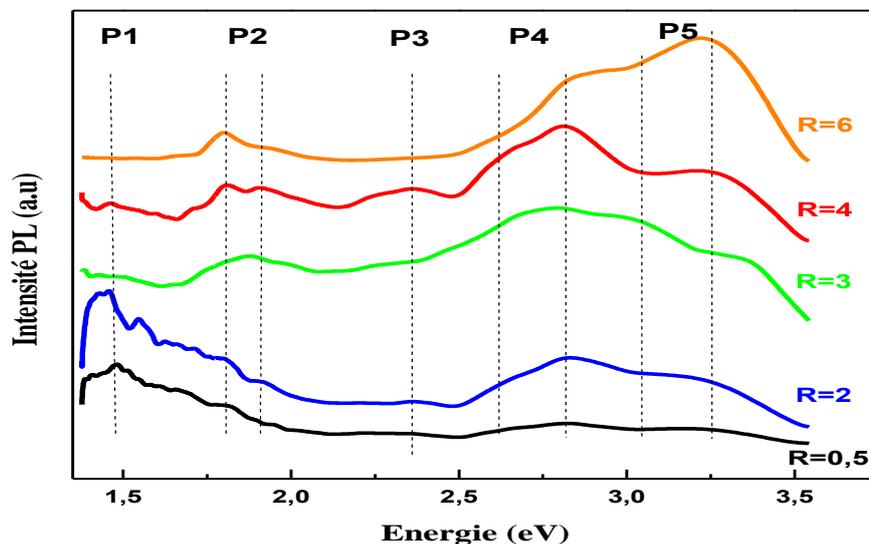
Lorsque la température de recuit a été augmentée, l'intensité des liaisons Si – N (asymétrique mode d'étirement) a augmenté et les intensités des pics d'absorption correspondant aux N – H et Si – H disparaissent complètement à 800 ° C et 950° C, respectivement. Par conséquent, plus de silicium pendant des liaisons se forment agissant comme des sites de nucléation, et les plus petites nanoparticules de silicium ont tendance à s'agréger en plus grandes nanoparticules de silicium [36,37]. L'augmentation de la température de recuit influencerait taille et densité des nanoparticules de silicium en améliorant la création de tels sites. En effet, dans le premier stade de recuit, non seulement les grains de silicium croissent, ce qui modifie l'énergie PL, mais aussi de nouveaux grains de silicium sont créés, ce qui améliore l'intensité du PL. En revanche, l'intensité de la l'augmentation de la zone rouge peut s'expliquer par le fait que, pour les nanocristaux de Si sans défauts au surface, il y a peu ou pas de centre de recombinaison radiative au sein des nanostructures, alors qu'en des amas amorphes de centres de recombinaison non radiatifs sont présents dans les grains en raison de trouble structurel [35]. Par conséquent, le décalage vers le rouge de la bande de PL ne peut pas être expliqué par la recombinaison radiative de bout en bout. Le PL pourrait alors être dû à un QCE. La dépendance de la température de recuit en fonction de l'intensité de la PL est en accord avec la formation de nps-Si, qui ont été détectées dans par des mesures Raman et DRX.

L'augmentation de la température de recuit influencerait la taille et la densité des nanoparticules de silicium. En effet, dans la première étape du recuit, non seulement les grains de silicium grandissent, ce qui modifie l'énergie du PL, mais également de nouveaux grains de silicium

sont créés, ce qui améliore l'intensité du PL. Ce résultat conduit à un décalage vers le haut du pic de PL global avec une augmentation de la température de recuit de 800 à 950° C.

#### III.4.4.2 L'influence de la composition chimique :

Pour étudier l'effet de composition chimique de couches SiNx riche en silicium sur les propriétés optiques, nous avons réalisé des mesures de photoluminescence (PL) à température ambiante sur les films déposés avec différents ratio  $R = [\text{NH}_3/\text{SiH}_4]$  et recuits à 950°C. Les spectres PL obtenus sous 325 nm d'excitation sont représentés sur la **Fig.III.26**. Ils sont une superposition de plusieurs bandes PL.



**Figure III.26** : Spectres de Photoluminescence à  $T_p$  ambiante des couches SiNx à différents ratio recuits à 950°C.

En particulier, nous observons un décalage de la luminescence maximale vers les énergies plus élevées lorsque R augmente. Deux importantes régions apparaissent, une dans le bleu et la seconde dans le rouge avec plusieurs pics. En analysant à proximité, les spectres que nous avons obtenu se décomposent en plusieurs pics situés dans différents ratios. Le premier (P1) situé à 1,47 eV émerge de rapports 0,5 à 2 et diminue en intensité pour des rapports supérieurs à 2 et réapparaît timidement au rapport  $R = 4$ .

Le deuxième pic (P2) est affiché dans la région 1,8–1,9 eV et grandit à  $R = 3$  et plus. Un autre pic (P3) est trouvé autour de 2,35 eV et il est maximum pour  $R = 4$ . Une bande (P4) est répartie sur la plage de 2,6 à 2,8 eV, augmente en intensité à partir de  $R = 2$  et atteint son maximum à  $R = 4$ . Ensuite, c'est la bande (P5) dans la plage (3,0, 3,2) eV qui domine à  $R = 6$ . Ces différentes

émissions correspondent à plusieurs sources pouvant contribuer à la luminescence. Il a été montré dans des travaux antérieurs [38] que certaines bandes ont montré des variations négligeables en positions de leur pic PL avec la température de recuit, il a été conclu que ces pics sont attribués à des recombinaisons radiatives à partir de centres liés aux défauts dans la matrice SiNx. Ce sont les bandes correspondant à P4 et P5 et sont attribués à la recombinaison via les niveaux de liaison pendants de Si ( $K^\circ$  centres) et les niveaux de liaison pendant de l'azote ( $N4^+$  ou  $N2^\circ$ ), respectivement [39, 40]. L'émergence des bandes P1, P2 et P3 confirme le résultat de la formation de grains de tailles différentes. La bande P2 diminue considérablement en intensité à mesure que le rapport diminue et se déplace vers les basses énergies en augmentant l'excès en Si.

#### III.4.4.3 Estimation de la taille des cristallites par PL

Sur la base de l'énergie d'émission et des simulations précédentes qui ont valorisé les relations entre la bande d'énergie du gap optique et le diamètre de Nc-Si dans la matrice, on peut déduire la taille des nanocristaux ( $d$ ) connaissant leurs énergies de luminescence. Plusieurs lois modélisent cette variation d'énergie de gap. Typiquement, on trouve une loi du type:

$$E_{\text{gap}}^{\text{conf}} = E_{\text{gap}}^{\text{Si}} + A/d^n \quad (\text{III-7})$$

Avec  $E_{\text{gap}}^{\text{Si}}$  proche de l'énergie de gap du silicium massif et  $n$  moins de 2. On trouve alors les valeurs de  $n$  de 1,39 [41], 1,78 [42], et même 2 [43],  $n$  tend vers 2 pour les grandes tailles où la l'approximation de masse effective devient valide,  $A=5.83$  [42].

Il est alors intéressant de comparer les résultats de tailles déduits de la photoluminescence avec des simulations de la bande interdite de Si-Ncs et celles déterminées par la technique DRX. Compte tenu des émissions de PL à P1, P2 et P3, qui domine dans la région de rouge pour les ratios  $R = 2, 3$  et  $4$ , respectivement, et les valeurs expérimentales, données dans une gamme, obtenue à partir du DRX pour différentes directions cristallographiques, il pourrait avoir une idée des différentes tailles de nanoparticules existantes.

Dans le **tableau III-10** les tailles des cristallites obtenues à partir de nos expériences sont comparées à celles calculées par la simulation d'équations utilisant un modèle de confinement quantique, déjà mentionné. En premier lieu, les tailles de Si-QD simulées estimées par [41, 42] sont dans le même ordre que nos résultats expérimentaux, tandis que les valeurs calculées par Kim [43] semblent surévaluées.

Tableau III-10 : Evolution de la taille moyenne de Ncs-Si en fonction de R

$T^{\circ} = 950^{\circ}C$	$R=0.5$	$R=2$	$R=3$	$R=4$
Taille moyenne de cristallite par DRX [Å]	55-110	40-70	35-50	25-40
Taille de cristallite [Å] estimée par [41]	47-60	30-60	30-35	22-34
Taille de cristallite [Å] estimée par [42]	40-50	30-50	31-33	24-31
Taille de cristallite [Å] estimée par [43]	45-65	40-55	40-45	32-35

### Conclusion :

Les études menées ont abouti à :

- Contrôle de la taille et la densité des nanoparticules de silicium dans la couche amorphe de SiNx.
- l'observation d'une photoluminescence à partir des nanostructures élaborées et le suivi de son évolution en fonction des conditions d'élaboration et de recuit thermique.

Nous avons noté les observations suivantes à partir des observations par MEB :

Plus l'excès de silicium est important ; plus le nombre de nanocristaux-Si est grand.

Plus l'excès de silicium est important ; plus la taille des nanocristaux-Si est croissante.

Aux ratios élevés (faible quantité de Si) il n'y a presque pas de nanocristaux.

Plus la température de recuit augmente et la taille des nc-Si croît.

Considérant chacun des paramètres étudiés (température, composition chimique « stoechiométrie »), des valeurs optimales ont été identifiées de manière concordante par diverses techniques de caractérisations.

La présence de nanoparticules de silicium dans les couches SiNx nécessite un minimum d'excès de silicium de 41% à (R=4) et la température optimale pour la cristallisation d'un maximum de nanoparticules amorphes présentes dans les couches SiNx riches en silicium est de 950°C.

Une corrélation entre l'évolution des propriétés structurales et optiques des structures des couches de nitrure de silicium associées à une température de recuit croissante a été établie.

En conclusion toutes ces méthodes d'analyse nous ont permis de mettre en évidence de façon directe et indirecte la formation des nanocristallites de Si dans une matrice de nitrure de silicium.

**REFERENCE-CHAPITRE III**

- [1] G. Scardera “Correlating Structural and Optical Properties of Silicon Nanocrystals Embedded in Silicon Nitride: An Experimental Study of Quantum Confinement for Photovoltaic Applications” Thèse de doctorat, university of new south wales, Sydney 2008
- [2] S. Hasegawa, H. Anbutsu, and Y. Kurata, Connection between Si–N and Si–H vibrational properties in amorphous SiN<sub>x</sub>: H films, *Philos. Mag. B.* 59 (1989) 365
- [3] E. Bustarret, M. Besouda, M.C. Habrard, J. Bruyère, S. Poulin, S.C. Gujrathi, Configurational statistics in a-Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub> alloys: A quantitative bonding analysis, *Phys. Rev. B.* 38 (1988) 8171.
- [4] L. Huang, KW. Hipps, JT. Dickinson, U. Mazur, XD. Wang, Structure and Composition Studies of Silicon Nitride Thin Films Deposited by Single Ion Beam Sputter Deposition, *Thin Solid Films* 299 (1997) 104.
- [5] G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer, and M. A. Green, Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films *J. Appl. Phys.* 104, (2008) 104310.
- [6] Sergiy Libert, Vyacheslav Gorshkov, Vladimir Privman, Dan Goia, Egon Matijević, Formation of monodispersed cadmium sulfide particles by aggregation of nanosize precursors, *Adv. Colloid Interface Sci.* 100 –102 (2003) 169–183
- [7] N. Budini, P.A. Rinaldi, J.A. Schmidt, R.D. Arce, R.H. Buitrago, Influence of microstructure and hydrogen concentration on amorphous silicon crystallization. *Thin Solid Films* **518**, 5349–5354 (2010)
- [8] G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer, and M. A. Green, Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films *J. Appl. Phys.* 104, (2008) 104310.
- [9] G. Scardera, T. Puzzer, I. Perez-Wurfl, G. Conibeer, The effects of annealing temperature on the photoluminescence from silicon nitride multilayer structures, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 680.
- [10] B. Rezgui, A. Sibai, T. Nychyporuk, M. Lemiti, and G. Brémond, Effect of total pressure on the formation and size evolution of Si quantum dots synthesized by pulsed PECVD process, *App. Phys. Lett.* 96, 183105 (2010)

- [11] Wugang Liao, Xiangbin Zeng\*, Xixing Wen, Xiaoxiao Chen, Wenzhao Wang, Annealing and excitation dependent photoluminescence of silicon rich silicon nitride films with silicon quantum dots. *Journal Vacuum* 121 (2015) 14-151
- [12] F. Komarov, L. Vlasukova, I. Parkhomenko, O. Milchanin, A. Mudryi, A. Togambaeva, O. Korolik. Raman study of light-emitting SiN<sub>x</sub> films grown on Si by low-pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* 579 (2015) 110–115
- [13] Q. Cheng, S. Xu and K. (Ken) Ostrikov, Rapid, low-temperature synthesis of nc-Si in high-density, non-equilibrium plasmas: enabling nanocrystallinity at very low hydrogen dilution, *J. Mater. Chem* 19 (2009)
- [14] V. Torchynska, J.L. Casas Espinola, E. Vergara Hernandez, L. Khomenkova, F. Delachat, A. Slaoui, Effect of the stoichiometry of Si-rich silicon nitride thin films on their photoluminescence and structural properties *Thin Solid Films* 581 (2015) 65–69.
- [15] Y. Wang, R. Yue, H. Han, X. Liao, Y. Wang, H. Diao, G. Kong, Resonant Raman scattering of a-SiN<sub>x</sub>:H<sub>x</sub>, *Materials Letters* 47 (2001) 50–54
- [16] A. Kailer K. G. Nickel Y. G. Gogotsi. Raman microspectroscopy of nanocrystalline and amorphous phases in hardness indentations. *Journal of Raman Spectroscopy*, 30 :939, 1999.
- [17] D-H. Ma, W-J. Zhang, R-Y. Luo, Z-Y Jiang, Q. Ma, X.-B. Ma, Z.-Q. Fan, D.-Y. Song, L. Zhang, Effects of nitrogen impurities on the microstructure and electronic properties of P-doped Si nanocrystals embedded in silicon-rich SiN<sub>x</sub> films, *Super lattices and Microstructures* 93 (2016) 269-279.
- [18] O. Debieu, R. P. Nalini, J. Cardin, X. Portier, J. Perrière, F. Gourbilleau, Structural and optical characterization of pure Si-rich nitride thin films, *Research Letters* (2013)
- [19] H.S. Mavi, A.K. Shukla, S.C. Abbi, K.P. Jain, Raman study of amorphous to microcrystalline phase transition in cw laser annealed a-Si:H films, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 5322–5326.
- [20] Y. He, Y. Wei, G. Zheng, M. Yu, M. Liu, An exploratory study of the conduction mechanism of hydrogenated nanocrystalline silicon films, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 3408–3413.
- [21] G.N. Parsons, J.H. Souk, J. Batey, Low hydrogen content stoichiometric silicon nitride films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 1553–1560.
- [22] G. Yue, J.D. Lorentzen, J. Lin, D. Han, Q. Wang, Photoluminescence and Raman studies in thin-film materials: transition from amorphous to microcrystalline silicon, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 492–494.

- [23] B. Sain and D. Das. Development of nc-Si/a-SiN<sub>x</sub>:H Thin Films for Photovoltaic and Light-Emitting Applications, *Science of Advanced Materials* **5**, 188–198 (2013).
- [24] D. Raha and D. Das. Controlling the growth of nanocrystalline silicon by tuning negative substrate bias. **95**, 3181–3188 (2011).
- [25] S. Ebraheem, A. El Saied, Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with TiO<sub>2</sub> by Using Diffuse Reflectance Technique. *Mat Sci and Appl.* **4**, 324-329 (2013).
- [26] B. Karvaly and I. Hevesi, Investigations on Diffuse Reflectance Spectra of V2O<sub>5</sub> Powder. *Z. Naturforsch.* **26a**, 245- 249 (1971)
- [27] P. Singh, M. K. Harbola, D.D. Johnson, Better band gaps for wide-gap semiconductors from a locally corrected exchange-correlation potential that nearly eliminates self-interaction errors. *J.Phys Condens. Matter.* **29**(42), 424001 (2017)
- [28] O. Blázquez, J. López-Vidrier, S. Hernández, J. Montserrat, B. Garrido, Electro-optical properties of non-stoichiometric silicon nitride films for photovoltaic applications. *Energy. Procedia.* **44**, 145 – 150 (2014 )
- [29] V.A. Gritsenko, Electronic structure of silicon nitride. *Physics. Uspekhi.* **55**(5), 498- 507 (2012)
- [30] R. Hazem, M. Izerrouken, A. Sari, S. Kermadi, M. Msimanga, A. Benyagoub, M. Maaza, M. Belgaid, M. Boumaour, Radiation damage induced by swift heavy ions in TiO<sub>2</sub> sol–gel films nanocrystallines. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **304**, 16–22 (2013)
- [31] J. Robertson. Electronic structure of silicon nitride. *Philosophical Magazine Part B*, **63**(1) :47–77, 1991
- [32] R. Amrani, F. Pichot, L. Chahed, Y. Cuminal, Amorphous-Nanocrystalline Transition in Silicon Thin Films Obtained by Argon Diluted Silane PECVD. *Cryst Struct Theory and Appl.* **1**, 57-61 (2012)
- [33] B.H. Kim, C.H. Cho, T.W. Kim, N.M. Park, G.Y. Sung, S.J. Park, Photoluminescence of silicon quantum dots in silicon nitride grown by NH<sub>3</sub> and SiH<sub>4</sub>, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 091908
- [34] N. M. Park, C. J. Choi, T. Y. Seong, and S. J. Park, Quantum confinement in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride, *Phys. Rev. Lett.*, vol. **86**, (2001) 1355.
- [35] ] M. Molinari, H. Rinnert and M. Vergnat, Effects of the amorphous-crystalline transition on the luminescence of quantum confined silicon nanoclusters, *Europhys. Lett.*, **66** (5), (2004) 674.
- [36] ] M. Molinari, H. Rinnert, M. Vergnat, Evolution with the annealing treatments of the

photoluminescence mechanisms in a-SiNx: H alloys prepared by reactive evaporation, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 123532.

[37] A. Benami, G. Santana, A. Ortiz, A. Ponce, D. Romeu, J. Aguilar-Hernandez, G. Contreras- Puente, J.C. Alonso, Strong white and blue photoluminescence from silicon nanocrystals in SiNx grown by remote PECVD using SiCl<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>, *Nanotechnology* 18 (2007) 155704.

[38] B. Benyahia, F. Tiour, L. Guerbous, R. Chaoui, I. Menous, Br. Mahmoudi, A. Mefoued, A. Guenda, Evolution of Optical and Structural Properties of Silicon Nanocrystals Embedded in Silicon Nitride Films with Annealing temperature. *J Nano. Res.* 49, 163-173 (2017).

[39] B.H. Kim, C.H. Cho, T.W. Kim, N.M. Park, G.Y. Sung, S.J. Park, Photoluminescence of silicon quantum dots in silicon nitride grown by NH<sub>3</sub> and SiH<sub>4</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 091908 (2005)

[40] T. Torchynska, L. Khomenkova, A. Slaoui, Modification of Light emission in si-rich silicon nitride films versus stoichiometry and excitation light energy. *J. Electron. Mat.* **47**(7), 3927–3933 (2018)

[41] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B.* 48, 11024–11036 (1993).

[42] C.L Wu and G.R.Lin, Inhomogeneous linewidth broadening and radiative lifetime dispersion of size dependent direct bandgap radiation in Si quantum dot, *Aip. Adv.* 2, 042162 (2012)

[43] TY. Kim, NM. Park, KH. Kim, GY. Sunga, YW. Ok, TY. Seong, CJ. Choi, Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films. *Appl. Phys. Lett.* 85, 5355- 5359 (2004).

## Chapitre IV

---

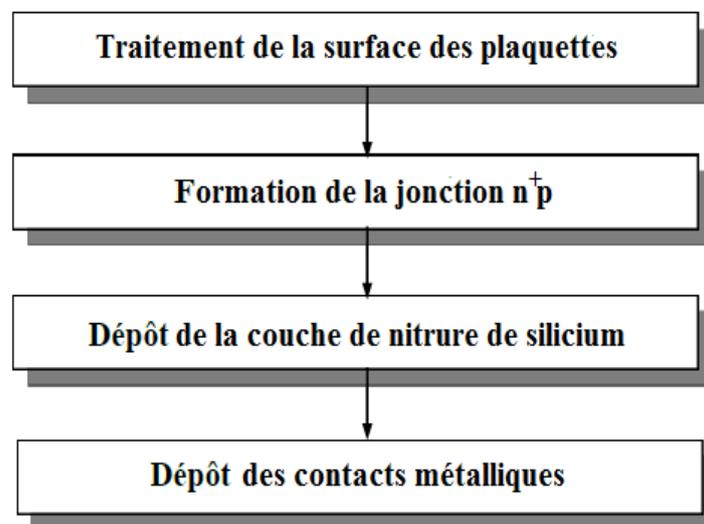
### *Application photovoltaïque des Ncs-Si enfouies dans SiN<sub>x</sub>*

#### IV. Introduction :

Dans ce chapitre, l'analyse des propriétés électriques et de transport de charges des couches nanostructurées sera faite par la réponse spectrale, nous procéderons à réaliser des structures ou (dispositifs) à base de nos couches  $\text{SiN}_x$  à différente stoechiométrie X, en déposant par évaporation des électrodes métalliques sur la couche suivi du recuit des faces avant et arrière. Pour cela, nous commençons par une description de base de la cellule constituée par la jonction P-N et les caractérisations courant-tension souvent utilisées pour déterminer les performances ultimes des cellules réalisées. Par la suite une étude des impédances en fonction des densités des nanostructures de silicium enfouies dans le nitrure de silicium enrichi de silicium afin d'examiner le comportement de ces structures élaborés pour des applications photovoltaïques.

##### IV.1 Réalisation de dispositif photovoltaïque Ncs-Si( $\text{SiN}_x$ ):Si(n+)/Si(p)

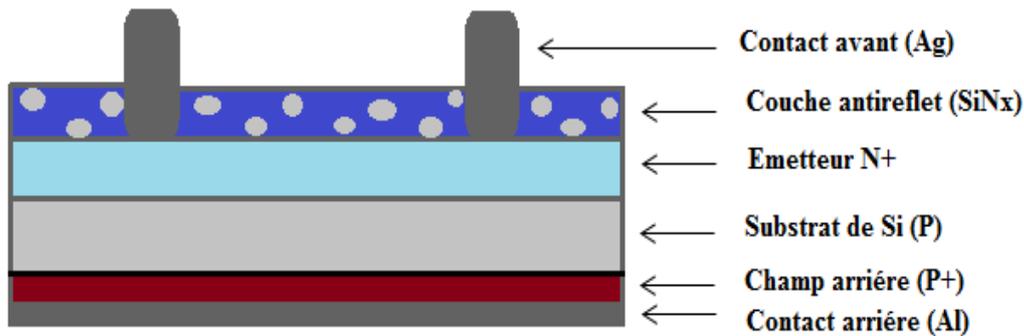
Nous avons déjà décrit l'ensemble des procédés technologiques que nous utilisons pour réaliser des dispositifs photovoltaïques dans le § II-1. La **Fig IV.1** résume les étapes technologiques pour l'élaboration d'un tel dispositif qui a fait l'objet de notre étude.



**Figure IV.1 :** Etapes technologiques pour l'élaboration d'un dispositif photovoltaïque au silicium cristallin

Après le dépôt de la couche anti reflet, les cellules réalisées doivent être découpées, le découpage ce fait à l'aide d'un stylo à pointe en diamant en plusieurs petits morceaux pour

avoir des échantillons de dimension 2cm x2cm, la réalisation d'un contact électrique sur les deux faces d'une cellule solaire est essentielle pour la collecte du photo-courant généré par les paires électrons-trous. En général, les dépôts métalliques sont effectués soit par évaporation thermique sous vide, soit par sérigraphie. La **Fig IV.2** illustre un dispositif PV à base de silicium où les différentes régions et couches qui le composent sont indiquées.

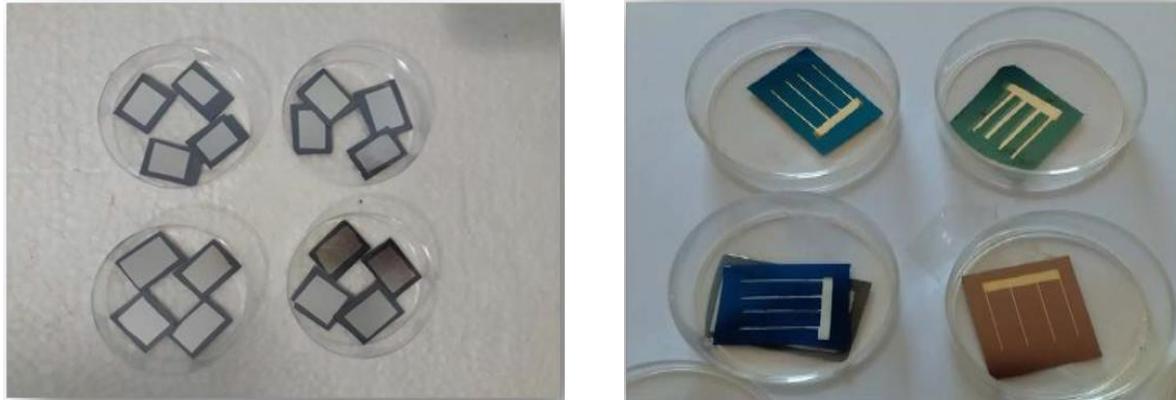


*Figure IV.2 : Schéma d'un dispositif photovoltaïque indiquant ses différentes régions*

#### IV.1.1 Métallisation

##### Par effet joule

L'évaporateur thermique utilisé est fabriqué au niveau du CRTSE. Cette méthode nécessite l'utilisation d'une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires. Les dépôts sont réalisés sous vide poussé de façon à conférer une grande pureté aux couches. Plus la pression est basse, plus les trajectoires des particules vaporisées seront rectilignes [1]. Le processus se déroule dans un espace fermé où on maintient un vide approprié grâce aux deux pompes primaire et secondaire pendant environ 4 heures, on place les substances à évaporer sur un porte échantillon métallique. La source de métal à évaporer est placée dans un filament ou creuset, le creuset est équipé à ses extrémités d'électrodes métalliques dans lesquels un courant important passe. L'intensité du courant nécessaire à l'évaporation du métal est de 100 ampères. Le métal fond et s'évapore sur le substrat cible au-dessus de la source, et enfin produit le film désiré tel qu'il est montré sur la **Fig IV.3**. Pour la métallisation face avant, le même processus se répète sauf qu'ici le motif va changer.



*Figure IV.3 : Métallisation des échantillons par effet joule : a) Face arrière, b) face avant*

#### **Par sérigraphie**

La sérigraphie est une technique très répandue dans l'industrie photovoltaïque (principalement pour le dépôt des contacts métalliques) pour plusieurs raisons, la vitesse de dépôt est très élevée (environ une plaquette par seconde), et surtout la quantité de pâte déposée peut atteindre jusqu'à 30  $\mu\text{m}$ , ce qui permet le transport d'importantes densités de courant.

Elle permet d'imprimer des motifs complexes à travers un tamis constitué d'un cadre sur lequel est tendue une toile métallique à mailles fines. Sur cet écran préalablement préparé selon le dessin désiré, on répartit une pâte qui est forcée à travers les mailles de l'écran sur la plaquette de silicium à l'aide d'une raclette.

Nous allons tout d'abord exposer les principes de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et les paramètres importants qui la caractérisent pour mieux comprendre les caractéristiques électriques photovoltaïques obtenues de nos structures et les corrélérer aux analyses structurales des couches SiN<sub>x</sub>.

### **IV.2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire**

Les cellules photovoltaïques sont des composants qui, sous illumination, convertissent l'énergie des photons absorbés en énergie électrique. Les photons sont absorbés dans une couche semi-conductrice en générant une paire électron-trou. Cette paire doit se séparer et chaque porteur doit atteindre les électrodes pour fournir un courant électrique. Comme point de départ, rappelons qu'en termes de performances, la qualité d'une cellule est définie par son rendement photovoltaïque. [2]

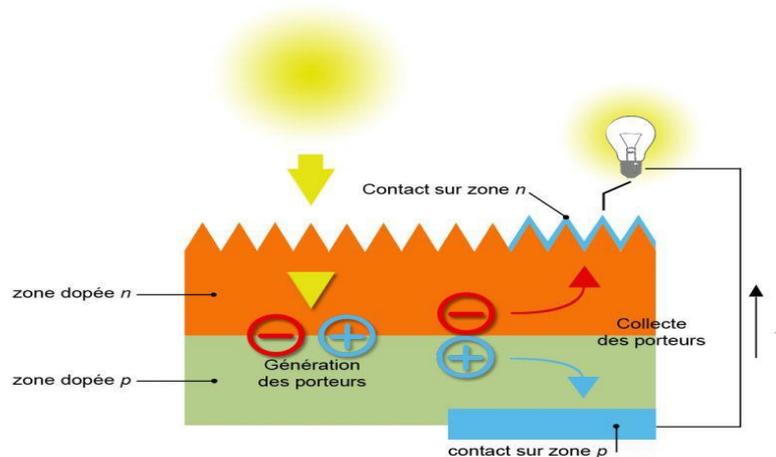
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (IV-1)$$

Où  $P_{max}$  est l'énergie fournie et  $P_{in}$  est l'énergie lumineuse reçue.

Nous allons résumer ce qui détermine le rendement d'une cellule photovoltaïque afin de mieux comprendre ce qu'il faut être capable d'estimer. Par commodité nous prendrons l'exemple d'une cellule de première génération, c'est à dire une diode PN en silicium mono ou multicristallin

### IV.2.1 Jonction N-P

La formation d'une jonction réalisée par surdopage du silicium représente le principe de base de la cellule solaire à base de silicium. Le dopage de silicium type n consiste à leur ajouter d'autres atomes pour améliorer la conductivité du matériau. Un atome de silicium, qui compte 4 électrons périphériques est dopé avec des atomes de phosphore qui, eux, comptent 5 électrons. On parle de dopage de type n comme négatif, car les électrons (de charge négative) sont excédentaires. Le dopage de type p est réalisé généralement par le bore qui a 3 électrons (1 de moins que le silicium). On parle de dopage de type p comme positif en raison du déficit d'électrons ainsi créé. Lorsque ces deux matériaux sont en contact, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p (**Fig VI.4**).



**Figure IV.4 :** Illustration d'une cellule photovoltaïque

La création d'une barrière de potentiel dans le semi-conducteur permet de séparer les électrons et les trous qui sont générés par l'absorption de la lumière dans le semi-conducteur. Pour bien comprendre le fonctionnement d'une cellule solaire sous éclaircissement, il est très utile de regarder d'abord comment le courant traverse la cellule dans l'obscurité (sans lumière), pour un semi-

conducteur extrinsèque la création de la jonction P-N (riche en trous- riche en électrons) suffit pour une petite migration électrons-trous même sans présence de lumière cette migration donne naissance à un faible courant dit courant d'obscurité.

La relation courant-tension pour une diode idéale à l'obscurité est donnée par la relation :

$$I(V) = I_{0d} \left( \exp \frac{q(V + R_s I)}{nk_B T} - 1 \right) \quad (\text{IV-2})$$

Ce modèle électrique associé à une cellule se trouve à partir de celui d'une diode P-N à laquelle il faut ajouter un terme modélisant les pertes résistives. La relation courant-tension pour une diode non-idéale à l'obscurité est donnée par la relation

$$I(V) = I_{0d} \left( \exp \frac{q(V + R_s I)}{nk_B T} - 1 \right) + \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (\text{IV-3})$$

Avec

$I_{0d}$  : courant de saturation de la diode

$R_s$  : résistance série modélisant les pertes ohmiques au niveau des métallisations

$R_{sh}$  : résistance shunt modélisant les fuites sur les bords de la cellule

$n$  : le facteur d'idéalité de la diode

$k_B$ : Constante de Boltzmann

$q$ : Charge électronique

$T$ : Température en °Kelvin

### IV.2.2 Caractéristiques électriques d'une cellule solaire photovoltaïque

Les deux mesures principales pour caractériser une cellule solaire sont la mesure courant-tension (I-V) sous obscurité ou sous éclairement pour obtenir les caractéristiques électriques La relation courant-tension (I-4) devient sous éclairement :

$$I(V) = I_{0d} \left( \exp \frac{q(V + R_s I)}{nk_B T} - 1 \right) + \frac{V + R_s I}{R_{sh}} - I_{ph} \quad (\text{IV-4})$$

$I_{ph}$  : photo-courant, ou courant généré par l'éclairement

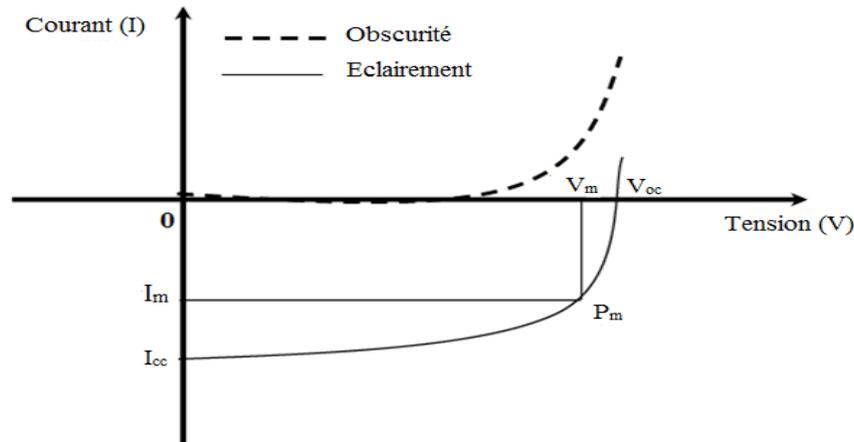


Figure IV.5 : Caractéristiques I-V d'une cellule solaire sous obscurité et sous éclairement.

A partir de la caractéristique I(V) sous illumination (**Fig IV.5**), on peut déduire les paramètres électriques suivants [3] :

- ✓ **V<sub>oc</sub>** : désigne la tension pour lequel le courant est nul (I=0); c'est-à-dire la tension que l'on mesure lorsqu'on branche un voltmètre à haute impédance aux bornes de la cellule solaire illuminée, dans ce cas la cellule fournit un courant égal au courant de court-circuit pour une tension, appelée tension en circuit ouvert.
- ✓ **I<sub>cc</sub>**: Le courant de court-circuit d'une cellule photovoltaïque est obtenue pour une tension **V=0** il caractérise la quantité des paires électrons trous créés qui traverse la jonction sans être recombinés
- ✓ **V<sub>m</sub>** et **I<sub>m</sub>** sont les valeurs de tension et courant correspondant au point de fonctionnement pour lequel la puissance, qui est égale à V.I est maximale.
- ✓ **FF** : On définit le facteur de remplissage, ou Fill Factor (**FF**) comme :

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{oc}} \quad (IV-5)$$

Ce rapport vaut 1 est maximal si la courbe I-V est un rectangle parfait (cas idéal). Ce facteur traduit les pertes provoquées par la résistance série  $R_s$  et la résistance shunt  $R_{sh}$  de la cellule solaire

- ✓  **$\eta$** : Le rendement de conversion d'énergie exprime la capacité de la cellule de convertir les photons incidents en courant électrique. C'est le rapport de la puissance maximale générée et de la puissance du rayonnement solaire incident **P<sub>lumière</sub>**.

$$\eta = \frac{I_{cc} V_{oc} FF}{P_{lumière}} \quad (IV-6)$$

$P_{lumière}$  : Puissance de l'éclairement sous lequel la courbe I-V est mesurée

### IV.2.3 Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque.

Les caractéristiques I-V d'un dispositif PV peuvent être représentées par un modèle à une ou deux diodes, dans le modèle à deux diodes le circuit de la cellule solaire est représenté par une source de courant (ou générateur de courant qui modélise le photocourant généré  $I_{ph}$ ) en parallèle avec deux diodes, l'une avec des facteurs d'idéalité différents. Les deux résistances de la série parasite  $R_s$  et du shunt  $R_{sh}$  représentent les pertes dans la cellule.

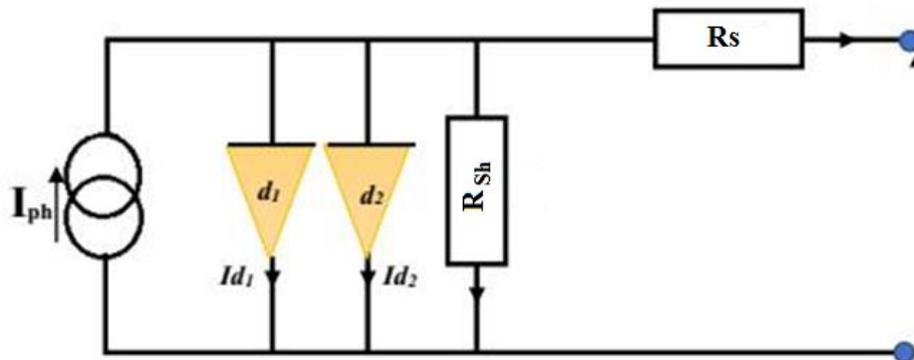


Figure IV.6 : Schéma électrique d'une cellule solaire dans le cas réel.

L'équation caractéristique générale pour un dispositif PV utilisant le modèle à deux diodes est alors donnée par :

$$I(V) = I_{0d1} \left( \exp \frac{qV}{nk_B T} - 1 \right) + I_{0d2} \left( \exp \frac{qV}{2nk_B T} - 1 \right) + \frac{V + R_s I}{R_{sh}} - I_{ph} \quad (IV-7)$$

La première diode correspond au courant de diffusion dans la base et l'émetteur avec un facteur d'idéalité de ( $m=1$ ), la deuxième diode correspond au courant de génération/ recombinaison avec ( $m=2$ ).

La résistance en parallèle  $R_{sh}$  ou la résistance shunt permet de modéliser les courants de fuite existant dans la structure, quant à elle la résistance  $R_s$  ou résistance en série correspond aux pertes résistives dans la structure (base émetteur) et aux contacts métal /semi-conducteur.

#### IV.2.4 Réponse spectrale et rendement quantique d'une cellule solaire Photovoltaïque

##### ✚ Réponse spectrale

Une cellule solaire peut être considérée comme un capteur ou transducteur, transformant une puissance lumineuse incidente en courant électrique. Pour chaque longueur d'onde ( $\lambda$ ), la réponse spectrale ou sensibilité spectrale est donc égale au rapport du photocourant généré  $I_{ph}$  / puissance incidente P, unité : A/W

$$R_{sp}(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{P(\lambda)} \quad (IV-8)$$

La réponse spectrale interne est la valeur du courant produit par la cellule, par unité de flux monochromatique traversant la surface de la cellule, mais elle tient compte de la réflexion au niveau de la surface avant.

$$R_{spint}(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{P(\lambda)(1 - R(\lambda))} \quad (IV-9)$$

Où  $R(\lambda)$  est le coefficient de réflexion du silicium

##### ✚ Rendement quantique

Le rendement quantique externe EQE (*External Quantum Efficiency*) est un paramètre qui donne la possibilité de mesurer le nombre d'électrons collecté par la jonction (qui produisent le photocourant  $I_{ph}$ ) par le nombre de photons **incident**. Il permet aussi de quantifier les pertes dans la cellule (réflexion à la surface, perte des photons de faible ou forte énergie).

$$EQE(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{q\Phi_o} \quad (IV-10)$$

Avec :  $\Phi_o$  le flux de photons incident ( $\text{photon.cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )

$q$  la charge élémentaire ( $1,6.10^{-19}C$ )

Le rendement quantique interne IQE (*Internal Quantum Efficiency*) qui est le rapport du nombre de charges électroniques collectées par la jonction (qui produisent le photo-courant  $I_{ph}$ ) sur le nombre de photons **incidents et absorbés** (idéalement, IQE=100%).

Le rendement quantique interne (IQE) peut être déduit de la mesure du rendement quantique externe (EQE) et de la réflectivité.

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{(1 - R(\lambda))} \quad (IV-11)$$

Le rendement quantique dépend des paramètres du matériau, tels que le coefficient d'absorption, profondeur de jonction, l'épaisseur de la zone de charge, la durée de vie des porteurs et la recombinaison en surface.

### ✚ Relation rendement quantique –Réponse spectrale

A une longueur d'onde donnée  $\lambda$ , la relation entre l'efficacité quantique  $QE(\lambda)$  et la réponse spectrale  $R_{Sp}$  est la suivante (sur une échelle de 0 à 1)

$$R_{Sp}(\lambda) = \lambda \frac{q}{hc} EQE(\lambda) = \frac{\lambda}{1243} EQE(\lambda) \quad (IV-12)$$

Avec  $\lambda$  en nm,  $h$  étant la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $e$  la charge élémentaire d'un électron

## IV.3 Mesure de Photo courant par réponse spectrale :

### IV.3.1 Technique de caractérisation « réponse spectrale »

La spectroscopie du photocourant est une technique de caractérisation qui fournit des informations sur les états électroniques et le spectre d'absorption du matériau analysé. Le principe de cette technique est basé sur la génération de porteurs provoquée par l'absorption de photons avec une énergie égale ou supérieure au gap du matériau.

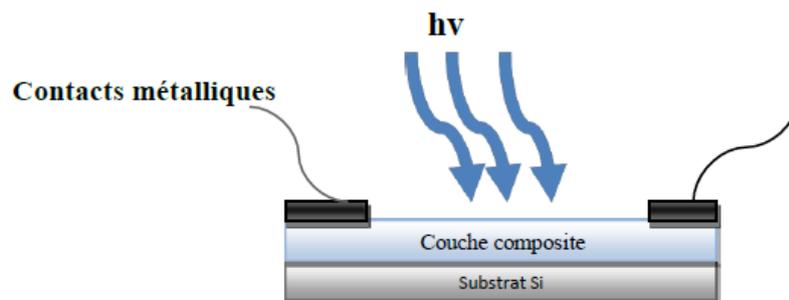
C'est une technique de caractérisation qui associe les propriétés optiques et électroniques des Structures à analyser. Elle consiste à faire passer à travers un monochromateur Jobin-Yvon H25, un faisceau lumineux provenant d'une lampe de tungstène à travers la fente d'entrée, ce qui nous permettra de faire varier la longueur d'onde d'excitation lumineuse. Le faisceau obtenu à la sortie du monochromateur sera focalisé sur l'échantillon et le courant photogénéré (photocourant) à chaque longueur d'onde sera détecté par un électromètre, Keithley M619, le spectre est ensuite enregistré par un ordinateur. En fonction de la longueur d'onde, les porteurs photo générés vont pouvoir occuper les différents niveaux d'énergies du semi-conducteur. Cette technique a l'avantage de nous renseigner non seulement sur l'absorption du matériau (et donc l'identification des niveaux d'énergie) mais aussi sur la façon dont les porteurs sont transportés dans le matériau. La connaissance de la réponse en courant, pour chaque éclaircissement

monochromatique composant le spectre lumineux, nous permet généralement d'apprécier la qualité des différentes zones de la cellule solaire. Dans le cas des nc-Si, cette technique est particulièrement intéressante puisqu'elle permet d'explorer et de déterminer le seuil d'absorption (et indirectement le gap) associé à la distribution de taille des cristallites.

### IV.3.2 Principe de mesure des photocourants (configuration latérale)

La mesure du PC dans nos structures est réalisée selon une configuration latérale afin de montrer la contribution des nanoparticules insérées dans la couche composite  $\text{SiN}_x$ , et les différents paliers d'absorption le long d'une gamme spectrale bien définie. Les échantillons à étudier sont placés sur le porte échantillons approprié de façon à ce que la surface soit bien éclairée et la tâche lumineuse par le monochromateur soit bien centré, une fois l'échantillon est mis en place il est recouvert par une boîte noire pour l'isoler de toute lumière parasite provenant de la salle, le monochromateur doit être réglé de façon à ce que la mesure débute de 350 nm et s'étale jusqu'à 1090 nm avec un pas de 20 nm.

Dans cette configuration l'éclairage monochromatique se fait entre deux plots adjacents sur la face avant, ces derniers sont reliés par des contacts en cuivre permettant ainsi la mesure du photocourant induit par cette couche et séparer celui généré par le substrat vu que les photons incidents sur la face avant de la cellule se propagent dans une direction latérale, les valeurs mesurées sont ainsi affichées sur un électromètre voir **la Fig IV.7**.

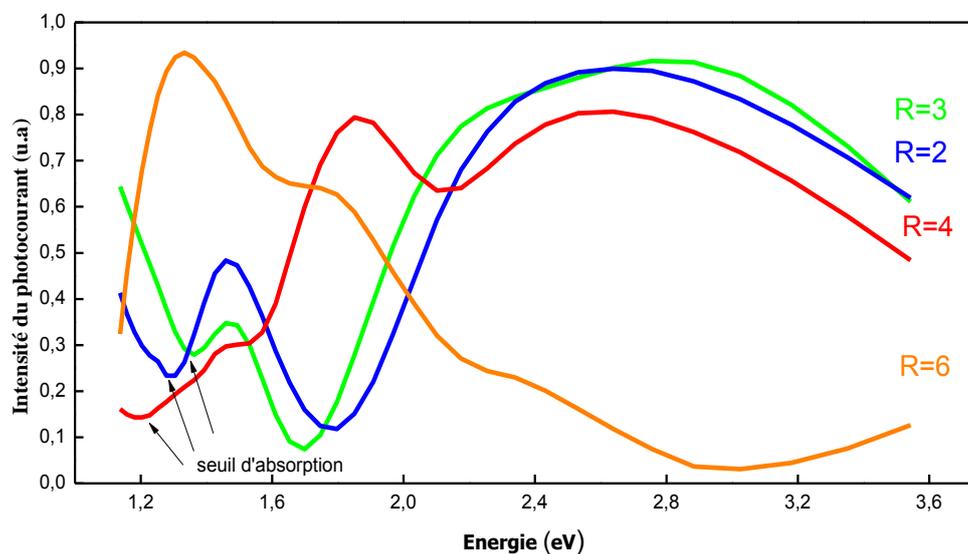


*Figure IV.7 : configuration de transport latérale*

### IV.3.3 Résultat de mesure des photocourants

La Fig IV.8 illustre la comparaison entre le spectre de photocourant normalisé de l'échantillon pris comme référence, R=6 puisque son indice stœchiométrique est très proche de la couche SiN stœchiométrique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), et les spectres de photocourant normalisés des échantillons à des ratios différents R=2, 3 et 4.

Bien que nous ayons utilisé une configuration latérale, l'absorption du substrat est toujours visible sur nos spectres. En effet, le seuil d'absorption aux environs de 1.1 eV a été observé dans nos structures et est généralement attribué à l'absorption liée au gap du silicium cristallin. Signalons que la couche  $\text{SiN}_x$  a une épaisseur faible (< 80 nm). Par conséquent, le courant créé dans le substrat peut facilement circuler à travers cette couche et être collecté par les électrodes de contact.



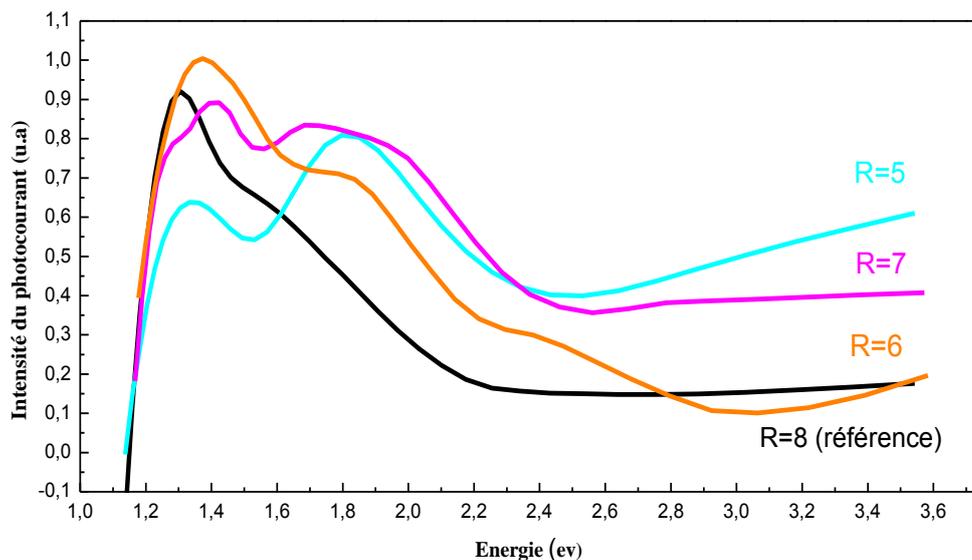
**Figure IV.8 :** Spectres de photocourants pris en configuration latérale d'échantillons aux ratios R=2, 3 et 4 comparés au spectre de la référence

Sur cette figure la différence entre les spectres de PC des échantillons à différents ratio est clairement mise en évidence. Cette différence s'explique par une absorption supplémentaire associée aux Ncs-Si grâce à l'élargissement du gap du Si provoqué par le confinement quantique. Du côté des hautes énergies d'excitation (>1,6eV), le PC additionnel proviendrait de l'absorption de photons dans les nanocristaux de petite taille.

L'analyse de ces spectres nous permet de remarquer l'existence d'un seuil d'absorption à 1.1 eV pour la référence qui se déplace vers les hautes énergies, ainsi qu'un pic de PC à 1.46 eV pour les échantillons R= 2 et R= 3 qui contiennent probablement des Nps-Si de grandes tailles. Et un pic à 1,85 eV pour l'échantillon R = 4, les Ncs-Si ont la plus petite taille et le maximum

de PC est ainsi déplacé vers les grandes énergies. On note le bon accord entre les bandes photocourant et photoluminescence. Par contre, pour le R=6, aux hautes énergies les photocourants sont faibles.

Le seuil d'absorption est attribué au courant généré dans le substrat de silicium. En effet, la diffusion du dépôt d'Al dans le film suite au recuit des contacts conduit au transport des photoporteurs créés dans le substrat jusqu'aux électrodes. Ces observations permettent d'attribuer le photocourant mesuré dans ces structures à la génération et le transport des charges photocréées dans les couches contenant des Nps-Si.



**Figure IV.9 :** Spectres de photocourants pris en configuration latérale d'échantillons aux ratios R=5, 6 et 7 comparés au spectre de la référence.

La **Fig IV.9** présente les spectres de PC normalisés obtenus pour différentes stoechiométries de SiN (R = 5, 6, 7). Lorsque la concentration en silicium au sein du SiN diminue (R augmente), le seuil relatif à la première bande se décale vers les grandes énergies et peut donc être corrélé aux effets de confinement quantique au sein des Ncs-Si. Par contre aux énergies élevées les photocourants sont faibles, La contribution de la couche composite est quasiment nulle et le courant photogénéré est principalement dû à l'absorption dans le substrat de silicium.

## Conclusion

Finalement, les résultats issus de la spectroscopie de photocourant ont démontré clairement l'existence d'une absorption accrue du côté des hautes énergies associée aux Ncs-Si qui pourrait s'avérer très intéressante par exemple pour l'amélioration du rendement des cellules solaires.

#### IV.4 Mesure de résistivité

Les propriétés électriques des couches sont:

- La résistance carrée ( $R_{sq}$ ), exprimée en  $\Omega/\square$  : cette grandeur est définie comme la résistance d'une surface conductrice carrée d'épaisseur  $d$ . Plus  $d$  est grand, plus  $R_{sq}$  est faible.
- La résistivité ( $\rho$ ), exprimée en  $\Omega.cm$ : cette grandeur est une caractéristique intrinsèque au matériau.  $\rho$  se déduit de  $R_{sq}$  par l'équation (IV-13):

$$\rho = R_{sq} \times d \quad (IV-13)$$

L'épaisseur ( $d$ ) des couches a été systématiquement mesurée à partir des mesures RBS et confirmée par ellipsométrie.

##### IV.4.1 Principe de mesure

La mesure de  $R_{sq}$  s'effectue rapidement à l'aide de la technique des 4 pointes comprenant une sonde composée de 4 contacts métalliques alignés. Un faible courant ( $I$ ) est appliqué entre les 2 contacts externes et la tension ( $U$ ) est mesurée entre les 2 contacts internes.  $R_{sq}$  est donnée par  $U/I$  multiplié par un facteur de correction qui permet de prendre en compte les dimensions finies de l'échantillon.

Des mesures de résistivité réalisées sur les échantillons de SiN<sub>x</sub> sont reportées dans la **Fig IV.10**. Toutes les couches ont une faible résistivité. L'apport de la présence des nanocristaux de silicium dans les couches SiN<sub>x</sub> élaborées avec différente ratio  $R < 4$  diminue la résistivité d'un ordre de grandeur pour atteindre la valeur remarquable de  $2.7 \cdot 10^{-5} \Omega.cm$  pour le film SiN<sub>x</sub> élaboré à  $R=4$ .

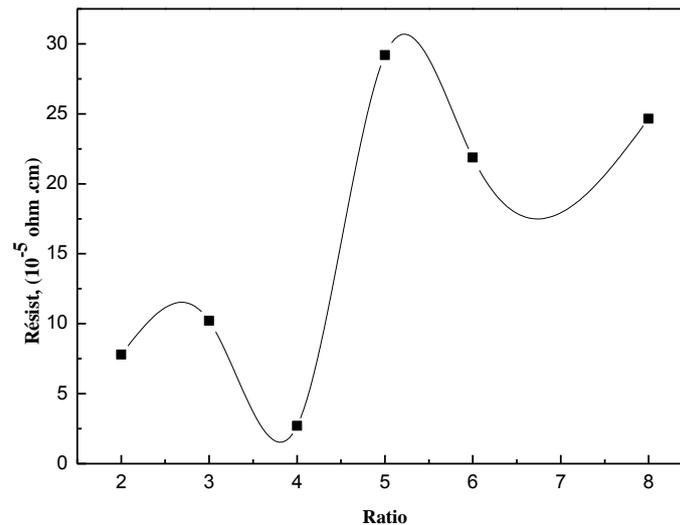


Figure IV.10 : Résistivité des couches SiN<sub>x</sub> en fonction du ratio R.

#### IV.5 Mesure des courants à partir du banc I-V

Les couches SiN<sub>x</sub> présentent de faibles valeurs de la résistivité avec une faible réflectance (§ III-4-2). Des mesures courant – tension (I-V) ont été accomplies à température ambiante en utilisant une source de courant/tension Keithley (model 237) pour la structure SiN<sub>x</sub>/Si(n)/Si(p) élaborées avec un ratio R=3, 4, 6. Le contact ohmique de la face avant et arrière de la structure est assuré par la technique de sérigraphie sur une surface d'échantillon de 3.5 cm<sup>2</sup> (voir Fig IV.3).

##### IV.5.1 Résultats de mesure de courant-tension I=f(V)

La caractéristique courant-tension  $I=f(V)$  d'une cellule solaire permet de déterminer le courant (ou la densité de courant) en fonction de la tension pour un éclairement donné. Le paramètre essentiel de notre étude est le courant de court-circuit puisque le principal gain obtenu avec la structure à nanoparticules se situe au niveau  $I_{sc}$ . La Fig IV.11 montre les mesures I-V sous éclairement pour les structures SiN<sub>x</sub>/Ncs-Si/Si (R=3 et 4) et des structures SiN<sub>x</sub>/Si (R=6). Pour les films contenant des nanocristaux de silicium, la tension de seuil est de 0.6V. Les courbes présentent une relative dispersion. On peut constater que le courant obtenu au ratio R=4 est le plus élevé comparé aux autres ratios.

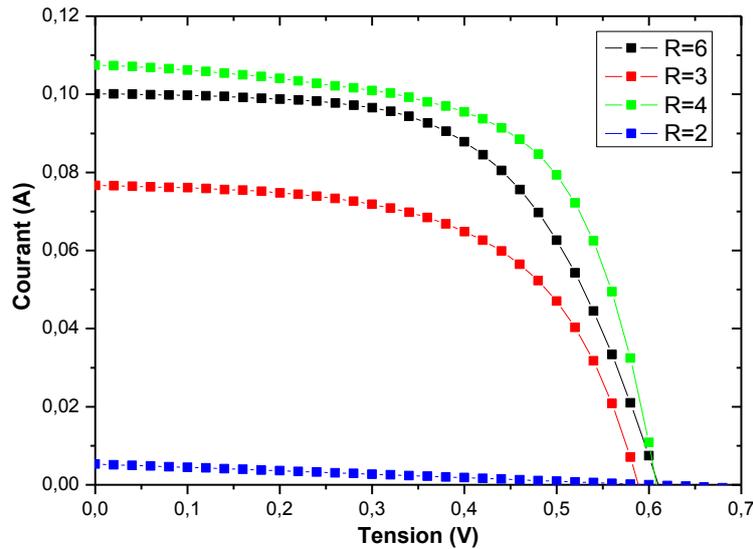


Figure IV.11 : Caractéristiques I-V de différents dispositifs

Le **Tableau IV-1** permet de faire la comparaison entre les courants de court-circuit correspondant à chaque valeur de ratio.

**Tableau IV-1** : Performances des différentes structures SiN<sub>x</sub>/Si en fonction du ratio

	$V_{max}(V)$	$I_{max}(A)$	$P_{max}$	$I_{cc}(mA)$	$V_{oc}(V)$	FF(%)	$\eta$ (%)
<b>R=3</b>	0.4402	0.0599	0.02635	0.07666	0.61	56.3	<b>7.5</b>
<b>R=4</b>	0.4601	0.0885	0.04072	0.10745	0.61	62.1	<b>11.9</b>
<b>R=6</b>	0.4202	0.0845	0.03551	0.10013	0.58	58.1	<b>10.4</b>

On remarque clairement que la structure Ncs-Si/SiN<sub>x</sub>/Si dans les couches SiN<sub>x</sub> réalisées à R=4 améliore le courant I<sub>sc</sub> et fait accroître le rendement de 1.5 % par rapport au structure SiN<sub>x</sub>/Si ne contient pas de Ncs-si (R=6), Nous remarquons une légère augmentation de la tension à circuit ouvert ainsi du facteur de forme.

Beaucoup de modèles sont proposés dans la littérature afin de pouvoir extraire les paramètres électriques : la résistance série et la résistance shunt. Dans ce travail, les calculs sont effectués en se basant sur le modèle d'une diode avec une seule exponentielle (eq IV-3) par la technique de spectroscopie d'impédance.

IV.6 *Caractérisation par impédance*

IV.6.1 **Technique de caractérisation « Spectroscopie d'impédance »**

La spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse non destructive, qui présente une large contribution à la recherche et au développement des matériaux (la corrosion, les propriétés diélectriques et l'influence de la composition sur la conductivité électrique des solides).

La méthode consiste à l'application d'une tension sinusoïdale  $V(t)$  superposée à la tension nominale en fonction de la fréquence ( $f$ ) et l'analyse de l'amplitude et du déphasage  $\varphi$  du courant de réponse  $I(t)$  [4]

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t), \quad \bar{V}(t) = V_0 \exp(j\omega t) \quad (\text{IV-14})$$

$V_0$  : Désigne l'amplitude et  $\omega$  : la pulsation avec  $\omega = 2\pi f$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \varphi), \quad \bar{I}(t) = I_0 \exp(j(\omega t - \varphi)) \quad (\text{IV-15})$$

L'impédance  $Z(\omega)$  du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, il peut être défini par un nombre complexe

$$\bar{Z} = \bar{V}(t)/\bar{I}(t) = V_0/I_0 \exp(j\varphi) = Z (\cos + j \sin \varphi) \quad (\text{IV-16})$$

Ou la partie réelle de l'impédance complexe  $\text{Re}(z) = Z \cos \varphi = Z'$  représente la résistance, et la partie imaginaire  $\text{Im}(z) = Z \sin \varphi = Z''$  représente la réactance de système.

La spectroscopie d'impédance permet de mesurer l'impédance électrique  $Z$  en fonction de la fréquence du signal d'entrée sur un grand choix de fréquence. Les données sont souvent représentées sous la forme de deux courbes :  $\log|Z| = f(\log(\omega))$  et  $\varphi = f(\log(\omega))$  dites diagramme de Bode (**FigIV.12**) [5].

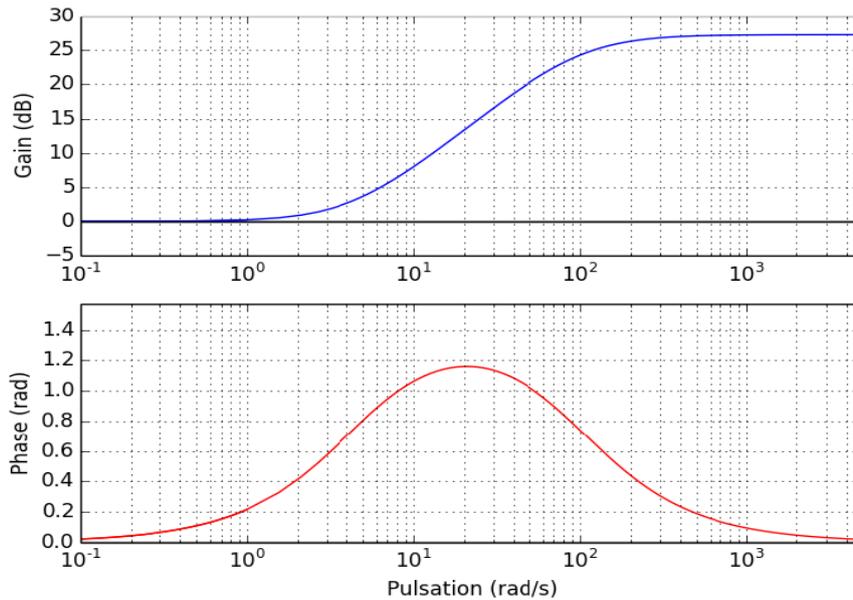
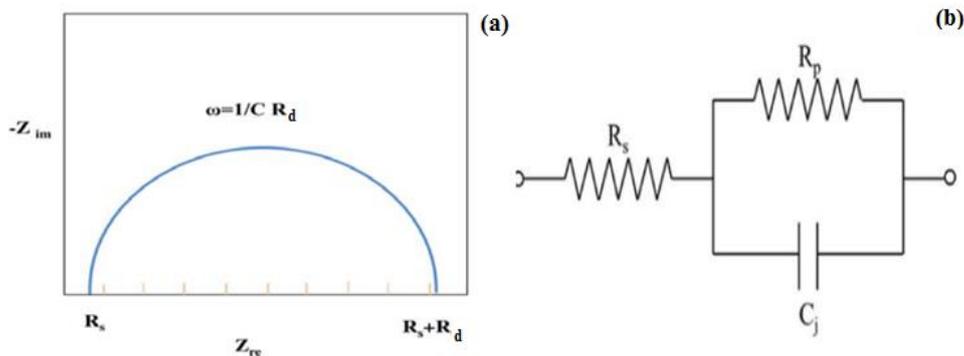


Figure IV.12 : Représentation d'un diagramme de Bode

Une autre représentation des données est possible, c'est la représentation dans le plan complexe ( $Z'$ ,  $-Z''$ ):  $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$  ou courbe appelée spectre d'impédance mais aussi diagramme de Nyquist par les automaticiens voir FigIV.13a.



IV.13 : (a) le diagramme de Nyquist et (b) le circuit équivalent.

Il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physiques et chimiques du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électrique composés de résistances, condensateurs et des inductances, traduisant le caractère résistant et capacitif du matériau [6].

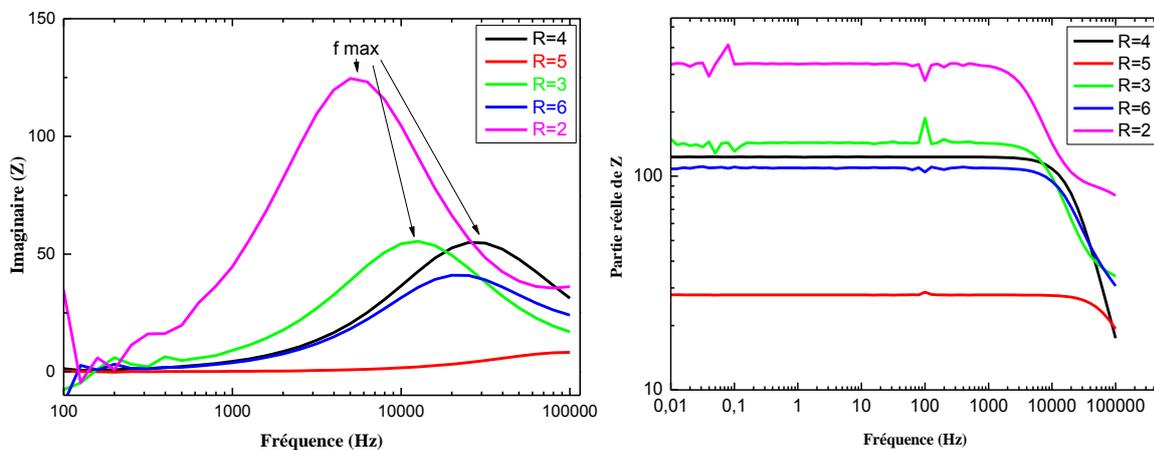
Le montage expérimental est un potentiostat/galvanostat 128 N de la société Autolab. L'acquisition et l'exploitation des données se font grâce au logiciel NOVA. La fréquence est variée de 10 mHz à 100 kHz.

## IV.6.2 Résultat de mesure d'impédance

### ✚ Présentation de Diagramme de Bode

Pour obtenir un bon modèle électrique du dispositif, il est nécessaire de comprendre tous les phénomènes qui s'y déroulent. La spectroscopie d'impédance est l'une des techniques les plus souples pour étudier le comportement d'une structure dans différentes conditions.

La mesure d'impédance électrique  $Z$  en fonction de la fréquence du signal d'entrée sur un balayage en fréquence de 10 mHz à 100 kHz est représentée sous la forme diagramme de Bode dans la **FigIV.14**. De la caractéristique de la partie imaginaire, nous pouvons obtenir la lecture de la fréquence maximale correspondante au pic ( $\text{Im}(Z) = \text{max}$ )



**Figure IV.14** : Parties réelle et imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence

En utilisant le circuit simple comme montré dans la **FigIV.13b**, nous pouvons obtenir tous les paramètres en utilisant les données de spectroscopie d'impédance. De ces spectres d'impédance qui ont été prélevés pour une série de tensions de polarisation directe couvrant la plage de fonctionnement de la cellule solaire, les paramètres d'intérêt suivants ont été dérivés:

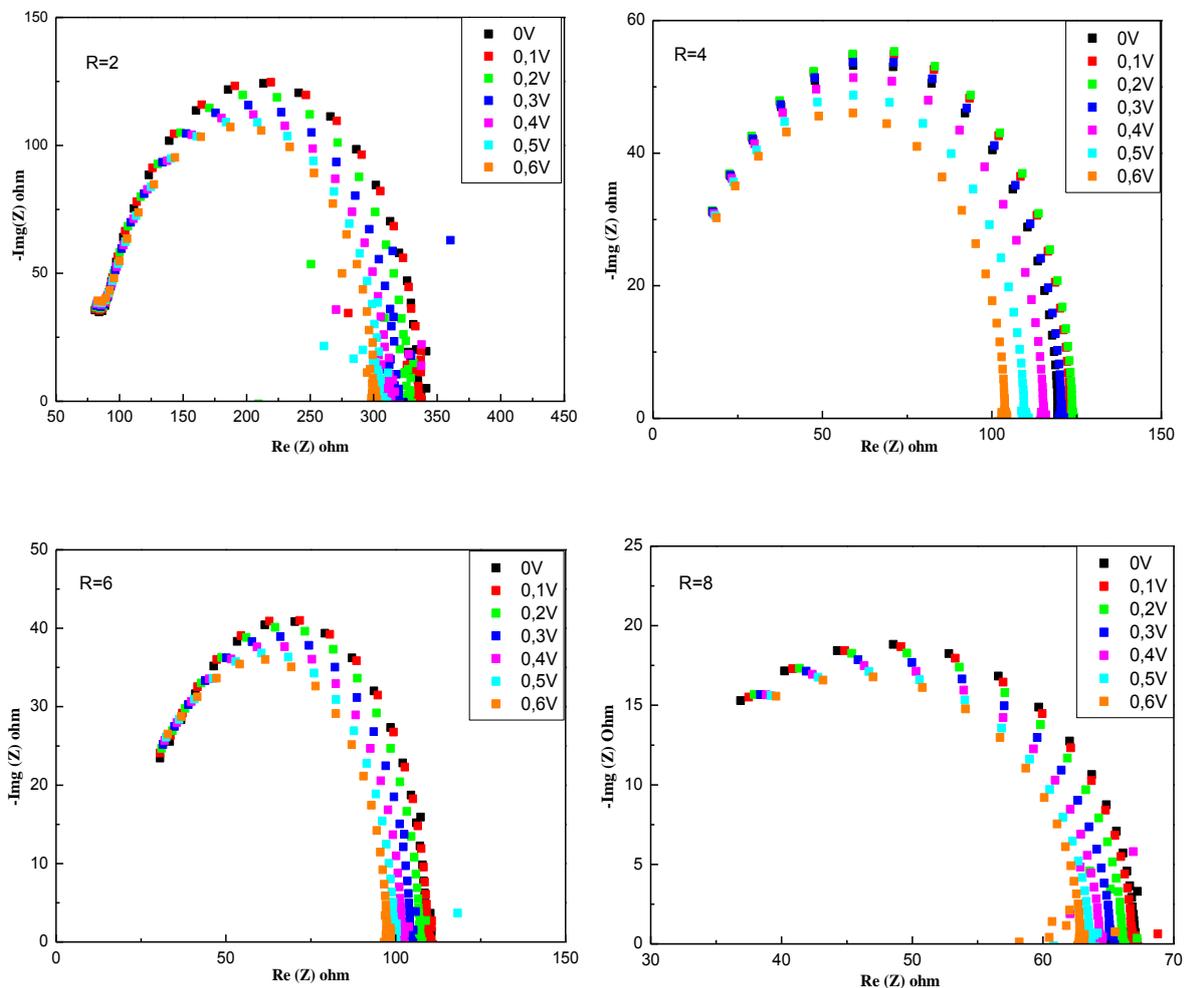
- Résistance dynamique interne  $R_d$
- Résistance série  $R_s$
- Capacité de diffusion  $C_d$
- Durée de vie des porteurs minoritaires  $\tau_p$

### ✚ Présentation de diagramme de Nyquist

Les mesures d'impédance ont été réalisées sous illumination à différentes tensions de polarisation dans la gamme 0 à 0.6V avec une perturbation alternative d'amplitude 10 mV. La

réponse typique de l'impédance des cellules photovoltaïques pour une variation de fréquence apparaît comme un demi-cercle dans le diagramme de Nyquist ( $Z''$  en fonction de  $Z'$  avec balayage des fréquences), ces spectres présentent des caractéristiques typiques des spectres d'impédance observés pour un matériau de type oxyde [35]. Les demi-cercles obtenus lors des balayages en fréquences indiquent que le processus électrique est dû principalement à des phénomènes ayant lieu dans la couche  $\text{SiN}_x$ .

La Fig IV.15 montre le diagramme de Nyquist à différentes tensions de polarisation pour les structures photovoltaïques à différents ratios. On observe que l'amplitude des arcs diminue et leur position se décale vers la gauche quand la tension de polarisation augmente.



**Figure IV.15 :** les courbes d'impédance sous illumination pour  $R=2, 4, 6$  et  $8$  à différentes tensions dans la gamme de  $0V$  à  $0.6V$ .

Les spectres d'impédance de la cellule solaire sur la figure ci-dessus représentent les ratios 2, 4, 6 et 8. Bien que les mesures aient été effectuées pour tous les ratios, seules ces quatre ont

été montrés pour illustrer l'idée. On peut observer que ces graphes ont une forme presque semi-circulaire, ce qui indique que le circuit équivalent alternatif de la cellule solaire est constitué d'une résistance R et d'une capacité C en parallèle.

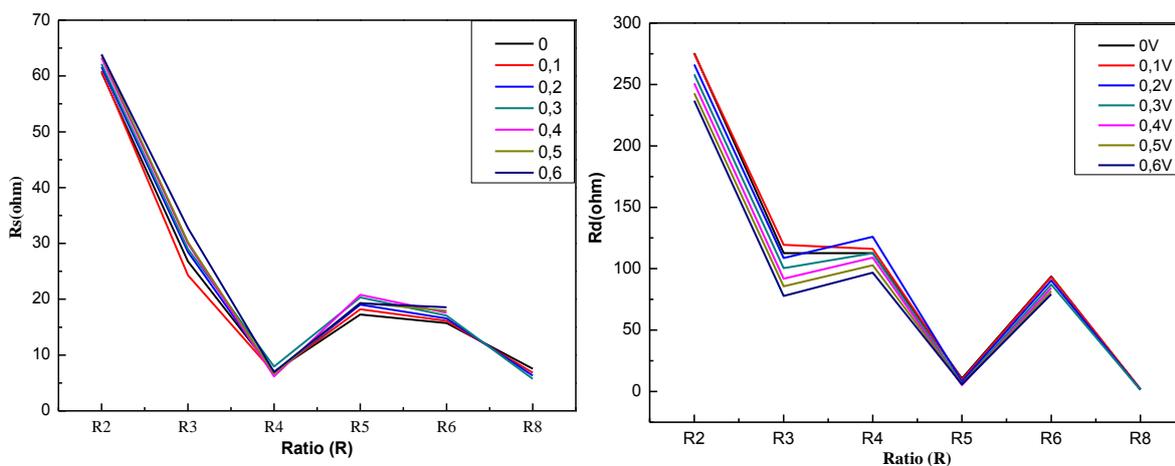
A partir de la partie réelle de l'impédance sur la **Fig IV.15** (a,b,c et d), on détermine les résistances R<sub>s</sub> et R<sub>d</sub> : ( Le diamètre du demi-cercle le long de l'axe réel représente R<sub>d</sub>. Le décalage du zéro, comme on peut le voir sur la figure est la résistance série R<sub>s</sub>), C<sub>d</sub> est calculé par la formule suivante :

$$C_d = \frac{1}{2\pi f_{max}(Im(Z))_{max}} = \frac{1}{2\pi f_{max}X_c} \tag{IV-17}$$

*f<sub>max</sub>* : obtenue par diagramme de Bode

On remarquera que pour un même ratio les valeurs des résistances série (R<sub>s</sub>) ne varient presque pas en fonction de la tension de polarisation. Alors que le diamètre du demi-cercle (diagramme de Nyquist) diminue en fonction de la polarisation. Il est clair que la conductivité de la diode n<sup>+</sup>p augmente. Cette tension externe réduit le champ électrique interne et par conséquent le potentiel de diffusion. Ainsi, les porteurs majoritaires peuvent de nouveau diffuser entraînant le passage d'un courant dans le sens direct. Le courant I<sub>d</sub> augmente quand une polarisation positive est appliquée particulièrement quand la tension atteint approximativement la valeur de 0,6 V.

A partir de ces courbes obtenues nous avons extrait les valeurs des résistances dynamiques et série et nous avons tracé les courbes suivantes.



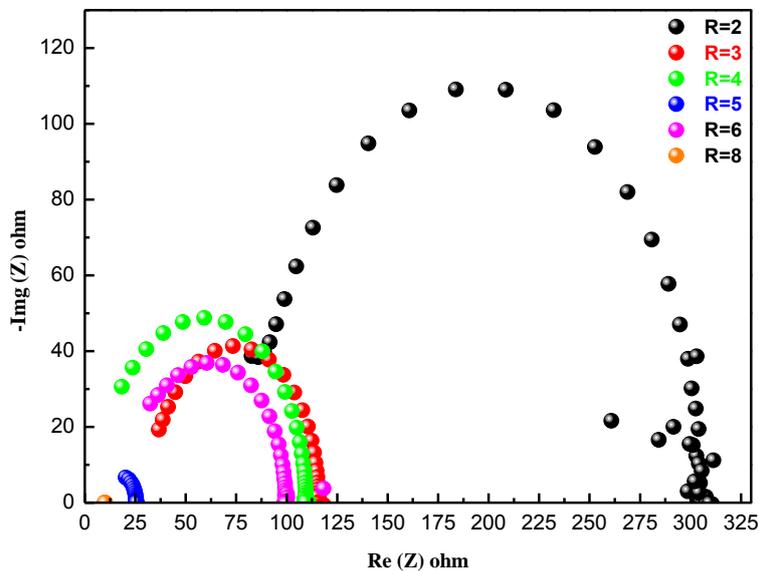
**Figure IV.16** : (a) Courbes de la résistance série en fonction du ratio dans la gamme de tension 0V à 0.6V; (b) Courbes de la résistance dynamique interne en fonction du ratio à différentes tensions de 0V jusqu'à 0.6V.

La **Fig IV.16a** montre une diminution évidente de la résistance série  $R_s$  pour les ratios  $R > 2$ , avec deux valeurs minimales pour  $R=4$  et  $R=8$

La **Fig IV.16b** présente les variations de  $R_d$  en fonction du ratio à différentes tensions de polarisation, la courbe indique deux valeurs maximales de  $R_d$  pour  $R = 2$  et  $R = 4$  et d'autre part présente deux valeurs minimales pour  $R = 5$  et  $R = 8$ .

#### ✚ Calcul de la résistance série $R_s$ et $R_d$

Comme indiqué précédemment, les valeurs des résistances série ( $R_s$ ) sont conditionnées par le rapport du gaz  $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$  et ne varient pas en fonction de la tension de polarisation, pour cela on a fixé la tension  $V=0.5\text{V}$  (tension proche de  $V_{oc}$ ) pour étudier l'effet du ratio  $R$  sur les courbes d'impédance.



**Figure IV.17** : la courbe de Nyquist sous illumination et à différents ratio à 0.5V.

La **Fig III.17** illustre une superposition des diagrammes d'impédance (Nyquist), qui représentent la variation de composante capacitive ( $Z_{\text{img}}$ ) en fonction de composante résistive ( $Z_{\text{re}}$ ) pour une seule tension de polarisation à différents ratio compris entre  $R=2$  et  $R=8$

On remarque aussi que l'amplitude du pic et le diamètre du demi-cercle pour  $R=2$  est important, ce qui indique que  $R_d$  est très élevé. Quand le ratio augmente, on observe que la position des diagrammes est décalée vers la gauche jusqu'à  $R=5$ . Ce qui s'explique par une réduction des résistances de la structure et que la cinétique de déplacement des électrons devient plus rapide. Dans notre étude nous recherchons le ratio optimum qui doit présenter la valeur la plus petite de la résistance série et la plus élevée pour la résistance  $R_d$  [7]. On notera que les ratios  $R=3$  et  $R=4$  obéissent bien à ce compromis.

**Conclusion :**

Une série d'échantillons de compositions différentes a été réalisée. Nous avons fait varier le rapport de débit des gaz précurseurs  $R = [\text{NH}_3] / [\text{SiH}_4]$  dans la gamme de 2 à 8, à partir des résultats de spectroscopie de photo courant nous avons montré que les ratios  $R = 3$  et  $R = 4$  présentent les courants les plus élevés et qui concordent au compromis de présenter la valeur la plus petite de la résistance série et la plus élevée pour la résistance  $R_d$  déduites de la caractérisation par spectroscopie d'impédance et par la caractérisation I-V, le courant obtenu au ratio  $R=4$  est le plus élevé.

**REFERENCE-CHAPITRE IV**

- [1] Sahih soundous, « Etude de l'effet de la stoechiométrie des couches de nitrure de silicium SiN<sub>x</sub> enrichi en silicium sur les propriétés électrique d'un dispositif photovoltaïque », thèse de master, Université Saad Dahlab Blida, 2019.
- [2] N.Sahouane, « Elaboration, Modélisation et Caractérisation des Cellules Solaires de type IIIème Génération dotées de Couches Antireflets à Indice Gradue », thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, 2016
- [3] Abderrezek Mahfoud, « Modélisation des cellules solaires tandem à couches minces et à haut rendement », Thèse de Doctorat en science, université de Sétif ,2015.
- [4] F.Santiago, G.Belmonte, I.Mora-Seró And J.Bisquert , « Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy », phys. chem. chem. phys. 13, 9083–9118.(2011)
- [5] Sanjay Behura, Hatchinghoi Haokip, Charu Goel, Sasmita Nayak, Pramila Mahala, Rahul Kapadia & Omkar Jani, « Photovoltaic and impedance spectroscopic characteristics of heterojunction of graphene-PEDOT:PSS composite and n-silicon prepared via solution-based process », Materials Research Innovations, ISSN: 1432-8917, (2016)
- [6] P.Bhatt, K.Pandey, P. Yadav, B. Tripathi, Manoj Kuma, “Impedance Spectroscopic Investigation of the Degraded Dye-Sensitized Solar Cell due to Ageing” Hindawi Publishing Corporation, Volume 2016, Article ID 8523150.
- [7] M.S. Suresh, « Measurement of solar cell parameters using impedance spectroscopy », Solar Energy Materials and Solar Cells 43, 21(1996)
- [8] K. Al Abdullaha, C. Faisal Al Alloushb, M. J. Termaninic, C. Salame, « Low Frequency and Low Temperature Behavior of Si solar cell by AC Impedance Measurements, Energy Procedia ,19, 183 – 191,( 2012 )

# **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE**

---

### *Conclusion Générale*

Ce travail de recherche de doctorat a été orienté avec l'objectif principal de montrer la possibilité d'utiliser des matériaux à base de nanoparticules de silicium pour fabriquer des cellules photovoltaïques. Grâce au développement de la nanotechnologie, la réalisation de certaines structures de troisième génération est maintenant envisageable.

La formation de nanocristaux de silicium (Ncs-Si) au sein de la matrice de SiN est une piste de recherche intéressante pour le développement de la future génération de cellules photovoltaïques à haut rendement. Les Ncs-Si dans une matrice de SiO<sub>2</sub> ont été fortement étudiés ces dernières années. Ces systèmes semblent cependant limités à cause du fort caractère diélectrique de la matrice. Au contraire, les Ncs-Si dans une matrice de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ont été moins étudiés. Ils méritent une attention particulière notamment dans le cadre d'applications photovoltaïques car leur intégration pourrait être accélérée du fait de l'utilisation massive du nitrure de silicium dans la technologie actuelle.

L'objet de ces travaux de thèse a été l'élaboration et la caractérisation de nanoparticules de silicium (Nps-Si) immergées dans une matrice de nitrure de silicium. L'objectif étant d'identifier les conditions permettant d'obtenir des couches SiN<sub>x</sub> très riches en silicium pré-requises pour la fabrication de Nps-Si. Nous avons montré en particulier qu'il est possible d'élaborer des alliages de nitrure de silicium contenant un excès de silicium par rapport à la stoechiométrie.

Des couches SiN<sub>x</sub> ont été fabriquées par la technique LF-PECVD en utilisant comme gaz précurseurs l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) et le silane (SiH<sub>4</sub>). L'optimisation des paramètres de dépôt et de recuit a inclus un certain nombre de tests expérimentaux. D'après la littérature l'excès de silicium contenu dans la matrice est une condition préalable essentielle pour obtenir la précipitation et la cristallisation de nanocristaux de silicium dans une matrice de nitrure de silicium lors d'un recuit à haute température. C'est pourquoi un contrôle fin de ce paramètre a été nécessaire. Une série d'échantillons de compositions différentes a été réalisée. Pour cela, nous avons fait varier le rapport de débit des gaz précurseurs  $R = [\text{NH}_3] / [\text{SiH}_4]$  dans la gamme de 0.5 à 8 et nous avons trouvé des excès de silicium variant de 22% jusqu'à plus de 60%. Les analyses réalisées par la technique de faisceaux d'ions (SIMS) et RBS ont permis de déterminer la stoechiométrie des couches SiN<sub>x</sub> réalisées. Plusieurs moyens de caractérisation mettent en évidence la présence de Nps-Si dans ces couches. L'approche choisie a été la réalisation d'une étude comparative entre les différentes couches SiN<sub>x</sub> juste après dépôt et celle recuites, avec

comme objectif l'optimisation des paramètres (température et stœchiométrie) qui conduisent à la formation des nanocristaux (Ncs-Si) et qui nous permettent le contrôle de la taille et la distribution des nanocristallites dans la matrice. Les spectres DRX en lien avec les mesures de spectroscopie Raman indiquent que des nanoparticule du Si amorphes sont formées directement pendant le dépôt plasma et incorporés aux films en croissance. Après un recuit rapide (RTA) sous azote à 950°C pendant 70s, plusieurs techniques (DRX, MEB, Raman) ont démontré que les films contiennent simultanément les nanocristaux de silicium (Ncs-Si) de différentes tailles selon la stœchiométrie et la phase hexagone  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> qui est considérée par plusieurs travaux comme la phase la plus stable de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'étude des couches par la technique FTIR indique que Le traitement thermique à température croissante induit une exodiffusion d'hydrogène et un réarrangement des liaisons, une apparition et un décalage vers le bleu de l'épaule dans la gamme 850-900 cm<sup>-1</sup> sont attribués à une réorganisation des films en fonction des conditions de recuit croissantes. Ces observations ont été corrélées à la précipitation de nanocristaux de silicium par certains auteurs.

Parallèlement, nous avons suivi l'évolution de la photoluminescence de nos échantillons en fonction de la température de recuit. Les résultats de PL obtenus pour des couches préparées avec différentes stoechiométries confirment que les mécanismes d'émission sont optimaux pour un rapport R des gaz précurseurs égal à 4, ceci semble correspondre à la plus grande densité de Ncs-Si combinée à une taille moyenne d'environ 2 à 4 nm. Cela est particulièrement intéressant puisque l'énergie d'émission, et donc le gap associé, est dans ce cas de 1.7 à 1.9 eV ce qui correspond à la valeur requise pour un rendement de conversion optimum. Ainsi, une approche basée sur des cellules solaires tout Silicium nécessiterait la fabrication de matériaux dans lesquels la bande interdite du Si peut être contrôlée. L'énergie de gap des nanoparticules même insérées dans une matrice étant modulable, on peut penser réaliser des cellules solaires multijonctions ayant des rendements de conversion supérieurs aux rendements actuels. C'est dans ce contexte que nous avons réalisé ce travail de thèse.

L'augmentation de l'excès de silicium dans ces couches induit une croissance de la taille des nanoparticules de Si, et une réduction progressive dans l'espace optique s'est produit : le gap optique varie de 2,4 eV pour le rapport R = 6 à 1,3 eV pour SiNx élaborée à R = 0,5. Nous avons montré donc la possibilité de modifier le gap effectif du matériau après un recuit rapide optimum en modifiant les caractéristiques des nanostructures comme la taille et le degré de cristallinité.

En utilisant la spectroscopie de photo courant, nous avons mis en évidence le rôle joué par la présence des nanoparticules de silicium sur le transport de charges des structures étudiées.

Ainsi, nous avons prouvé qu'une configuration de transport latérale présente une meilleure sensibilité qu'une configuration verticale et qu'elle fournit davantage d'informations sur les différents seuils d'absorption en raison d'une réduction très considérable de la contribution du substrat. Par ailleurs, les résultats de spectroscopie de photo courant nous ont montré le potentiel des Ncs-Si pour des applications dans le domaine photovoltaïque en vue de l'amélioration de la réponse spectrale dans la gamme visible des cellules solaires de silicium grâce à l'absorption optique accrue du côté des hautes énergies. Il semblerait, à partir de l'analyse des photocourants que le ratio  $R=4$  présente le courant le plus élevé qui concorde avec les résultats constatés par la caractérisation I-V. les structures Ncs-Si/SiN<sub>x</sub> à ce ratio améliore le courant I<sub>sc</sub> et fait accroître le rendement de 1.5 % par rapport à la structure SiN<sub>x</sub>/Si qui ne contient pas de Ncs-si ( $R=6$ ).

L'impédance complexe d'un dispositif solaire en silicium monocristallin sous illumination a été étudiée expérimentalement dans la gamme de fréquences comprise entre 10 mHz et 100 kHz. Les variations de la partie réelle et de la partie imaginaire dans les régions basses fréquences (BF) et hautes fréquences (HF) indiquent des comportements différents des cellules solaires de ratios différents. Les variations dans la région BF sont dominantes et sont donc relatives aux effets d'interface de la couche SiN<sub>x</sub>.

Il a été observé qu'à partir de l'analyse des photo courants déduits de la caractérisation I-V que les ratios  $R=3$  et  $R=4$  présentaient les courants les plus élevés et qui concordent au compromis de présenter la valeur la plus petite de la résistance série et la plus élevée pour la résistance R<sub>d</sub> extraites de la caractérisation par spectroscopie d'impédance.

Cette étude suscite de nombreuses interrogations et ouvre la voie à de riches perspectives de recherche, avec des applications potentielles à la fois dans les domaines du photovoltaïque et de l'optoélectronique. Parmi les différentes directions d'investigation, nous pouvons citer :

- une étude plus approfondie sur le rôle des différents paramètres de dépôt. Dans nos investigations d'optimisation, un autre paramètre important a été considéré qui est la température de recuit de formation nécessaire à l'obtention de nanoparticules. Une température d'au moins 950°C est trouvée comme nécessaire à la formation de nanocristaux.

- Il serait intéressant de compléter ces travaux par l'étude de la fabrication de nanocristaux par des techniques de recuits rapides et diminuer encore plus la durée ou la température et préserver ainsi les caractéristiques de nos jonctions N/P. Quelques premiers tests ont été initiés. En effet l'obtention de Si-nps dans une matrice diélectrique requiert des températures assez importantes. Des recuits rapides ou des recuits laser permettent de faire germer rapidement les nanoparticules.
- Appliquer ces premiers résultats que nous avons obtenus sur des plaquettes de 4 pouces.
- Elaborer un prototype de cellules solaires à base de silicium multicristallin incluant les résultats probants développés sur le matériau étudié dans cette thèse.
- Réaliser des cellules solaires multijonctions ayant des rendements de conversion supérieurs aux rendements actuels.

L'ensemble de ce travail est une contribution à la compréhension de la formation des nanoparticules de silicium dans une matrice de nitrure de silicium. Il y a clairement encore beaucoup de travail expérimental à fournir pour permettre l'utilisation de ces nanoparticules de silicium dans des dispositifs photovoltaïques en particulier.

Liste des Publications et Communications

PUBLICATIONS INTERNATIONALES :

➤ *Relatives aux travaux de thèse :*

1. F.TIOUR, B.BENYAHIA, N. BRIHI, Sari, BR. MAHMOUD, A. Manseri, A. Guenda. "**Opto-structural properties of Si-rich SiNx with different stoichiometry**" - Applied Physics A "Materials science & processing" Vol.126:59, 2020 ISSN: 0947-8396
2. F.TIOUR, B.BENYAHIA, N. BRIHI, L.GUERBOUS, R. CHAOUI, I. MENOUS, BR. MAHMOUDI, A. MOUGAS, D. DAHMANE. "**Optical and Structural Characterization of Silicon rich SiNx:H films - Effect of Annealing Temperature**"- European Journal of Science and Technology EJOSAT, Issue 8, pp. 4-8, September 2016, ISSN:2148-2683.
3. BENYAHIA BEDRA, TIOUR FAIZA, GUERBOUS LAKHDAR, CHAOUI RACHID<sup>1</sup>, MENOUS ISA<sup>1</sup>, MAHMOUDI BRAHIM<sup>1</sup>, MEFOUED AMINE<sup>1</sup>, GUENDA ABDELKADER: "**Evolution of Optical and Structural Properties of Silicon Nanocrystals Embedded in Silicon Nitride Films with Annealing Temperature**"- Journal of Nano Research, Vol. 49, pp. 163-173, 2017

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES

➤ *Relatives aux travaux de thèse :*

1. F.TIOUR, B. BENYAHIA, N. BRIHI, L. GUERBOUS, R. CHAOUI, I. MENOUS, B. MAHMOUDI, MOUGAS, D. DAHMANE. "**Optical and structural characterization of silicon-rich SiNx:H films – Effect of annealing temperature**". 2<sup>nd</sup> international conference on computational and experimental science and engineering (ICCESEN-2015) 14-19 octobre 2015, antalya-turquie.
2. F. TIOUR, B. BENYAHIA, N. BRIHI, A.SARI, MENOUS, BR. MAHMOUDI. "**The effect of the annealing temperature on the size of the crystallites of rich-silicon nitride (SiNx)**". International Workshop on Silica Raw Material for Energetic **WISE'17**» 28–29 Mars 2017, à Alger- Hotel El Aurassi.
3. F. TIOUR, B. BENYAHIA, N. BRIHI, A.SARI, MENOUS, BR. MAHMOUDI: "**Influence of gas flow ratio on formation of silicon nanocrystals in SiNx:H**". Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference – ANNIC 2017 à Rome, Italie 18-20 Octobre 2017
4. F. TIOUR, B. BENYAHIA, N. BRIHI, A.SARI, L.GUERBOUS, Br. MAHMOUDI, A.GUENDA "**Study of optical and structural properties of SiN<sub>0.35</sub>:H**". International Symposium on Materials Chemistry –ISyMC à l'Université M'Hamed Bougara, Boumerdès 19-21 Mars 2018.

5. F.TIOUR, B. BENYAHIA, N. BRIHI, A.SARI, Br. MAHMOUDI, A.GUANDA, “**Opto-structural properties of Si-rich SiNx with different stoichiometry**”.5<sup>th</sup> International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (**ICCESEN-2018**). 12-16 October 2018, ANTALYA-TURKEY

6. F.TIOUR, B.BENYAHIA, N. BRIHI, Sari, A. MANSERI, BR. MAHMOUD.“**Correlation between the structural properties of the silicon nanoparticles embedded in nitride matrix, the stoichiometry and the temperature annealing**”. 6<sup>th</sup> International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (**ICCESEN-2019**). 23-27 October 2019, ANTALYA-TURKEY

7. F.TIOUR, B. BENYAHIA, N. BRIHI, Br. MAHMOUDI,A.MANSERI A.GUENDA “**Annealing temperature dependence of structural and optical characterization of silicon nanocrystal embedded in silicon-rich SiN<sub>0.38</sub> film**”. 4<sup>th</sup> International Symposium on Materials and Sustainable Development , Boumerdès- Algérie 12-14 November 2019

## COMMUNICATIONS NATIONALES

➤ *Relatives aux travaux de thèse*

1. F. TIOUR, B. BENYAHIA, N. BRIHI, L. GUERBOUS, R. CHAOUI, I. MENOUS, B. MAHMOUDI, H. MENARI, A. MEFOUED, M. TABLAOUI, A. MOUGAS, D. DAHMANE. “**Elaboration des nanostructures par PECVD –Etude par SIMS et Raman**” la journée d'étude Intéraction Lumière-Matière, 7 mai 2015 au département Matériaux et composants, faculté de physique.

2. F. TIOUR, B. BENYAHIA, N. BRIHI, B. MAHMOUDI, “**Caractérisation de nanocristaux de silicium dans du nitrure de silicium : Etude structurale et optique** ” Conférence Nationale sur la Chimie des Matériaux (CNCM), le 2 & 3 juillet 2019 à l'Université M'hamed Bougara Boumerdes, Algérie.

**ملخص:** تتناول هذه الرسالة تطوير ووصف جسيمات السيليكون النانوية (Nps-Si) المغمورة في مصفوفة من نيتريد السيليكون  $\text{SiN}_x$  باستخدام  $\text{SiH}_4$  و  $\text{NH}_3$  كغازات أولية. أظهرت هذه الدراسة أن نسبة تدفق الغاز  $R = \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  لها تأثير كبير على الخصائص الهيكلية والبصرية وبالتالي على الاستجابة الكهربائية للأغشية. تؤدي الزيادة في السيليكون الزائد في هذه الطبقات إلى نمو في حجم Nps-Si وانخفاض تدريجي في الفضاء البصري: تختلف الفجوة البصرية من 2.4 eV بالنسبة لنسبة تدفق الغازات  $R = 6$  إلى 1.3 eV لـ  $\text{SiN}_x$  المنتجة عند  $R = 0.5$ . لذلك أظهرنا إمكانية تعديل الفجوة الفعالة للمادة بعد التلدين السريع عند  $70 / 950^\circ\text{C}$  عن طريق تعديل خصائص البنية النانوية مثل الحجم ودرجة التبلور. يتطلب النهج القائم على الخلايا الشمسية المصنوعة من السيليكون بالكامل تصنيع المواد التي يمكن التحكم في فجوة نطاق Si فيها. كشفت نتائج اللعان الضوئي PL التي تم الحصول عليها للطبقات المحضرة بمقاييس متفاوتة مختلفة أن آليات الانبعاث هي الأمثل لنسبة غازات السلائف  $R = 4$ ، ويبدو أن هذا يتوافق مع أعلى كثافة Nps-Si مع حجم متوسط حوالي 4 إلى 5 nm. من التوصيف I-V، يقدم الهيكل نفسه أعلى تيار والذي يتوافق مع الحل الوسط لتقديم أصغر قيمة للمقاومة على التسلسل  $R_s$  والأعلى لمقاومة  $R_d$  المستنتجة من التوصيف بواسطة تحليل المعاوقة. أظهرت نتائج التحليل الطيفي الضوئي الناجم عن مساهمة الطبقة المركبة بوضوح وجود زيادة في الامتصاص على جانب الطاقة العالية المرتبط بـ Ncs-Si والذي يمكن أن يكون مثيراً للاهتمام جداً لتحسين كفاءة الخلايا الشمسية

**Abstract:** This thesis deals with the development and characterization of silicon nanoparticles (Nps-Si) immersed in a silicon nitride matrix  $\text{SiN}_x$  using  $\text{SiH}_4$  and  $\text{NH}_3$  as precursor gases. This study has shown that the gas flow ratio  $R = \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  has a significant effect on the structural and optical properties and therefore on the electrical response of the films. The increase in excess silicon in these layers induces a growth in the size of Nps-Si and a gradual reduction in the optical space has occurred: the optical gap varies from 2.4 eV for the ratio  $R = 6$  at 1.3 eV for  $\text{SiN}_x$  produced at  $R = 0.5$ . We have therefore shown the possibility of modifying the effective gap of the material after rapid annealing at  $950^\circ\text{C} / 70\text{s}$  by modifying the characteristics of the nanostructures such as the size, the degree of crystallinity. An approach based on all-silicon solar cells would require the production of materials in which the Si band gap can be controlled. The results of PL photoluminescence obtained for layers prepared with different stoichiometries revealed that the emission mechanisms are optimal for a ratio of precursor gases  $R = 4$ , This seems to correspond to the greater density of Nps-Si combined with an average size of approximately 4 to 5 nm. From characterization IV, the same structure presents the highest current and which agrees with the compromise of presenting the smallest value of the series resistance  $R_s$  and the highest for the resistance  $R_d$  deduced from the characterization by impedance spectroscopy. The results of photocurrent spectroscopy due to the contribution of the composite layer clearly demonstrated the existence of an increase in absorption on the high energy side associated with Ncs-Si which could be very interesting for the improvement of the solar cells efficiency.

**Résumé :** Cette thèse traite de l'élaboration et de la caractérisation de nanoparticules de silicium (Nps-Si) immergées dans une matrice de nitrure de silicium  $\text{SiN}_x$  en utilisant  $\text{SiH}_4$  et  $\text{NH}_3$  comme gaz précurseurs. Cette étude a montré que le rapport de débit de gaz  $R = \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  a un effet significatif sur les propriétés structurales et optiques et donc sur la réponse électrique des films. L'augmentation de l'excès de silicium dans ces couches induit une croissance de la taille de Nps-Si et une réduction progressive dans l'espace optique s'est produit : le gap optique varie de 2,4 eV pour le rapport  $R = 6$  à 1,3 eV pour  $\text{SiN}_x$  élaborée à  $R = 0,5$ . Nous avons montré donc la possibilité de modifier le gap effectif du matériau après un recuit rapide à  $950^\circ\text{C}/70\text{s}$  en modifiant les caractéristiques des nanostructures comme la taille, le degré de cristallinité. Une approche basée sur des cellules solaires tout Silicium nécessiterait la fabrication de matériaux dans lesquels la bande interdite du Si peut être contrôlée. Les résultats de Photoluminescence PL obtenus pour des couches préparées avec différentes stoechiométries ont révélé que les mécanismes d'émission sont optimaux pour un rapport des gaz précurseurs  $R=4$ , Ceci semble correspondre à la plus grande densité de Nps-Si combinée à une taille moyenne d'environ 4 à 5 nm. A partir de la caractérisation I-V, la même structure présente le courant le plus élevé et qui concorde au compromis de présenter la valeur la plus petite de la résistance série  $R_s$  et la plus élevée pour la résistance  $R_d$  déduites de la caractérisation par spectroscopie d'impédance. Les résultats de la spectroscopie photocourant en raison de la contribution de la couche composite ont clairement démontré l'existence d'une augmentation de l'absorption du côté haute énergie associé au Ncs-Si qui pourrait être très intéressante pour l'amélioration du rendement des cellules solaires.

