

Synthèse de nanoparticules de SiC-2H dans une matrice de a-SiC_xN_y:H par plasma micro-onde dans le mélange gazeux N₂/H₂/Ar/hexaméthylsilazane



Amanda Thouvenin¹, Simon Boulou¹, Thomas Bieber¹, Laurent Le Brizoul², Patrice Miska¹, Ludovic De Pouques¹, Jean-Luc Vasseur¹, Mohammed Belmahi¹, Jamal Bougdira¹
 Contact email: mohammed.belmahi@ijl.nancy-universite.fr

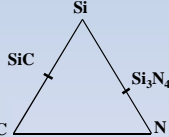
(1) Université de Lorraine, Institut Jean Lamour - CNRS UMR 7198, Département CP2S, Faculté des Sciences et Technologies, B.P. 70239, Bd des Aiguillettes, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France
 (2) Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel CNRS UMR 6502, 2 rue de la Houssinière, B.P. 32229, F-44322 Nantes Cedex 3, France



Introduction

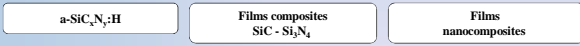
➤ SiCN : Une large gamme de stœchiométries

SiC
Semi-conducteur
E_g ≈ 2.3 – 3.2 eV
n ≈ 2.6



Si₃N₄
Diélectrique
E_g ≈ 5 eV
n ≈ 2.0

➤ Plusieurs nanostructurations



➤ Des propriétés variées

Applications optiques¹
Revêtements AR, couches de passivation pour le PV

Applications mécaniques²
Dureté élevée
Résistance à l'oxydation

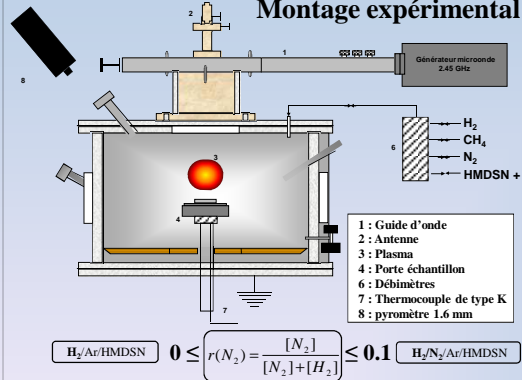
Applications optoelectroniques³
Photoluminescence

[1] Vetter et al., TSE 451-452, 2004

[2] Kiesel et al., Nature 374, 1994

[3] Du et al., JAP 99, 2006

Montage expérimental



Paramètres de dépôt

- p = 25 mbar
- P_{micro-onde} = 600 W
- Flux total = 65 sccm
- 0.5 sccm HMDSN
- 15 sccm Ar
- [N₂] + [H₂] = 15 sccm
- Substrats : wafers de Si

Caractérisation des films

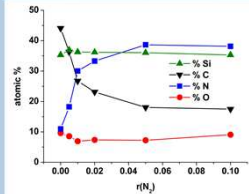
- Composition : XPS, FTIR
- Optique : ellipsométrie spectroscopique
- Nanostructuration : DRX, MET

Caractérisation du plasma

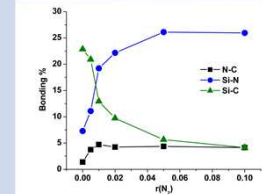
- Optical Emission Spectroscopy
- Spectroscopie d'absorption IR

Effet d'un faible ajout de N₂ dans le mélange gazeux

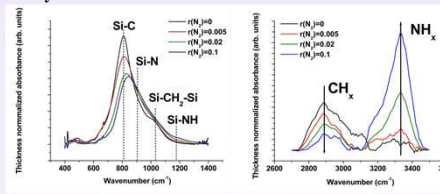
Composition XPS



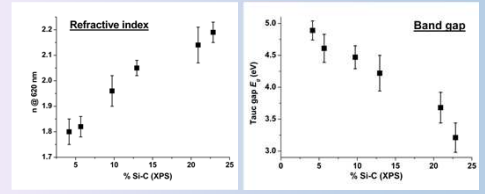
Liaisons XPS



Analyse FTIR



Constantes optiques



- Forte variations de % C et % N
- Variations principalement pour r(N₂) < 0.05

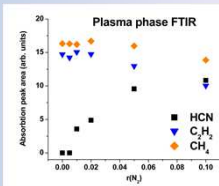
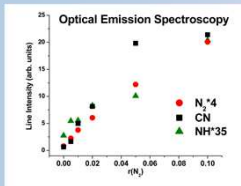
- Contrôle fin des densités de liaisons de Si-C et Si-N
- Les liaisons Si-N remplacent les liaisons Si-C

- Liaisons Si-C remplacées par liaisons Si-N
- Diminution de CH_x
- Augmentation de NH_x

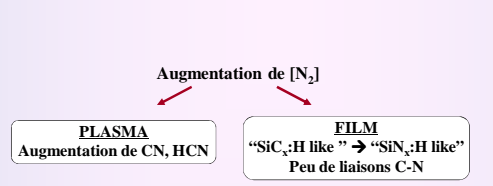
- n augmente avec Si-C % : SiC (2.6) à un plus grand n que Si₃N₄ (2.0)
- Eg décroît avec Si-C % : SiC (≈ 3 eV) à un Eg plus faible que Si₃N₄ (5.0 eV)

➔ Contrôle de n et Eg en fonction de la densité de liaisons Si-C

Analyse du plasma



Discussion : mécanisme de dépôt



Deux effets combinés

- Réactions de CH_x avec N et/ou N₂ création de CN et HCN pompés hors du réacteur
- Plus grande affinité de Si avec N Films minces "SiN_x:H like"^[4]

[4] Chen et al., DIRM 14 2005

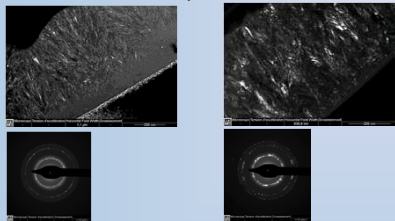
➔ Contrôle de la composition chimique et des propriétés optiques du dépôt avec ajout d'un faible flux de N₂ qui réagit avec C

H₂/Ar/HMDSN : température du substrat

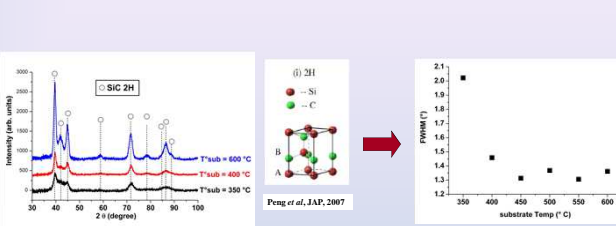
MET, FIB et diffraction électronique : Micrographies de nanoparticules de SiC incorporées dans une matrice de a-SiC_xN_y:H



350 °C ≤ T_{synthèse} ≤ 600 °C



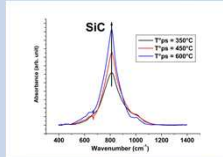
Contrôle de la dépendance de la taille des nanoparticules



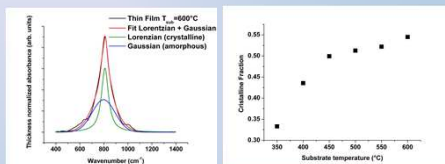
- Les nanoparticules de SiC sont la seule phase cristalline : polytype SiC-2H
- Synthèse de NPs de SiC à basse température de synthèse (350 °C) compatible avec une technologie type microélectronique
- Diminution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) avec l'augmentation de la température
- Augmentation de la taille des NPs (estimée entre 10 et 40 nm)

➔ Contrôle de la taille des nanoparticules en fonction de la température de substrat

- Spectre FTIR → Informations à propos de la cristallinité du film
- Calcul de la fraction cristalline de SiC :
- Décomposition en une gaussienne (amorphe) + une lorentzienne (cristalline)^[5]



$$\text{Fraction cristalline} = \frac{A_{\text{Lorentzienne}}}{A_{\text{Lorentzienne}} + A_{\text{Gaussienne}}} \quad [5] \text{Calkrago et al, TSE, 2002}$$



➔ Augmentation de la cristallinité du film avec la température

Conclusion

Plasma micro-onde de H₂/Ar/HMDSN = un procédé flexible
 Obtention de nanoparticules de SiC-2H incluses dans une matrice de SiC_xN_y:H à des températures aussi basses que T < 350 °C.

- L'ajout d'un faible flux de [N₂] au mélange H₂/Ar/HMDSN induit :
 - Variations importantes de la composition et des constantes optiques
 - Le dépôt passe de "SiC_x:H like" à "SiN_x:H like"
 - n et Eg sont modulés avec précision sur une large bande de valeurs
 - L'azote ajouté réagit avec le carbone qui n'est pas incorporé dans le film

Mesure des propriétés de passivation pour des applications PV
 Meilleure connaissance des mécanismes de dépôt (réactions dans le plasma et/ou à la surface.)

- Hausse de la température de substrat
 - Cristallinité plus élevée
 - Nanocristallites plus grosses

Mesure des propriétés de photoluminescence