

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENE »
FACULTE DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Matériaux

Par : LATRECHE Farid

Sujet

Elaboration et caractérisation de couches minces de silicium amorphe hydrogéné : Effets de l'épaisseur, de la température de dépôt et de la pression d'hydrogène

Soutenu publiquement le 16 / 05/ 2011 devant le Jury composé de:

| | | |
|------------------|------------------------------------|----------------------|
| Mr-F.BOUBENIDER, | Professeur, à l'USTHB | Président |
| Mr-M.KECHOUANE, | Professeur, à l'USTHB | Directeur de Mémoire |
| Mme- A. ABABOU | Professeur, à l'USTHB | Examineur |
| Mr- N. BENREKAA, | Maitre de Conférences/A, à l'USTHB | Examineur |
| Mr- R. CHERFI, | Maître assistant/A, à l'USTHB | Invité |

A MA MERE ET MON PERE.

A mes frères, sœurs, belles sœurs et neveux

A mes tantes et cousins

Qui habitent dans mon cœur.

Je dédie ce travail

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'«Equipe Couches Minces et Semi-conducteurs » du Laboratoire de Physique des Matériaux de la Faculté de Physique de l'U.S.T.H.B.

Il a été réalisé sous la direction de Mr KECHOUANE Mohamed, Professeur à l'U.S.T.H.B, je le remercie profondément pour m'avoir accepté dans son équipe de recherche, d'avoir dirigé ce travail et de m'avoir initié à la recherche.

Avant de commencer ce manuscrit, je voudrai remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidé et soutenu au cours de ces trois années de thèse, et je souhaiterai rendre hommage à une personne très spéciale dans notre équipe, il s'agit bien de Mr. Rabah CHERFI, qui m'a beaucoup assisté et aidé dans les moments difficiles. Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans ses critiques constructives et les discussions fructueuses que nous avons eu ensemble. Je tiens à lui témoigner ma profonde reconnaissance et je lui dis : « merci Rabah, iâchek ».

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des personnes présentes dans le jury pour avoir accepté de juger ce travail :

-Monsieur F. BOUBNIDER, Professeur à l'U.S.T.H.B, d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.

- N. BENRAKAA, Maître de Conférence à l'U.S.T.H.B, Monsieur R. CHERFI, chargé de Recherche à l'U.S.T.H.B, Mme A.ABABOU, Professeur à U.S.T.H.B, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir accepté de juger ce travail.

Une mention particulière doit être attribuée à tous les collègues du laboratoire, pour leur soutien, leur disponibilité et leur sympathie. Je tiens à remercier tout particulièrement A. FEDALA, K. MOKEDDEM, L. ZOUGAR, A. BRIGHET, A. BENABDELMOUMEN, N. KHELIFATI, Y. SEBA, L. LAIDOUDI, S. TATA, A.LAMI, K. HAMMOUDI-FEDALA, Dr .F. HAMADACHE, Dr. A. RAHAL, H. ALI, M. ZOUAOUI, D. BOUGHCHICHE, A. BOUGHALOUT, sans oublier Bien sur Monsieur A. KEFFOUS et Monsieur F. KEZOULA, H. MENARI pour leur aides précieuses, et qui m'ont permis d'effectuer des mesures de transmission optique à l'U.D.T.S.

Je remercie surtout ma famille particulièrement mon père et ma mère et surtout ma sœur saida qui ont été toujours disponibles pour moi à la maison sans oublier mes amis pour leurs encouragements et leurs soutiens.

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| I-Revue bibliographique sur l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés du a-Si :H..... | 3 |
| Partie I : Le silicium amorphe hydrogéné | 3 |
| I-1 Rôle de l'hydrogène | 3 |
| I-2 Les particularités du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) | 4 |
| I-3 Modes de vibrations des liaisons Si-H..... | 5 |
| I-3-a La bande autour de 2000 cm⁻¹ | 6 |
| I-3-b La bande autour de 850 cm⁻¹ | 6 |
| I-3-c La bande autour de 640 cm⁻¹ | 6 |
| I-4 La teneur en hydrogène lié (C_H) dans le matériau | 7 |
| I-5 Le facteur de microstructure (R) du matériau | 7 |
| Partie II : Revue sur les travaux réalisés au sein de l'Equipe couches minces..... | 8 |
| A – Effets de la pression d'hydrogène | 8 |
| B – Effets de la température de dépôt | 20 |
| C – Effets de l'épaisseur..... | 26 |
| II Méthodes de dépôt..... | 31 |
| II.1 Rappels sur les méthodes de dépôt..... | 31 |
| II-1-1 Décomposition chimique d'un gaz | 31 |
| II-1-1-1 Décomposition thermique | 32 |
| II-1-1-2 Décomposition par plasma..... | 33 |
| II-1-2 L'évaporation sous vide | 33 |
| II-1-3 La pulvérisation cathodique | 34 |
| II-1-3-1 Pulvérisation classique | 34 |
| II-1-3-1-1 Pulvérisation par faisceau d'ions | 34 |
| II-1-3-1-2 Pulvérisation plasma | 35 |
| II-1-3-2 Pulvérisation plasma assisté d'un champ magnétique | 35 |
| II-2 Pulvérisation DC assistée d'un magnétron | 38 |
| II-2-1 Le plasma..... | 38 |
| II-2-2 Mécanisme de pulvérisation (ou de maintien du plasma) | 38 |
| III Groupe de Dépôt - Techniques de caractérisation et d'analyse | 40 |
| III. 1 Groupe de dépôt | 40 |
| III. 1.1 Les bouteilles de gaz..... | 40 |
| III .1.2.Groupe de pompage..... | 40 |
| III. 1.3. Générateur de tension | 41 |
| III.1.4. Appareils de chauffage et mesure de la température | 41 |
| III.1.5. Cible de pulvérisation et porte- substrats | 44 |
| III. 2 Le dépôt | 44 |
| III. 2 1. Type et préparation des substrats | 44 |
| III.2.1.a Type des substrats..... | 44 |
| III.2.1.b Préparation des substrats | 44 |
| III.2.2 Procédure de dépôt | 45 |
| III. 3 Techniques de caractérisation et d'analyse | 46 |
| III.3.1 Transmission optique..... | 47 |
| III.3.2 Mesures électriques | 49 |
| III.3.2 .1 Réalisation des contacts..... | 49 |
| III.3.2 .2 Dispositif de mesure | 50 |
| III.3.2.3 Procédure de mesure..... | 53 |
| III.3 .3 Spectroscopie d'absorption infrarouge..... | 55 |

| | |
|---|-----------|
| III.3.3.1. Dispositif expérimental..... | 55 |
| III.3.3.2 Principe de la méthode | 57 |
| III.3.3.3 Procédure de traitement du spectre infrarouge | 58 |
| IV Résultats expérimentaux et discussions | 61 |
| IV. 1 Effet de la température de dépôt | 61 |
| IV. 1.1 Caractéristiques physicochimiques | 62 |
| IV. 1.2 Caractéristiques optiques | 66 |
| IV. 1.3 Caractéristiques électriques | 68 |
| Conclusion..... | 73 |
| IV.2 Effet de la pression partielle d'hydrogène..... | 74 |
| IV.2.1 Propriétés physico-chimiques | 74 |
| IV.2.1.a Evolution des spectres d'absorption IR en fonction de la pression partielle d'hydrogène..... | 74 |
| IV.2.1.b Paramètre de microstructure | 75 |
| IV.2.2 Caractéristiques optiques | 76 |
| IV.2.2.a Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de débit d'hydrogène | 76 |
| IV.2.1.b Evolution des paramètres optiques en fonction du débit d'hydrogène..... | 77 |
| IV.2.3 Caractéristiques électriques | 79 |
| Conclusion..... | 82 |
| IV.3 Effet de l'épaisseur des couches..... | 83 |
| IV.3.1 Propriétés physico-chimiques | 83 |
| IV.3.2 Caractéristiques optiques | 86 |
| IV.3.3 Caractéristiques électriques | 88 |
| Conclusion..... | 91 |
| Conclusion générale | 92 |
| Références bibliographiques | 94 |



Introduction Générale

Introduction générale

Depuis ces dernières décennies, un intérêt croissant est porté à l'élaboration du silicium amorphe hydrogéné en couches minces. En effet, ce matériau et ses alliages font l'objet d'un grand nombre de travaux sur le plan fondamental ainsi que sur le plan technologique. Ce genre de semi-conducteurs trouve des applications dans plusieurs domaines: en microélectronique, en optoélectronique, en micromécanique, en détection, en revêtement de protection...etc. Ces matériaux peuvent être élaborés par diverses techniques de dépôt. Toutes les études entreprises montrent que les propriétés du matériau dépendent fortement de la technique d'élaboration elle-même ainsi que des conditions de préparation.

Le silicium en couches minces est très étudié (surtout le microcristallin et le polycristallin) en raison de sa compatibilité avec la technologie électronique actuelle basée sur le silicium monocristallin. Il est largement utilisé de par le monde dans diverses applications de grande consommation: les écrans TFT, les cellules solaires par exemple. Il a même tendance à remplacer d'autres matériaux plus onéreux tels que l'AsGa dans les lecteurs CD. Son important potentiel d'utilisation dans des dispositifs électroniques et photovoltaïques lui donne une place très importante dans le domaine de la recherche sur les matériaux. Les principaux intérêts portés à ce matériau résident dans son faible coût de fabrication ainsi que dans la possibilité de le synthétiser sur des substrats bon marché (verre, polymères...) à basse température.

Différentes techniques d'élaboration ont été mises en œuvre pour déposer le silicium en couches minces à l'exemple des techniques chimiques (PECVD, LPCVD...), et les techniques physiques (MBE, pulvérisation cathodique...). Chacune d'elles présentent des avantages et des inconvénients. L'utilisation de silicium en microélectronique exige une plus grande stabilité de ses propriétés électroniques qui dépendent fortement de la technique d'élaboration ainsi que de ses conditions expérimentales utilisées. A cet effet, la compréhension et la maîtrise de l'influence des paramètres de préparation des couches obtenues à partir de ce matériau constituent une étape importante en vue de l'obtention d'un matériau de bonne qualité tant du point de vue structurale que d'un point de vue électronique

Dans le présent travail, nous avons élaboré des échantillons de silicium amorphe hydrogéné en couches minces en utilisant la technique de « pulvérisation plasma en continu, assistée d'un champ magnétique ». L'avantage majeur de cette technique réside dans le découplage des différentes sources du matériau (silicium et hydrogène). Ceci est possible en contrôlant, indépendamment, les pressions des différents gaz présents. Nous nous proposons d'étudier le silicium en couches minces déposées par cette technique en étudiant l'influence des différents paramètres de dépôt sur les propriétés des films déposés. Dans cette étude nous avons étudié l'effet de l'épaisseur des couches, de la pression partielle d'hydrogène et de la température de dépôt sur les propriétés des couches minces de a-Si : H.

Le présent travail présenté dans ce manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Dans le chapitre I, nous allons passer en revue les principaux résultats obtenus de travaux réalisés au sein de laboratoire Couches Minces et Semiconducteurs se rapportant à des études relatives sur les effets des différents paramètres de dépôt (pressions des gaz, température, puissance...etc.) sur les propriétés des films de a-Si:H déposés par pulvérisation cathodique DC magnétron. Pour cela, nous mettrons l'accent sur les travaux réalisés par M^{rs} Beldi, Cherfi, Benabdelmoumen et Khellifati. Nous finirons par une comparaison de ces études avec quelques travaux choisis dans la littérature.

Dans le chapitre II, nous décrivons brièvement le principe des méthodes de dépôt les plus utilisées et nous mettrons l'accent sur la technique de pulvérisation plasma en continu, assistée d'un magnétron, que nous avons utilisé dans cette étude.

Dans le chapitre III, nous présentons les différentes composantes du groupe de dépôt ainsi que les étapes suivies pour élaborer les échantillons et qui constituent le protocole adopté. Nous décrivons, ensuite, les différentes techniques de caractérisation utilisées pour suivre l'évolution du matériau

Dans le chapitre IV, nous présentons une synthèse des différents résultats expérimentaux obtenus dans cette étude et nous les discuterons et nous terminerons par une conclusion générale et quelques perspectives.



Chapitre I

**Revue bibliographique sur
l'effet des paramètres de
dépôt sur les propriétés du
a-Si:H**

I- Revue bibliographique sur les effets des paramètres de dépôt sur les propriétés du a-Si :H

Ce chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les effets induits par les paramètres de dépôt (température de dépôt, pression partielle d'hydrogène, épaisseur des couches) sur les propriétés des couches minces de silicium amorphe hydrogéné élaborées par pulvérisation cathodique DC magnétron. Dans la première partie, nous rappelons brièvement les principales propriétés du matériau en mettant l'accent sur les grandeurs physiques permettant de suivre l'évolution des films de a-Si:H élaborés. Dans la deuxième partie, nous présentons les principaux résultats obtenus de travaux réalisés au sein de notre équipe Couches Minces et Semiconducteurs se rapportant à des études relatives à l'effet des paramètres de dépôt cités précédemment.

Partie I : Le silicium amorphe hydrogéné

I-1 Rôle de l'hydrogène

L'importance de la densité d'état de défauts ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$) dans la bande interdite du silicium amorphe (a-Si), confère à ce dernier des qualités électroniques médiocres le rendant ainsi impropre aux applications en électronique. Cette densité d'état est due essentiellement aux liaisons pendantes qu'il faut passiver afin de diminuer leur nombre important.

Cet inconvénient peut être pallié en incorporant de l'hydrogène dans la matrice du matériau soit durant le dépôt de la couche soit après. Ces résultats ont été démontrés expérimentalement à la fin des années soixante par Chittick et al [1], qui ont rapporté la possibilité de diminuer cette densité de liaisons pendantes en injectant de l'hydrogène dans la couche de silicium amorphe (a-Si). Ces travaux ont été complétés par Spear et Le Comber [2] et par Carlson et Wronski [3], qui ont démontré que par cet apport d'hydrogène dans le silicium amorphe qu'ils ont déposé, la densité d'état a diminué de plusieurs ordres de grandeurs. En effet, en 1979 Moustakas [4] a pu mesurer une densité d'états de l'ordre de $10^{15} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ dans des couches minces de silicium amorphe hydrogéné préparées par

pulvérisation plasma. Cette densité est largement inférieure à celle trouvée dans le silicium amorphe, qui est de l'ordre de $10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$.

Ceci a été vérifié expérimentalement et expliqué par Madan et al [5]. Cette compensation ou passivation fait passer les états d'énergie (dus aux liaisons pendantes) loin dans la bande de valence, étant donné que la liaison Si-H est covalente et fortement énergétique 3.3 eV contre 2.3eV pour la liaison Si-Si.

En plus de la diminution de la densité d'états dans le gap du silicium amorphe (a-Si) un des effets importants de l'injection de l'hydrogène dans le matériau est que ce dernier devient photoconducteur et son gap optique s'élargit. Ceci a donné la possibilité d'utilisation de ce matériau (a-Si:H) dans des applications très intéressantes telles que les détecteurs de lumière, cellules solaires...

L'étude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés optoélectroniques et structurales du a-Si:H est très importante pour caractériser ce matériau. D'autre part, il a été montré que les caractéristiques du matériau sont étroitement liées à la manière avec laquelle l'hydrogène se lie au silicium.

I-2 Les particularités du silicium amorphe hydrogène (a-Si:H)

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) est un semiconducteur, qui présente une structure désordonnée, caractérisé par l'existence des liaisons pendantes qui jouent le rôle de centres pièges et de recombinaison pour les porteurs de charge, contrairement à son homologue le silicium cristallin c-Si, qui présente une structure ordonnée. L'intérêt du silicium amorphe n'est apparu que lorsque l'hydrogène lui a été ajouté, ce qui a rendu le dopage du matériau possible et a ouvert la voie pour d'éventuelles applications en microélectronique. Parmi les grands avantages que présente le a-Si:H, on cite :

- Son faible coût de production
- La possibilité de le déposer sur des grandes surfaces.
- Utilisation d'une grande variété de substrats bon marché (verres, plastiques, polymères...).
- La facilité de préparation avec une technologie basse température (< 400°C).

- La forte absorption de la lumière visible (coefficient d'absorption 10-20 fois supérieur à celui du c-Si autour de 500 nm).
 - Un gap optique modulable, ce qui permet une bonne exploitation du spectre solaire dans le domaine de la conversion photovoltaïque.
- Néanmoins, le a-Si : H possède quelques inconvénients tels que :
- Présence d'un nombre important de défauts dans sa structure.
 - La faible mobilité des porteurs de charge.
 - Dégradation de rendement des cellules solaires, réalisées à base de a-Si:H lors d'une exposition prolongée à la lumière (Effet Staebler-Wronski) [6].

I-3 Modes de vibrations des liaisons Si-H

En vue d'étudier l'influence de l'incorporation de l'hydrogène dans le silicium amorphe (a-Si) sur les propriétés optoélectroniques et structurales, il est d'usage d'identifier et de classer toutes les différentes configurations de liaison de l'hydrogène avec les atomes de silicium. L'une des méthodes couramment utilisée pour ça est la spectroscopie d'absorption infrarouge, une technique qui a permis la détection de l'hydrogène dans des couches minces de a-Si:H déposées par décomposition de silane sous décharge luminescente vers le milieu des années 1970 [7].

Lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse une couche mince de a-Si:H, on observe une absorption sélective de ce rayonnement. Cette absorption correspond à des fréquences caractéristiques associée à des modes vibrationnels bien déterminés. Par la suite, une détermination de la concentration des différentes configurations des liaisons Si-H est possible moyennant un certain nombre d'hypothèses qui sont bien détaillées dans les références [8-10].

Plusieurs études ont été réalisées sur les couches de a-Si:H déposées par plusieurs techniques [11-14], qui ont permis de déterminer la nature et le nombre des liaisons Si-H.

Dans un spectre d'absorption infrarouge typique du a-Si:H, les trois bandes les plus étudiées se situent autour de 2000, 850 et 640 cm^{-1} [15-20].

a) La bande autour de 2000 cm⁻¹, mode d'élongation (Stretching) :

Dans ce mode, l'atome d'hydrogène vibre suivant la direction de la liaison Si-H. Pour les groupes de liaisons monohydrides Si-H isolées, la bande correspondante est souvent centrée autour de 2000 cm⁻¹. La présence de groupes dihydrides (Si-H₂), des chaînes dihydrides (Si-H₂)_n et des groupements trihydrides (Si-H₃) dans la couche amorphe est souvent signalée par des déplacements de ces modes vers 2090, 2100 et 2145 cm⁻¹ respectivement.

b) La bande autour de 850 cm⁻¹, mode de flexion (Bending) :

L'apparition de ces modes résulte d'un mouvement dans le plan de deux liaisons Si-H sur un même site Si, dont la vibration s'effectue perpendiculairement à la direction de la liaison. Dans le cas d'une configuration SiH₂, une vibration de flexion des deux atomes H qui s'effectue dans le plan des liaisons et qui entraîne un changement de l'angle des deux liaisons est dite de cisaillement. Les bandes d'absorption correspondant à ces modes n'apparaissent que pour les polyhydrides suivants :

- Une bande centrée autour de 875-880 cm⁻¹, attribuée au groupe Si-H₂.
- Un doublet dont les composantes sont centrées respectivement autour de 845 et 890 cm⁻¹, attribué à des groupes polyhydrides (Si-H₂)_n. La présence de ces groupes est confirmée par l'apparition des bandes d'élongation.

c) La bande autour de 640 cm⁻¹, mode de balancement (Wagging)

Ce mode concerne tous les types de liaisons Si-H qui peuvent être présentes dans la couche de a-Si:H : monohydrides SiH, dihydrides SiH₂ et polyhydrides SiH₃. L'aire sous cette bande est proportionnelle à la teneur totale en hydrogène lié dans le matériau. La position de ces bandes d'absorption est généralement admise dans l'ensemble des laboratoires travaillant sur le silicium amorphe hydrogéné. Des déplacements de ces pics peuvent être observés (de 20 à 30 cm⁻¹). Ils sont dus aux techniques et aux conditions de dépôt, d'une part, et à la composition chimique du matériau (présence d'impuretés) d'autre part [20].

I-4 La teneur en hydrogène lié (C_H) dans le matériau :

L'intensité intégrée " I_ω " de chaque pic d'absorption caractérisé par un nombre d'onde ω_t , est définie comme :

$$I = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (\text{I-1})$$

L'estimation de la teneur absolue en hydrogène (C_H) peut être obtenue par des techniques nucléaires, comme NRA (Nuclear Reaction Analysis) et ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). La corrélation entre C_H et l'intensité intégrée I_ω a permis de trouver une proportionnalité entre elles, qui s'écrit [21, 19,22-25] :

$$C_H(\omega) = A_\omega \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (\text{I-2})$$

Où A_ω est un facteur de proportionnalité appelé constante d'oscillateur.

Nous prenons comme valeurs de A_ω associées aux nombres d'onde $\omega_t=640, 2000$ et 2100 cm^{-1} celles obtenues par Langford et al [19] et qui sont couramment utilisées dans la littérature : $A_{640}=2,1.10^{19} \text{ cm}^{-2}$, $A_{2000}= (9,0\pm 1,0).10^{19} \text{ cm}^{-2}$ et $A_{2100}= (2,2\pm 0,2).10^{20} \text{ cm}^{-2}$. Ces facteurs permettent une estimation de la concentration C_H . D'autres valeurs utilisées dans la littérature [20,26] permettent un calcul de C_H en pourcentage : $A_{2000}= 0,282$, $A_{2100}=0,187$.

I-5 Le facteur de microstructure (R) du matériau

Le facteur de microstructure R_{2090} est une caractéristique du matériau, il est défini comme suit :

$$R = \frac{I_{2090}}{I_{2000} + I_{2090}} \quad (\text{I-3})$$

I_{2090} et I_{2000} représentent, respectivement, l'aire du pic d'absorption dû aux liaisons polyhydrides Si- H_n et monohydrides Si-H. Sa variation indique un changement structural de la

matrice du matériau à travers la concentration des liaisons Si-H polyhydrides par rapport à celle des monohydrides. Plus R_{2090} est petit, plus le nombre de liaisons multihydrides (Si-H₂ ou Si-H₃) est faible. Ces liaisons peuvent être facilement brisées car elles ont une énergie de liaison plus faible, elles génèrent un matériau dont les propriétés électroniques se dégradent beaucoup à une exposition prolongée à la lumière (effet Staebler-Wronski)[6].

Partie II : Revue sur les travaux réalisés au sein de l'Equipe Couches Minces

Il faut signaler que parmi les paramètres expérimentaux de dépôt, la pression d'hydrogène et la température de dépôt ont déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études réalisés au sein de l'Equipe "Couches Minces et Semiconducteurs" du Laboratoire de Physique des Matériaux. Parmi ces travaux, nous pouvons citer ceux de N. Beldi [10], R. Cherfi [27], A. Ben Abdelmoumene [28] et N. Khelifati [29].

Les principaux résultats trouvés par ces auteurs concernant chaque paramètre de dépôt seront discutés dans la suite avec une comparaison avec quelques travaux choisis dans la littérature.

A- Effets de la pression d'hydrogène

L'étude menée par N. Beldi [10] a montré que la vitesse de dépôt dépend des pressions partielles d'argon et d'hydrogène. Cette dépendance est plus au moins importante d'un groupe à l'autre.

N. Beldi a observé que la vitesse de dépôt varie différemment dans deux phases suivant le domaine de la pression partielle d'hydrogène, comme le montre la **figure I.1**.

La phase de croissance de la vitesse de dépôt V_d à partir des faibles pressions d'hydrogène correspond à une augmentation du courant de décharge. Ceci montre que l'hydrogène participe effectivement à la décharge, mais étant très léger il ne peut participer sous forme d'ions H^+ à la pulvérisation. Par conséquent, on peut penser que l'argon réagit très facilement avec l'hydrogène suivant la réaction [30] : $Ar+H_2 \rightarrow ArH^++H$

Pour donner des ions ArH^+ qui participent simultanément à la décharge et à la pulvérisation.

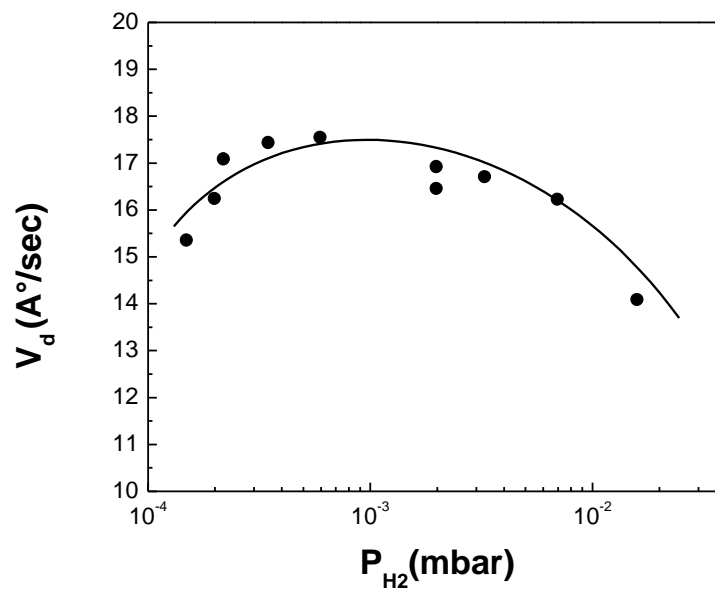


Figure I.1 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle d'hydrogène (puissance=180W, $P_{Ar}=9.3 \times 10^{-3}$ mbar[10]).

La phase de décroissance de V_d à partir de $P_{H_2}=6 \times 10^{-4}$ mbar, est généralement associée à l'augmentation de la proportion des ions H^+ qui participent à la décharge sans pour autant participer à la pulvérisation [31].

Concernant les mesures de transmission optique, N. Beldi a observé que l'effet de la concentration d'hydrogène sur le silicium amorphe hydrogéné déposé en couches minces se manifeste par l'augmentation du gap optique. Sur **la figure I.2**, nous avons représenté les variations du gap optique E_g en fonction de la concentration d'hydrogène. La courbe (a) est relative à des échantillons de la série standard et la courbe (b) à des échantillons déposés dans les mêmes conditions que (a) mais à une pression en argon plus faible ($P_{Ar}=6.5 \times 10^{-3}$ mbar). On note d'une manière générale que l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice du silicium amorphe conduit à l'élargissement de sa bande interdite E_g en éliminant des états sur les bords de bande de valence et de conduction [32].

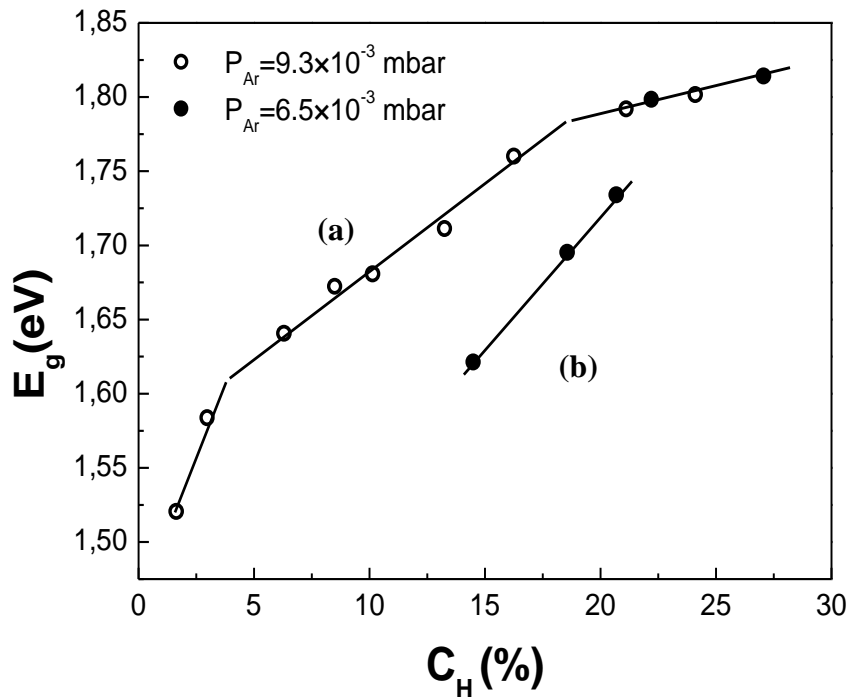


Figure I.2 : Evolution du gap optique en fonction du contenu en hydrogène [10]

Sur la courbe (a), on note une croissance en trois étapes :

1. Une phase de croissance rapide de E_g (jusqu'à $C_H \sim 3$ à 4%).

Cette phase correspond à une relaxation du réseau sous l'effet de l'hydrogène [31].

2. Une phase de croissance linéaire (entre 4% et 20%) peut être décrite par l'équation :

$$E_g = (0.012C_H (\%) + 1.560) \text{ (eV)} \quad (I.3)$$

Cette équation est similaire à celles rapportées dans la littérature [33,31]. Il faut signaler cependant, qu'elle est sensible aux variations de la pression partielle de l'argon, comme on peut le constater sur la droite (b). Ceci pourrait contribuer à expliquer les légères différences dans les valeurs rapportées. En effet, nous avons noté que lorsqu'on abaisse la pression partielle d'argon, pour une même concentration en hydrogène, le matériau présente un gap optique plus faible.

3. Une phase de saturation de E_g pour $C_H > 20\%$, à partir de laquelle il semble que l'hydrogène n'affecte plus le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction.

Concernant l'évolution de l'indice de réfraction statique n_s en fonction du contenu en hydrogène, sa variation a été déduite à partir de celle de l'énergie de dispersion E_d . Ainsi, N. Beldi a observé que dans l'ensemble, l'énergie moyenne E_d diminue lorsque la quantité d'hydrogène incorporée augmente dans le matériau. Cette diminution est directement liée à celle de l'indice de réfraction statique n_s , sa variation est représentée sur la **figure I.3**. En effet, l'incorporation de l'hydrogène fait diminuer la densité du matériau.

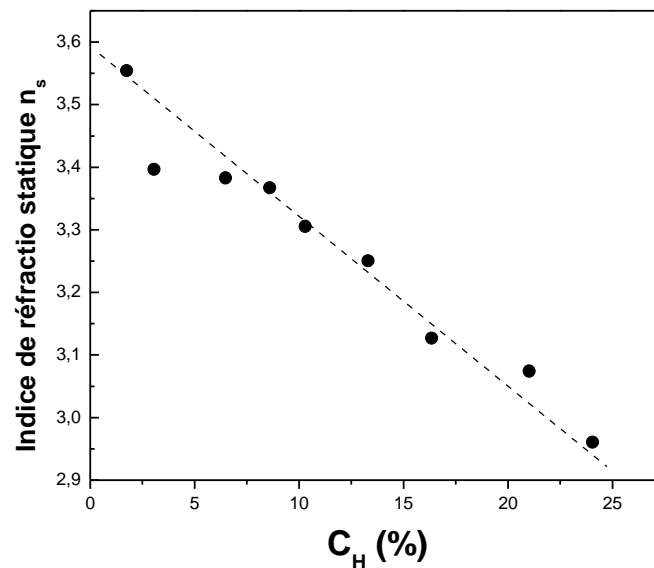


Figure I.3 : Evolution de l'indice de réfraction statique n_s en fonction de contenu en hydrogène [10].

Dans l'étude réalisée par R. Cherfi [27], venant à la suite de travaux antérieurs réalisés au sein de notre Laboratoire, il a été montré que la méthode de pulvérisation plasma en continu assistée d'un magnétron permet d'obtenir des couches minces de silicium à grande vitesse de dépôt. Cette vitesse reste liée aux autres conditions de dépôt, en particulier aux pressions partielles des gaz.

Ainsi, R. Cherfi a observé une diminution de la vitesse de dépôt quand la pression d'hydrogène augmente (**Fig.I.4**). Cette diminution est souvent mise en évidence pour les méthodes de dépôt ayant comme principe la pulvérisation par un plasma d'un mélange de gaz. En effet, l'introduction de l'hydrogène dans l'enceinte fait que la densité d'ions dans le plasma augmente. L'hydrogène étant beaucoup plus léger que l'argon, les ions H^+ ne

participent pas d'une manière effective à la pulvérisation. De ce fait le rendement de pulvérisation diminue. Il s'ensuit une diminution de la vitesse de dépôt V_d .

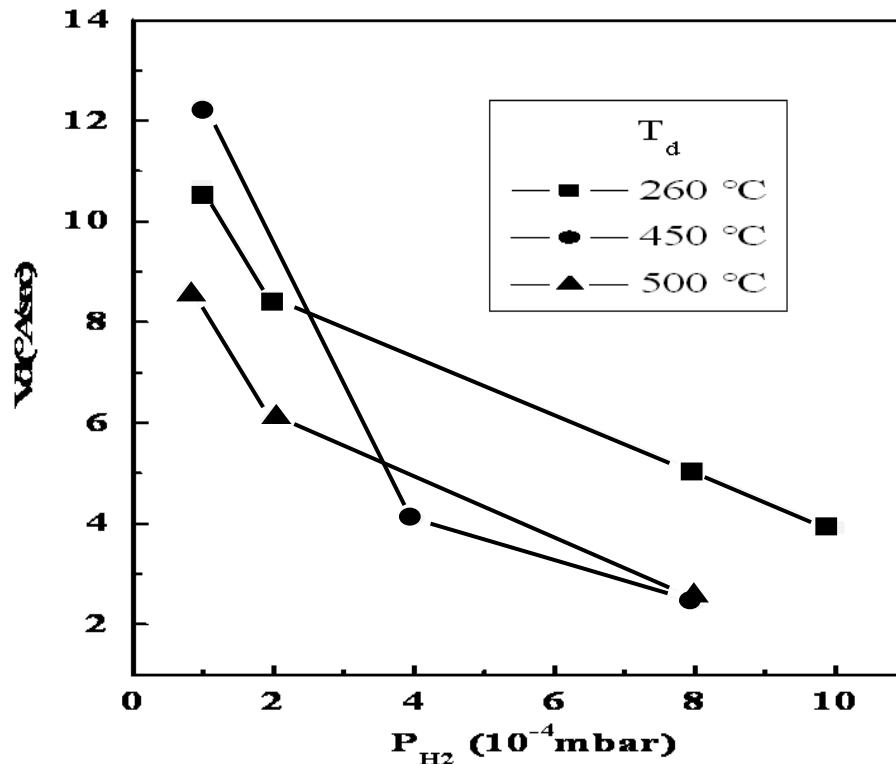


Figure I.4 : Effet de la pression d' H_2 sur la vitesse de dépôt pour différentes températures de dépôt ($P_{Ar} = 8.10^{-3}$ mbar, $V_p = 450V$) [27].

Les mesures de transmission optique ont mis en évidence un déplacement du front d'absorption vers les grandes énergies de photons quand P_{H_2} augmente (Fig. I.5). Il peut être corrélé à une variation du gap optique et d'une variation de la pente de la droite de corrélation dans la représentation de Tauc [34] : $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$.

Ce déplacement peut être attribué aux effets suivants :

- Augmentation de la teneur en hydrogène dans le matériau avec l'augmentation de la pression d'hydrogène, entraînant une augmentation du gap du matériau [35].

Formation d'un matériau présentant une structure colonnaire [36] ou microcristalline [37], ce qui peut se voir quand la forme du coefficient d'absorption tend vers celui du silicium cristallin.

Ceci semble être le cas pour les échantillons déposés à 450 et 500°C avec des pressions partielles d'hydrogène élevées (figure I.6).

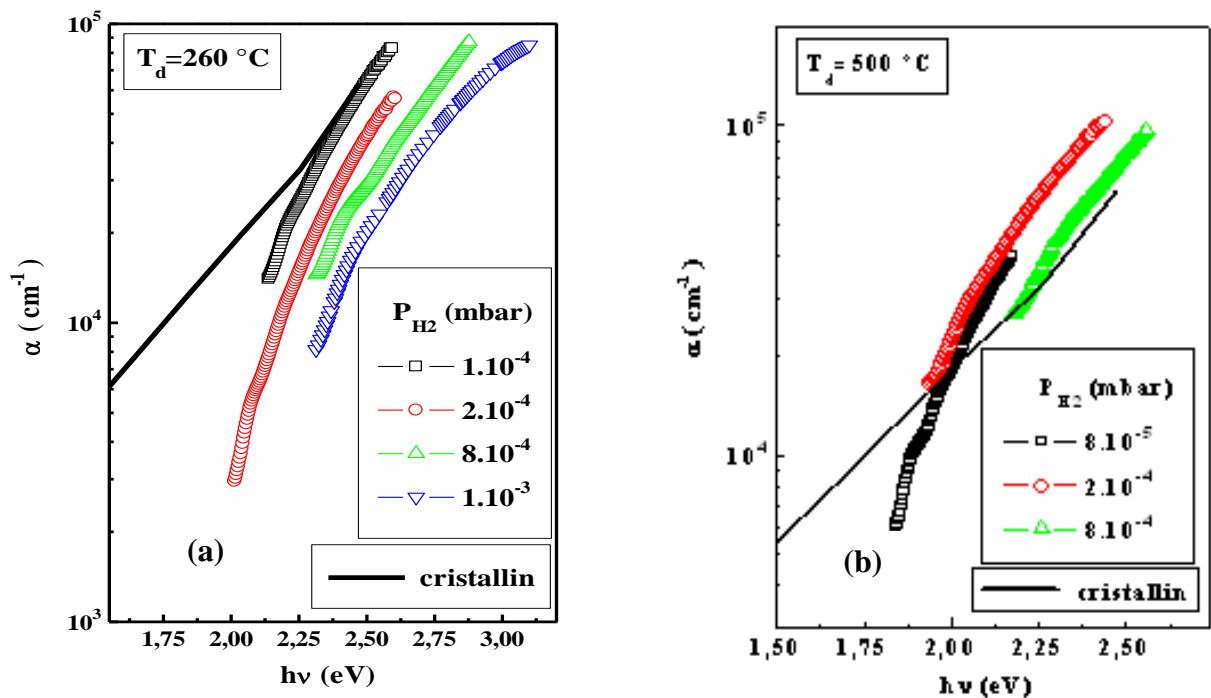


Figure I.5: Evolution du coefficient d'absorption en fonction de $h\nu$ pour les couches déposées à : (a) $T_d = 260^\circ\text{C}$, (b) $T_d = 500^\circ\text{C}$, et à différentes pressions d'hydrogène P_{H_2} [27].

Sur la figure (I.6) nous représentons la variation du gap optique E_g en fonction de P_{H_2} pour les échantillons déposés à différentes températures.

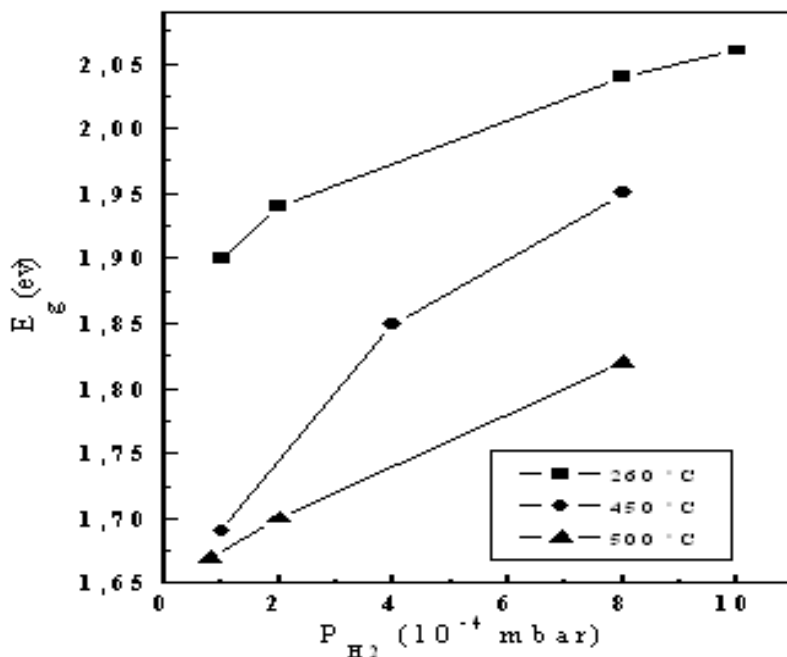


Figure I.6 : Evolution du gap optique E_g en fonction de P_{H_2} pour différentes températures de dépôt T_d [27].

Nous pouvons remarquer sur la **figure I.6** que le gap optique E_g augmente avec P_{H_2} pour toutes les températures de dépôt. Notons que toutes les études entreprises pour l'évaluation de l'effet de l'hydrogène sur le (a-Si:H) montrent que le gap optique E_g augmente quand la teneur en hydrogène dans le matériau augmente [38, 39,35].

L'interprétation de cette évolution peut être donnée par la compensation des liaisons pendantes. Cette compensation fait passer les états d'énergie (dus aux liaisons pendantes) loin dans la bande de valence. Ensuite, la croissance de E_g est essentiellement due à un remaniement de la densité d'états dans le gap (près des bords de bandes surtout), par l'incorporation de l'hydrogène. Cette incorporation de l'hydrogène peut d'autre part être responsable de la relaxation du matériau. Il y a aussi les différentes configurations de liaison entre silicium et hydrogène (SiH, SiH₂, (SiH₂)_n et SiH₃) qui influent sur la valeur du gap optique. En effet, il a déjà été observé que pour un même taux d'hydrogène, différentes valeurs de E_g peuvent être obtenues selon la manière dont l'hydrogène se lie au silicium [40].

Concernant les mesures de la conductivité électrique sous obscurité " σ_{obs} " et sous lumière " σ_{ph} ", des échantillons déposés aux températures de dépôt suivantes : 260, 450 et 500°C respectivement, et pour chaque température de dépôt R. Cherfi a déposé plusieurs échantillons à différentes pressions d'hydrogène. La variation de σ_{obs} et de σ_{ph} est présentée en fonction de la température de mesure dans la représentation d'Arrhénius :

$$\text{Log}(\sigma)=f(1000/T) \quad (\text{I.4})$$

Sur la **figure I.7**, nous représentons l'évolution de σ_{obs} et de σ_{ph} des échantillons cités ci-dessus.

De ces courbes, nous pouvons remarquer que l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène P_{H_2} entraîne une augmentation importante de la conductivité. Mais au-delà d'une certaine pression cette dernière diminue. Cette pression "limite" est entre $8 \cdot 10^{-4}$ mbar et $1 \cdot 10^{-3}$ mbar pour la température de dépôt T_d de 260°C. Elle est entre $4 \cdot 10^{-4}$ mbar et $8 \cdot 10^{-4}$ mbar pour $T_d = 500^\circ\text{C}$, sauf que pour cette température la pression "limite", au-delà de laquelle la conductivité diminue, n'est pas atteinte. Cette augmentation de σ_{obs} avec la pression partielle d'hydrogène peut être due à la relaxation du matériau et à la possibilité de formation d'un matériau présentant une structure colonnaire [36] ou microcristalline [37]. La diminution de

σ_{obs} quand P_{H_2} dépasse une certaine valeur, peut être due à la détérioration de la surface de la couche. En effet, Katiyar & al [41] ont montré que les couches de a-Si:H, déposées par pulvérisation, subissent un bombardement de plus en plus important quand la pression d'hydrogène augmente dans l'enceinte. Ce qui rend la surface des couches rugueuse et non homogène. Ce bombardement peut aussi être la cause de la création de microcavités dans les couches. Les microcavités rendent particulièrement favorable la formation de liaisons polyhydrides entre le silicium et l'hydrogène, d'où la dégradation des caractéristiques de photoconduction [42].

La **figure I.8** présente l'effet de la pression partielle d'hydrogène sur la valeur de l'énergie d'activation thermique de la conductivité E_a . Rappelons que E_a représente l'écart énergétique entre le niveau de Fermi et la bande de conduction ($E_a = E_c - E_f$), elle est une caractéristique du matériau.

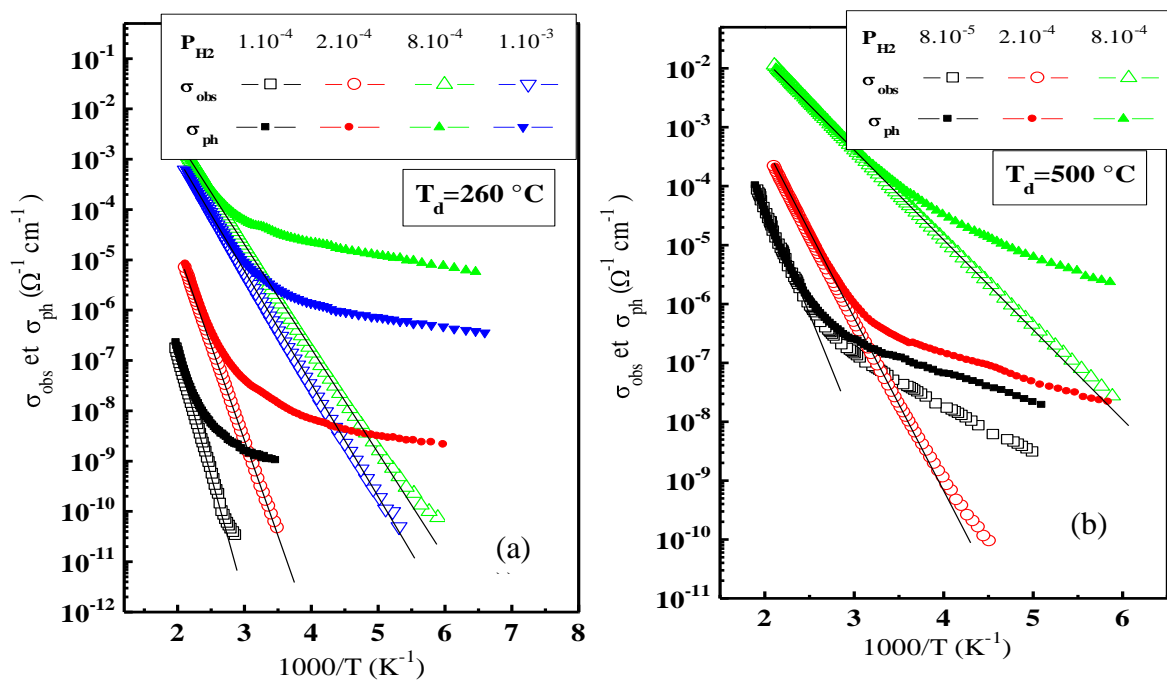


Figure I.7 : Evolution de σ_{obs} et σ_{ph} en fonction de la pression d'hydrogène (a) $T_d=260^\circ C$, (b) $T_d=500^\circ C$ (les valeurs des pressions données sur la figure sont en mbar) [27].

On peut voir sur cette figure que, pour toutes les températures de dépôt, E_a diminue quand la pression partielle d'hydrogène augmente. Pour P_{H_2} élevée (au-delà de $8 \cdot 10^{-3}$ mbar), E_a est inférieure à 0.5 eV. Cette chute de E_a , en dessous de 0.5eV, pour les pressions d'hydrogène supérieures à $8 \cdot 10^{-3}$ mbar peut être due aux effets suivants :

- Le bombardement ionique et électronique de la couche en formation. Ce bombardement se traduit soit par l'augmentation de la rugosité de la surface [41 ,43] soit par la formation d'un matériau présentant une structure colonnaire [36].

La relaxation et la formation d'un matériau présentant une structure d'un matériau microcristallin [37].

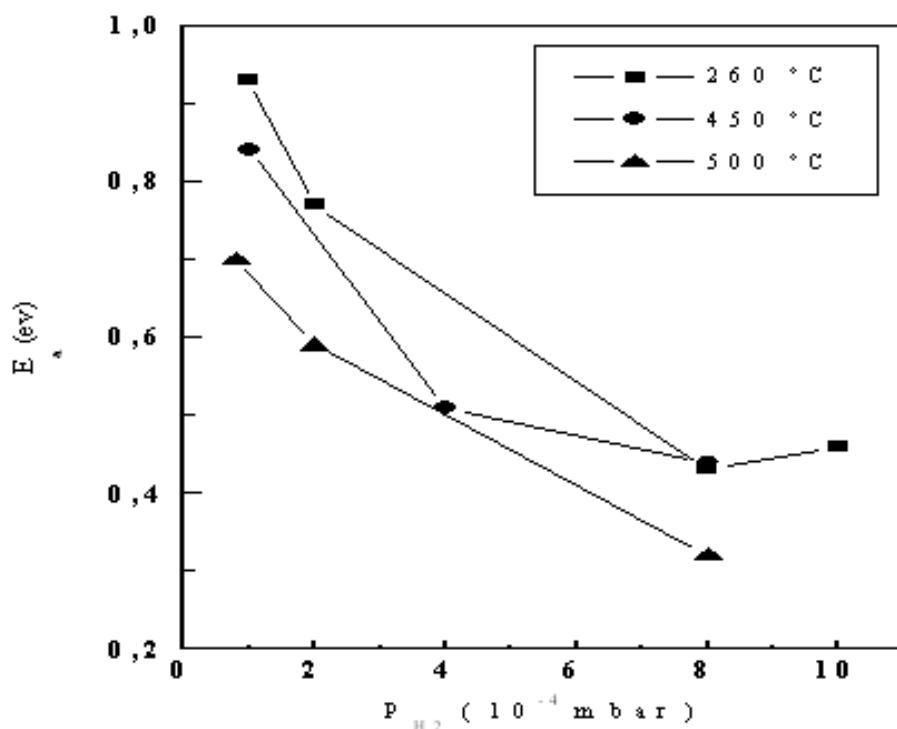


Figure 1.8: Variation de l'énergie d'activation thermique de σ_{obs} " E_a " en fonction de la pression partielle d'hydrogène " P_{H_2} " [27].

Sur la **figure I.9**, nous avons représenté la photoconductivité " σ_{ph} ". En comparant σ_{ph} avec σ_{obs} comme référence nous pouvons voir si l'échantillon est photoconducteur ou pas.

On remarque que pour tous les échantillons, $\sigma_{ph} > \sigma_{obs}$ aux basses températures de mesure. Mais aux plus hautes températures de mesure (à partir de la température ambiante), il apparaît que P_{H_2} influe beaucoup sur σ_{ph} qui rejoint la courbe de σ_{obs} à des températures de plus en

plus basses au fur et à mesure que P_{H_2} augmente. Ceci indique que la sensibilité à la lumière diminue quand P_{H_2} augmente.

Sur la **figure I.9**, nous traçons les valeurs de σ_{ph} et σ_{obs} mesurés à température ambiante (298K) en fonction de P_{H_2} . Nous évaluons alors la sensibilité à la lumière par le rapport des conductivités :

$$(\Delta\sigma/\sigma) = [(\sigma_{ph} - \sigma_{obs}) / \sigma_{obs}] \quad (I.5)$$

Les valeurs de ce rapport sont données au niveau de chaque ensemble (σ_{obs} , σ_{ph}) de la **figure I.9**.

Nous pouvons voir sur les courbes de la figure I.9 que :

- Pour les échantillons déposés à $T_d = 260$ et 450°C , la sensibilité à la lumière diminue quand la pression d'hydrogène P_{H_2} augmente.
- Pour les échantillons déposés à $T_d = 500^\circ\text{C}$ on assiste à une augmentation puis à une réduction de cette sensibilité quand P_{H_2} augmente.

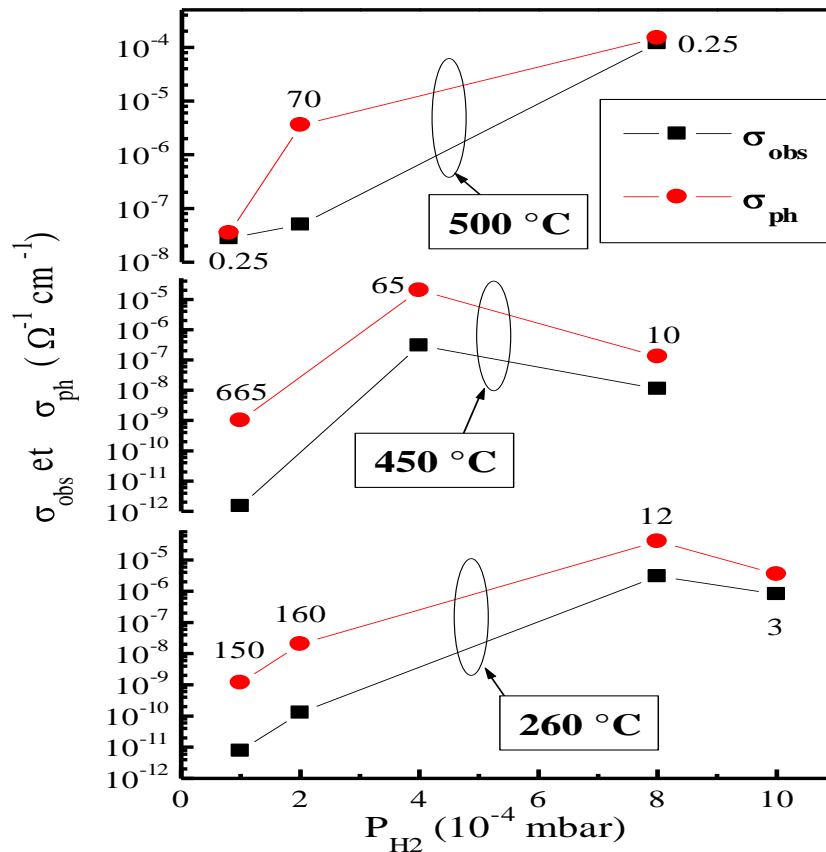


Figure I.9 : Valeurs de σ_{obs} et σ_{ph} à température ambiante (298 K) pour les échantillons des figures IV-4, IV-5 et IV-6. Les valeurs de la sensibilité à la lumière sont inscrites au niveau de chaque point [27].

La diminution de la sensibilité à la lumière, pour $T_d = 260\text{ °C}$ et 450 °C , quand P_{H_2} augmente est peut être due à l'augmentation des liaisons polyhydrides (SiH_2 , SiH_3 , $(SiH_2)_n\dots$). En effet, il a déjà été montré [44] que l'augmentation de P_{H_2} engendre une augmentation de présence de ces liaisons dans le matériau. La présence excessive de ces liaisons dans le silicium hydrogéné engendre une dégradation de ses qualités optoélectroniques en général et de ses qualités de photoconduction en particulier [43].

Par contre, pour $T_d = 500\text{ °C}$ on n'assiste pas à la même évolution. On voit bien qu'à faible ainsi qu'à forte pression partielle d'hydrogène, la photoconductivité est pratiquement inexistante. Ceci peut être expliqué par les faits suivants :

- A basse pression d'hydrogène (8.10^{-5} mbar) : la faible présence de l'hydrogène (moléculaire ou atomique) dans l'enceinte rend difficile sa liaison avec les atomes de silicium pulvérisés. On peut donc s'attendre à une très faible présence d'hydrogène lié dans le matériau et donc à une densité de liaisons pendantes plus importante, ce qui peut rendre le matériau faiblement sensible à la lumière.
- A forte pression partielle d'hydrogène (8.10^{-4} mbar) : la forte présence d'hydrogène dans l'enceinte augmente la possibilité de liaison entre hydrogène et silicium. Cependant, la faible vitesse de dépôt, enregistrée lors des dépôts à haute pression d'hydrogène (**figure I.1**), ne favorise pas le piégeage de l'hydrogène dans la matrice [41]. D'autant plus que la température de dépôt est élevée ($T_d=500\text{ °C}$), ce qui empêche la rétention de l'hydrogène lié lors du dépôt.

Mais à la pression d'hydrogène intermédiaire (2.10^{-4} mbar) il y a formation de couches photoconductrices. A cette pression, il semble qu'il existe un équilibre entre la rétention et la libération de l'hydrogène lié.

Les travaux de Khelifati et al. [45] sur le dopage au bore de films minces de silicium amorphe (a-Si:H(B)) des films minces préparés par pulvérisation cathodique DC magnétron, à différentes pressions d'hydrogène comprises entre 0 et 9.10^{-5} mbar, ont permis de mettre en évidence une diminution de l'indice statique accompagnée d'une augmentation du gap optique lorsque la pression d'hydrogène augmente, comme le montrent la **figure I.10**.

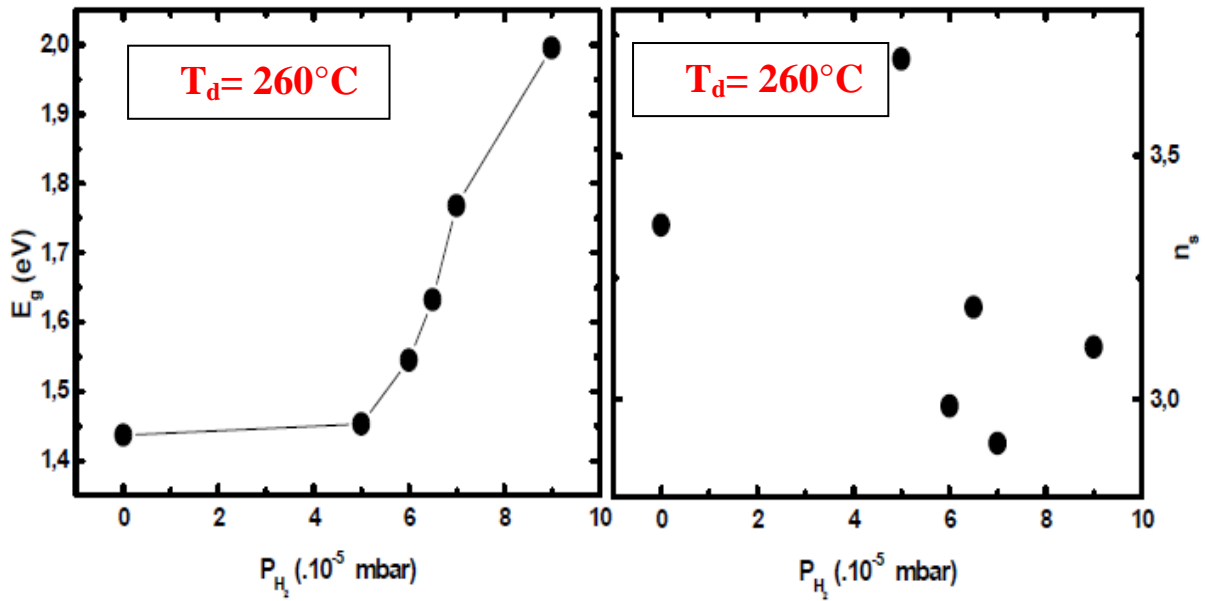


Figure I.10 : Evolution du gap optique et de l'indice statique en fonction de la pression d'hydrogène P_{H_2} [29].

Les mesures de conductivité électriques mettent en évidence une la diminution de la conductivité sous obscurité accompagnée d'une augmentation de son énergie d'activation thermique lorsque la pression d'hydrogène augmente (**figure I.11**). Une légère sensibilité de la lumière a été observée pour les films déposés à forte pression d'hydrogène.

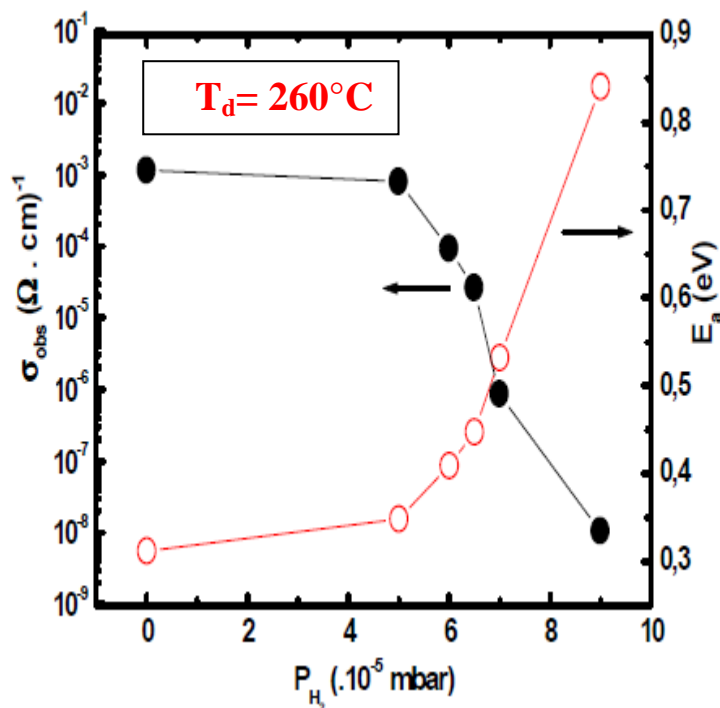


Figure I.11 : Evolution de la conductivité électrique sous obscurité σ_{obs} (à $T=40^\circ\text{C}$) et de l'énergie d'activation thermique en fonction de la pression d'hydrogène P_{H_2} [29].

Les travaux de Ross et al. [46] ont porté sur la préparation de couches minces de a-Si:H par pulvérisation réactive sous différentes pressions partielles d'hydrogène (p_{H_2}), de 0 à 3 mTorr, en modifiant également la pression partielle d'argon (P_{Ar}) pour obtenir une variation des conditions de bombardement et de la microstructure. Les résultats obtenus ont permis de montrer que quand P_{H_2} augmente, H est incorporé initialement sous forme de monohydrure. La densité en monohydrure atteint un maximum puis décroît alors que la densité en dihydrure continue à croître.

B- effets de la température de dépôt :

Dans cette partie nous passerons en revue les effets de la température de dépôt sur les caractéristiques du silicium amorphe hydrogéné déposé en couches minces.

La température de dépôt stimule d'importantes modifications dans la structure et la texture du matériau. Les travaux de R. Cherfi [27] portant sur une série d'échantillons déposés dans la gamme de température de dépôt allant de 260 à 660°C ont permis de mettre en évidence que l'indice de réfraction statique " n_s " et le coefficient d'absorption α sont sensibles aux modifications dans les propriétés du matériau dues aux effets de l'augmentation de la température de dépôt.

Sur la **figure I.12** nous avons représenté la variation du gap optique E_g en fonction de la température de dépôt T_d . Les valeurs du gap optique sont déduites à partir de l'extrapolation de la droite de corrélation de $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$ vers l'axe des énergies de photons hv . Nous représentons sur la même figure l'évolution de la pente de la droite de corrélation B, déduite de l'expression :

$$(\alpha hv)^{1/2} = A + B \cdot hv \quad (I.6)$$

Nous remarquons alors que l'augmentation de la température de dépôt entraîne une diminution du gap optique. L'évolution de la pente de la droite de corrélation B varie peu quand la température de dépôt augmente jusqu'à 550°C, ce qui montre que le matériau ne

change pas de texture. Par contre, pour les échantillons déposés à des températures de dépôt supérieures à 550°C, la pente B diminue, dénotant un changement dans la structure du matériau.

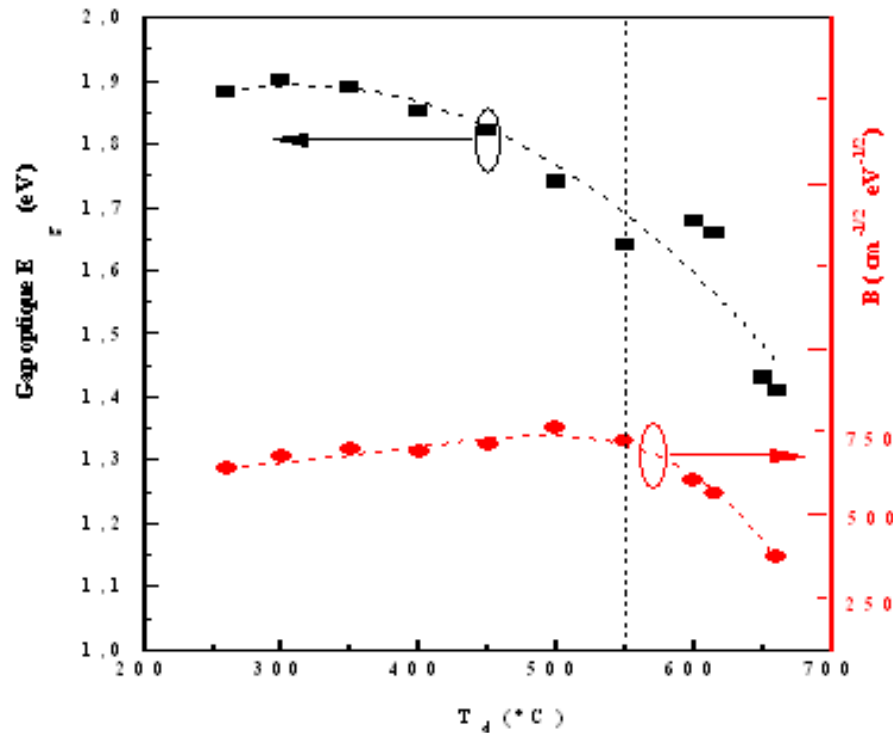


Figure I.12 : Variations du Gap optique E_g et de la pente de la droite de corrélation de $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ en fonction de T_d . [27]

La figure I.13 présente l'indice de réfraction statique " n_s ", des échantillons d'étude, en fonction de la température de dépôt T_d . Nous remarquons sur cette figure que les effets de la température de dépôt se manifestent par l'augmentation de l'indice de réfraction statique n_s . Cette augmentation est souvent attribuée à l'augmentation de la compacité du matériau [38,39].

Concernant les mesures électriques, La variation de la conductivité électrique en fonction de la température " $\sigma(T)$ " reste décrite par la relation d'Arrhénius. Ce comportement est attribué à une conduction dans les états étendus de la bande de conduction. Dans la représentation d'Arrhénius, nous retrouvons la variation linéaire à haute température (à partir de 250 K). Cette variation est observée sur l'ensemble des échantillons étudiés.

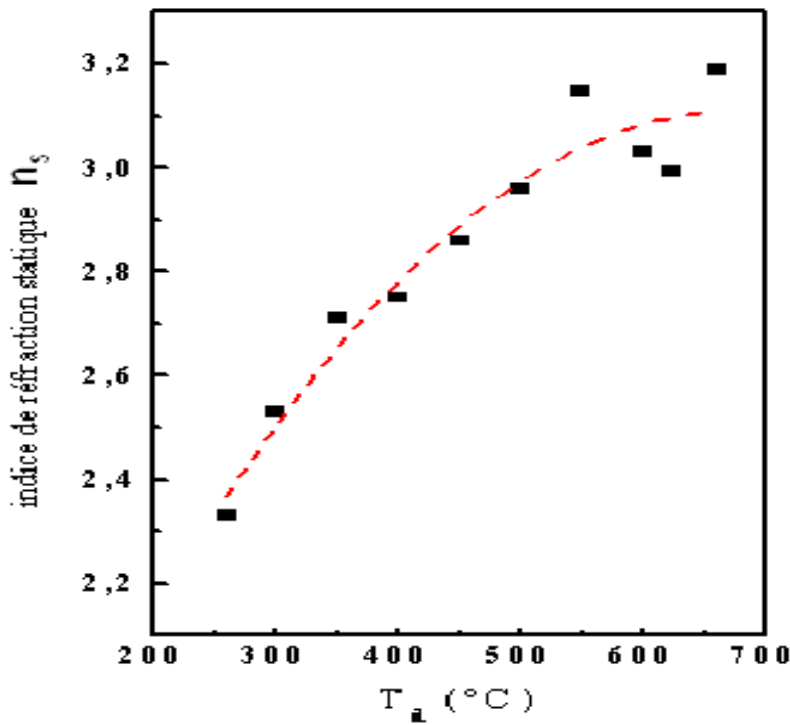


Figure I.13 : variation de l'indice de réfraction statique en fonction de T_d . [27]

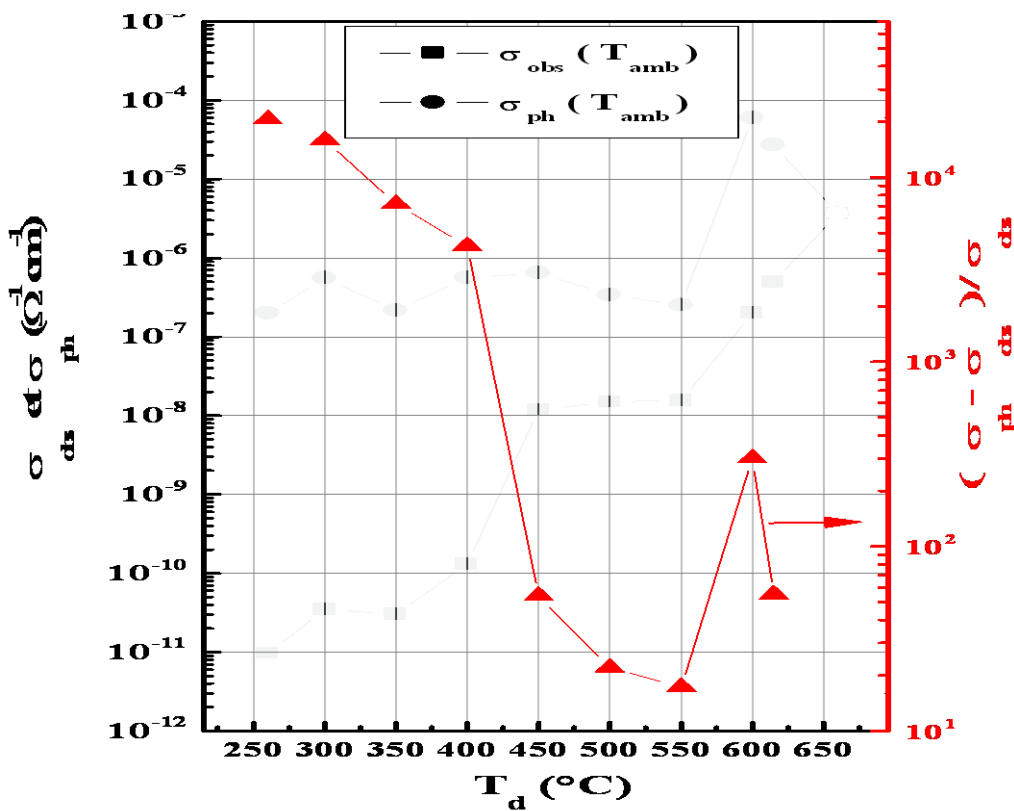


Figure I.14: Valeurs de σ_{obs} et de σ_{ph} mesurées à température ambiante (298 K) et le rapport $[(\sigma_{ph} - \sigma_{obs}) / \sigma_{obs}]$ en fonction de la température de dépôt T_d . [27]

Sur la **figure I.14** nous avons représenté, en fonction de la température de dépôt, les valeurs de σ_{obs} et σ_{ph} mesurées à température ambiante (298 K) ainsi que le rapport des conductivités $[(\sigma_{\text{ph}} - \sigma_{\text{obs}}) / \sigma_{\text{obs}}]$.

Sur cette figure, on observe une augmentation de la conductivité sous obscurité σ_{obs} dans toute la gamme de variation de T_d , tandis que la photoconductivité σ_{ph} varie peu à basse température de dépôt ($T_d < 550^\circ\text{C}$), mais elle augmente pour les échantillons déposés autour de $T_d = 600^\circ\text{C}$. Pour les échantillons déposés à 660°C , nous observons une chute brutale de σ_{ph} qui rejoint σ_{obs} .

Ces comportements peuvent être expliqués comme suit :

L'augmentation de la température de dépôt engendre des modifications importantes dans la structure du matériau. Ce dernier peut se présenter avec un ordre qui porte à plus grande distance quand la température de dépôt augmente. Il peut aussi se présenter avec une compacité plus importante (voir l'évolution de l'indice de réfraction statique " n_s " en fonction de T_d (**fig. I.13**), comme il peut présenter une structure plus relaxée. Tout cela fait que la conductivité sous obscurité σ_{obs} augmente.

De plus, quand la température de dépôt augmente, le matériau retient de plus en plus difficilement l'hydrogène. Ceci fait que les liaisons pendantes sont de moins en moins compensées, altérant le caractère photoconducteur des échantillons. Nous observons une faible variation de la photoconductivité σ_{ph} quand T_d augmente entre 260 et 550°C . Ceci peut être dû à un équilibre entre deux phénomènes. Le premier est la difficulté croissante de retenir l'hydrogène dans le matériau quand T_d augmente. Le second phénomène est que la structure du matériau est plus relaxée quand T_d augmente.

Quant à l'augmentation de σ_{ph} pour la température de dépôt autour de 600°C , elle est surprenante, du moment que le matériau ne retient qu'une infime quantité d'hydrogène. Ceci ne peut être expliqué que par un changement de la structure du matériau. Cette dernière ne peut être celle du polycristallin car celui-ci n'est pas photoconducteur. Il apparaît donc

qu'autour de la température de dépôt de 600°C, le matériau obtenu est tel que sa conductivité sous obscurité et sa photoconductivité sont élevées.

Pour l'échantillon déposé à 660°C, σ_{ph} rejoint σ_{obs} . Ce qui est attendu, puisque aux alentours de cette température on obtient en général un matériau polycristallin.

Nous avons représenté sur la figure IV-14 le rapport $[(\sigma_{ph} - \sigma_{obs}) / \sigma_{obs}]$ donnant la sensibilité à la lumière. Nous obtenons donc que la sensibilité diminue quand la température de dépôt augmente de 260 °C à 550 °C. Notons qu'elle chute brutalement (de 5000 à 50) lors du passage de T_d de 400 °C à 450°C. Pour la température de dépôt de 600°C nous observons une nette augmentation de cette sensibilité (de 50 à 300). Elle diminue par la suite jusqu'à une valeur de 50 pour l'échantillon déposé à 615°C. La sensibilité s'annule pour l'échantillon déposé à 660°C, ce dernier point n'est pas représenté sur la figure IV-14 (échelle Logarithmique).

D'autres travaux sur les effets de la température de dépôt sur les propriétés des couches minces de silicium amorphe hydrogéné déposés par pulvérisation cathodique DC magnétron, selon un nouveau protocole de dépôt, ont été réalisés au sein de notre équipe par A. Ben Abdelmoumene [28]. Le matériau de base a été déposé selon un nouveau protocole basé sur le dépôt de monocouches successives en alternant des dépôts à grande et à faible vitesse à partir d'une injection pulsée d'argon. Le but étant d'arriver à avoir formation d'une phase polycristalline à assez basse température (autour de 150°C) pour être compatible avec la technologie "basse température" utilisant des substrats de verre. Ainsi, A. Ben Abdelmoumene a observé à travers les mesures d'absorption infrarouge, une diminution progressive de la teneur en hydrogène lié dans le matériau lorsque la température de dépôt T_d augmente (**figure I.15**). Cet effet est observé par plusieurs auteurs [27,47]. Ceci est dû au fait que l'énergie thermique devient de plus en plus importante pour casser les liaisons Si-H qui se forment. Il a aussi constaté que les échantillons de a-Si:H élaborés sont caractérisés par un paramètre de microstructure R_{2090} assez élevé (entre 0.23 et 0.77), comme le montre la **figure I.17** indiquant que la plupart de l'hydrogène incorporé dans les films est sous forme de groupements dihydrides. Une augmentation importante de la proportion des complexes polyhydrides pourrait favoriser le caractère poreux du matériau et donc une diminution de sa compacité. Sinon, dans la gamme de température de dépôt 300-400°C, les paramètres microstructuraux " R_{2000} , R_{2090} et la conductivité sous obscurité " σ_{obs} " présente une évolution

particulière. En effet, les études antérieures effectuées dans notre laboratoire ont montré que les couches déposées selon le protocole habituel, restent toujours amorphe jusqu'à des températures inférieures à 600°C, on arrive ainsi à des températures moins importantes (350°C) pour constituer un début de cristallisation

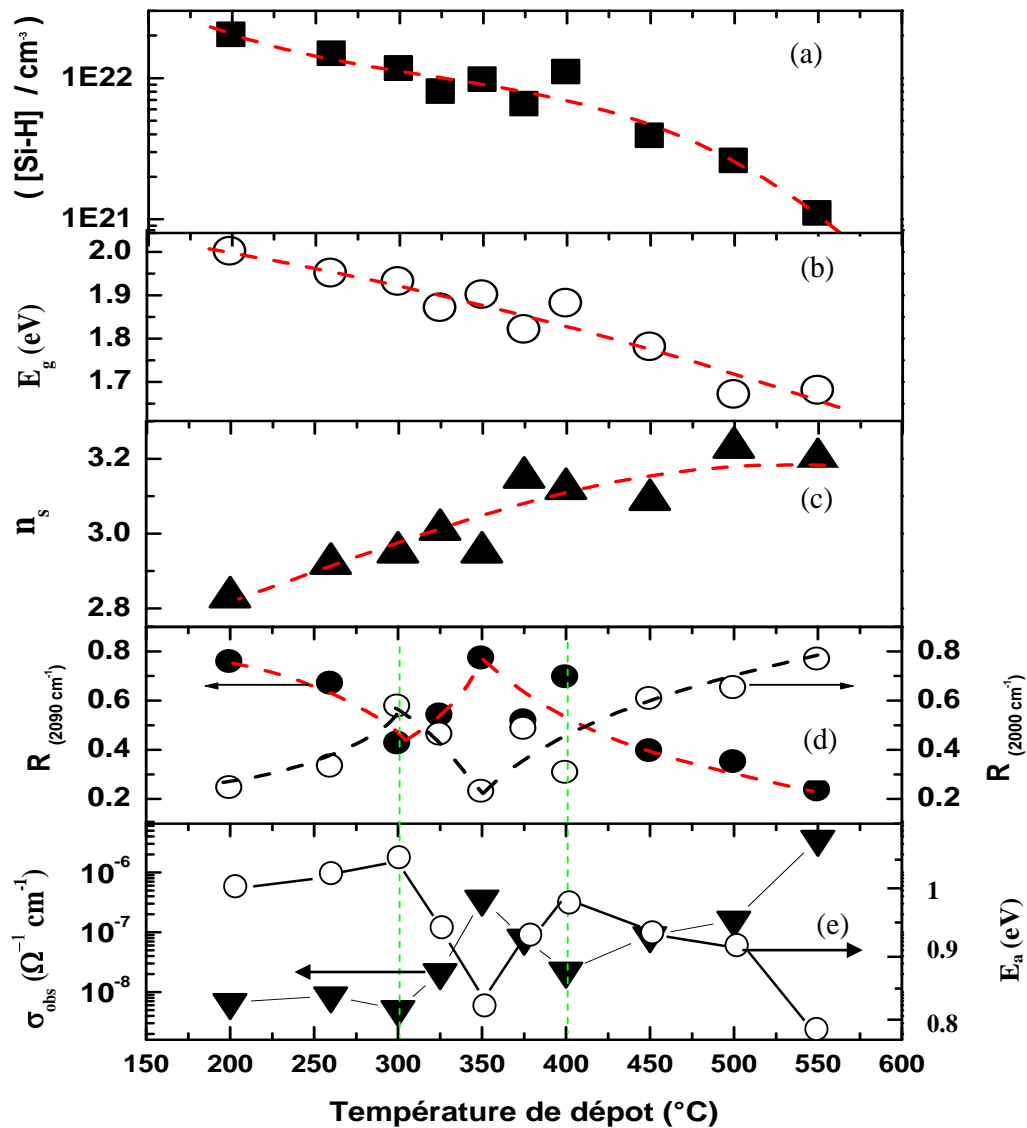


Figure I.15 : Variation de : C_H (a) ; E_g (b) ; n_s (c) ; $R_{(2090)}$ et $R_{(2000)}$ (d) ; σ_{obs} et E_a (e) en fonction de la température de dépôt.[28]

Nous remarquons sur cette figure que les paramètres R_{2000} et R_{2090} varient différemment dans trois gammes de température. Pour les températures comprises entre 200 et 300°C et entre 400 et 550°C, la variation de ces paramètres est similaire à celle de la

littérature. Par contre pour les températures comprises entre 300 et 400°C, la variation de ces paramètres peut indiquer que ce domaine de température est un domaine critique. Nous allons voir par la suite que ce domaine influe sur les caractéristiques électriques de nos couches, soit par une amélioration soit par une détérioration.

Les mesures de transmission optique ont pu mettre en évidence une diminution du gap optique accompagnée d'une augmentation de l'indice de réfraction statique lorsque la température de dépôt augmente (**figure I.15.b**). Ces deux types d'évolution sont similaires aussi bien à celles obtenues antérieurement dans notre laboratoire [27] qu'à celles obtenues par d'autres techniques de dépôt [47]. Cette augmentation de l'indice de réfraction statique et la diminution du gap optique sont généralement attribuées à l'augmentation de la compacité du matériau et à la diminution de la teneur en hydrogène lié dans le matériau, respectivement. Il est bien établi dans la littérature, que l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice du silicium amorphe pur (a-Si) conduit à l'élargissement du gap optique à la manière des alliages [11, 48, 35].

Signalons les travaux de Bertrand et al. [49] sur l'élaboration de films minces de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) sur différents substrats par décomposition du gaz silane par décharge lumineuse RF. De nouvelles données concernant l'influence de la température de dépôt sur la structure et les propriétés de a-Si: H, à travers son action au cours du processus de croissance, a été analysé. Certains effets induits par la température de dépôt sur les films de a-Si: H films se traduisent par une diminution linéaire dans la teneur en hydrogène et du gap du matériau lorsque la température de dépôt atteint 400°C. Une diminution de la densité des états localisés et de l'énergie d'Urbach est observée lorsque la température augmente au-delà de 350°C. En outre, les changements de température de dépôt induisent des changements dans l'incorporation d'hydrogène, comme cela a été attesté par le facteur de microstructures calculé à partir de pics d'absorption IR à 2000 et 2090 cm^{-1} . Ces résultats suggèrent que le principal mécanisme de fonctionnement dans le processus de croissance est l'activation thermique de la mobilité de surface qui est limitée par la désorption de l'hydrogène à la surface.

C –Effets de l'épaisseur :

Dans cette partie nous passerons en revue les effets de l'épaisseur sur les caractéristiques du silicium amorphe hydrogéné déposé en couches minces. Etant donné qu'aucun travail concernant l'étude des effets de l'épaisseur n'a été réalisé par notre équipe,

nous avons choisi quelques travaux de littérature qui traitent l'influence de ce paramètre sur les propriétés de films de a-Si : H.

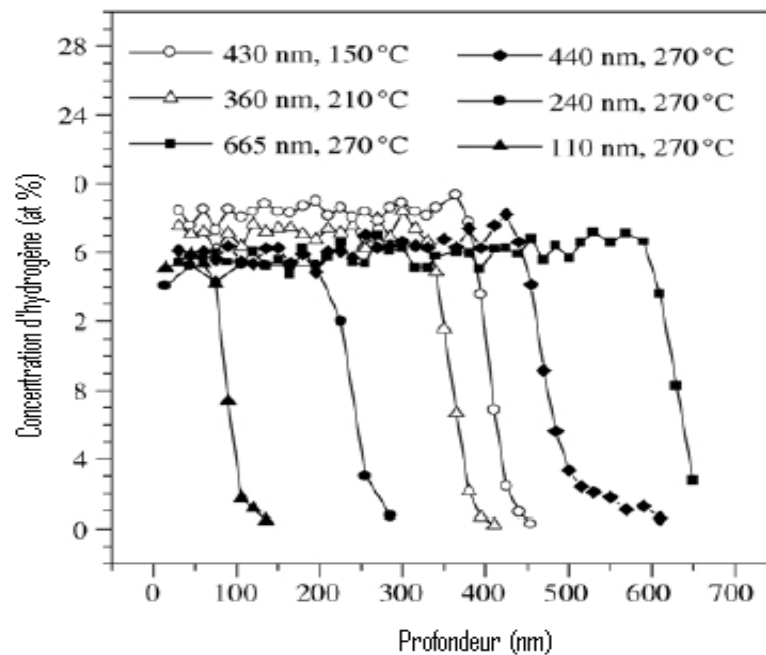


Figure I.16 : Profils en profondeur de la teneur en hydrogène lié dans le a-Si:H. [50]

La teneur en hydrogène, sa répartition en profondeur, et sa configuration de collage ont été étudiées dans le silicium amorphe hydrogéné préparé par plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). L'analyse par réactions nucléaires (NRA) et la spectroscopie d'absorption infrarouge ont été utilisées pour déterminer la quantité totale d'hydrogène et celle liée. Les travaux de B. B. Pantchev et al [50] ont permis d'établir que la concentration totale d'hydrogène ne dépend pas de l'épaisseur du film, et a un profil de profondeur uniforme. La concentration d'hydrogène lié change avec l'épaisseur du film. Les données expérimentales obtenues suggèrent la présence d'hydrogène moléculaire (non lié), uniformément réparti à travers l'épaisseur du film comme le montre la figure I.16.

Les travaux de M.T. Gutiérrez et al [51] sur l'effet de l'épaisseur sur les propriétés du silicium amorphe hydrogéné intrinsèque préparé par "glow-discharge," ont pu mettre en évidence, une diminution de gap optique de 1.86 à 1.78 eV lorsque l'épaisseur augmente (figure I.17).

Concernant les caractéristiques électriques, pas de variation significative n'a été observée.

Pour l'échantillon déposé avec une épaisseur $d=0.78 \mu\text{m}$, les caractéristiques obtenues sont : $E_g=1.8 \text{ eV}$, $\sigma_{\text{obs}}=2 \times 10^{-11} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, $\sigma_{\text{ph}}=2.8 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ et $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{obs}}=1.42 \times 10^6$. Ces valeurs peuvent être considérées très intéressantes pour les applications photovoltaïques.

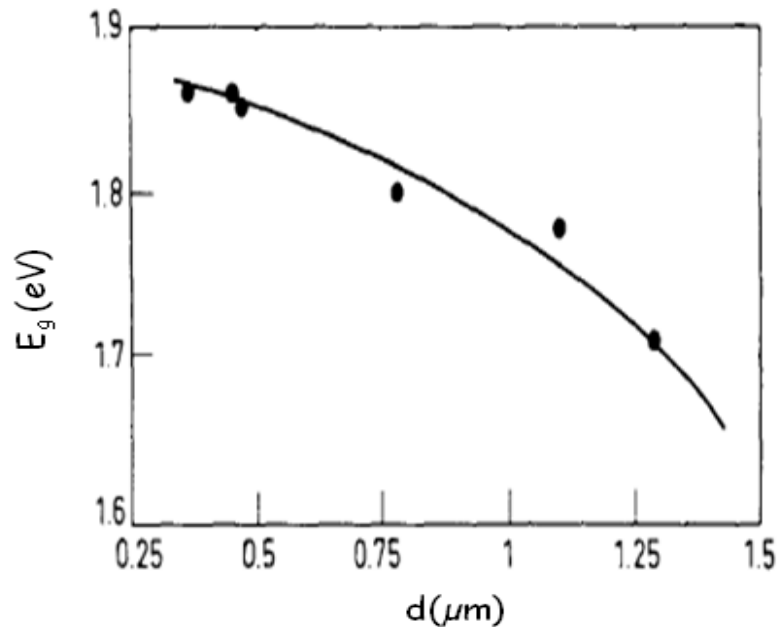


Figure I.17 : Evolution du gap optique E_g en fonction de l'épaisseur d : $P=1000 \text{ torr}$, $T_d=250^\circ\text{C}$, $RFP=44\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\Phi(\text{SiH}_4)=50 \text{ sccm}$ [51]

Les travaux de A.M. El-Naggar [52], sur l'étude des propriétés optiques de couches minces de a-Si :H déposées par évaporation sous vide en fonction de l'épaisseur, ont permis d'établir que l'augmentation de l'épaisseur des couches déposées conduit à une augmentation de l'indice de réfraction statique n_s , comme indiqué sur la **figure I.18**.

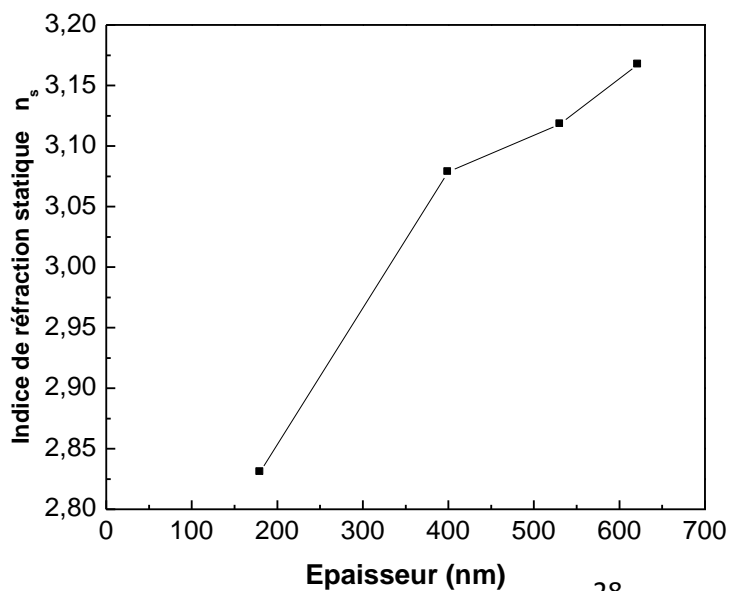


Figure I.18 : Evolution de l'indice de réfraction statique en fonction de l'épaisseur des films.[52]

Pour ces épaisseurs, une comparaison des courbes d'absorption montre une augmentation de coefficient d'absorption " α " et un décalage de front d'absorption vers les faibles énergies de photon comme le montre la **figure I.19**. Ce changement est dû au fait que la morphologie du matériau est différente pendant la croissance des films. (Ceci est causé par un classement intentionnel des constituants du matériau) comme interprété par Talukder [53].

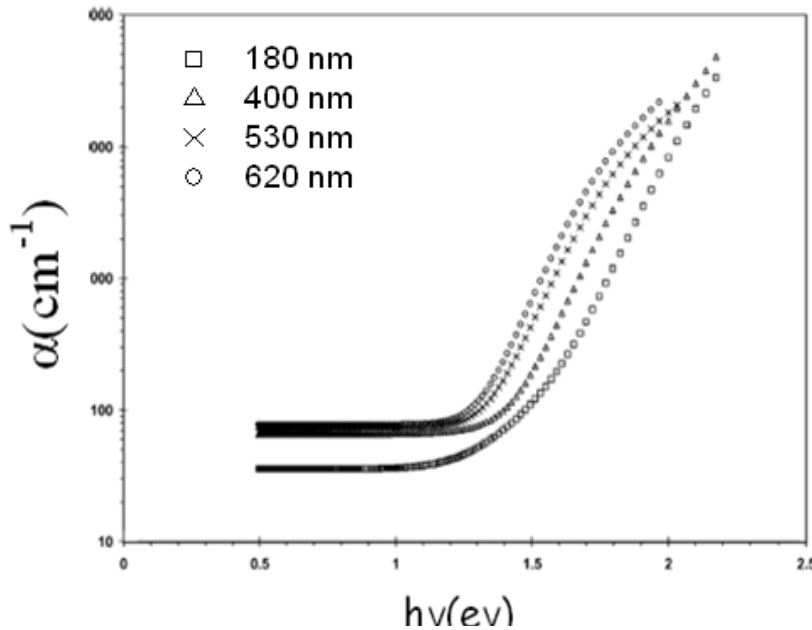


Figure I.19 : Evolution de coefficient d'absorption α en fonction de l'épaisseur des films.

hv dans la représentation de de 180nm à 620nm. Nous on vers les faibles énergies

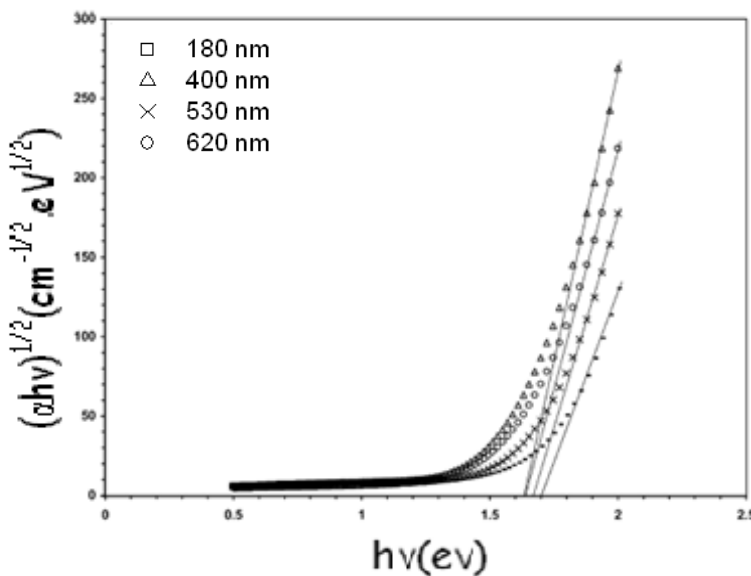


Figure I.20 : Variation de coefficient d'absorption optique dans la représentation de Tauc en fonction de l'épaisseur.

Pour illustrer ce comportement, nous représentons sur la **figure I.21** l'évolution du gap optique E_g en fonction de l'épaisseur des couches élaborées. Nous constatons sur cette courbe que le gap optique diminue de 1.7 eV à 1.63 eV lorsque l'épaisseur augmente 180nm à 620nm. Cette décroissance est lente pour les épaisseurs au dessus de 400nm. De résultats similaires rapportés par Talukder [53] ont montré que la variation observée sur le gap optique

E_g est probablement due à la différence de structure des monocouches de la surface des films, et qui est attribuée à la différence de la teneur en hydrogène lié entre les monocouches de la surface et celles de volume des films. Il est bien connu que l'augmentation de la concentration d'hydrogène dans les films de a-Si :H conduit à l'augmentation du gap optique [54]. Sur cela, il est très probable que le changement dans les propriétés optiques des échantillons préparés, est dû à un classement non intentionnel des constituants du matériau, qui résulte d'une variation de la morphologie des monocouches de la surface des films par rapport à celles de volume.

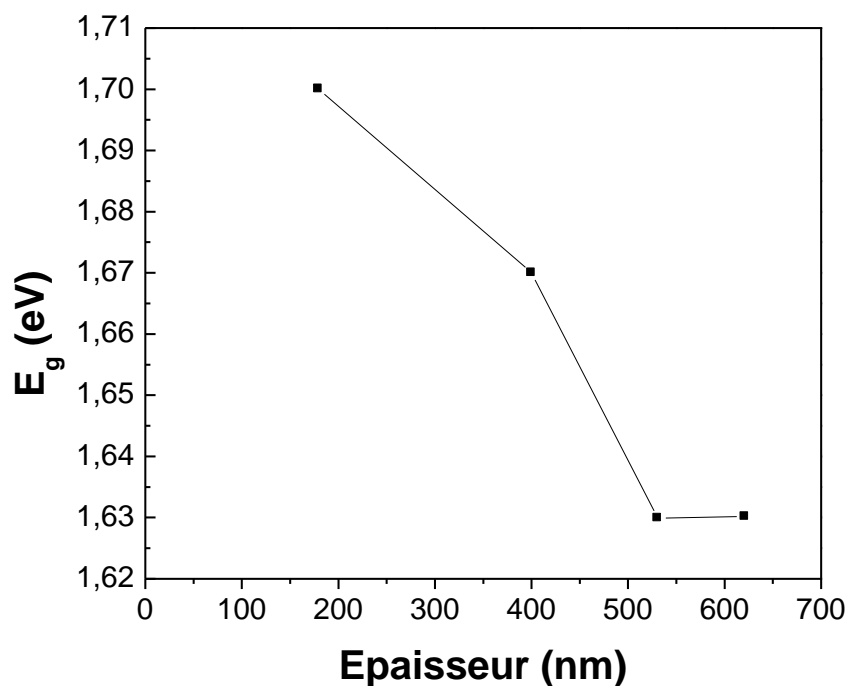


Figure I.21 : Evolution de gap optique en fonction de l'épaisseur des couches [52].



Chapitre II

**Méthodes de
dépôt**

II Méthodes de dépôt

II.1 Rappels sur les méthodes de dépôt

Il existe une multitude de procédés ou méthodes qui ont été développés ces dernières décennies et qui permettent de déposer du silicium amorphe hydrogéné en couches minces, dont les propriétés dépendent, d'une part, de la technique de dépôt utilisée et des conditions de ce dépôt, d'autre part. Toute modification apportée aux différentes techniques de dépôt est opérée dans le souci de répondre à une demande industrielle de plus en plus croissante, qui exige non seulement d'améliorer la qualité du matériau mais aussi de réduire le coût de son élaboration. Chacune de ces techniques présentent des avantages et des inconvénients, tout dépend des caractéristiques de la couche obtenue et de type de l'utilisation envisagée. Parmi ces méthodes, nous citons les principales:

- La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et ses variantes
- L'évaporation thermique sous vide
- La pulvérisation cathodique

Nous allons décrire succinctement le principe de chacune de ces méthodes et nous insisterons particulièrement sur la technique de pulvérisation cathodique que nous avons utilisée pour déposer les échantillons étudiés dans ce travail.

II-1-1 Décomposition chimique d'un gaz (CVD)[55]

Le principe des techniques de dépôt de type CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste à décomposer des gaz porteurs de silicium (silane SiH_4 , le disilane Si_2H_6 ou le trisilane Si_3H_8), afin de produire des espèces qui se déposent sur le substrat. Le gaz le plus couramment utilisé est le silane SiH_4 du fait d'une meilleure qualité du matériau obtenu [56]. Le dopage du matériau se fait par l'introduction des gaz porteurs de dopants comme le B_3H_6 et BF_3 pour un dopage de type-p) ou PH_3 et AsH_3 , (pour un dopage de type-n) [57,58].

La décomposition chimique d'un gaz peut se faire, soit par voie thermique, soit par formation d'un plasma.

II-1-1-1 Décomposition thermique

Le principe de processus consiste en un apport d'une énergie thermique suffisante pour décomposer les molécules des gaz et créer ainsi des espèces qui se déposent sur le substrat. Les températures requises pour cette technique sont relativement élevées, elles dépendent du gaz utilisé et de la pression de travail. Elle est, par exemple, de l'ordre de 500°C pour le silane SiH₄. A ces basses températures, le matériau obtenu est amorphe, tandis qu'aux hautes températures il est plutôt polycristallin. D'ailleurs, cette méthode s'adapte bien pour les faibles pressions, et qui porte dans ce cas en littérature, le nom de "Low Pressure Chemical Vapor Decomposition" (LPCVD). Cette technique permet de déposer des couches minces qui sont caractérisées par :

- Une très faible vitesse de dépôt V_d ne dépassant pas 3Å/sec.
- Une très faible teneur en hydrogène.

Par conséquent, le matériau obtenu présente une grande densité de défauts et donc n'est pas photoconducteur.

Dans le souci d'améliorer les paramètres d'élaboration, plusieurs modifications et adaptations ont été opérées sur les groupes de dépôt, ce qui a donné naissance à de nouvelles techniques, parmi lesquelles on pourra citer:

- **Sub Atmospheric Pressure CVD (SAPCVD)** : la mise en œuvre de cette nouvelle méthode a pour but d'augmenter la vitesse de dépôt, en déposant les couches par décomposition thermique de Silane sous des pressions élevées pouvant atteindre les 600mbar. Les couches obtenues par ce processus sont caractérisées par une grande vitesse de dépôt qui peut dépasser les 40Å/sec sous certaines conditions de préparation.

- **Hot Wire CVD ou Hot Filament CVD (HWCVD/HFCVD)**: c'est une technique dont le principe consiste à décomposer thermiquement les gaz par filament chaud (du tungstène en général), et son utilisation permet le contrôle des radicaux (espèces) à déposer. D'après les expériences, l'effet catalytique qu'exerce un tel filament sur les molécules des gaz, a pour conséquence rejet d'atomes qui vont se relier pour former les radicaux qui se déposent sur le substrat, et c'est possible de favoriser la présence d'espèces nécessaires pour la formation de matériaux de meilleure qualité [59]. En effet, des cellules solaires à base de matériau déposé par ce procédé possèdent de taux de conversion supérieurs à 10% [60].

La vitesse de dépôt de matériau obtenu par cette méthode peut dépasser les 50 Å/sec sous certaines conditions [61]. Cependant, il a été rapporté que lorsqu'elle dépasse 15 Å/sec, les qualités des couches se dégradent [62].

II-1-1-2 Décomposition par plasma

Comme son nom l'indique, la décomposition du gaz ici se fait par formation d'un plasma généré par application d'un champ électrique de type inductif en Radio Fréquence [1] ou à couplage capacitif en Radio Fréquence [63] ou en continu [64]. Les espèces ainsi créées se déposent sur le substrat pour former la couche. Le maintien des radicaux qui nécessitent des températures faibles favorise l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice du matériau.

Cette technique possède dans la littérature deux appellations :

- Glow Discharge C.V.D (GD-CVD)
- Plasma Enhanced C.V.D (PECVD)

L'injection de l'hydrogène moléculaire pendant le dépôt permet d'améliorer les conditions de préparation et obtenir ainsi un matériau ayant de bonnes qualités [65]. Dans certains travaux, on procède aussi à l'ajout d'argon ou d'hélium [58,66] afin d'augmenter la vitesse de dépôt. Celle-ci peut atteindre 10Å/sec sous certaines conditions de dépôt [67].

II-1-2 L'évaporation sous vide

C'est la méthode la plus ancienne et la simple à mettre en œuvre. Son principe consiste en l'évaporation du silicium. Ce dernier est sous forme de grains par broyage du silicium cristallin ou simplement du silicium électronique (utilisé pour la croissance du silicium cristallin). La source à évaporer est chauffée par effet Joule, par faisceau d'électrons (bombardement électronique) [68] ou par faisceau laser de grande puissance focalisé sur une très petite zone (ablation laser) [69].

Le matériau déposé par cette méthode est caractérisé par une densité d'états profonds très importante ($\sim 10^{19} \text{cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$), ce qui nécessite une injection de l'hydrogène atomique dans la matrice du matériau qui peut se faire soit pendant ou après le dépôt.

II-1-3 La pulvérisation cathodique

Le principe de cette méthode consiste à bombarder la surface d'un matériau solide appelé cible par des ions (généralement d'argon) d'énergie cinétique suffisante, afin de lui arracher des atomes. Sous l'effet de la polarisation négative de la cible, les ions formés dans le plasma (Ar^+) sont accélérés et entrent en collision avec la surface de la cible. Ce processus mécanique ne dépend que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident aux atomes de la cible bombardée. L'éjection de particules se produira lorsque l'énergie effectivement communiquée aux atomes de la cible dépassera leur énergie de liaison.

II-1-3-1 Pulvérisation classique

Selon le moyen de création des ions de pulvérisation, on dénombre deux méthodes :

II-1-3-1-1 Pulvérisation par faisceau d'ions

Le principe de cette technique consiste à faire diriger un faisceau d'ions produits dans un canon à ions, vers la surface de la cible solide à pulvériser. Les atomes ou les amas d'atomes pulvérisés se déposent sur le substrat selon des angles étudiés pour former la couche.

Le bon contrôle du dépôt de la couche est étroitement lié à l'énergie et l'angle d'incidence du faisceau d'ions, ainsi que la position et l'angle de disposition des substrats et de la distance inter électrodes cible-porte substrat.

L'hydrogénation du matériau se fait lors de la pulvérisation par l'injection de l'hydrogène moléculaire avec l'ajout d'argon dans le canon à ions. L'obtention d'un matériau de bonne qualité de point de vue électronique, nécessite son dépôt à de faibles vitesses ($<2 \text{ \AA}/\text{sec}$) [70].

II-1-3-1-2 Pulvérisation plasma

Dans cette méthode, les ions d'argon sont produits dans un plasma par application d'une décharge électrique en continu (**DC**) ou en radio fréquence (**RF**).

Le procédé RF : est utilisé surtout pour pulvériser les matériaux diélectriques, car ceux-ci ne peuvent pas écouler les charges électrique apportées par les ions pendant le bombardement .En effet, la polarisation alternative fait que, pendant l'alternance négative, les ions sont attirés vers la cible pour la pulvériser, alors que pendant l'alternance positive, ce sont les électrons qui sont attirés vers la cibler pour la décharger en neutralisant les charges qui s'y'accumulent. La passivation des liaisons pendantes est assurée par l'hydrogénation du matériau en diluant de l'hydrogène moléculaire dans le gaz de pulvérisation. Ainsi, les liaisons entre silicium et hydrogène se forment soit près de la cible soit près des substrats. Les couches produites par cette technique sont caractérisées par une faible vitesse de dépôt (de 1 à 3 Å/sec).

Le procédé DC (en continu) : est utilisé généralement pour pulvériser des cibles conductrices car celles-ci sont capables d'écouler les charges qui s'accumulent sur leur surface. Il est très rare de trouver dans la littérature des travaux sur le dépôt des semiconducteurs en couches minces par pulvérisation DC. C'est un procédé très lent pour ce genre de matériaux. Les faibles vitesses de dépôt des matériaux déposés par ces deux procédés ont poussé les chercheurs à améliorer et modifier ces deux techniques, en superposant un champ magnétique perpendiculairement au champ électrique, ce qui a donné naissance à une nouvelle méthode de pulvérisation appelée "Pulvérisation plasma assisté d'un champ magnétique".

II-1-3-2 Pulvérisation plasma assisté d'un champ magnétique

Une amélioration conséquente a été apportée aux techniques de pulvérisation. Elle consiste à superposer un champ magnétique perpendiculairement au champ électrique déjà appliqué, en plaçant au dessous de la cible un aimant communément appelé magnétron de la manière présentée dans la **figure II-1**. Dans cette configuration, les électrons ont des trajectoires cycloïdales qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, ce qui allonge considérablement leur parcours au voisinage de la surface de la cible, augmentant ainsi leur densité au niveau de la cible. Ainsi, le taux d'ionisation (par collision ou choc inélastique) dans cette région augmente, augmentant de la sorte le nombre d'atomes pulvérisés. En conséquence, cela peut conduire à des vitesses de dépôt élevées (jusqu'à 30 Å/sec) [71]. De plus, il est possible de maintenir la décharge à faible pression, ce qui permet

d'obtenir des dépôts de plus grande pureté. Un inconvénient de cette pulvérisation cathodique dite à effet magnétron est l'apparition d'une érosion non- uniforme de la cible [72].

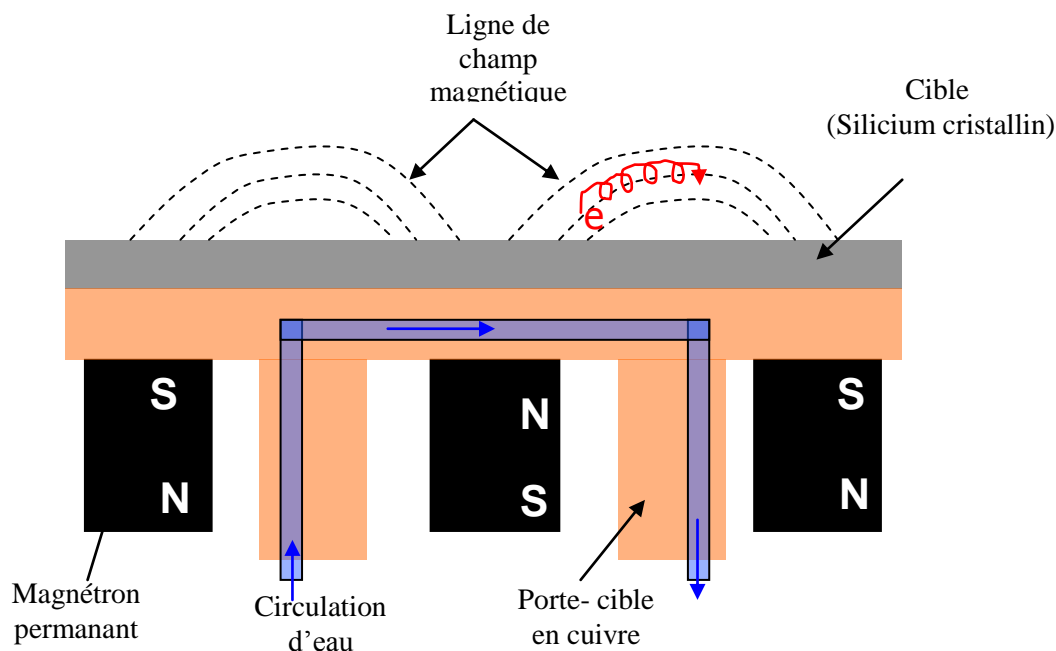


Figure II.1 : Exemple de disposition du magnétron et du champ

Le magnétron utilisé peut prendre plusieurs formes, parmi celles-ci on trouve la configuration appelée Planar magnétron que nous utilisons dans notre groupe de dépôt (Figure II-1).

Selon le régime de champ électrique appliqué (continu ou radiofréquence) on dénombre deux techniques :

- **RF magnetron sputtering** (Pulvérisation RF assisté d'un champ magnétique)
- **DC magnetron sputtering** (Pulvérisation DC assisté d'un champ magnétique)

Dans le premier procédé, le fait que le champ électrique soit alternatif fait que, lors du dépôt, les couches subissent un bombardement alternativement par les électrons et les ions positifs. Ce bombardement (ou re-pulvérisation) cause des défauts structurels supplémentaires dans le matériau et le rend plus rugueux [73], entraînant, ainsi, l'augmentation de la densité de défauts présents dans le matériau. L'obtention de matériaux de bonne qualité est donc

étroitement liée à la réduction de la re-pulvérisation : ce qui exige la réduction de la puissance fournie. Ceci rend cette technique (RF Magnetron Sputtering) relativement lente (vitesses de dépôt relativement faibles : de 3 à 5 Å/sec).

Dans le second procédé, l'addition d'un champ magnétique au champ électrique permet d'augmenter considérablement la vitesse de dépôt, d'une part, et de réduire le phénomène de re-pulvérisation des couches en croissance, d'autre part. Ce qui rend le procédé DC, plus efficace pour les métaux et les semiconducteurs et permet de le classer parmi les techniques rapides (elle peut atteindre une vitesse de dépôt de 30 Å/sec). La polarisation du support des substrats peut être optimisée pour minimiser la re-pulvérisation.

Les techniques de pulvérisation présentent des avantages qu'on peut citer succinctement ci-après :

- La simplicité de mise en œuvre
- L'obtention de vitesses de dépôt importantes, jusqu'à 30 Å/sec pour le procédé DC magnétron.
- Le contrôle de la teneur (taux) en hydrogène dans la couche en régulant le débit d'hydrogène injecté, indépendamment des autres paramètres [73, 74, 75].
- Le processus mécanique de la technique offre la possibilité de pulvériser aussi bien, des cibles composées de plusieurs éléments que des cibles monoatomiques.
- La diversité des moyens de dopage in-situ soit par injection des gaz dopants, en pulvérisant une cible solide de dopants en même temps que la cible intrinsèque (co-pulvérisation) ou encore en pulvérisant des cibles dopées.
- La possibilité de dépôt en grandes surfaces dans le cas d'industrialisation de la technique.

II-2 Pulvérisation DC assistée d'un magnétron

La pulvérisation plasma en continu assistée par magnétron est la technique que nous avons utilisée pour déposer les couches minces du silicium amorphe hydrogéné. Dans ce qui

suit, nous décrivons en détails les phénomènes qui rentrent en jeu lors dans le processus de dépôt par pulvérisation.

II-2-1 Le plasma

Il est considéré comme le quatrième état de la matière, caractérisé par une ionisation relativement élevée, voir même complète, de ses composantes.

Les plasmas utilisés pour la pulvérisation sont des gaz faiblement ionisés (plasmas froids), dans lesquels la densité des charges n_q est très faible par rapport à la densité totale du gaz N . Ce sont généralement des systèmes hors équilibre thermodynamique, puisque l'énergie des électrons est à peu près cent fois plus importante que celle des ions. Il faut donc un apport d'énergie constant pour les maintenir. Ceci est assuré par l'application d'un champ électrique.

Lorsqu'un gaz est soumis à une décharge électrique, les collisions inélastiques entre les électrons libres et les atomes du gaz conduisent à l'ionisation, complète ou partielle, de ces derniers. Les ions ainsi formés sont accélérés vers la cathode sous l'effet du champ électrique. Si le potentiel appliqué est suffisant, une partie de ces ions, en bombardant la surface de la cathode, va éjecter des électrons de celle-ci. Ces électrons appelés électrons secondaires, subissent à leur tour une accélération vers le gaz pour devenir une nouvelle source d'ionisation. Si le nombre d'électrons est suffisant, on dit que la décharge s'auto-entretient. A cette densité minimale d'électrons correspond une pression de gaz de pulvérisation minimale en dessous de laquelle le plasma ne s'enclenche pas. En plus, pour chaque pression il y a une tension de polarisation de la cathode, minimale à partir de laquelle on assure le maintien du plasma [76].

II-2-2 Mécanisme de pulvérisation

Les ions formés dans le plasma sont accélérés vers la cible sous l'effet de la tension négative qui lui est appliquée. Cette accélération a lieu dans la gaine cathodique. La surface de la cible subit un bombardement par ces ions qui ont acquis une certaine énergie cinétique. Ce bombardement peut engendrer les phénomènes suivants (**Figure II-2**) :

- Réflexion et neutralisation des ions
- Ejection d'électrons secondaires

- Emission de photons énergétiques
- Implantation de l'ion dans la cible
- Ejection d'atomes de la cible après que les ions soient entrés en collision mécanique avec la surface de la cible (mécanisme de pulvérisation).

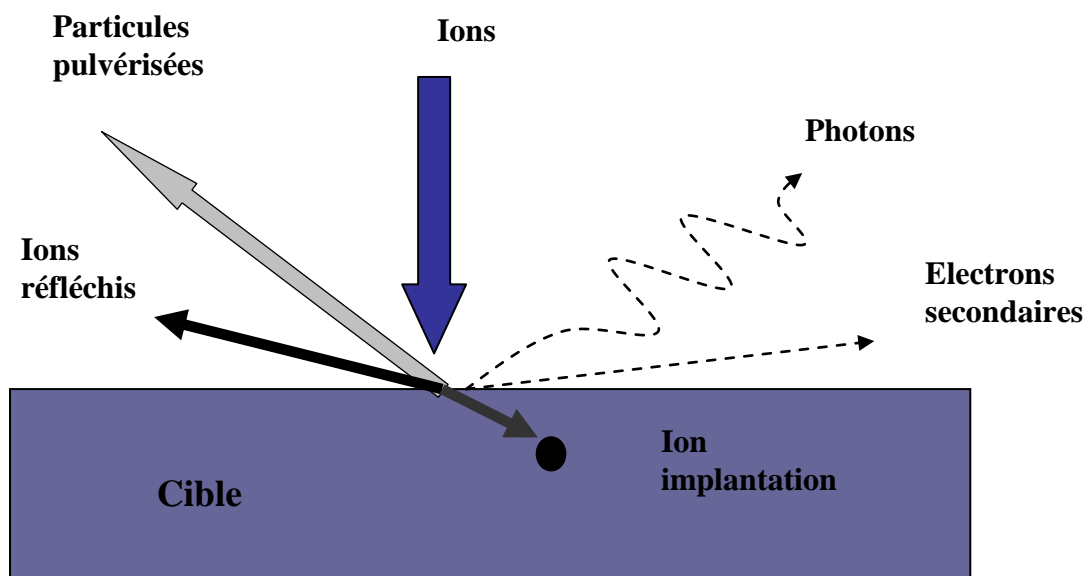


Figure II-2 : Phénomène produit par l'interaction d'ions avec la cible (solide).

Le mécanisme de pulvérisation entraîne des effets importants :

- Une grande proportion de l'énergie des ions se transforme en chaleur, ce qui conduit à l'échauffement de la cible. D'où la nécessité de son refroidissement.
- Les particules pulvérisées, neutres en grande partie, ont une énergie qui peut être importante et peuvent bombarder les couches pendant leur formation, ce qui influe sur la qualité de matériau.



CHAPITRE III

Groupe de Dépôt

**Techniques de
caractérisation et
d'analyse**

III. Techniques de caractérisation et d'analyse

Dans cette partie, nous allons décrire en détail les différentes composantes du groupe de dépôt qui nous a permis d'élaborer les échantillons étudiés dans ce travail, les étapes de préparation des substrats et leur nature, la procédure de dépôt adoptée ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons élaborés.

III. 1 Groupe de dépôt

Les couches étudiées dans ce travail ont été fabriquées au sein de notre laboratoire par la technique de pulvérisation cathodique assistée d'un champ magnétique (ou pulvérisation DC magnétron) à l'aide d'un groupe de dépôt. Ce dernier comprend essentiellement (fig. III- 1) :

- _ Des bouteilles de gaz (Ar et H₂),
- _ Un groupe de pompage à vide secondaire,
- _ Une chambre à vide et ses accessoires,
- _ Un générateur de pulvérisation (plasma),
- _ Des appareils de chauffage et de mesure de la température du porte-substrats,
- _ Des débitmètres massiques.

III. 1.1 Les bouteilles de gaz

Dans ce travail nous avons utilisé des bouteilles de gaz contenant

- L'argon de pureté N55 (99.9995%).
- L'hydrogène de pureté N55.

III .1.2.Groupe de pompage

Le groupe de pompage est composé de deux pompes à vide.

- Une pompe primaire avec laquelle nous atteignons une pression de 10^{-3} mbar.
- Une pompe secondaire turbo moléculaire 150 l/h, qui permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar.

Les pressions sont mesurées à l'aide de jauges de Pirani et Penning .

III. 1.3. Générateur de tension

Nous disposons au sein de notre laboratoire d'un générateur de pulvérisation, qui est un générateur de courant continu asservi en puissance "P". Il peut délivrer une puissance maximale de 1.8 kW tout en ne dépassant pas la tension maximale de 600 Volts. Notons que la tension et le courant peuvent être suivis et contrôlés manuellement. La puissance "P" est définie comme le produit de la tension cible et le courant dans le plasma.

III.1.4. Appareils de chauffage et mesure de la température

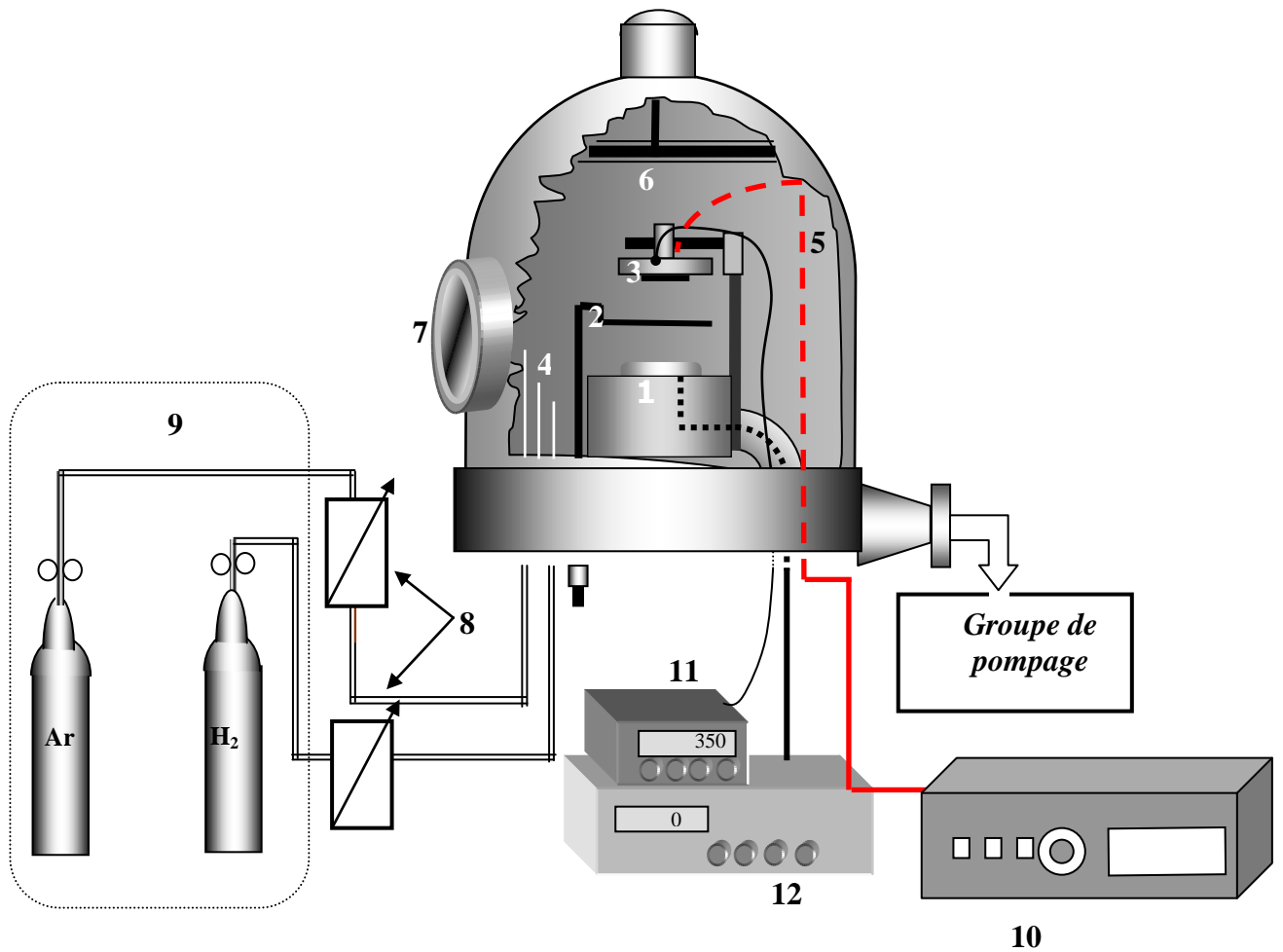
Avant chaque dépôt, on prévoit un chauffage de la chambre de dépôt. Cependant, le chauffage de tous les éléments de l'enceinte et de celui du porte-substrats se font de manières différentes et séparées :

– La cloche de la chambre (couvercle) est munie d'une résistance chauffante à l'intérieur qui assure un chauffage de tous les éléments de l'enceinte.

– Le porte-substrat est constitué d'une plaque de cuivre, qui peut être portée à une température allant jusqu'à 660°C. Le chauffage est assuré par un élément chauffant brasé à l'intérieur de la plaque.

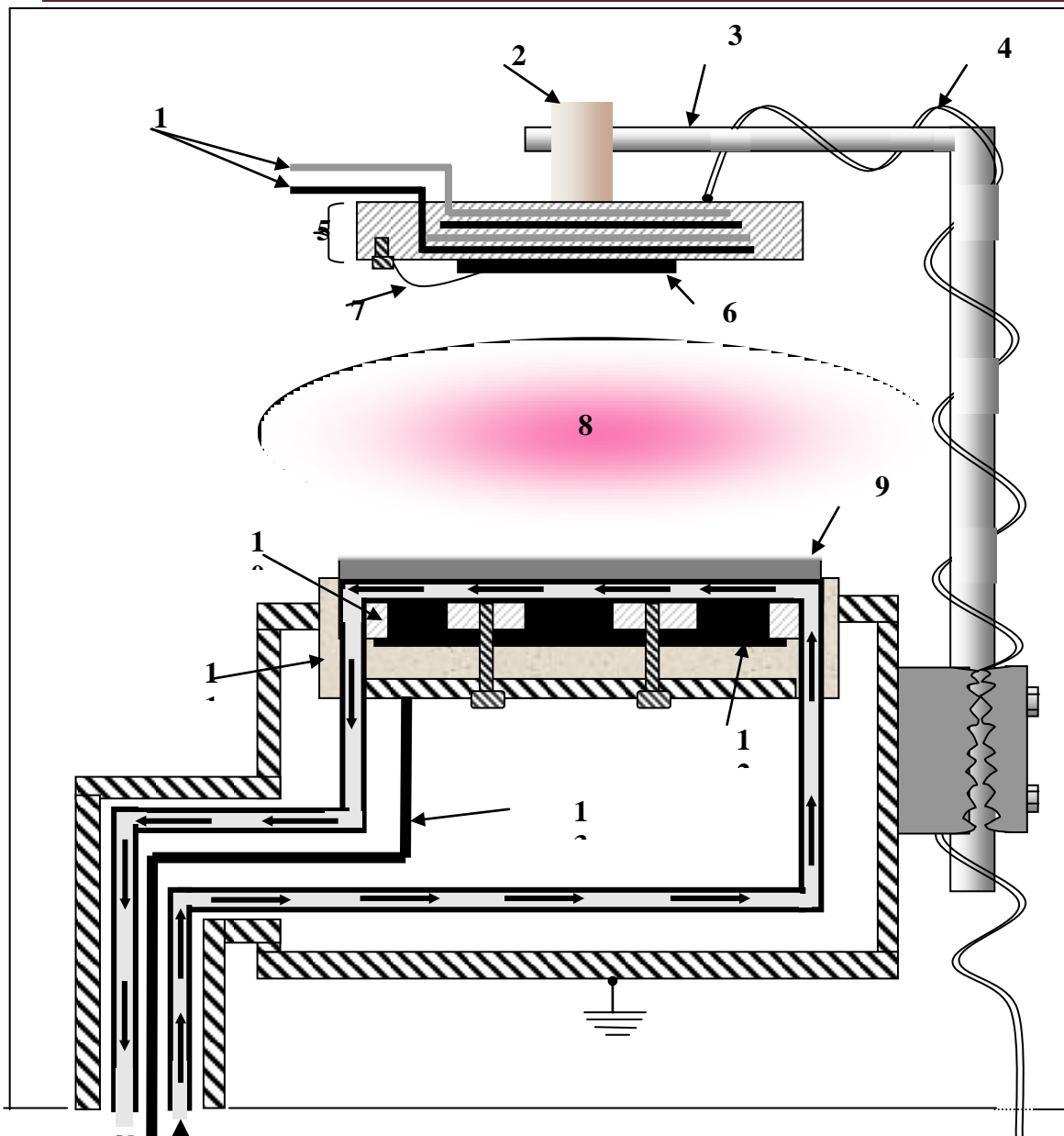
Les câbles d'alimentation des deux sources de chauffage passent par des sorties étanches. Ceci assure le contrôle de la température de l'extérieur de la chambre.

La mesure de la température du porte-substrat est assurée par un thermocouple Chromel-Alumel (type K). Il est placé sur la face arrière du porte-substrats.



- 1- Cible de silicium monocristallin avec magnétron.
- 2- Cache.
- 3- Porte-substrats.
- 4- Entrée de gaz (Ar, H₂.)
- 5- Thermocouple.
- 6- Résistance de chauffage de la cloche.
- 7- Fenêtre d'observation.
- 8- Débitmètre massique
- 9- Bouteilles de gaz.
- 10- Générateur de chauffage.
- 11- Lecture de température.
- 12- Générateur de pulvérisation.

Figure III.1 : Descriptif général du groupe de dépôt.



- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. Élément chauffant. | 8. Zone de plasma. |
| 2. Bague isolante. | 9. Cible. |
| 3. Barre de support. | 10. Support de cible. |
| 4. Thermocouple. | 11. Isolant (téflon). |
| 5. Porte-substrats. | 12. Magnétron. |
| 6. Substrat. | 13. Fils de polarisation de la |
| 7 Pincette de maintien du substrat cible. | (tungstène). |

Figure III.2 : Détails de la chambre de dépôt.

III.1.5. Cible de pulvérisation et porte-substrats

La chambre de dépôt est à géométrie capacitive et à symétrie cylindrique. La cible à pulvériser est un bloc de silicium monocristallin de pureté supérieure à 99,9999 %. Elle est collée sur la surface d'une plaque de cuivre. Un magnétron est placé sous cette plaque produisant un champ magnétique localisé. L'ensemble, bloc de silicium monocristallin et plaque de cuivre, représente la cathode. Elle est refroidie par une circulation d'eau et emboîtée dans un bloc de Téflon qui assure une bonne isolation électrique.

Le porte-substrat est une plaque de cuivre de 5cm de diamètre. Il est placé, à une distance fixe de la cible (33mm), sur un support en acier inoxydable par une bague isolante. Le porte-substrat représente l'anode.

Un schéma détaillé de cette composante de la chambre est présenté dans la figure III-2.

III. 2 Le dépôt

III. 2 1. Type et préparation des substrats

a) Type des substrats

De fait que différentes techniques sont utilisées pour la caractérisation des échantillons élaborés, plusieurs types de substrats sont nécessaires et qui sont :

- Verre de type « corning glass 7059 » pour les mesures de transmission optique et des mesures de conductivité électrique.
- Silicium monocristallin intrinsèque (de résistivité entre 5 et 10 Ω .cm poli-optique sur les deux faces pour les mesures d'absorption infrarouge.

b) Préparation des substrats

La préparation d'une couche mince débute toujours par une opération de nettoyage de substrat, opération devant être faite minutieusement, car l'adhérence et le contenu de la couche dépendent fortement de la propreté du support. Les substrats sont donc nettoyés de la façon suivante :

- Un lavage à l'alcool pur pour un dégraissage, suivi d'un séchage sur papier absorbant.
- Un lavage rapide (une trempe) à l'acide Fluorhydrique très dilué (HF) pour enlever toute trace d'oxyde natif susceptible d'être présente sur la surface de substrat.

– Un dernier lavage à l'alcool pur.

Les substrats ainsi nettoyés sont immédiatement fixés sur le Porte-substrats.

III.2.2 Procédure de dépôt

Une fois que les substrats sont introduits dans l'enceinte, on la ferme préalablement dépoussiérée par aspiration. La procédure commence par un pompage primaire dans la chambre. Lorsque la pression résiduelle atteint une valeur comprise entre 10^{-2} à 10^{-3} mbar, un pompage secondaire est lancé. Parallèlement, nous procédons à un dégazage de toutes les composantes de la chambre en les chauffant. Ceci est la résistance chauffante du couvercle de la chambre (fig. III-1). Quand la pression résiduelle atteint 10^{-4} mbar, le chauffage du porte-substrat est lancé afin de dégazer les substrats. Dans le but de dégazer le porte-substrat (et les substrats) d'une manière efficace, la température atteinte dans cette phase est supérieure à la température de dépôt.

Lorsque la pression résiduelle atteint une valeur comprise entre 4.10^{-5} mbar et 2.10^{-5} mbar, on procède à l'injection directe du mélange gazeux (argon et hydrogène) dans la chambre. Cette opération nous permet d'effectuer un lavage des parois internes du couvercle ainsi que de toutes les composantes de la chambre. Ce nettoyage consiste en l'enlèvement et le drainage des particules qui restent adsorbées. D'un autre côté, l'ajout des gaz favorise les échanges thermiques entre toutes les composantes de la chambre, ce qui peut perturber la température des substrats. Ceci est évité par l'injection du mélange gazeux quinze minutes avant l'enclenchement de plasma.

Dans cette étape, nous procédons aux réglages des paramètres de dépôt, i.e, lecture et stabilisation des débits et des pressions partielles des différents gaz ainsi que la pression totale.

Juste après le réglage des pressions partielles des gaz, on procède à l'arrêt de chauffage de la cloche de la chambre, suivie d'un rabaissement de la température du porte-substrats jusqu'à la température de dépôt.

Avant l'enlèvement du cache- cible qui masque le porte-substrat (voir fig.III.1), la décharge allume le plasma, et nous attendons cinq minutes environ pour mieux nettoyer et la surface de la cible. Cette phase est appelée " pré-pulvérisation". Nous retirons alors le cache

pour entamer le dépôt proprement dit sur les substrats. La durée de chaque dépôt est fixée au départ conformément à l'estimation de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur voulue.

Après l'écoulement de la durée fixée pour le dépôt, la procédure commune pour l'arrêt de la manipulation se déroule comme suit :

- Arrêt du plasma et du chauffage du porte-substrats
- Coupure des gaz séparément et vérification des pressions partielles des gaz et de la pression totale après le dépôt.
- Coupure du gaz d'hydrogène après rabaissement de la température jusqu' aux environs de 200°C. L'enceinte est gardée sous pompage secondaire.

Arrêt du pompage secondaire une fois que la température du porte-substrats revient à la température ambiante, tout en gardant l'enceinte sous pompage primaire. Nous plaçons alors une nouvelle série de substrats préparés déjà à l'avance. Cela nous permet de limiter dans le temps l'ouverture de la chambre, afin de minimiser sa contamination lors de son contact avec l'air ambiant. Jusqu'au lendemain, ou les échantillons peuvent être enlevés et passés à la caractérisation par différentes techniques d'analyse

III. 3 Techniques de caractérisation et d'analyse

Dans cette section, nous allons énumérer les différentes techniques utilisées pour caractériser et analyser les échantillons. Ces techniques sont :

- La transmission optique
- Les mesures électriques
- La spectroscopie d'absorption infrarouge

Les mesures électriques et la spectroscopie d'absorption infrarouge sont disponibles au sein de notre laboratoire, ce qui nous a permis d'effectuer sur place une grande partie des mesures immédiatement après le dépôt. Quant aux mesures de transmission optique, elles ont été effectuées au niveau de l'Unité d Développement de la Technologie du Silicium d'Alger (UDTS).

III.3.1 Transmission optique

L'enregistrement des spectres de transmission optique des échantillons déposés sur de verre corning 7059 et quartz, substrats transparents dans le domaine de longueurs d'ondes allant de 350 à 2500 nm, est effectuée à la température ambiante et à l'air libre à l'aide d'un CARY 500 à double faisceau. A partir de dépouillement de ces spectres de transmission, nous pouvons estimer la valeur de coefficient d'absorption optique " α ", l'indice de réfraction statique n_s et l'épaisseur de la couche " d ".

La transmission, T , est définie comme le rapport entre l'intensité du faisceau transmis par la couche mince absorbante et l'intensité du faisceau incident. Moyennant certaines hypothèses [68], l'expression générale de la transmission d'une couche mince (α , n , d) sur un support épais d'indice de réfraction N est donnée par [68] :

$$T(\lambda) = \frac{A}{B \exp(\alpha d) + C + D} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$$A = 16N(n^2 + k^2)$$

$$B = (k^2 + (n+1)^2) ((n+N^2)(n+1) + k^2);$$

$$C = ((n^2 + k^2 - 1)(N^2 - n^2 - k^2) + 2k^2(N^2 + 1) \cos(2\Phi) + (2(n^2 + k^2 - N^2) + (N^2 + 1)(n^2 + k^2 - 1)) \sin(2\Phi));$$

$$D = ((n-1)^2 + k^2)(n - N^2)(n - N) + k^2;$$

Où:

λ : la longueur d'onde du faisceau incident

d : l'épaisseur de la couche

k : le coefficient d'extinction relié au coefficient d'absorption, α par : $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$;

n : l'indice de réfraction de la couche;

N : l'indice de réfraction du support (substrat)

φ : le déphasage dû à la différence de marche optique. $\varphi = \frac{2\pi n d}{\lambda}$.

Sur la figure III.3, nous représentons un spectre typique de transmission optique d'une couche mince de a-Si : H déposée sur de verre. Sur ce spectre, nous pouvons distinguer trois zones principales :

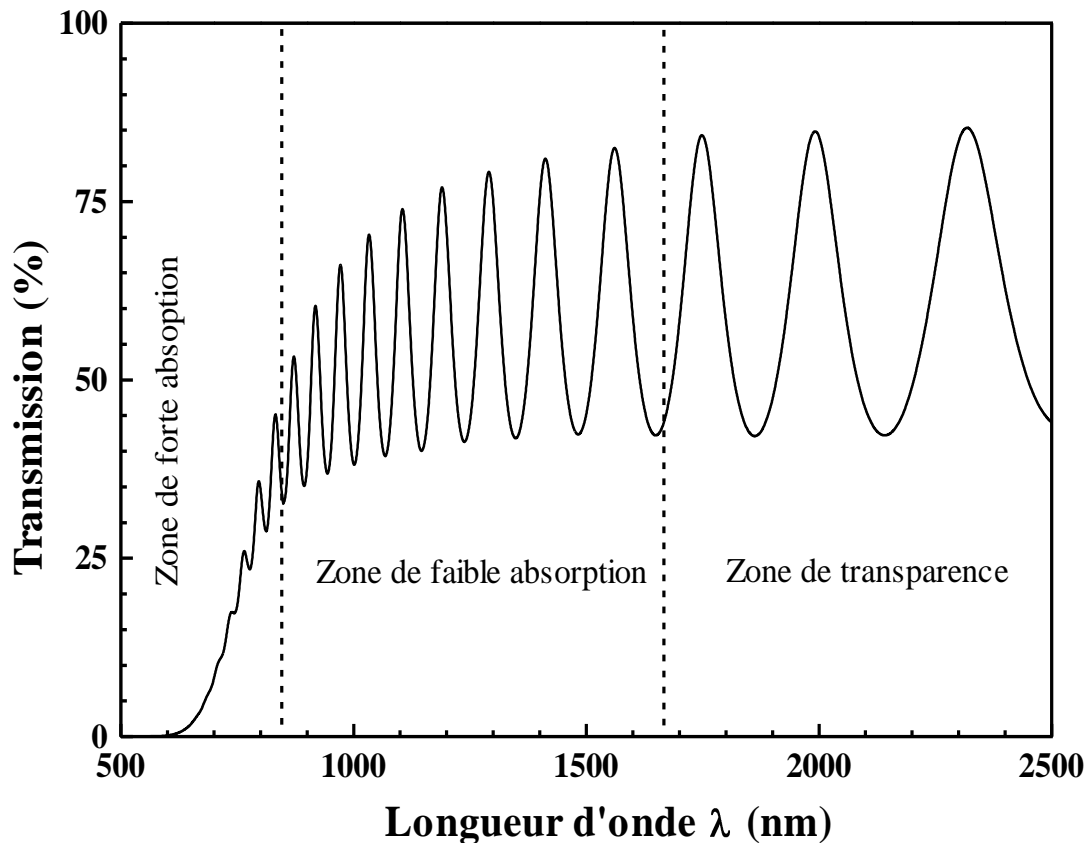


Figure III.3 : Un exemple de spectre de transmission optique obtenu sur une couche de silicium amorphe hydrogéné déposée sur verre.

– Zone (I) : Zone de transparence

Dans cette zone, l'absorption est négligeable. Les maxima et les minima ont une valeur constante. L'étude de cette zone permet d'estimer l'épaisseur de l'échantillon "d" et son indice de réfraction statique "n_s" moyennant la connaissance de l'ordre d'interférence.

– Zone (II) : Zone de faible absorption

Dans cette zone, nous pouvons y distinguer les franges d'interférence. L'étude de cette zone permet de déterminer l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Connaissant ce dernier ainsi que la valeur de la transmission, le coefficient d'absorption optique $\alpha(\lambda)$ est déterminé.

– Zone (III) : Zone de forte absorption

Cette zone est caractérisée par la disparition des franges d'interférences, ce qui nous prive de la détermination de l'indice de réfraction, nous utilisons alors l'extrapolation de l'indice de réfraction à partir des valeurs obtenues dans la zone de faible absorption. Le coefficient d'absorption " α " est obtenu, quant à lui, directement des valeurs de la transmission.

A partir des spectres du coefficient d'absorptions obtenus par transmission optique (Figure III.3), nous pouvons évaluer le gap optique " E_g " (Figure III-3), à partir de la relation de Tauc [34] qui est donnée par comme suit :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (\text{III-2})$$

B : Constante caractéristique du matériau.

La procédure de dépouillement, couramment utilisée, des spectres de transmission optique est décrite en détails dans les références [78, 77, 79].

III.3.2 Mesures électriques

III.3.2 .1 Réalisation des contacts

Pour effectuer les mesures électriques, nous avons déposé des barrettes en aluminium sur la surface des échantillons (configuration coplanaire) (Figure III-4). Ces électrodes sont déposées par évaporation thermique sous vide de l'aluminium, le chauffage de la source à évaporer se faisant par effet Joule.

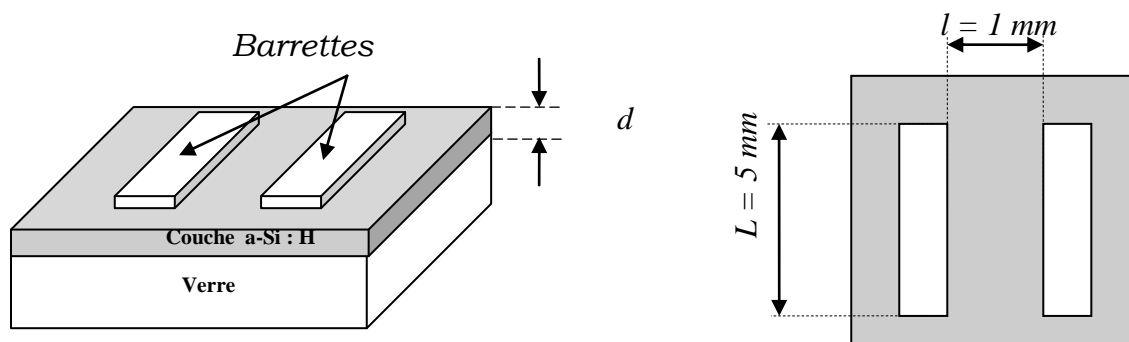


Figure III.4 : géométrie coplanaire des électrodes pour les mesures électriques

III.3.2 .2 Dispositif de mesure

La figure III.5 présente le montage expérimental utilisé pour les mesures électriques. Il est constitué des éléments suivants :

- une chambre de mesure (cryostat) ;
- un groupe de pompage (primaire et secondaire) ;
- une alimentation de puissance pour le chauffage des échantillons ;
- un thermomètre digital pour la lecture de la température ;
- un scanner Keithley 706 pour une gestion simultanée de la mesure sur plusieurs échantillons ;
- une source de tension continue pour la polarisation des échantillons ;
- un électromètre de très haute sensibilité (10^{-15} A) « Keithley 617 » pour la mesure du courant.

Ces appareils sont commandés par ordinateur. Le programme de contrôle et d'acquisition, en Visual Basic, a été conçu au laboratoire. Les échantillons sont placés dans le cryostat où règne un vide secondaire de l'ordre de 10^{-5} mbar. Ils sont fixés sur le support à l'aide d'une pâte d'argent qui assure un bon transfert thermique entre le support et l'échantillon. Le support des échantillons est un bloc cylindrique en cuivre. Le chauffage des échantillons se fait à travers un filament thermo-coaxial enroulé dans le support. La mesure de la conductivité est réalisée à partir de deux fils électriques collés, avec de la laque d'argent, sur les électrodes. La mesure de la température est assurée par une sonde de platine (Pt 100) collée sur le support au même niveau que les échantillons.

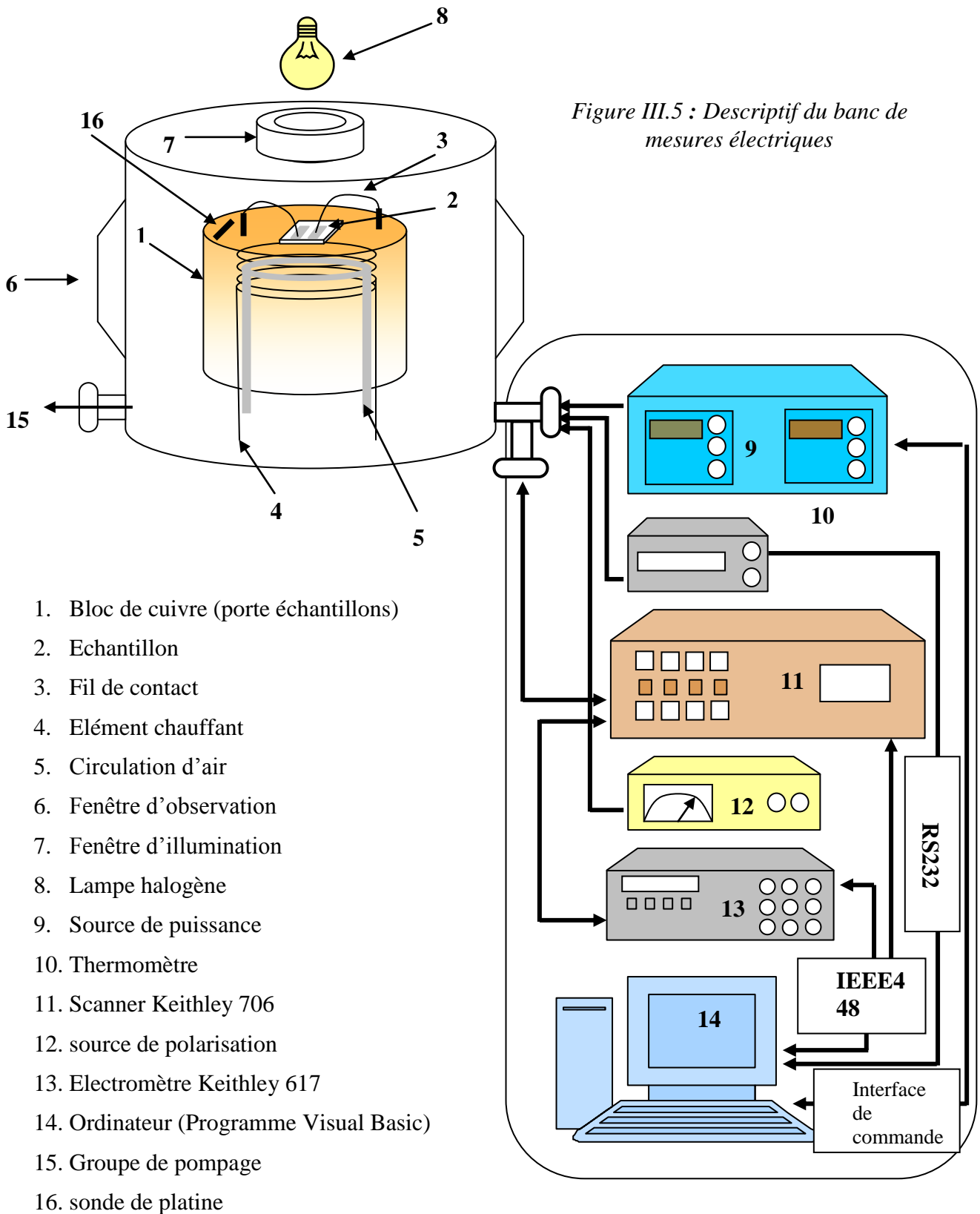
Une lampe halogène, de densité de puissance de l'ordre de 100 mW/cm^2 , éclaire perpendiculairement la face avant des échantillons à travers une fenêtre en quartz est utilisée lors de la mesure de la photoconductivité " σ_{ph} ". Notons que tous les fils électriques (les fils pour la polarisation des échantillons, les fils de mesure du courant et de la température et les fils d'alimentation de la résistance de chauffage) passent à travers des passages électriques étanches de haute impédance pour être reliés aux différents appareils de mesure.

La tension V appliquée entre les électrodes est 10 volts. Nous supposons que le champ électrique appliqué est uniforme entre les électrodes et que les lignes de champs sont parallèles. Ceci est largement admis puisque l'épaisseur des couches est très faible ($\approx 1 \mu\text{m}$) comparée à la distance entre les électrodes (1 mm). La conductivité se déduit, directement du courant mesuré, par l'équation suivante :

:

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{l}{L \cdot d} \quad (III.3)$$

Où : I : courant mesuré ; l : distance entre les électrodes, L : longueur des barrettes, V : tension appliquée, d : épaisseur de la couche.



III.3.2.3 Procédure de mesure

La mesure de la conductivité en fonction de la température $\sigma(T)$ est précédée par un pompage secondaire de la chambre (cryostat) jusqu'à une pression de l'ordre de 4.10^{-5} mbar. Le schéma descriptif de cette procédure est représenté sur la **figure III.6**.

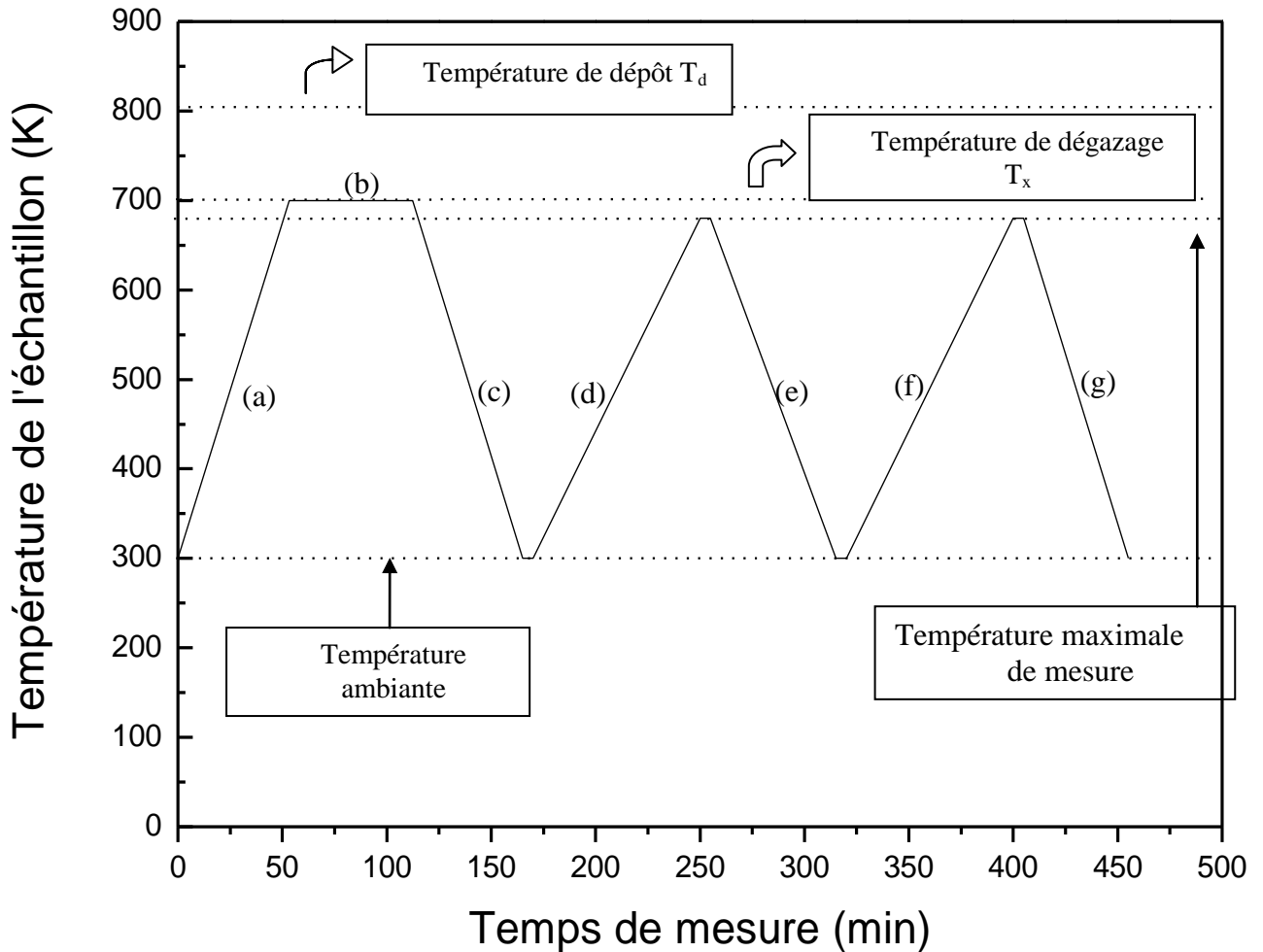


Figure III-6 : Evolution de la température des échantillons pendant la procédure de mesure de la conductivité et de la photoconductivité.

Les différentes étapes notées sur cette figure sont :

- (a)– chauffage des échantillons de la température ambiante (300 K) jusqu'à une température T_x .
- (b)– recuit thermique de trente minutes à la température T_x .
- (c)– refroidissement des échantillons de la température T_x jusqu'à la température ambiante, à partir d'une circulation d'air à l'intérieur du porte-échantillon.
- (d)– chauffage de l'ambiante jusqu'à la température de mesure T_m avec une vitesse de chauffage de $4^\circ\text{C}/\text{minute}$.

- (e)– refroidissement des échantillons de la température T_m jusqu'à l'ambiante.
- (f)– chauffage de l'ambiante jusqu'à la température T_m avec la même vitesse de chauffage utilisée dans l'étape (d). Cette montée en température se fait sous éclairage des échantillons par une lumière blanche de $100\text{mW}/\text{cm}^2$ de densité de puissance.
- (g)– refroidissement des échantillons de T_m jusqu'à la température ambiante.

La température de recuit T_x est choisie de façon qu'elle soit supérieure à la plus haute température de mesure T_m et inférieure à la température de dépôt T_d .

Le recuit thermique réalisé dans l'étape (b) permet de :

- Durcir la pâte d'argent pour assurer un bon contact thermique fil-barrette.
- Dégazer convenablement les échantillons et leur support efficacement [80,81].
- D'effacer tout effet de mémoire (effet Staebler–Wronski) [6] de l'échantillon dû à son exposition à la lumière parasite avant d'être placé dans le cryostat. L'état de l'échantillon après ce recuit est considéré pour nous dans "un état de référence".

Le courant électrique "I" en fonction de la température est mesurée à chaque étape. Une comparaison entre les mesures effectuées lors des différentes étapes montre que les valeurs du courant sont pratiquement reproductibles.

Nous prenons alors la mesure de " σ " dans l'étape (d) comme **la conductivité sous obscurité " σ_{obs} "** et celle mesurée dans l'étape (f) comme **la conductivité sous éclairage " σ_{ph} "**. Nous évaluons, par la suite, la sensibilité de l'échantillon à la lumière par le rapport suivant :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma_{\text{ph}} - \sigma_{\text{obs}}}{\sigma_{\text{obs}}} \quad (\text{III-4})$$

Ce rapport est estimé en prenant les valeurs de σ_{obs} et σ_{ph} mesurées à température ambiante (300 K).

Dans le cas de l'impossibilité d'effectuer entièrement ce protocole de mesure, il faudrait impérativement refaire toute la procédure afin de replacer l'échantillon dans son état de référence.

III.3.3 Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : **F**ourier **T**ransformed **I**nfra**R**ed spectroscopy) est une technique de caractérisation qui est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des modes des vibrations caractéristiques des différentes configurations des liaisons chimiques (Si-H, Si-H₂, Si-H₃, (Si-H₂)_n, Si-O,...) existantes entre les atomes qui composent le matériau, d'effectuer une analyse qualitative et quantitative de ce dernier.

III.3.3.1. Dispositif expérimental

Les mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type **Perkin Elmer (FTIR)**, disponible dans notre laboratoire LCMS, sur une gamme de nombre d'ondes allant de 400 à 7000 cm⁻¹ avec une résolution de 2 cm⁻¹, sur un substrat de silicium monocristallin poli-optique deux faces.

Toute mesure du spectre d'absorption infrarouge se fait initialement sur le substrat vierge, pris comme référence, puis sur l'échantillon, et cela, afin de s'affranchir des contributions de l'absorption du substrat. La figure III-7 représente un schéma simplifié de ce spectromètre. Le faisceau infrarouge incident provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson dans lequel il arrive sur la séparatrice qui le scinde en deux faisceaux. Un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre d'un chemin optique de longueur variable à cause d'un miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau est alors réfléchi par les deux miroirs (fixe et mobile) vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau transmis arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Il apparaît alors comme un interférogramme (figure III-7), c'est-à-dire un signal donnant l'intensité en fonction de la position du miroir mobile. Celui-ci contient toutes les informations requises pour produire un spectre infrarouge suite à une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Pour plus de détails sur l'instrumentation d'un spectromètre FTIR, voir la référence [82].

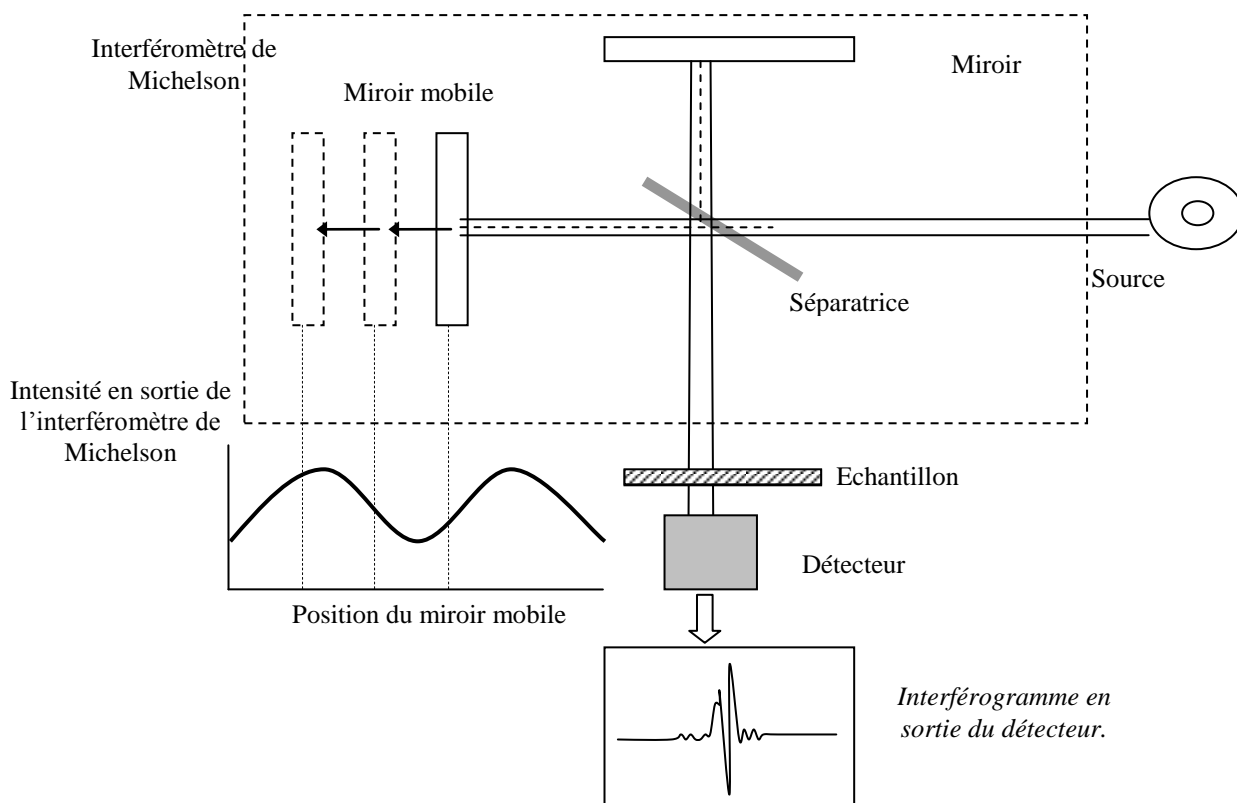


Figure III.7 : Schéma simplifié d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR).

| | Si-H | Si-H ₂ | Si-H ₃ | ● : Si ○ : H |
|---------------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|
| Stretching modes | 2000 cm ⁻¹ | 2090 cm ⁻¹ | 2140 cm ⁻¹ | |
| Bending modes | | 875 cm ⁻¹ | 862 cm ⁻¹ | |
| Wagging or Rocking modes | 630 cm ⁻¹ | 630-640 cm ⁻¹ | 630-640 cm ⁻¹ | |

Figure III.8 : Principaux modes de vibration de l'hydrogène lié.

III.3.3.2 Principe de la méthode

Lorsque le nombre d'onde ω du faisceau incident sur l'échantillon est égal au nombre d'onde caractéristique d'un mode de vibration d'une liaison moléculaire présente dans cet échantillon, cette dernière absorbe le rayonnement (phénomène de résonance), provoquant ainsi une diminution de l'intensité transmise. Seules les liaisons possédant un moment dipolaire ou un moment induit sont actives en termes de vibration en infrarouge. Pour certaines fréquences, le mode de vibration de la liaison entre en résonance, conduisant ainsi à l'apparition d'un pic d'absorption du rayonnement. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie du groupement (sa symétrie), d'une part, et du moment dipolaire de la liaison elle-même, d'autre part. En effet, seules les vibrations antisymétriques par rapport au centre de masse seront actives. Les liaisons homopolaires comme Si-Si ne seront pas détectées. La position de la bande d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Elle est donnée par la loi de Hooke :

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(m_x + m_y)}{m_x m_y}} \quad (\text{III-5})$$

Où

c : est la vitesse de la lumière

f: est la constante de force de la liaison

m_x et **m_y** , sont les masses des atomes x et y, respectivement.

La fréquence du mode de vibration détectée permet de déterminer l'espèce absorbante et éventuellement la nature de son environnement chimique et sa concentration dans le matériau.

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été réalisées dans le but de connaître l'environnement local du silicium dans des échantillons de silicium amorphe hydrogéné afin de pouvoir interpréter le spectre d'absorption infrarouge de ce matériau [75]. Sur la figure III.8, nous avons résumé les différentes modes de liaison recensés par spectroscopie d'absorption infrarouge et la configuration associée [83].

III.3.3.3 Procédure de traitement du spectre infrarouge

Une fois les mesures sont accomplies sur L'appareillage (FTIR), les spectres obtenus après ça, représentent les spectres de transmission total (couche+substrat). Le passage au coefficient d'absorption " α " de la couche seule nécessite un traitement informatique qui comprend les quatre étapes principales suivantes :

- lissage des spectres
- division du spectre de transmission de l'échantillon sur celui du substrat
- élimination des franges d'interférence due aux réflexions multiples aux interfaces (couche air et couche-substrat) par une procédure semi-automatique basée sur la division du spectre par une fonction définie comme une ligne de base du spectre correspond au spectre sans absorption (figure III-8).

- passage au calcul du coefficient d'absorption " α " par la formule de Beer-Lambert.

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Log}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{III-6})$$

Où d est l'épaisseur de la couche déterminée par les mesures de transmission optique.

Les étapes principales du traitement d'un spectre infrarouge sont représentées sur la **figure III-9**.

La connaissance de la bande d'absorption qui caractérise le silicium amorphe hydrogéné permet d'estimer la densité des liaisons vibrantes ; dans ce cadre, des développements et des corrections théoriques ont été effectuées [23,24]. La densité des liaisons vibrantes dans le matériau est proportionnelle à l'absorption intégrée sous la bande (l'aire sous la courbe) :

$$N = A(\omega_0) \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

Où :

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega : \text{L'absorption intégrée.}$$

$A(\omega_0)$: une constante qui dépend de la bande d'absorption (constante de calibrage).

N : nombre de liaisons par unité de volume,

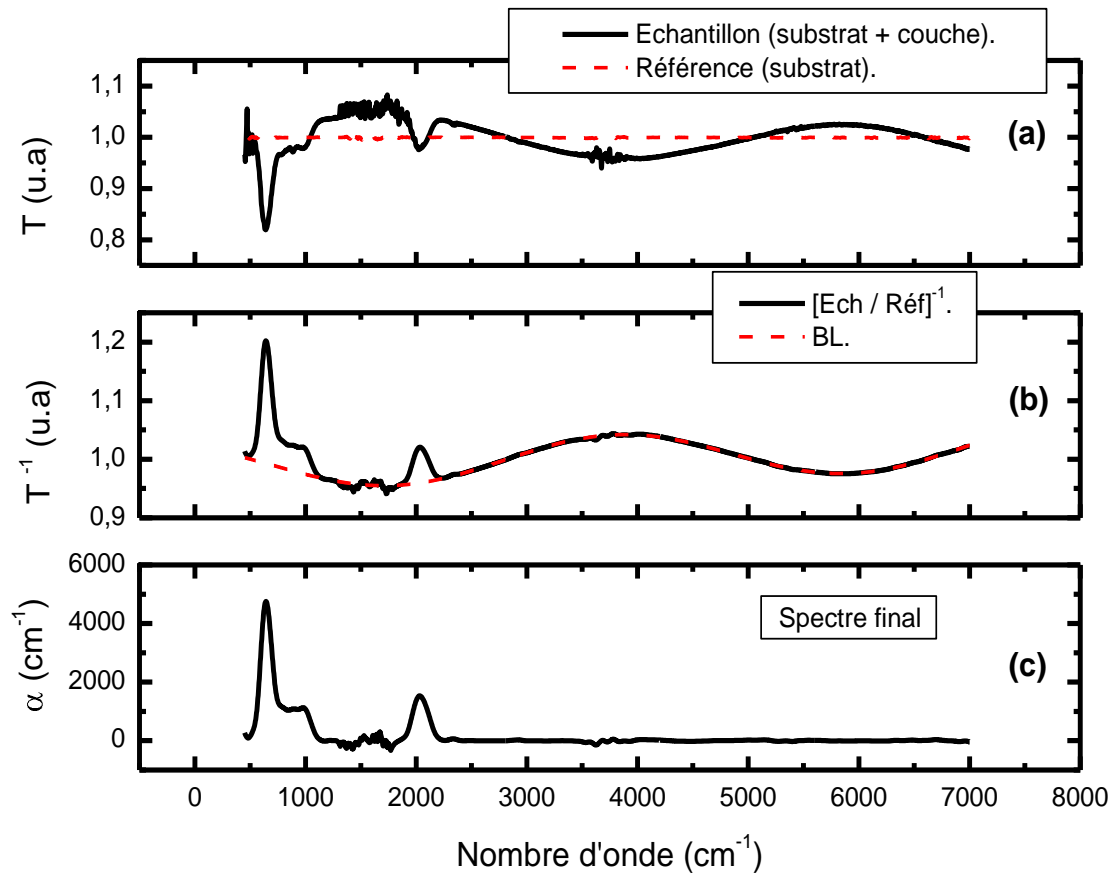


Figure III.9 : Principales étapes de traitement d'un spectre infrarouge.

Les constantes de calibration ($A(\omega_0)$) peuvent être déterminées par des techniques expérimentales (exemple par ERDA).

La procédure de décomposition utilisée consiste en une déconvolution du spectre d'absorption expérimental par une somme de gaussiennes. Un exemple d'une déconvolution de la bande 2000 cm^{-1} du spectre d'absorption est représenté sur la **figure III.10**.

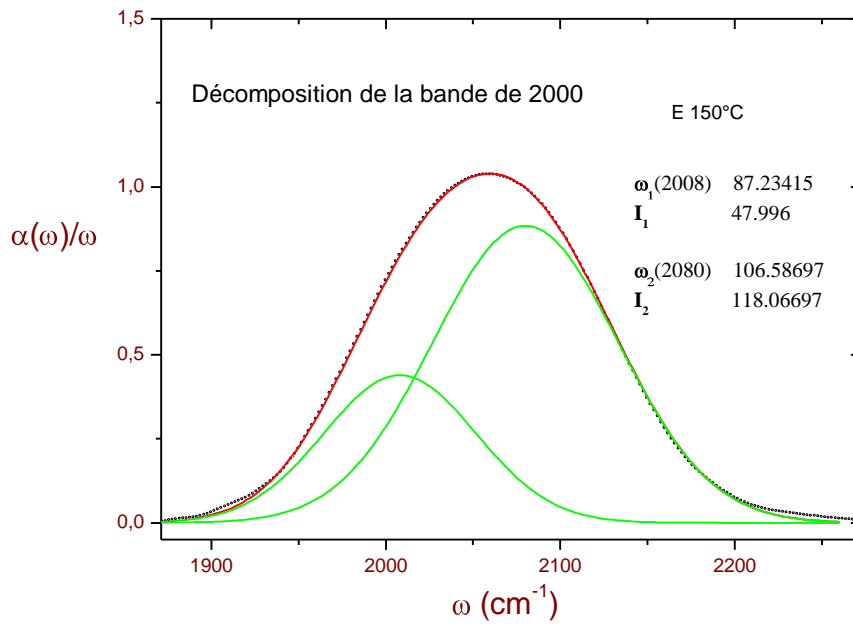
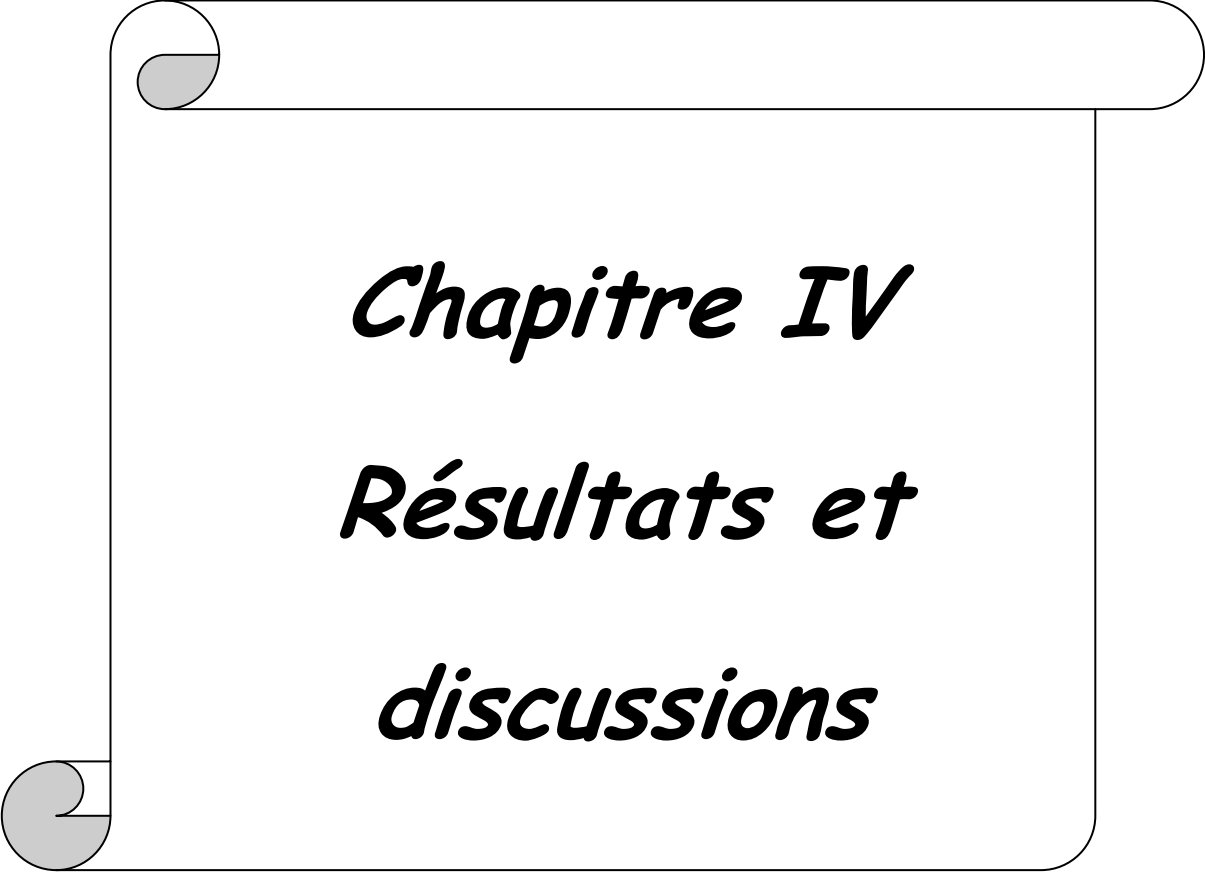


Figure III.10 : Exemple d'une décomposition de la bande 2000 cm^{-1} d'un spectre d'absorption infrarouge.



Chapitre IV
Résultats et
discussions

L'objectif du présent chapitre est la présentation et la discussion de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur l'effet de l'épaisseur, de la température de dépôt et de la pression partielle d'hydrogène sur les propriétés du silicium amorphe hydrogéné déposé en couches minces par la technique de pulvérisation DC magnétron.

Nous commencerons tout d'abord par les conditions de préparation des échantillons de chaque série étudiée et nous passerons ensuite à la présentation et à la discussion des principaux résultats obtenus.

IV. 1 Effet de la température de dépôt

Dans cette première, nous avons préparé cinq échantillons à différentes températures de dépôt, variant de 150 à 450°C tout en maintenant les autres paramètres de dépôt constants à savoir : le débit d'argon (D_{Ar}), le débit d'hydrogène (D_{H_2}) et la puissance plasma.

La durée de dépôt de tous les échantillons est maintenue à $t_d=20$ mn.

Les conditions de dépôt des échantillons étudiés dans cette série sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.1 : Conditions de dépôt de la série de la température.

| Echantillons | E ₁ | E ₂ | E ₃ | E ₄ | E ₅ |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Température de dépôt (°C) | 150 | 250 | 300 | 350 | 450 |
| Débit d'argon D_{Ar} (sccm) | 6.38 | 6.38 | 6.38 | 6.38 | 6.38 |
| Pression d'argon P_{Ar} (mbar) | $5,7 \cdot 10^{-5}$ | $5,7 \cdot 10^{-5}$ | $5,7 \cdot 10^{-5}$ | $5,7 \cdot 10^{-5}$ | $5,7 \cdot 10^{-5}$ |
| Débit d'hydrogène D_{H_2} (sccm) | 2.28 | 2.28 | 2.28 | 2.28 | 2.28 |
| Pression d'hydrogène P_{H_2} (mbar) | $3 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ |
| Puissance Plasma (W) | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 |

IV. 1.1 Caractéristiques physicochimiques

Sur la **figure IV.1** nous avons représenté les spectres d'absorption infrarouge de l'ensemble des échantillons déposés entre 150 et 450°C. Nous remarquons qu'il existe trois bandes d'absorption associées à deux sortes de liaisons : les liaisons silicium-hydrogène et silicium oxygène.

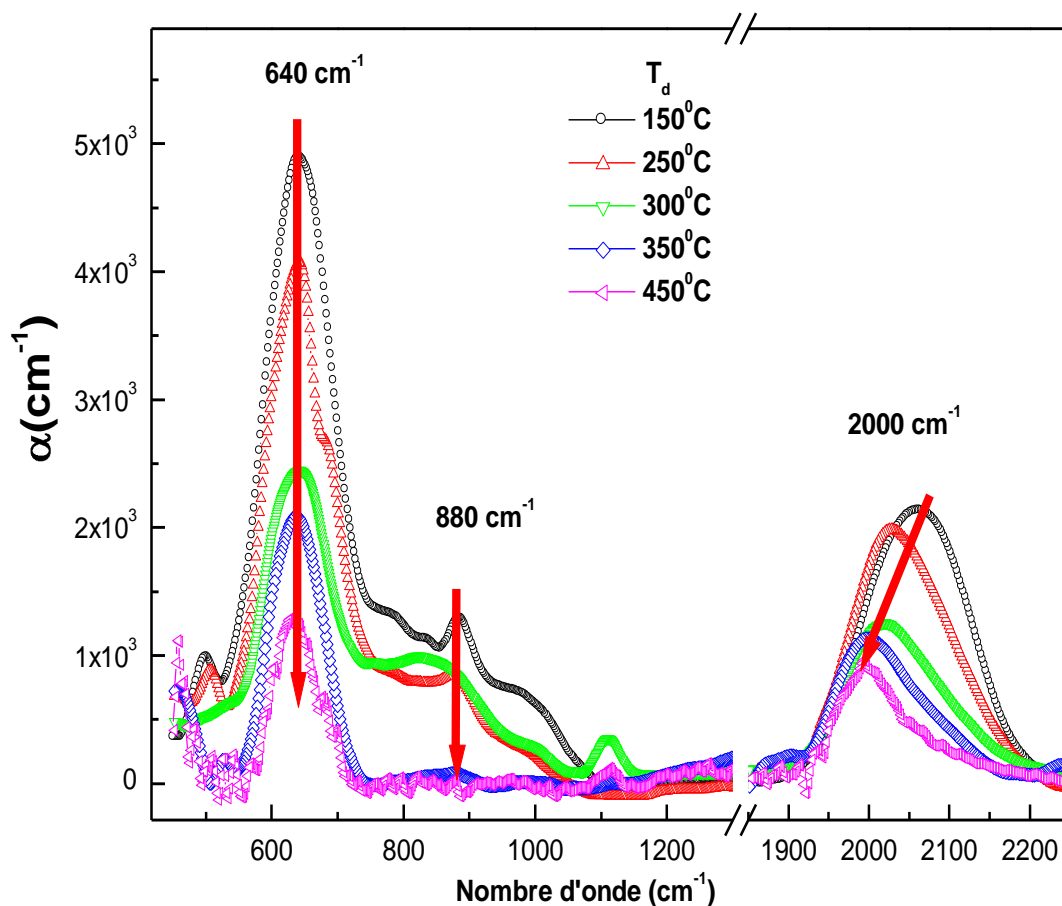


Figure IV.1 : Spectre d'absorption infrarouge pour différentes températures de dépôt.

Sur cette figure nous pouvons identifier les modes de vibration suivants :

- L'absorption à 640cm^{-1} : est attribuée aux modes balancements (wagging/rocking) des liaisons silicium-hydrogène [12,84].

- L'absorption autour de 850cm^{-1} : attribuée aux modes de flexion (bending) des groupements polyhydrides. Elle est constituée d'un triplet, dont les composantes sont centrées respectivement autour de 790, 845 et 880cm^{-1} .
- L'absorption autour de 1100cm^{-1} : attribuée au mode d'élongation de la liaison silicium-oxygène dans la configuration Si-O-Si [85,86]. L'apparition de ce pic montre la contamination involontaire de nos couches par l'oxygène.

Sur cette figure, nous constatons trois effets importants lorsque la température de dépôt augmente :

- La diminution de l'aire sous la bande d'absorption autour de 640cm^{-1} (mode balancement),
- L'absorption autour de 850cm^{-1} (mode de flexion) décroît jusqu'à ce qu'elle devienne pratiquement nulle pour l'échantillon déposé à haute température (450°C).
- Les aires des deux sous bandes situées à 2000cm^{-1} (Si-H) et à 2090cm^{-1} (Si-H₂) diminuent.

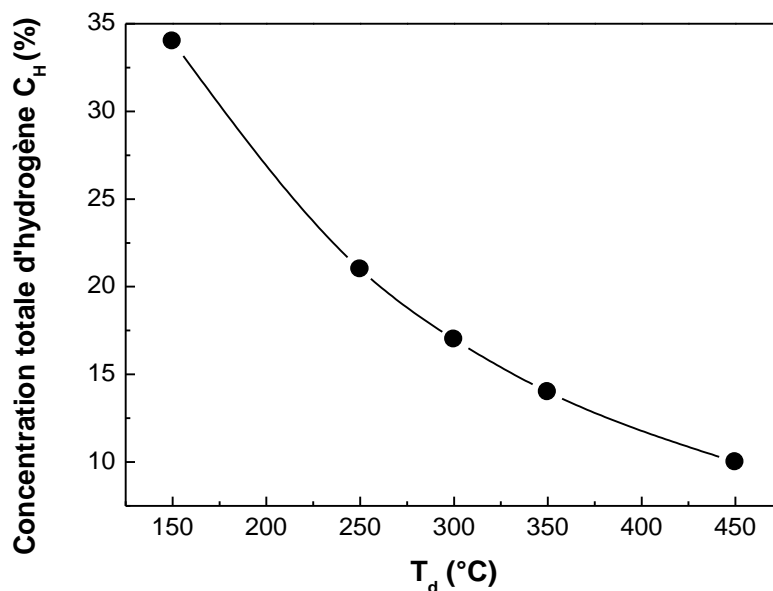


Figure IV.2 : Variation de la concentration atomique totale de l'hydrogène lié au silicium en fonction de la température de dépôt.

Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par R.Cherfi [27] et A. Benabdelmoumene [28], et par d'autres auteurs dans la littérature [47].

Sur la **figure IV.2** nous représentons l'évolution de la concentration totale d'hydrogène lié au silicium en fonction de la température de dépôt. Toutes les des liaisons Si-H vibrent dans cette bande d'absorption (640cm^{-1}). Une détermination de cette concentration est estimée à partir de cette

bande d'absorption qui est attribuée au mode de balancement en utilisant l'équation I-2 définie en §I-4 du Chapitre I avec $A(640) = 2,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$.

Sur cette figure, nous constatons une décroissance progressive de la teneur totale en hydrogène lié au silicium dans le matériau, lorsque la température de dépôt augmente. Cet effet a été déjà observé par plusieurs auteurs [28, 47]. Ceci est dû au fait que l'énergie thermique devient de plus en plus importante pour briser les liaisons silicium-hydrogène qui se forment.

La **figure IV.3** représente l'évolution des concentrations atomiques de l'hydrogène lié en monohydrides « Si-H » (2000 cm^{-1}) et en polyhydrides « Si-H₂ » (2090 cm^{-1}) en fonction de la température de dépôt.

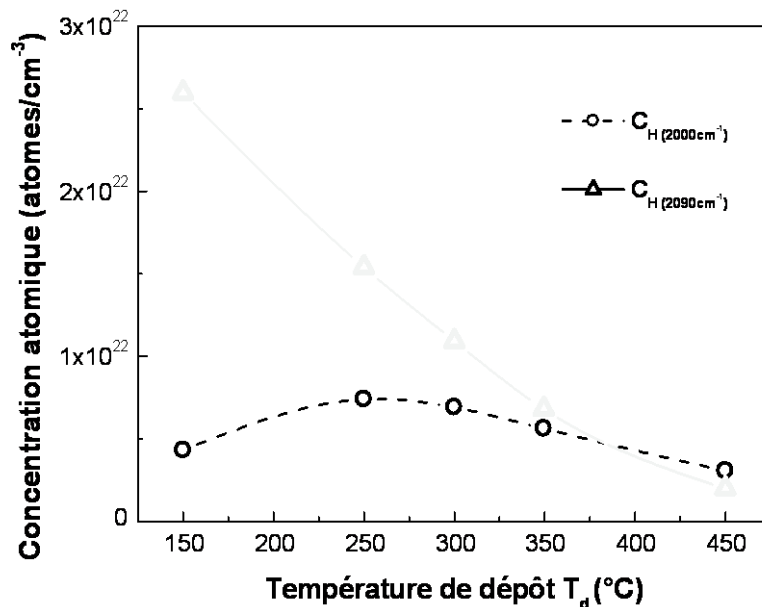


Figure IV.3 : Variation des composantes des monohydrides (2000 cm^{-1}) et des polyhydrides (2090 cm^{-1}) en fonction de la température de dépôt.

Nous observons sur cette figure que la concentration des polyhydrides ($C_{H(2090 \text{ cm}^{-1})}$) est de même ordre de grandeur que celle des monohydrides ($C_{H(2000 \text{ cm}^{-1})}$) dans toute la gamme de variation de la température de dépôt étudiée. Nous remarquons aussi que la concentration des polyhydrides diminue alors que celle des monohydrides reste pratiquement stable. Ceci peut être

expliqué par le fait que l'énergie de liaison des polyhydrides (Si-H_2) est faible, comparée à celle de la liaison Si-H , et donc de plus en plus difficile à retenir dans le matériau, quand la température de dépôt augmente. Par contre la diminution de la concentration des monohydrides (Si-H) n'est observable qu'à partir de 450°C .

Cet effet a été aussi observé dans des travaux antérieurs de notre équipe [28,10].

Sur la **figure IV.4**, nous avons représenté, la variation du paramètre de microstructure R en fonction de la température de dépôt. Ce paramètre permet d'évaluer la proportion des polyhydrides par rapport aux monohydrides présents dans le matériau. . Nous remarquons que l'augmentation de la température de dépôt conduit à une diminution du paramètre de microstructure, indiquant une diminution de la concentration d'hydrogène incorporé dans les couches sous forme de polyhydrides. Ce qui indique que l'hydrogène est incorporé dans le matériau sous forme des monohydrides.

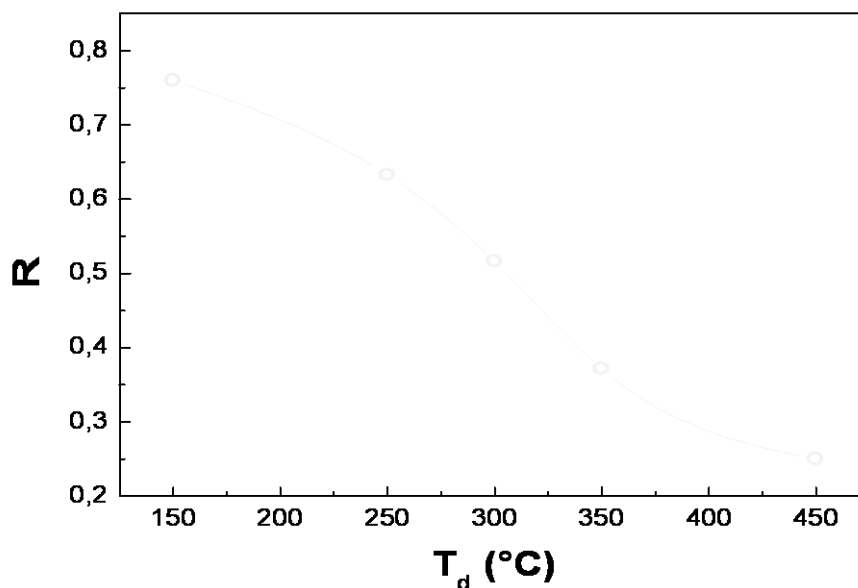


Figure IV.4 : Variation de paramètre de microstructure R_{2090} en fonction de la température de dépôt.

Cet effet a été rapporté par plusieurs auteurs utilisant le même protocole que le notre mais avec la technique de décomposition de silane par RF glow discharge [49]. L'étude de l'évolution du paramètre de microstructure en fonction de la température de dépôt a été aussi rapportée par des travaux antérieurs de notre laboratoire [28,27] mais cette fois ci, elle met en évidence trois comportements distincts selon trois gammes de variation de la température de dépôt. En effet, pour

des températures comprises entre 200 et 300°C, la variation de R est similaire à celle trouvée dans la littérature. Par contre, pour des températures comprises entre 300 et 400°C, la variation de ce paramètre semble indiquer que ce domaine de température est un domaine critique en influençant les caractéristiques électriques des couches déposées. Cette différence de variation de R pour ce domaine critique est peut être due au protocole de dépôt adopté dans cette étude (dépôt pulsé ou dépôt couche par couche) [28,27].

Dans cette étude, R atteint des valeurs importantes particulièrement pour les films déposés en dessous de 300°C, indiquant que l'hydrogène est principalement incorporé dans les couches sous forme des groupes polyhydrides. Ceci est appuyé par le fait que le spectre IR montre une prédominance des pics situés à 850 et 900 cm^{-1} dus aux liaisons dihydrides indiquées sur la **figure IV.1**.

IV. 1.2 Caractéristiques optiques

La **figure IV.5** présente l'évolution du coefficient d'absorption optique " α " en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons. Elle montre que l'augmentation de la température de dépôt conduit à un déplacement du front d'absorption vers les basses énergies. Ce déplacement traduit la diminution du gap optique. Ce résultat a été trouvé par d'autres auteurs [49,47] et par des travaux antérieurs de notre équipe [27,28], que ce soit avec le protocole traditionnel de dépôt ou avec le nouveau protocole (dépôt pulsé).

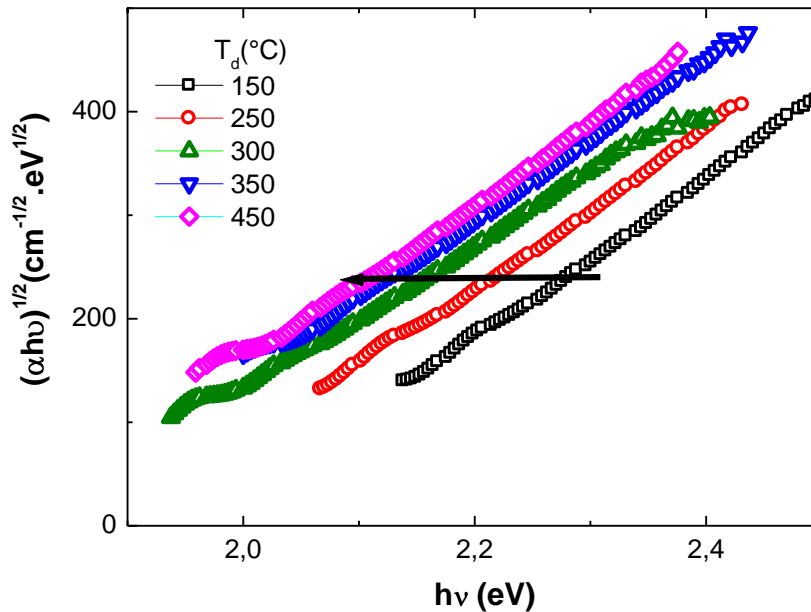


Figure IV.5: Evolution du coefficient d'absorption optique en fonction de $h\nu$, dans la représentation de Tauc

La **figure IV.6** montre l'évolution du gap optique ainsi déterminé en fonction de la température de dépôt. Une diminution du gap lorsque la température de dépôt augmente est observée, généralement attribuée à une diminution du contenu en hydrogène dans le matériau. Cette évolution est justifiée dans notre cas, par la décroissance de la teneur totale en hydrogène dans les couches au fur et à mesure que la température de dépôt augmente (**figure IV.2**). Cet effet a aussi été observé par d'autres auteurs dans la littérature [47,49] et par des travaux antérieurs de notre équipe [27,28].

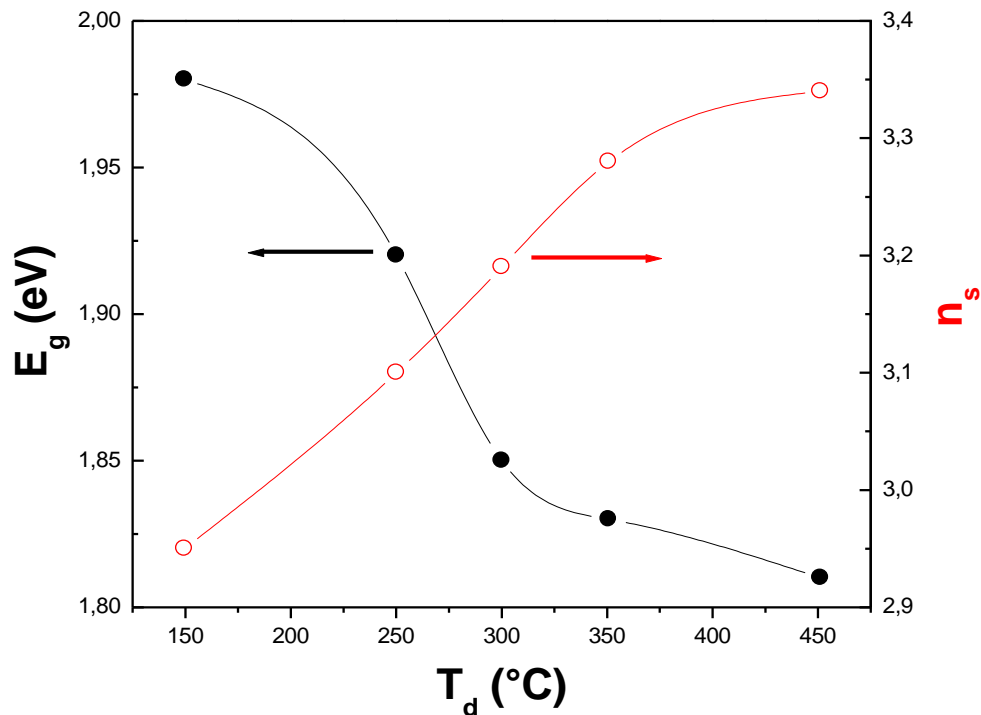


Figure IV.6 : Evolution du gap optique et de l'indice de réfraction statique en fonction de la température de dépôt.

Sur la même courbe, est représentée aussi l'évolution de l'indice de réfraction statique n_s en fonction de la température de dépôt T_d . Nous pouvons remarquer clairement une augmentation de l'indice de réfraction lorsque la température de dépôt augmente. Ce type d'évolution de l'indice de réfraction statique est similaire à celui obtenu lors de travaux antérieurs dans notre laboratoire [27,28]. Cette augmentation est généralement attribuée à une augmentation de la compacité du matériau [11,48].

IV.1.3 Caractéristiques électriques

Sur la **figure IV.7**, nous avons tracé, dans la représentation d'Arrhenius, l'évolution de la conductivité électrique sous obscurité (σ_{obs}) et sous lumière blanche (σ_{ph}) en fonction de l'inverse de la température de mesure.

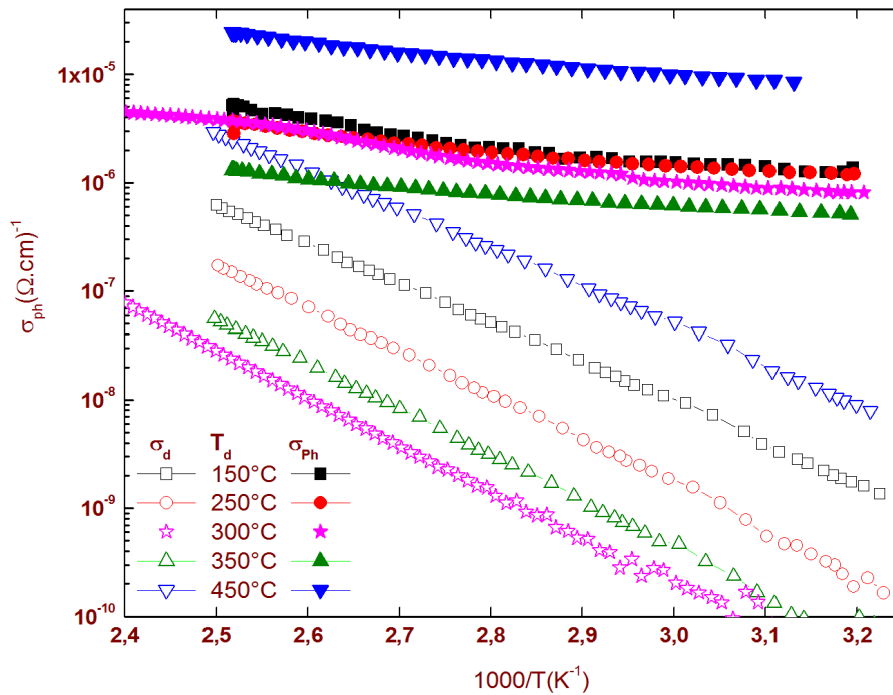


Figure IV.7 : Variation de la conductivité électrique sous obscurité (σ_{obs}) et de la photoconductivité (σ_{ph}) en fonction de l'inverse de la température, de couches déposées entre 150 et 450°C.

Nous remarquons que toutes les courbes de $\sigma(T)$ suivent une variation linéaire. Cette linéarité des courbes montre bien un phénomène de conduction thermiquement activée. Dans cette gamme de température, ce comportement linéaire est généralement attribué à une conduction électrique des porteurs de charge dans les états étendus, la conductivité σ peut être décrite alors par l'expression :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\frac{-E_a}{k_B T}\right] \quad (\text{IV.1})$$

Les variations de la conductivité électrique sous obscurité, mesurée à $T=40^\circ\text{C}$, et de son énergie d'activation E_a en fonction de la température de dépôt sont illustrées sur la **figure IV.8**. Nous remarquons que l'évolution de la conductivité sous obscurité présente deux comportements différents, selon deux gammes de variation de la température de dépôt. Dans la première gamme de température comprise entre 150 et 300°C, la conductivité électrique diminue. Dans la deuxième gamme de température comprise entre 300 et 450°C, la conductivité augmente. La conductivité

électrique de l'échantillon déposé à 300°C comparée à celle de l'échantillon déposé à 150°C, est supérieure de deux ordres de grandeur.

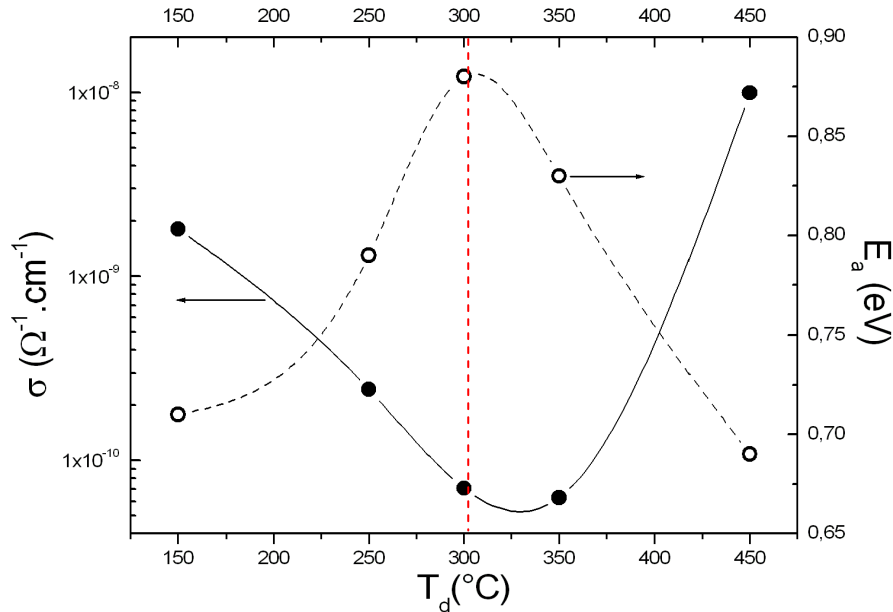


Figure IV.8 : Evolution de la conductivité électrique sous obscurité σ_{obs} et de son énergie d'activation E_a en fonction de la température de dépôt.

La diminution de la conductivité électrique du matériau pour la première gamme de variation de la température de dépôt ($150^\circ\text{C} \leq T_d \leq 300^\circ\text{C}$), est corrélée à l'augmentation de son énergie d'activation thermique comme le confirme la courbe de sa variation représentée sur la **figure IV.8**. Pour la deuxième gamme de variation de la température de dépôt ($300^\circ\text{C} \leq T_d \leq 450^\circ\text{C}$), l'augmentation de la conductivité des couches déposées est corrélée à la diminution de son énergie d'activation et à une augmentation de la densité du matériau (comme l'atteste l'évolution de son indice de réfraction statique n_s sur la figure IV.6), malgré que le gap optique continue d'augmenter.

Afin de mieux expliquer le comportement de la conductivité électrique en fonction de la

température de dépôt, nous étudions l'évolution du paramètre $E_C - E_F$, qui représente la position du niveau de Fermi par rapport au milieu du gap, en fonction de T_d .

Nous avons calculé ce paramètre par la relation suivante :

$$E_C - E_F = \frac{E_g}{2} - E_a \quad (\text{IV.2})$$

Qui pourra aussi s'écrire comme :

$$\frac{E_C - E_F}{E_g} = \frac{1}{2} - \frac{E_a}{E_g} \quad (\text{IV.3})$$

Sur la figure IV.9, nous représentons le diagramme de la structure des bandes d'énergie des échantillons déposés à différentes températures de dépôt.

Nous constatons sur cette figure l'existence de deux domaines d'évolution :

Dans le premier domaine de variation de la température de dépôt ($150^\circ\text{C} \leq T_d \leq 300^\circ\text{C}$) nous remarquons une augmentation du paramètre $E_C - E_F$.

Nous pensons que l'augmentation de ce paramètre pour $150^\circ\text{C} \leq T_d \leq 300^\circ\text{C}$ est peut être due à la diminution de la concentration en porteurs de charge due à la présence excessive des liaisons pendantes qui jouent le rôle de centres de recombinaison et de piégeage. Cette diminution de la conductivité peut traduire aussi que le matériau n'est pas assez dense ou présente une porosité importante (comme le montre l'évolution de l'indice de réfraction statique n_s).

Dans le deuxième domaine de la variation de la température de dépôt ($300^\circ\text{C} \leq T_d \leq 450^\circ\text{C}$), nous constatons qu'il y'a une diminution de ce paramètre, corrélée à une augmentation de la compacité du matériau.

La diminution de ce paramètre pour ce domaine de température de dépôt est probablement due à l'augmentation de la concentration en porteurs de charge qui participent à la conduction. Cette diminution de $E_C - E_F$ peut être expliquée par une diminution de la porosité de la couche (confirmée par une augmentation de n_s , et une diminution de l'aire sous la bande de 880 cm^{-1} , c.à.d. disparition des liaisons SiH_2 , SiH_3 (ou présence en très faible quantité). Ceci se traduit par une diminution de désordre (à confirmer en calculant E_0) et une diminution de $N(E_F)$, un éloignement est possible de E_F/E_i . Le niveau de Fermi E_F s'approche de plus en plus du niveau de la bande de conduction E_C , ce qui conduit à une augmentation de la conductivité électrique, dans la gamme de la température de dépôt étudiée.

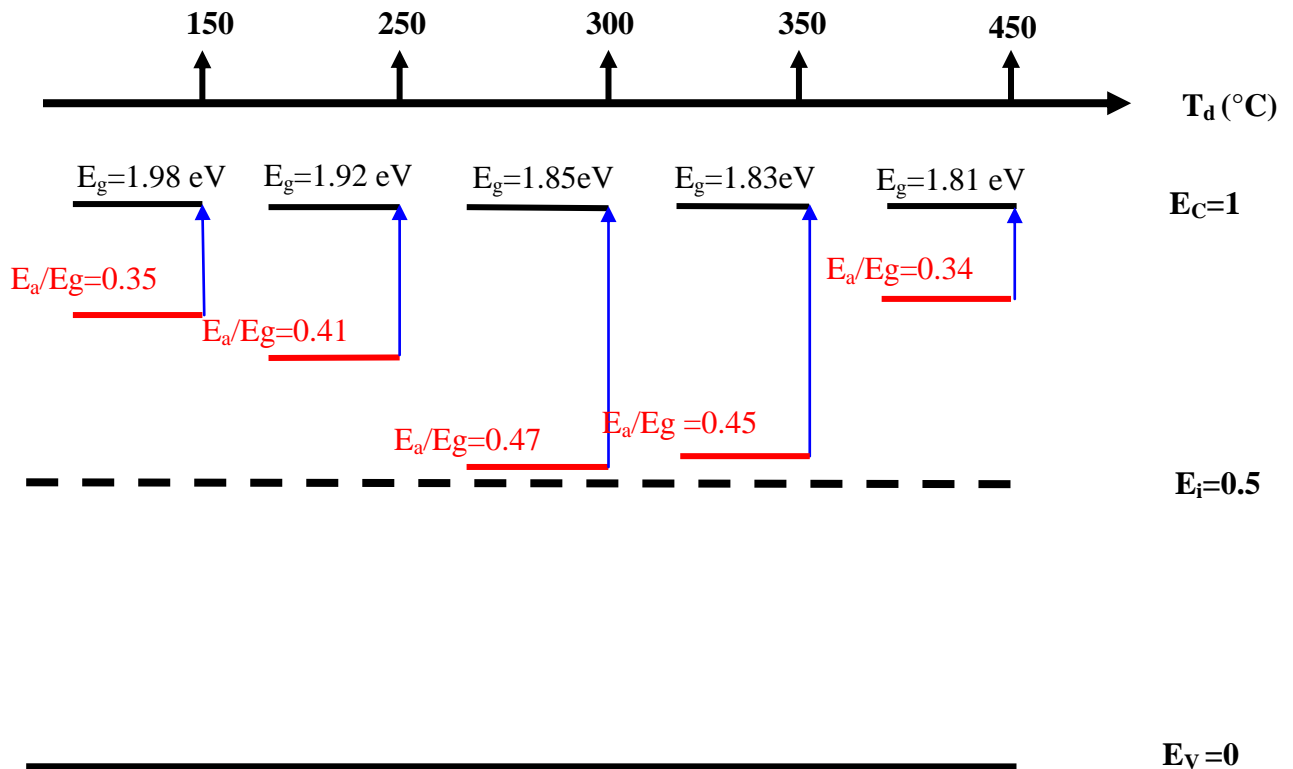


Figure IV.9 : Schéma de diagramme des bandes d'énergie des échantillons de la série de la température de dépôt.

La variation de la conductivité électrique, mesurée à température ambiante, en fonction de la température de dépôt a été aussi étudiée par des travaux antérieurs de notre équipe. Ainsi, R. Cherfi [27] a observé une augmentation de la conductivité sous obscurité dans toute la gamme de variation de T_d , un comportement qui a été expliqué par une modification importante de la structure du matériau lors de l'augmentation de la température de dépôt du matériau. Il peut aussi se présenter avec une compacité plus importante comme il peut présenter une structure plus relaxée. Quant à A. Benabdelmoumene [28], il a observé que la variation de la conductivité des couches élaborées avec le nouveau protocole de dépôt (dépôt pulsé) en fonction de la température de dépôt présente des comportements distincts, selon trois gammes de variation de la température de dépôt (voir la figure I.15. (e)).

L'énergie d'activation thermique de la conductivité électrique, E_a , en fonction de la température de dépôt suit une évolution opposée à celle de la conductivité sous obscurité.

La diminution de la conductivité électrique dans la première gamme de température de dépôt ($150^{\circ}\text{C} \leq T_d \leq 300^{\circ}\text{C}$) est corrélée à l'augmentation de son énergie d'activation, accompagnée d'une réduction dans le gap optique. Elle est due à la présence de polyhydrides et la présence de la bande autour de 880 cm^{-1} ainsi que le pic autour de 1100 (liaison Si-O), qui diminuent mais pas suffisamment vite entre 150°C et 250°C comparé à $T_d = 300^{\circ}\text{C}$. L'augmentation de la conductivité électrique dans la deuxième gamme de température de dépôt ($300^{\circ}\text{C} \leq T_d \leq 450^{\circ}\text{C}$) est probablement due à une augmentation de la densité du matériau comme l'atteste l'évolution de l'indice de réfraction statique, et corrélée à la diminution de son énergie d'activation E_a .

Une énergie d'activation thermique (E_a) plus élevée est généralement attribuée à un matériau amorphe plus désordonné ainsi qu'à une teneur en hydrogène lié plus élevée [87]. Cela est valable pour les couches déposées au-dessous de $T_d = 300^{\circ}\text{C}$.

La figure IV.10, où nous avons représenté l'évolution de rapport $(\sigma_{\text{ph}} - \sigma_{\text{obs}}) / \sigma_{\text{obs}}$ en fonction de la température de dépôt, met en évidence une amélioration des propriétés photoconductrices du matériau pour des températures de dépôt T_d comprises entre 150°C et 300°C , puis une détérioration des qualités photoconductrices du matériau pour des températures de dépôt T_d comprises entre 300°C et 450°C , dans la gamme de la température de dépôt étudiée.

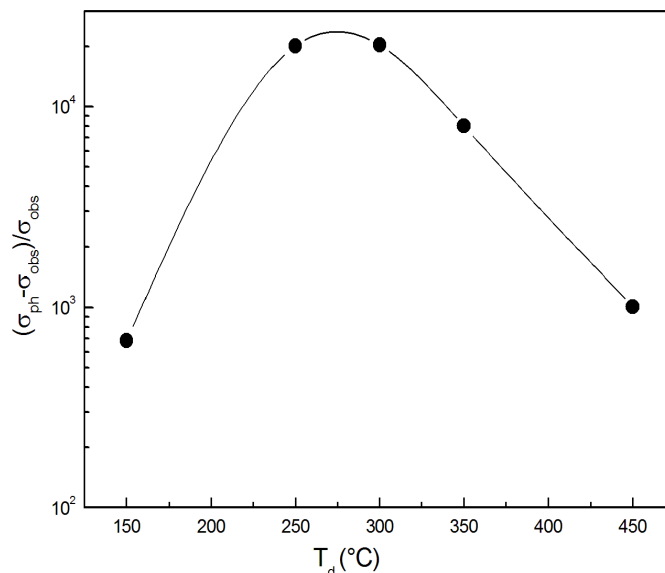


Figure IV.10 : Evolution de la sensibilité des couches en fonction de la température de dépôt.

La photoconductivité des couches de a-Si:H est très importante, particulièrement celles déposées à 250 et 300°C. Cette propriété de ses films peut être appliquée dans des dispositifs optoélectroniques à base de a-Si:H.

L'amélioration des propriétés photoconductrices du matériau autour de 250-300°C est accompagnée d'une détérioration de sa conductivité électrique. La chute du rapport $(\sigma_{ph}-\sigma_{obs})/\sigma_{obs}$ au-delà de 300°C a un rapport avec la création progressive de liaisons pendantes chargées (Si^{3+}) et qui constituent des défauts, lorsque la température de dépôt augmente. Ces défauts jouent le rôle de centres de recombinaison pour les porteurs de charge photogénérés.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la température de dépôt sur les propriétés physicochimiques, optiques et électriques du silicium amorphe hydrogéné déposé en couches minces par la technique de pulvérisation plasma DC magnétron.

Nous avons montré que l'augmentation de la température de dépôt entraîne une diminution de la teneur en hydrogène lié dans le matériau et une diminution de paramètre de microstructure.

Quant aux propriétés optiques dans le visible, nous avons pu observer un déplacement de front d'absorption optique vers les faibles énergies de photons indiquant une diminution du gap optique accompagnée d'une augmentation de l'indice de réfraction statique lorsque la température de dépôt augmente.

Les mesures électriques ont montré l'évolution de la conductivité électrique et son énergie d'activation thermique et qui présentent deux comportements distincts et opposés, selon deux gammes de variation de la température de dépôt. La mesure de la sensibilité des couches à la lumière blanche a montré une amélioration des propriétés photoconductrices dans le premier domaine de la variation de la température de dépôt puis une détérioration pour le deuxième domaine. Cette étude a aussi permis de montrer l'existence d'une différence entre les caractéristiques physico-chimiques et électriques des couches élaborées, selon le protocole de dépôt adopté (protocole traditionnel ou un nouveau protocole par dépôt pulsé).

IV.2 Effet de la pression partielle d'hydrogène

Pour varier le contenu en hydrogène des couches de a-Si:H étudiées dans cette deuxième série, nous avons fait varier le débit d'hydrogène entre 1 et 4sccm tout en maintenant les autres paramètres de dépôt constants : $D_{Ar}=6.38$ sccm, $P=130$ W, $T_d=300^\circ\text{C}$, le temps de dépôt est choisi de tel sorte que l'épaisseur des couches "d" soit de l'ordre de $1\mu\text{m}$.

IV.2.1 Propriétés physico-chimiques

a) Evolution des spectres d'absorption IR en fonction de la pression partielle d'hydrogène

La **figure IV.11** montre les spectres d'absorption IR obtenus sur des échantillons élaborés à différents débits d'hydrogène. Ces spectres mettent en évidence une augmentation de l'aire sous les bandes situées autour de 640 et 2000 cm^{-1} , associée à une augmentation de la concentration d'hydrogène dans les couches.

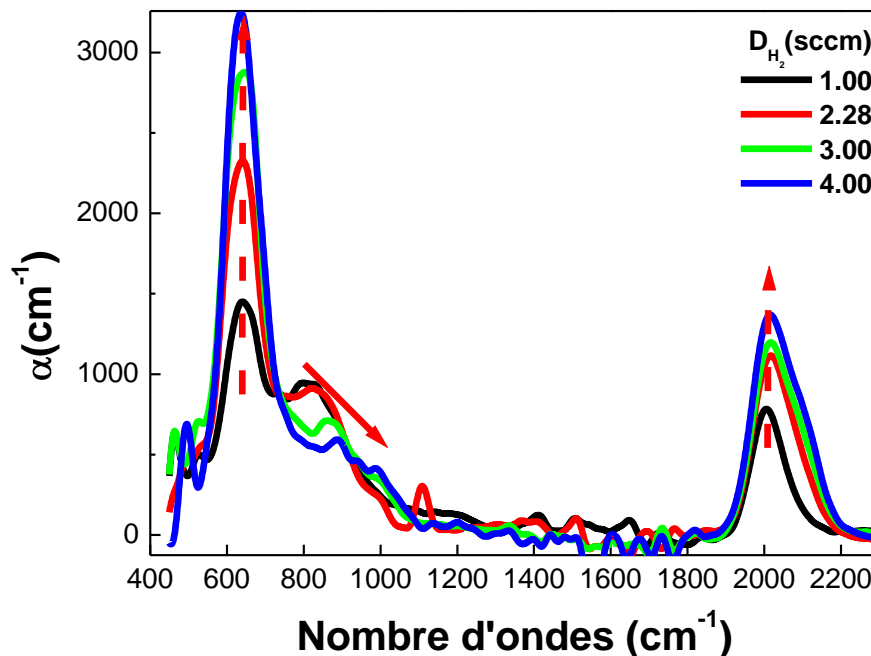


Figure IV.11 : Evolution des spectres d'absorption IR des échantillons préparés à différents débits d'hydrogène.

La **figure IV.12** montre la variation de la concentration d'hydrogène lié dans les couches en fonction du débit d'hydrogène. Cette courbe met clairement en évidence une augmentation du contenu en hydrogène (de 6 % à 14.5 %) dans les films du a-Si:H avec l'augmentation du débit d'hydrogène utilisé au cours de l'élaboration des films. Ce type d'évolution de la teneur en hydrogène lié dans le matériau est similaire à celui obtenu lors de travaux antérieurs réalisés dans notre laboratoire [10].

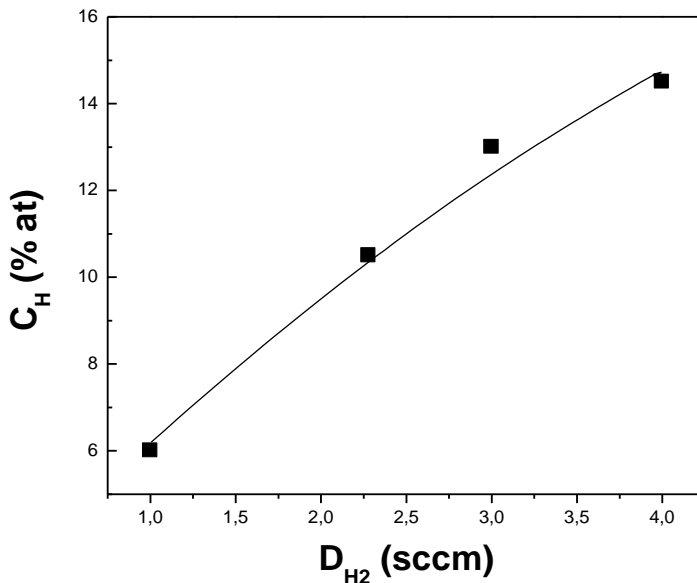


Figure IV.12 : Variation de la concentration d'hydrogène lié en fonction de débit d'hydrogène.

b) Paramètre de microstructure

La **figure IV.13** montre la variation du paramètre de microstructure R en fonction de la concentration d'hydrogène.

Nous pouvons voir clairement une augmentation de R traduisant un accroissement dans la concentration des polyhydrides dans le matériau suite à l'incorporation de l'hydrogène dans les couches de a-Si : H. Ce comportement peut être expliqué par une augmentation de la porosité dans les couches entraînant une diminution dans la densification du matériau comme l'atteste l'évolution de l'indice de réfraction statique.

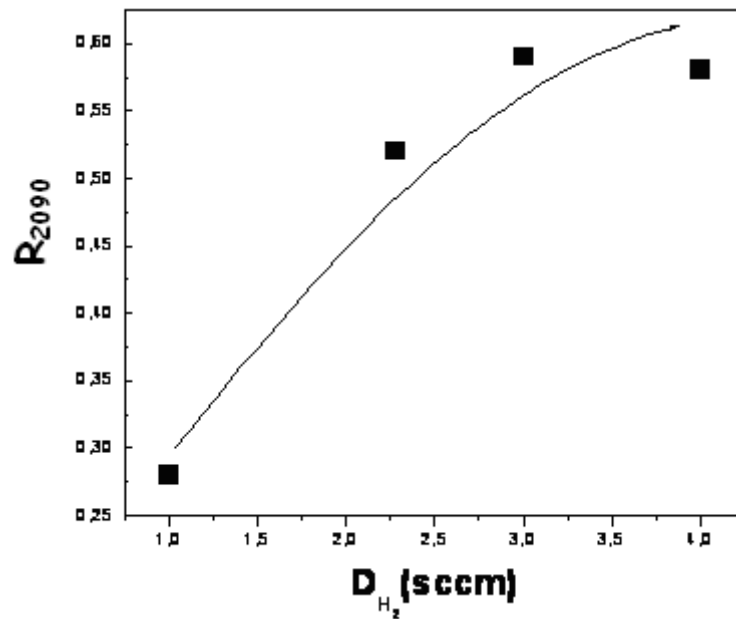


Figure IV.13 : Evolution de paramètre de microstructure R_{2090} en fonction de la concentration d'hydrogène lié.

IV.2.2 Caractéristiques optiques

a) Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de débit d'hydrogène

IL a été montré, au cours de travaux antérieurs de notre équipe, que la méthode de pulvérisation en continu assisté d'un champ magnétique permet d'obtenir des couches minces de silicium amorphe hydrogéné avec des vitesses de dépôt importantes (jusqu'à $30 \text{ \AA}/\text{sec}$) [88,10,27]. La vitesse de dépôt reste liée aux autres conditions de dépôt, en particulier aux pressions partielles des gaz.

Sur la **figure IV.14**, nous présentons l'évolution de la vitesse de dépôt " V_d " en fonction de débit d'hydrogène " D_{H_2} ".

Nous remarquons sur cette figure une diminution de la vitesse de dépôt lorsque le débit d'hydrogène augmente. Cet effet a été rapporté dans la littérature par plusieurs auteurs [31,33] et dans des travaux antérieurs de notre équipe [10,27].

Le phénomène de pulvérisation du silicium est essentiellement dû aux ions d'argon présents dans le plasma.

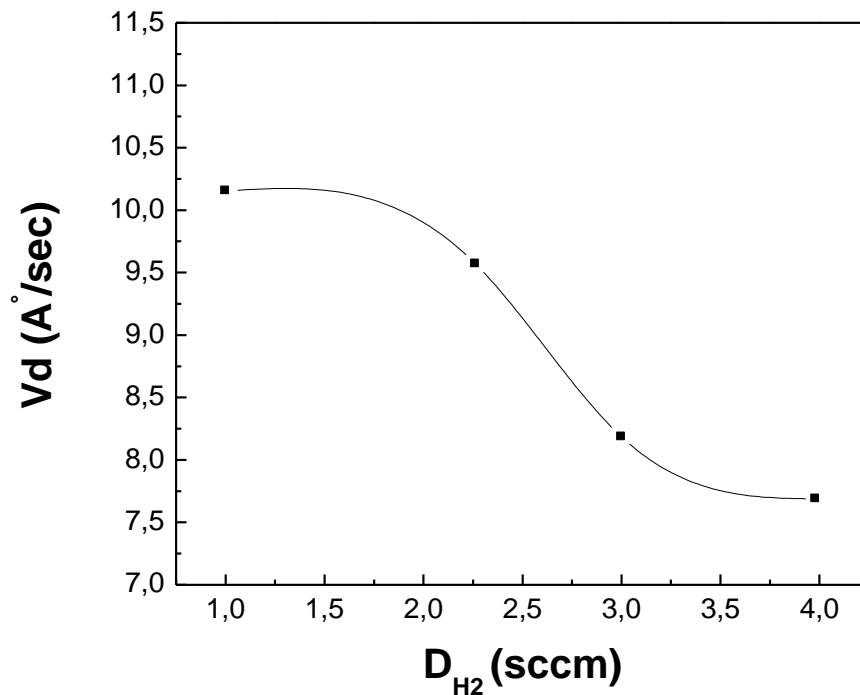


Figure IV.14 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit d'hydrogène.

L'augmentation de la quantité d'hydrogène dans l'enceinte de dépôt tend à diminuer la proportion d'ions argon qui atteignent la cible, ce qui induit une diminution du rendement de pulvérisation et de ce fait une diminution de la vitesse de dépôt [10,27].

b) Evolution des paramètres optiques en fonction du débit d'hydrogène

Sur les **figures IV.15** nous avons représenté les variations du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ dans la représentation de Tauc. Cette figure montre clairement un déplacement du front d'absorption vers les grandes énergies lorsque le débit d'hydrogène augmente. Ce décalage du front d'absorption traduit l'augmentation du gap optique qui est estimé à partir de l'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ avec l'axe des énergies à $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$. Quant à la pente de la droite de corrélation B_0 , nous remarquons qu'elle ne varie pas notablement dans la gamme de débit d'hydrogène étudiée, ce qui dénote que la structure du matériau déposé ne change pas dans la gamme de variation de débit d'hydrogène étudiée.

La **figure IV.16**, montre la variation du gap optique E_g et l'indice de réfraction statique n_s en fonction de débit d'hydrogène. Cette augmentation du gap optique avec l'augmentation de débit d'hydrogène dans le matériau a été déjà observée dans des travaux antérieurs réalisés au sein de notre Equipe [10, 27,45].

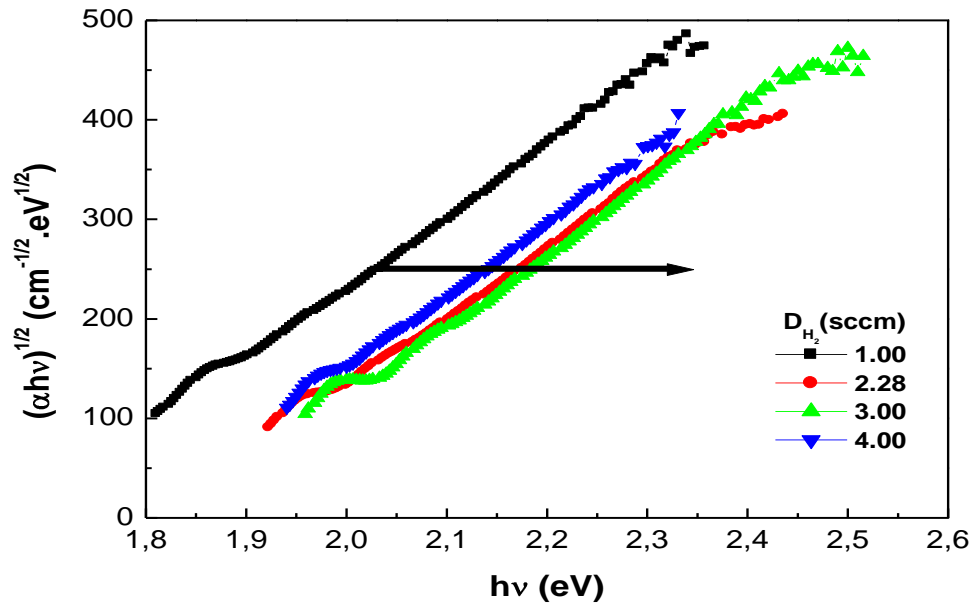


Figure IV.15 : Evolution du Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons dans la représentation de Tauc pour des échantillons déposés à différents débits d'hydrogène.

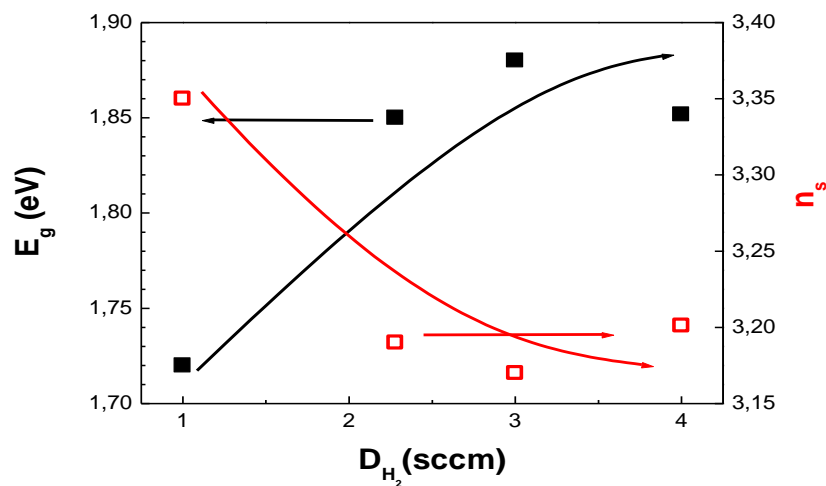


Figure IV.16 : Evolution du gap optique E_g et de l'indice de réfraction statique n_s en fonction de débit d'hydrogène.

L'interprétation de cette évolution est la suivante :

Tout d'abord il y a compensation des liaisons pendantes (la liaison Si-H est covalente et fortement énergétique, 3.3 contre 2.3 eV pour la liaison Si-Si). Cette compensation fait passer les états d'énergie (dus aux liaisons pendantes) loin dans la bande de valence. Ensuite, l'augmentation de E_g est essentiellement due à un remaniement de la densité d'états. Il est bien établi que l'incorporation de l'hydrogène dans le matériau engendre une augmentation du gap optique par effet d'alliage et de relaxation [11, 48, 49]. La diminution de l'indice de réfraction observée peut être expliquée par une diminution de la compacité du matériau [89]. Ces deux effets sont similaires à ceux rapportés par plusieurs auteurs dans la littérature [11, 35, 38] et des travaux antérieurs de notre équipe [10, 27,29].

IV.2.3 Caractéristiques électriques

La **figure IV.17** montre l'évolution de la conductivité électrique mesurée à $T=40^\circ\text{C}$ et de son énergie d'activation en fonction de débit d'hydrogène. Nous constatons que la conductivité diminue de presque 2 ordres de grandeurs lorsque le débit d'hydrogène varie de 1sccm à 2.28sccm.

Cette diminution de la conductivité est une conséquence de l'augmentation de son énergie d'activation E_a de 0.70 à 0.86eV, représentée sur la même courbe.

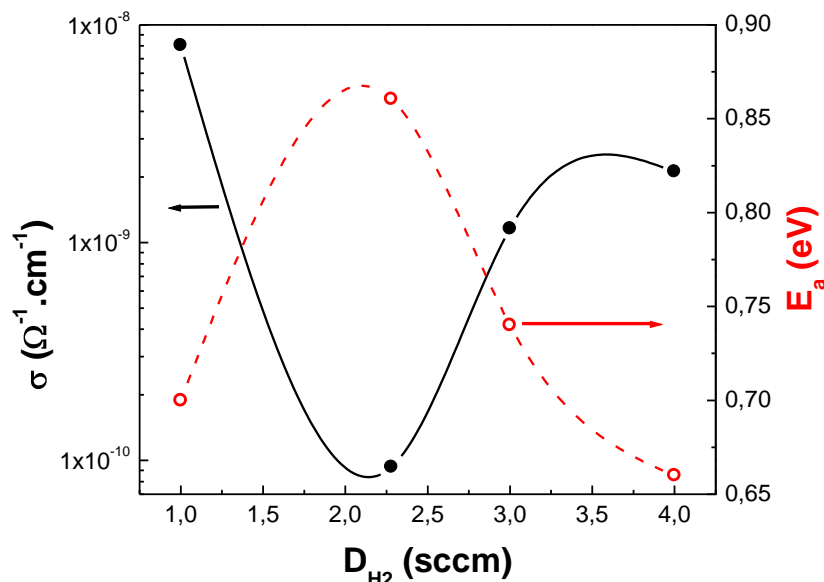


Figure IV.17 : Variation de la conductivité électrique et de son énergie d'activation mesurées à $T=40^\circ\text{C}$ en fonction du débit d'hydrogène.

Cette diminution de la conductivité électrique du matériau quand le débit d'hydrogène augmente peut être corrélée à l'augmentation de son gap optique comme le confirme la courbe de variation du gap représentée sur la **figure IV.16**. En effet, d'une façon générale dans les semiconducteurs, l'augmentation du gap est directement responsable de la diminution des porteurs de charge donc de la conductivité.

Pour les forts débits d'hydrogène, l'augmentation de la conductivité des couches déposées est une conséquence de la diminution de son énergie d'activation, malgré que le gap optique continue d'augmenter.

Afin de mieux expliquer le comportement de la conductivité électrique en fonction du débit d'hydrogène, nous étudions l'évolution du paramètre $E_C - E_F$, qui représente la position du niveau de Fermi par rapport au milieu du gap, en fonction de débit d'hydrogène.

Nous avons calculé ce paramètre par la relation suivante :

$$E_C - E_F = \frac{E_g}{2} - E_a \quad (IV.2)$$

Qui pourra aussi s'écrire comme :

$$\frac{E_C - E_F}{E_g} = \frac{1}{2} - \frac{E_a}{E_g} \quad (IV.3)$$

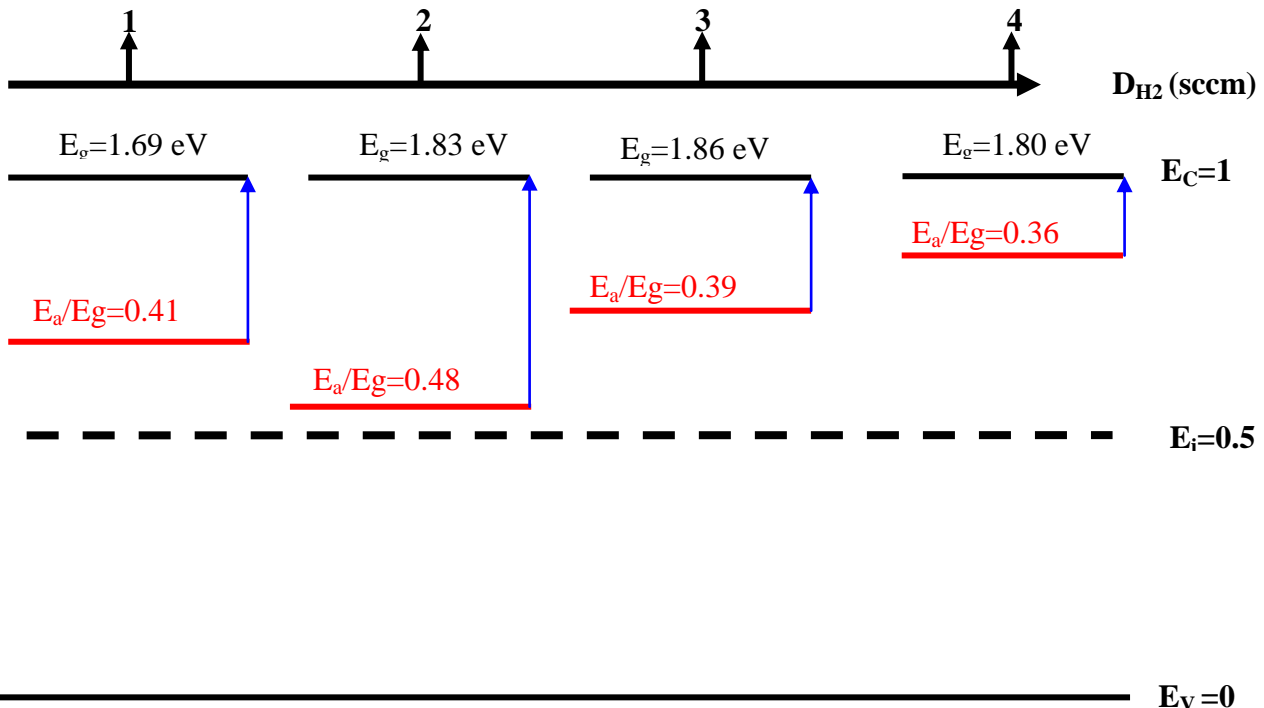


Figure IV.18 : Schéma de diagramme des bandes d'énergie des échantillons de la série de la pression d'hydrogène.

Nous constatons sur cette figure l'existence de deux domaines d'évolution :

Dans le premier domaine, il y'a une augmentation du paramètre E_C-E_F pour des faibles débits d'hydrogène.

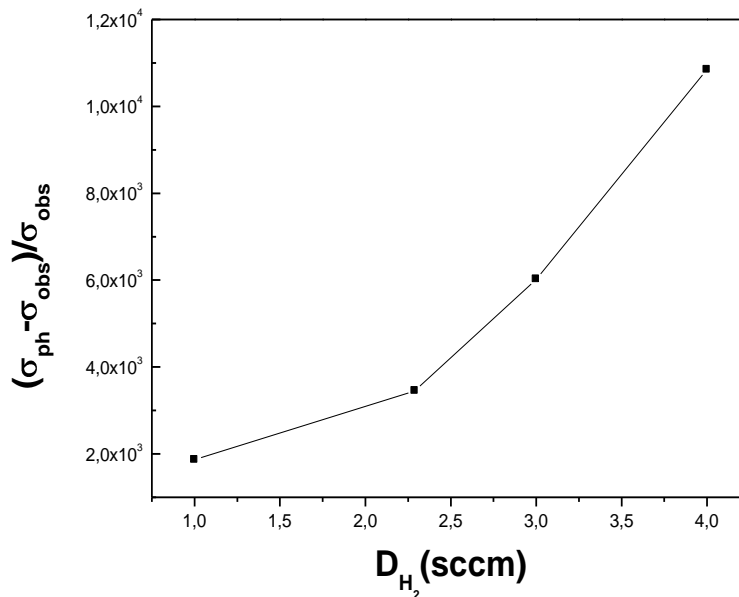
Nous pensons que l'augmentation de ce paramètre pour des faibles débits d'hydrogène peut être attribuée à la diminution de la concentration en porteurs de charge due à la présence excessive des liaisons pendantes qui jouent le rôle de centres de recombinaison et de piégeage. Etant donné que le rôle de l'hydrogène étant de compenser ces liaisons pendantes, sa faible concentration dans les couches (comme le montre l'analyse d'absorption infrarouge), ne suffit pas pour saturer ces défauts.

Dans le deuxième domaine, nous constatons qu'il y'a une diminution de ce paramètre pour des forts débits d'hydrogène.

La diminution de ce paramètre pour des forts débits d'hydrogène est probablement due à l'augmentation de la concentration en porteurs de charge qui participent à la conduction. Cette diminution de E_C-E_F peut être expliquée par une diminution de la porosité de la couche (confirmée par une augmentation de n_s , une diminution de l'aire sous la bande de 880 cm^{-1} , c.à.d. disparition des liaisons SiH_2 , SiH_3 (ou présence en très faible quantité). Ceci se traduit par une diminution de désordre (à confirmer en calculant E_0) et une diminution de $N(E_F)$, un éloignement est possible de E_F/E_i . Le niveau de Fermi E_F s'approche de plus en plus du niveau de la bande de conduction E_C , ce qui conduit à une augmentation de la conductivité électrique, dans la gamme de la température de dépôt étudiée.

Nous représentons sur la **figure IV.19**, la variation de la sensibilité à la lumière des couches déposées en fonction du débit d'hydrogène, à température ambiante ($T=40^\circ\text{C}$).

Nous remarquons que l'augmentation de débit d'hydrogène conduit à une augmentation de la sensibilité des couches. En effet, l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice du silicium amorphe pur (a-Si) favorise l'augmentation de la sensibilité des couches dans la gamme de débit d'hydrogène étudiée. En d'autres termes, c'est grâce à l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice de silicium amorphe pur qu'on arrive à améliorer les propriétés photoconductrices du silicium amorphe pur (a-Si).



hydrogène.

Conclusion

Dans cette deuxième partie, l'effet de la pression partielle d'hydrogène sur les propriétés physico-chimiques, optiques et électriques du silicium amorphe hydrogéné est étudié.

Les mesures d'absorption infrarouge mettent en évidence une augmentation de la teneur en hydrogène lié dans le matériau et une augmentation de paramètre de microstructure lorsque la pression d'hydrogène augmente.

A travers les mesures de transmission optique dans le visible, nous constatons une augmentation du gap optique accompagnée d'une diminution de l'indice de réfraction statique lorsque la pression d'hydrogène (débit d'hydrogène) augmente.

Les mesures électriques montrent une diminution de la conductivité électrique pour les faibles pressions d'hydrogène et une augmentation de la conductivité pour des fortes pressions d'hydrogène qui ressemble à une sorte d'effet de dopage à l'hydrogène, quant à l'évolution de l'énergie d'activation, elle se comporte de façon opposée à celle de la conductivité. Les mesure de la sensibilité des couches à la lumière blanche montrent une amélioration des propriétés photoconductrices du matériau lorsque la pression d'hydrogène augmente.

IV.3 Effet de l'épaisseur des couches

Nous allons voir dans cette partie les résultats concernant l'effet de l'épaisseur des couches sur les propriétés du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Pour cela, une série d'échantillons a été déposée à différentes épaisseurs (**d**), un paramètre de dépôt pouvant être contrôlé en variant la durée de dépôt. Les conditions de dépôt de cette série sont résumées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Conditions de dépôt de la série d'épaisseur.

| Echantillons | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 |
|---------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Température de dépôt (°C) | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| Débit d'argon D_{Ar} (sccm) | 6,38 | 6,38 | 6,38 | 6,38 | 6,38 |
| Pression d'argon P_{Ar} (mbar) | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ |
| Débit d'hydrogène D_{H_2} (sccm) | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Pression d'hydrogène P_{H_2} (mbar) | 10^{-4} | 10^{-4} | 10^{-4} | 10^{-4} | 10^{-4} |
| Puissance plasma (P) | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 |
| Epaisseur (μm) | 0,2 | 0,53 | 0,94 | 1,51 | 1,88 |

L'épaisseur des couches étudiées dans cette série est contrôlée en variant seulement la durée de dépôt, de 6 à 40 mn.

IV.3.1 Propriétés physico-chimiques

Sur la **figure IV.20**, nous représentons les spectres de coefficient d'absorption IR obtenus sur l'ensemble des échantillons élaborés à différentes épaisseurs. Nous identifions sur cette figure les pics d'absorption typiques du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H).

Les effets suivants peuvent être remarqués lors de l'augmentation de l'épaisseur des couches :

- L'aire sous la bande d'absorption autour de 640 cm^{-1} diminue lorsque l'épaisseur des couches augmente.
- L'absorption autour de 850 cm^{-1} (mode de flexion) décroît lorsque l'épaisseur augmente.
- Les aires des deux sous-bandes situées à 2000 cm^{-1} (Si-H) et à 2090 cm^{-1} (Si-H₂) diminuent.

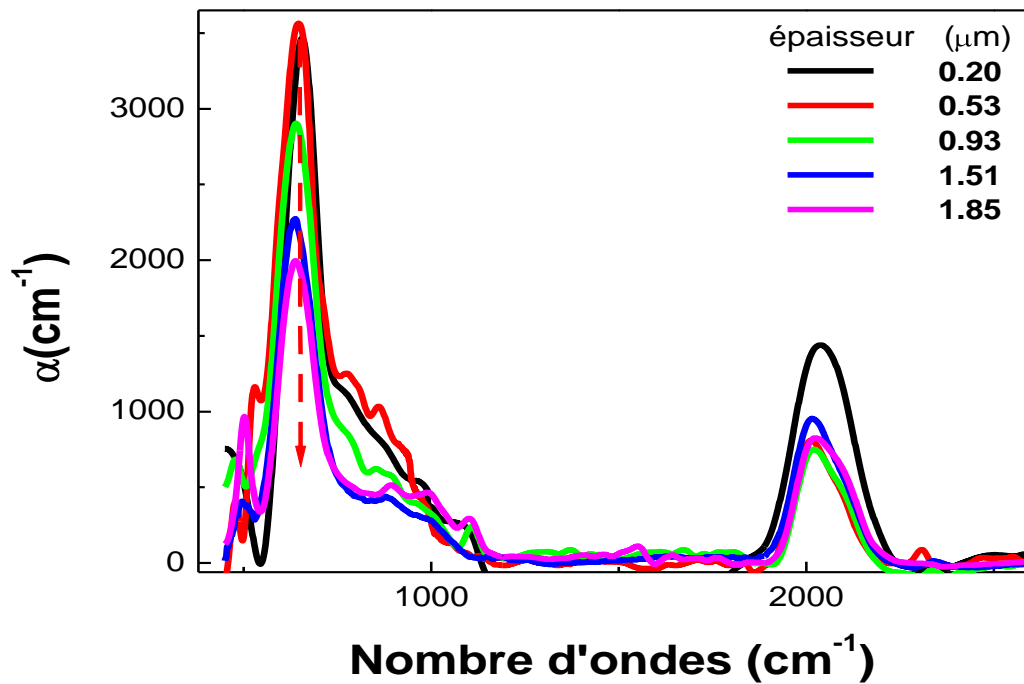


Figure IV.20 : Evolution des spectres d'absorption IR des échantillons déposés à différentes épaisseurs.

Sur la **figure IV.21**, nous représentons l'évolution de la teneur en hydrogène lié dans le matériau en fonction de l'épaisseur des couches déposées. Tous les modes de vibrations des liaisons Si-H vibrent dans cette bande d'absorption (640 cm^{-1}).

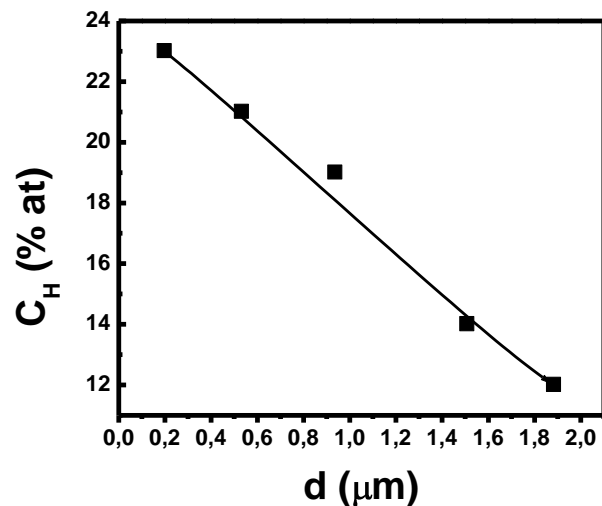


Figure IV.21 : Variation de la teneur en hydrogène lié dans le matériau en fonction de l'épaisseur des couches déposées.

Sur la **figure IV.21**, nous constatons une diminution progressive de la concentration totale d'hydrogène dans le matériau lorsque l'épaisseur des couches augmente. Par conséquent, il y'a moins de liaisons silicium-hydrogène (Si-H) qui se forment à l'intérieur de la matrice du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Ceci peut être expliqué par les faits suivants :

- l'hydrogène ne trouve pas d'atomes de silicium pour se lier, d'où il y'a moins de liaisons pendantes à saturer, donc le matériau présente moins de défauts.
- l'augmentation de la densité du matériau lorsque l'épaisseur augmente.

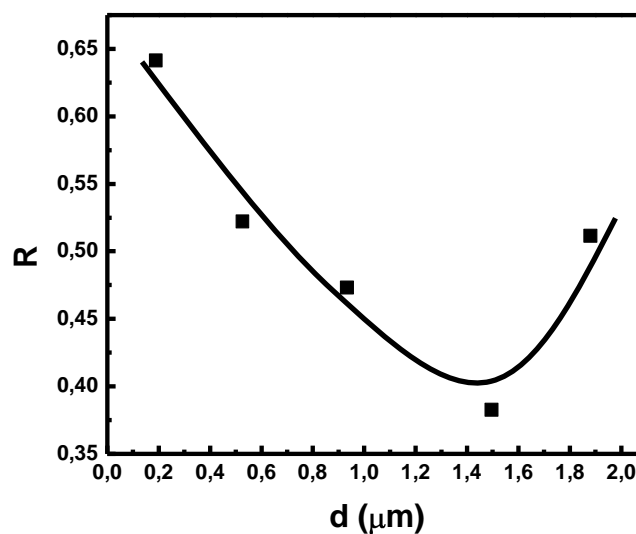


Figure IV.22: Variation de paramètre de microstructure R en fonction de l'épaisseur des couches déposées.

Sur la **figure IV.22**, nous représentons la variation du paramètre de microstructure R en fonction de l'épaisseur des couches déposées. Nous observons sur cette figure une diminution de paramètre de microstructure avec l'augmentation de l'épaisseur, probablement due à la diminution de la teneur en hydrogène. Elle pourrait aussi éventuellement traduire une légère augmentation de la compacité des couches du a-Si:H comme semble l'indiquer l'évolution de l'indice de réfraction statique [90].

IV.3.2 Caractéristiques optiques

L'évolution des paramètres optiques : coefficient d'absorption optique " α ", l'indice de réfraction statique " n_s " est traitée dans cette partie. La figure **IV.23** représente la variation du coefficient d'absorption optique " α " en fonction de l'énergie de photons " $h\nu$ " dans la représentation de Tauc pour les échantillons déposés à différentes épaisseurs. Le coefficient d'absorption optique du silicium cristallin est représenté pour comparaison.

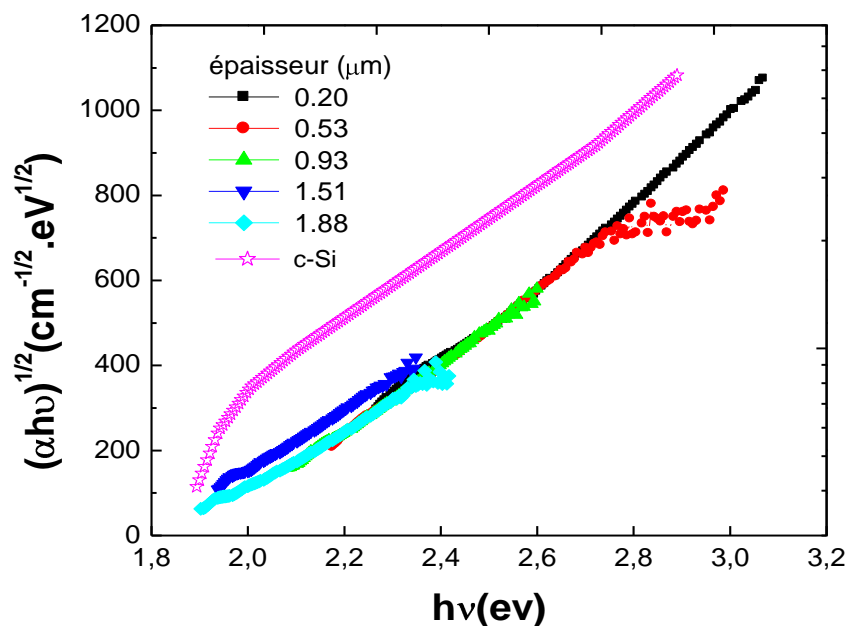


Figure IV.23 : Evolution du coefficient d'absorption optique en fonction de $h\nu$ dans la représentation de Tauc pour les couches déposées à différentes épaisseurs.

Sur la **figure IV.23**, nous remarquons une continuité du front d'absorption vers les faibles énergies de photons quand l'épaisseur des couches augmente. Dans la représentation de Tauc, nous n'observons pas une variation notable de la pente de la droite de corrélation B_0 lorsque l'épaisseur des couches augmente, ce qui dénote que la structure du matériau ne change pas.

La continuité du front d'absorption vers les faibles énergies de photons quand l'épaisseur des couches augmente, a été déjà rapporté par plusieurs auteurs dans la littérature [52-54]. Il peut

être accompagné d'une variation du gap optique et d'une variation de la pente de la droite de corrélation dans la représentation de Tauc.

Ce déplacement peut être attribué à la diminution de la teneur en hydrogène dans le matériau avec l'augmentation de l'épaisseur des couches, induisant une diminution de la bande interdite [55,28]. Rappelons que les transitions électroniques, dans le domaine des énergies de photons d'étude, se font entre la bande de valence et la bande de conduction.

Sur la **figure IV.24** nous représentons la variation du gap optique E_g ainsi que celle de l'indice de réfraction statique en fonction de l'épaisseur des couches.

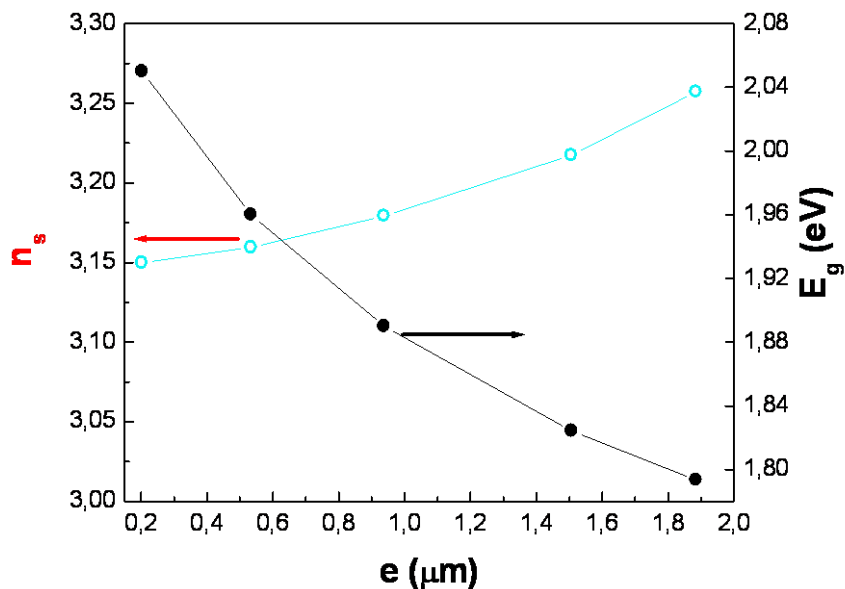


Figure IV.24 : Evolution du gap optique et de l'indice de réfraction statique en fonction de l'épaisseur.

Nous remarquons sur cette figure que l'effet de l'épaisseur se manifeste aussi par une augmentation de l'indice de réfraction statique " n_s ". Cette augmentation est souvent attribuée à l'augmentation de la compacité du matériau [38, 39]. Cet effet a été aussi rapporté par plusieurs auteurs [51, 52,53].

IV.3.3 Caractéristiques électriques

Les variations de la conductivité électrique σ_{obs} , mesurée à la température $T=40^\circ\text{C}$, et de son énergie d'activation E_a en fonction de l'épaisseur sont représentées sur la **figure IV.25**.

Cette énergie est déterminée à partir de la pente de la courbe $\text{Log}(\sigma)=f(1000/T)$.

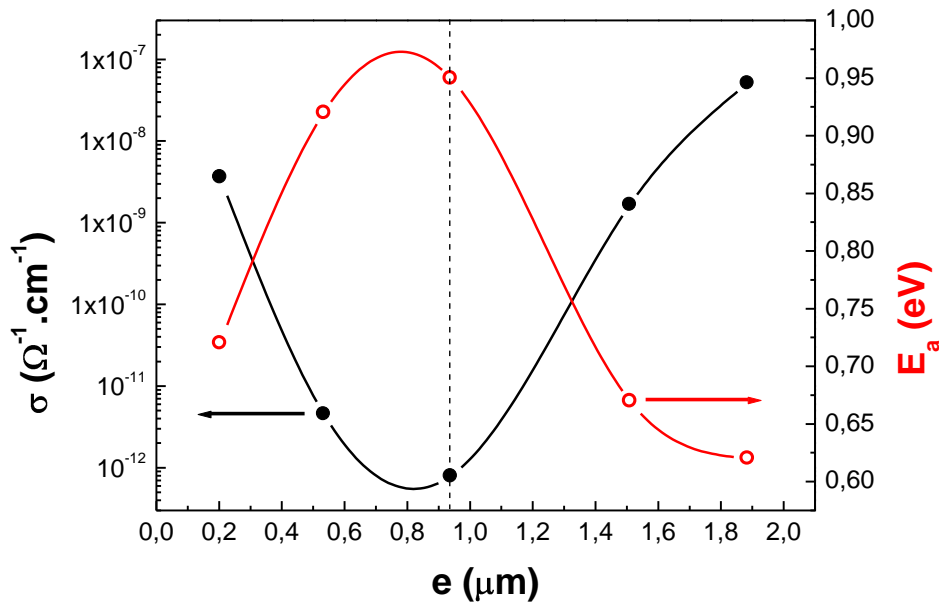


Figure IV.25 : Evolution de la conductivité électrique sous obscurité σ_{obs} (à $T=40^\circ\text{C}$) et de son énergie d'activation E_a en fonction de l'épaisseur.

Nous remarquons que l'augmentation de l'épaisseur dans le matériau conduit à une diminution de la conductivité σ_{obs} pour la gamme des faibles épaisseurs ($0.2\mu\text{m} \leq d \leq 0.94\mu\text{m}$) puis une augmentation pour la gamme des grandes épaisseurs ($0.94\mu\text{m} \leq d \leq 1.88\mu\text{m}$), corrélée à une augmentation et ou/ une diminution de son énergie d'activation. Cet effet peut être expliqué par le schéma de diagramme des bandes d'énergie de cette série d'échantillons en représentant la variation du paramètre E_i-E_F en fonction de l'épaisseur, comme nous l'avons fait pour la série d'hydrogène.

Sur la **figure IV.26**, nous représentons l'évolution du paramètre E_C-E_F , qui représente la position du niveau de Fermi par rapport au milieu du gap, en fonction de l'épaisseur des couches.

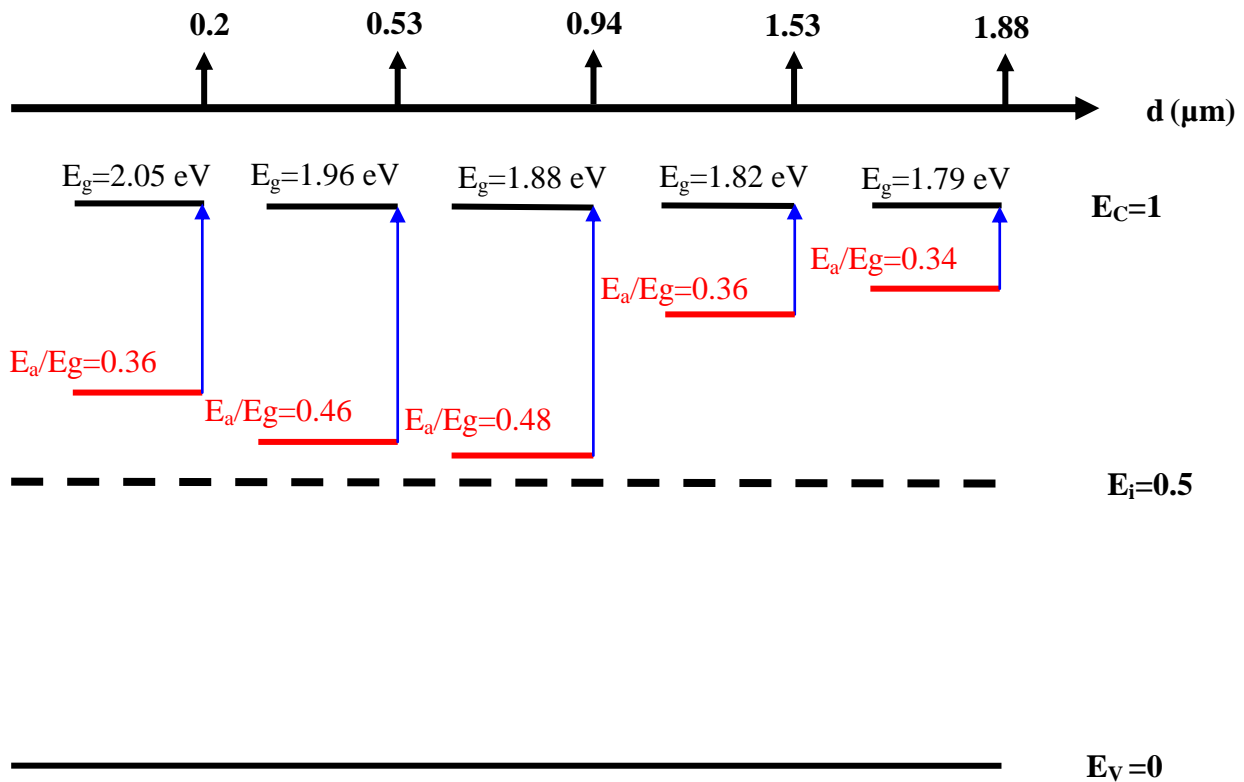


Figure IV.26: Schéma de diagramme des bandes d'énergie des échantillons de la série d'épaisseur.

Sur cette figure, nous constatons que le paramètre E_C-E_F diminue pour les faibles épaisseurs puis augmente pour les grandes épaisseurs. Ce comportement peut être interprété comme suit :

- A faible épaisseur, les premières monocouches du matériau pendant la croissance des films sont généralement amorphes, donc le matériau n'est pas dense ou plutôt il présente une porosité importante comme l'atteste la variation du paramètre de microstructure \mathbf{R} (il atteint des valeurs importantes pour les couches déposées avec des épaisseurs au dessous de 0.94 μm).

Le matériau présente une densité de liaisons pendantes importante qui jouent le rôle de centres de piégeage et de recombinaison entraînant une détérioration des propriétés conductrices du matériau.

- A grande épaisseur, lorsque nous ajoutons de l'hydrogène dans la matrice de silicium amorphe, cela conduit à la saturation des liaisons pendantes présentes dans le matériau, en

élargissant le gap par effet d'alliage. Le matériau présente dans ce cas une structure plus relaxée, donc avec moins de contraintes. Lorsque la quantité d'hydrogène incorporé devient importante, un autre effet apparaît : effet dopage, tel qu'il a été rapporté lorsque les premiers matériaux désordonnés ont été guéris avec l'hydrogénation (a-Ge:H, a-Si :H). Cet effet de dopage conduit à une augmentation de la conductivité pour les grandes épaisseurs.

La sensibilité des couches à la lumière est représentée sur la **figure IV.27**. Nous observons sur cette figure que l'augmentation de l'épaisseur des couches améliore les propriétés photoconductrices du matériau. Mais la sensibilité atteint son maximum à une épaisseur $e=0.93\mu\text{m}$ au delà de laquelle les propriétés photoconductrices des couches se dégradent à nouveau.

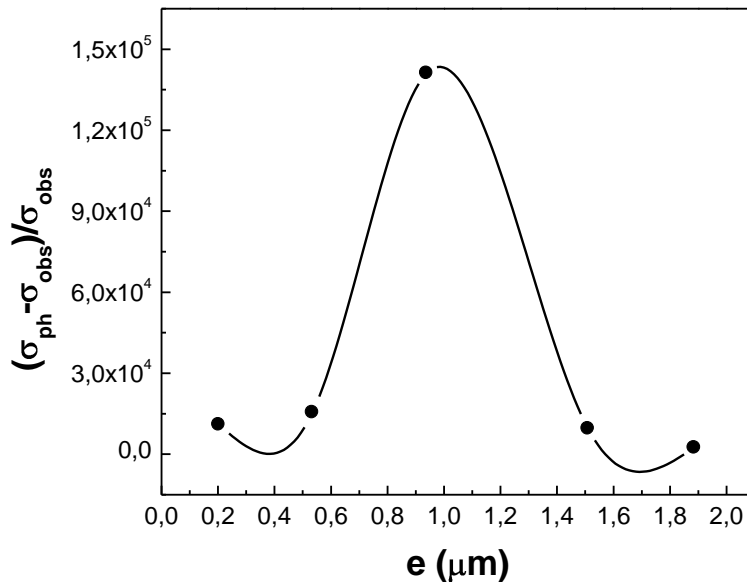


Figure IV.27 : Evolution de la sensibilité des couches en fonction de l'épaisseur.

L'augmentation de la sensibilité à la lumière quand l'épaisseur augmente est peut être due à la présence suffisante d'hydrogène lié dans le matériau pour satisfaire les liaisons pendantes, donc on peut s'attendre à une densité de défauts moins importante, ce qui peut rendre le matériau fortement sensible à la lumière.

Concernant la diminution de la sensibilité à la lumière lorsque l'épaisseur des couches dépasse une certaine valeur, elle est probablement due à la faible concentration d'hydrogène lié dans les couches (comme l'attestent les résultats de l'analyse infrarouge), puisque l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice du silicium amorphe hydrogéné permet de restituer les propriétés

photoconductrices du silicium amorphe pur (a-Si), qui est un semiconducteur impropre aux applications à cause de la forte densité d'états de défauts dans sa bande interdite.

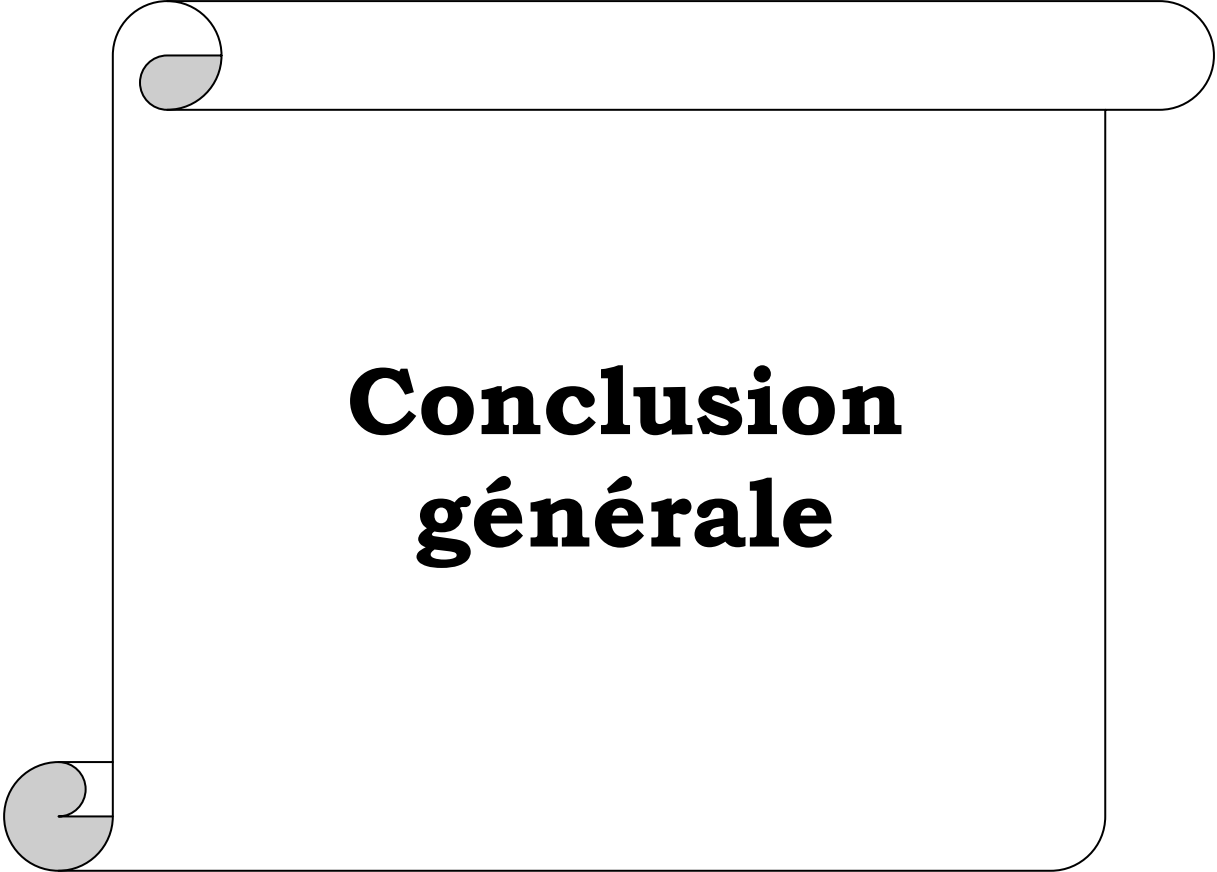
Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les effets de l'épaisseur des couches sur les propriétés physicochimiques, optiques et électriques du silicium amorphe hydrogéné déposé en couches minces par la méthode de pulvérisation DC magnétron.

L'effet de l'épaisseur des couches sur les propriétés physicochimique du matériau se manifeste par une diminution de la teneur en hydrogène lié et une diminution de paramètre de microstructure.

Les mesures de transmission optique ont montré que l'effet de l'épaisseur sur les caractéristiques optiques du matériau se manifeste par un rétrécissement du gap optique corrélé à l'augmentation de l'indice de réfraction statique.

Les mesures électriques ont montré que l'effet de l'épaisseur sur les propriétés électriques du matériau se manifeste par une détérioration des propriétés électriques pour les faibles épaisseurs et une amélioration pour les grandes épaisseurs, corrélée à une augmentation puis une diminution de son énergie d'activation. Les mesures de la sensibilité des couches à la lumière blanche montrent une amélioration des propriétés photoconductrices pour les faibles épaisseurs et une détérioration pour les grandes épaisseurs.



Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail est réalisé au laboratoire de Physique des Matériaux Equipe « Couches Minces et Semiconducteurs ». Il est consacré à l'étude du silicium en couches minces préparé par "pulvérisation plasma en continu assistée d'un magnétron". La cible à pulvériser est un bloc de silicium monocristallin de très haute pureté. Le silicium est pulvérisé sous plasma d'un mélange d'argon et d'hydrogène.

Le présent travail consiste en l'élaboration et caractérisation du silicium amorphe hydrogéné en couches minces en étudiant l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés physico-chimiques, électriques et optiques du matériau. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés particulièrement à trois paramètres de dépôt :

- Effet de la température de dépôt.
- Effet de la pression partielle d'hydrogène qui est un travail antérieur au laboratoire.
- Effet de l'épaisseur des couches qui est un travail original au laboratoire.

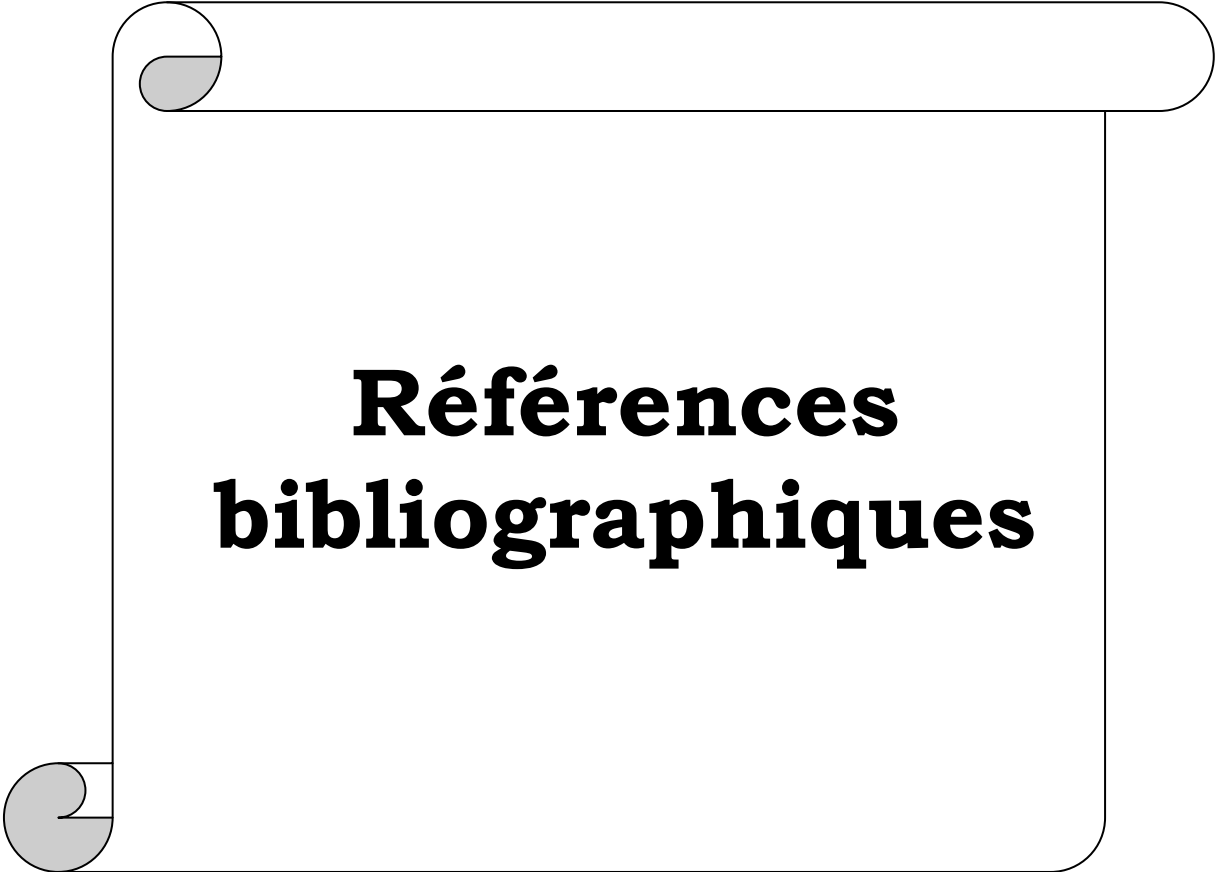
L'évolution des caractéristiques du matériau en fonction de ces paramètres de dépôt, a pu être observée à travers, les mesures de la conductivité sous obscurité et sous lumière ainsi que le spectre de transmission optique, via l'indice de réfraction statique, le coefficient d'absorption optique et le gap optique. D'autre part, les différents types de liaisons entre le silicium et l'hydrogène et/ou l'oxygène, ont été identifiées et quantifiées par la technique de l'absorption infrarouge..

L'étude de l'effet de la température de dépôt montre que les couches déposées entre 150 et 450°C. ont permis de mettre en évidence à travers les mesures d'absorption IR, que l'augmentation de la température de dépôt engendre une diminution de l'aire sous les trois bandes d'absorption qu'on rencontre habituellement dans le a-Si:H, et que l'hydrogène est principalement incorporé dans les couches sous forme de dihydrides particulièrement celles déposées au-delà de 300°C, une importante diminution de complexes polyhydrides peuvent favoriser le caractère poreux du matériau par conséquent la diminution de sa compacité. Les résultats des caractéristiques électriques et optiques rapportés dans cette étude sont encourageants. De plus, l'optimisation des paramètres de dépôt aussi bien que le dopage de a-

Si : H reste en progrès afin d'augmenter la conductivité électrique et améliorer la photosensibilité des couches de silicium amorphe hydrogéné.

L'étude de l'influence de pression partielle d'hydrogène montre que la l'augmentation de débit d'hydrogène a pour effet d'augmenter le gap optique et de diminuer l'indice de réfraction. Cet effet se manifeste aussi par une diminution de la conductivité électrique accompagnée d'une augmentation de son énergie d'activation E_a pour des faibles débits d'hydrogène. Une augmentation de la conductivité électrique accompagnée d'une diminution de l'énergie d'activation E_a pour des forts débits d'hydrogène. Les résultats électriques et optiques obtenus dans cette étude sont encourageants particulièrement pour les échantillons déposés à 2 et 4sccm qui sont les plus photoconducteurs.

L'étude de l'influence de l'épaisseur des couches montre que la l'augmentation de l'épaisseur a pour effet de diminuer le gap optique et d'augmenter l'indice de réfraction. Cet effet se manifeste aussi par une diminution de la conductivité électrique accompagnée d'une augmentation de son énergie d'activation E_a pour des faibles débits épaisseurs, et d'une augmentation de la conductivité électrique accompagnée d'une diminution de l'énergie d'activation E_a pour des grandes épaisseurs. Les résultats électriques et optiques obtenus dans cette étude sont encourageants particulièrement pour l'échantillon déposé à $e=0.93\mu\text{m}$ qui est le plus photoconducteur. Ces résultats doivent faire l'objet d'études approfondies et nécessitent d'autres techniques d'analyses et d'investigation afin de mieux comprendre les effets de l'épaisseur des couches sur les caractéristiques du silicium amorphe hydrogéné déposé en couches minces par la technique de pulvérisation DC magnétron.



**Références
bibliographiques**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R.C. Chittick, J.H. Alexander, et H.F. Sterling, *J. Electrochem. Soc.* 116, 77, (1969)
- [2] W.E. Spear et P.G. LeComber, *Sol State Commun.* 17, 1193, (1975); *Philos. Mag* 42, 935, (1976)
- [3] D.E. Carlon et C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, 28, 671, (1976)
- [4] T. D. Moustakas, *J. Electron. Mater.* 8, 391 (1979)
- [5] A. Madan, P. G. Lecomber and W. E. Spear, *J. Non-Cryst. Solids*, 20 (1976) 239.
- [6] D. Staebler and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* ,vol. 31, 4 (1977) 292.
- [7] J.C. Knights, *AIP Conf. Proc.* 31, 296 (1976)
- [8] N. Hadj Zoubir, thèse de doctorat, Université Nancy 1 (1995)
- [9] B. Ranchoux, thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Université, Grenoble (1982)
- [10] N. Beldi, thèse de magister U.S.T.H.B. Alger (1993).
- [11] M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, *Phys Rev B* 16, 3556, (1977)
- [12] M. Lucovsky, R.J. Nimanich et J.C. Knights, *Phys. Rev. B*, 16, 2064 (1979)
- [13] E.C. Freeman et W. Paul, *Phys. Rev B* 18, 4288, (1978)
- [14] G.A.N. Connell et J.R. Pawlik, *Phys. Rev. B* 13, 787, (1976)
- [15] M. Daouahi, K. Zellama, H. Bouchriha and P. Elkaim, *Eur. Phys. J.* AP10, 185-191 (2000)
- [16] M. Daouahi et al., *Solid State Communications* 120 (2001) 243-248
- [17] M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, *Phys Rev B* 16, 3556, (1977)
- [18] C. Manfredotti, F. Fizzotti, M. Boero, P. Pastorino, P. Polesello, E. Vittone, *Phys. Rev. B* 50, 18049 (1994)
- [19] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford, N. Maley, *Phys. Rev. B* 45, 13367 (1992)
- [20] D. Jousse. Thèse de doctorat. Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1986)
- [21] M.H. Brodsky, *Thin Solid Films* 40, L23 (1977)
- [22] H. Shanks, C.J. Fang, L. Ley, M. Cardona, *Phys. Status Solid (b)* 100, 403 (1980)
- [23] M. Bensouda, thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier. Grenoble (1989)
- [24] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyère. S. Poulin, S. C. Gujrathi. *Phys. Rev. B* 38 (12), 8171 (1988)
- [25] Y. H. W et al. *Materials Science and Engineering B* 104 (2003) 80-87
- [26] F. Vaillant, Thèse de doctorat, Université scientifique, technique et médicale de Grenoble (1987)
- [27] R. Cherfi, thèse de Magister, USTHB, Alger (2002)
- [28] A. Benabdelmoumene, thèse de Magister, USTHB, Alger (2007)
- [29] N. Khellifati, thèse de Magister, USTHB, Alger (2008)

- [30] Maniv et Westwood, *J. Vac.Sci. Technol.*,17 (1980) 403
- [31] M. Pinarbassi, N. Maley, A. Myers et J. R. Abelson, *Thin Solide Films*, 171, 217 (1989).
- [32] B.Von Roedern, L.Ley, M.Cardonna, *Phys. Rev. Lett.* ,39 (1977) 1576
- [33] T. Drüsedeau, M. Ekler et R. Bindeman, *Phys. Stat. Sol.*, 108 (1988) 285.
- [34] J.Tauc, *J. Amorphous and Liquid S.C. J. Tauc Ed. P. 175* (1974)
- [35] P. Bouchut et A. Chenevas-Paule, *Journal de Physique*, Tome 42, (1981) p C1-439.
- [36] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* , 11 (1974) 666.
- [37] N. Ababou, Thèse de Doctorat 3^e cycle, Grenoble France, (1983).
- [38] J. C. Knights, G. Lucovski and R. J. Nemanich, *Phil. Mag. B*, 37, (1978) 467.
- [39] M. H. Brodski, M ; Cardona and J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B*, 16, (1977) 3556.
- [40] E. C. Freeman and W. Paul, *Phys. Rev. B*18 (1978) 4288.
- [41] M. Katiyar, Y. H. Yang and J. R. Abelson, *J. Appl. Phys.* 77 (12), (1995) 6247.
- [42] A. Rahal, Thèse de doctorat d'état, U. S. T. H. B., (2001).
- [43] M. Pinarbassi, N. Maley, M. J. Kushner, A. Myers, J. R. Abelson and J. A. Thornton, *J. Vac. Technol. A*7 (3), (1989) 1210.
- [44] M. Pinarbassi, L. H. Chou, N. Maley, A. Myers, D. Leet and J. A. Thornton, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 3, N° 4, (1987) 331.
- [45] N. Khelifati, R. Cherfi, A. Keffous, A. Rahal, M. Kechouane, *Materials Science Forum* 609, pp. 81-85 (2009).
- [46] R. C. Ross, R. Messier, *Journal of applied physics*, 1984, vol. 56, n°2, pp. 347-351.
- [47] H. Rinnert, M. Vergnat. *Thin Solid Films* 403 –404 (2002) 153–156
- [48] J. C. Knights, G. Lucovski and R. J. Nemanich, *Phil. Mag. B*, 37, (1978) 467
- [49] E.Bertrand, J. L. Andujar, A.Canillas, C. Roch, J. Serra and G. Sardin, *Thin Solid Films*, 205 (1991) 140-145
- [50] B. Pantchev, P. Danesh, K. Antonova, B. Schmidt, D. Grambole and J. Baran, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Volume 14, Numbers 10-12 / octobre 2003
- [51] M.T. Gutiérrez, J. Cárabe, J.J Gandía and A. Solonko ,*Solar Energy Mterials and Solar Cells* 259-268
- [52] A.M. El-Naggar, *Optics&Laser Technology* 33 (2001) 237-242
- [53] Talukder G, Cowan JA, Brodie DE, Leslie JD. Thickness and doping effects observed in impure vaccum deposited a-Si. *Can J Phys* 1984; 62:848
- [54] Fritzsche H. Tsai CC, Persans P. Amorphous semiconducting silicon-hydrogen alloys. *Solid State Technol* 1978 ; 21:55
- [55] P. Münster, thèse de doctorat, Université de Rennes 1, France (2001)

- [56] W. E. Spear et al., Solid State Commun. Vol. 37, pp 1193 (1975)
- [57] M. Stutzmann, D.K.Biegelsen and R.A. Street, Phys. Rev. B, Vol. 35, Num. 11 (1987)
- [58] P. Roca i Cabarocas, Thèse de doctorat, Université de Paris VII (1988)
- [59] E. C. Molenbroek, A. H. Mahan et A. Gallagher, J. Appl. Phys. 82, 1909 (1997).
- [60] S. Bauer, W. Herbst, B. Schröder, et H. Oechsner, W. Frammelsberger et H. Schade, présenté au 14th EC PVSEC, Barcelona, (1997).
- [61] S. Bauer, R. O. Dusane, W. Herbst, F. Diehl, B. Schröder et H. Oechsner, Solar Energy Materials and Solar Cells 43 (1996) 413-424.
- [62] A. A. Kumbhar et S. T. Kshirsagar, Thin Solid Films 283 (1996) 49-56.
- [63] J. C. Knights, Phil. Mag., 34 (1976) 663.
- [64] D. E. Carlson and C. W. Magee, Appl. Phys. Lett., 33 (1978) 81.
- [65] P. E. Vanier, F. J. Kampas, R.R. Coderman et G. Rajeswaran, J. Appl. Phys. 56 (1984) 1812.
- [66] P. Roca i Cabarocas, R. Vanderhagen, M. L. Thèye, Y. Boizem, D. Mencaraglia, Z. Djebour, J. Sib, J. P. Kleider et C. Lengeau, Proc. of 10th european Photovoltaic Solar Energy Conference, Lisbon (1991).
- [67] Debabrata Das, S. N. Sharma, Ratnabali Banerjee, Jour. of Non-Crystalline solids 211 (1997) 229.
- [68] M. Aoucher, thèse de Magister, USTHB, Alger (1984)
- [69] M. Hanabusa, N. Namiki and K Yoshihara, Appl. Phys. Lett., 33 (1979) 626
- [70] R. W. Collins and J. M. Cavese J. Appl. Phys. Lett., 62 (1987) 10
- [71] L. Combadière, Thèse Université de Limoges, (1992)
- [72] O.S. Ido, M. Kashiwagi, M. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., 38, 445 (1999)
- [73] T. D. Moustakas, dans *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Semiconductors and Semimetals, Vol. 21-A, édité par I. Pankove, Academic press, New York (1984) p. 55.
- [74] W. Paul et D. A. Anderson, Sol. Energy Mater. 5, 229 (1981).
- [75] H. Rubel, B. Schröder et J. Geiger, Jour. of Vac. Science and Technology A 4, 1855 (1986).
- [76] Topics Applied Physics Vol.36, Springer Verlag pp235-238 (1979)
- [77] K. Laïhem, thèse de magister, USTHB, (1999).
- [78] J. Perrin, thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Université Paris 6 (1978)
- [79] G. Farhi, thèse de magister, USTHB (1998)
- [80] R. M. A. Dawson, S. S. Nag, C.R. Wronsky, N. Maley, The effect of p-layers deposited under varying conditions on hydrogenated amorphous silicon p-i-n homojunction solar cell performance, IEEE (1993) 960 -965

- [81]** M. Tananelian, "Adsorbate Effects of the electrical Conductance of a-Si: H", *Phil. Mag.* B45, 1982, p. 435
- [82]** H. H. Willard, L. L Merritt Jr, J. A. Dean et F. A. Settle Jr, dans "Instrumental Methods of Analysis" , Wadworth Publishing Co. , New York, 1981, pp. 198 et 200.
- [83]** D. Adler [*J. Phys. Colloq. (France)* vol.C4, 3 (1981)
- [84]** G. Lucovsky, S. S. Chao, J. Yang, J. E, Tyler, and W. Czubyty. *J. Vac. Sei. Technol.* A2(2) (1984) 353
- [85]** G. Lucovsky, J. Yong, S.S. Chao, J.E. Tyler, W. Czubytyj, *Phys Rev.*, B 28 (1983) 3225
- [86]** L. He. T. Inokuma, Y. Kurata, S.Hasegawa, *J. Non-Cryst. Sol.*, 185 (1995) 249
- [87]** Y. Saito, M. Aomori et H. Kuwano, *J. Appl. Phys.*, 81 (1997), no.2, p.754-757
- [88]** R. Cherfi, G. Farhi and M. Aoucher, *Solid State Phenomena*, Vol 67 / 68 (1999) 113.
- [89]** B.A. Najafov, V.R. Figarov, *International Journal of hydrogen energy* 35 4361–4367, (2010).
- [90]** Y. Asano, S. S. Bear and P. K. Hanson, *J. Non-Crist. Solids* 94, 5, (1987).