

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE

Faculté de Physique

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT D'ETAT

OPTION : Energie Solaire
PAR

MADAME ABDESSELAM née MEZAHY Souad - Nadira

THEME

Etude du Processus de Croissance des Couches Minces de
a-Si :H déposées par Pulvérisation Réactive

Soutenue le : 17 / 11 / 2005, devant le jury composé de :

M.Hamoudi	professeur à l'USTHB d'Alger	Président
M.S.Aida	Professeur à l'université de Constantine	Directeur de thèse
M.Kechouane	Professeur à l'USTHB d'Alger	Examineur
R.Halimi	Professeur à l'université de Constantine	Examineur
M.Boumaour	Docteur Es-Sciences à l'UDTS	Examineur
N.Beldjoudi	Maître de Conférences à l'USTHB d'Alger	Examineur
N.Attaf	Maître de Conférences à l'université de Constantine	Examineur
R.Outemzabet	Maître de Conférences à l'USTHB d'Alger	Examineur

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire des couches minces et des interfaces (LCMI) de l'université de Constantine.

*Je voudrais tout d'abord remercier vivement le Professeur Mohamed Salah **Aida** qui a assuré la direction de cette thèse. Il m'a proposée un sujet passionnant et m'a aidée et guidée avec attention et disponibilité tout en me laissant beaucoup d'autonomie et en me faisant pleinement confiance. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance et ma gratitude pour son efficacité, sa patience et son suivi constant.*

*C'est aussi grâce à lui que j'ai pu intégrer l'équipe scientifique du laboratoire. Il m'est agréable de remercier chacun de ses membres (L.Chekkour, N.Bouhssira, S.Abed, A.Bouraiou, H.Moualkia et L.Beghriche) ainsi que son directeur Monsieur **Rachid Halimi** qui a aussi accepté de faire partie du jury.*

J'ai beaucoup apprécié l'esprit scientifique et amical des membres du LCMI où les discussions avec N.Attaf, L.Hadjeriss, F.Mesbah et le regretté D.Zaâmouche ont été très stimulantes. Par son soutien et ses conseils, toute l'équipe a été présente pour m'aider à mener à terme ce travail.

Une pensée particulière à D.Zaâmouche qui en tant que camarade de promotion m'a permis de partager son bureau et de bénéficier de sa bonne humeur.

Je remercie également les techniciens N.Delibà et M.Ghedabna pour leur assistance durant la préparation des échantillons.

Amar Mosbah a toujours été là pour résoudre avec sourire, patience et efficacité les problèmes de maintenance informatique.

Un grand merci à mes collègues du département de Géophysique de l'USTHB qui m'ont permis d'utiliser leur bureau pour y travailler.

Une reconnaissance particulière à Madame G. Voguet qui a pris le soin de lire le manuscrit de la thèse et d'en corriger rigoureusement la syntaxe. Cela qui m'a permis de formuler mes idées avec précision.

D'autre part, je voudrais exprimer ma reconnaissance à tous les membres de ma famille, notamment mes parents, qui m'ont accueillie et se sont occupés de mes enfants pendant que j'allais au laboratoire.

Une reconnaissance à mes filles Ines et Houda qui se sont occupées, avec plaisir et engagement, de la saisie du manuscrit et à mon mari qui m'a beaucoup aidée et encouragée à poursuivre la recherche.

J'ai pu apprécier l'attitude rigoureuse et ouverte de Monsieur Hamoudi et je lui en suis profondément reconnaissante. Je lui adresse mes remerciements respectueux de me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je remercie aussi Messieurs M.Kechouane, R.Halimi, M.Boumaour, N.Beldjoudi, N.Attaf et madame R.Outemzabet qui ont accepté d'en faire partie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE :

Le contexte, les enjeux et les visées scientifiques de cette étude	1
--	---

CHAPITRE I : Notions préliminaires

Introduction.....	8
I.1 Le matériau.....	9
I.1.1 Le silicium amorphe.....	9
I.1.2 Le silicium amorphe hydrogéné.....	12
I.2 Les procédés de dépôt des couches de a-Si :H.....	14
I.2.1 L'évaporation sous vide.....	16
I.2.2 La décharge luminescente.....	17
I.2.3 La pulvérisation cathodique.....	18
I.3 La technique de la pulvérisation.....	18
I.3.1 Principe de la pulvérisation.....	19
• Le vide.....	20
• L'ionisation.....	20
I.3.2 Les différentes méthodes de pulvérisation.....	21
Le procédé diode dc ou diode en tension continue.....	21
• Pulvérisation en radiofréquence ou diode rf.....	21
• Pulvérisation magnétron.....	24

CHAPITRE II : Les techniques expérimentales

Introduction.....	26
II.1 Le système de dépôt.....	27
II.1.1 L'appareillage.....	27
II.1.2 Les substrats utilisés.....	28
II.2 Les paramètres de dépôt.....	30
II.2.1 La pression partielle de l'hydrogène.....	30
II.2.2 La pression partielle de l'argon.....	30
II.2.3 La température de substrat.....	31
II.2.4 La puissance rf.....	31
II.2.5 Le dépôt des couches.....	31
II.3 La méthodologie de caractérisation des films.....	32
II.3.1 Caractérisation optique dans le visible.....	32
• Les spectres de transmission.....	33
• Détermination de l'épaisseur des couches.....	34
• Le coefficient d'absorption.....	35
II.3.2 Caractérisation optique dans l'infra rouge.....	38
• Rôle de l'Hydrogène dans le a – Si.....	38
• Différents modes de liaison de l'Hydrogène.....	39

• Calcul de la concentration de l'hydrogène.....	41
• Identification des spectres d'absorption.....	43
II.3.3 Caractérisation électrique.....	44
• Modèle de la conductivité adoptée.....	45
• Mesure de la conductivité.....	46
II.3.4 Caractérisation structurale.....	47
II.3.5 Conditions de l'expérimentation.....	48

CHAPITRE III : Les processus de surface

Introduction.....	50
III.1 Interactions plasma-cible.....	51
III.1.1 Mécanisme de la pulvérisation.....	51
III.1.2 Autopolarisation de la cible	53
• Variation de la tension d'autopolarisation.....	54
III.1.3 Energie des ions bombardant la cible.....	55
III.1.4 Taux de pulvérisation.....	57
• Variation du taux de pulvérisation.....	59
III.1.5 Nature des particules pulvérisées.....	60
III.2 Le plasma.....	62
III.2.1 Définition.....	62
III.2.2 Les gaines de charge d'espace.....	63
III.2.3 Calcul de la concentration des électrons et des ions dans le plasma.....	64
• L'ionisation.....	65
• La recombinaison.....	66
III.3 Interactions plasma-substrat.....	67
III.3.1 Bombardement ionique.....	68
• Distribution énergétique des ions d'argon bombardant le substrat.....	69
• Modèle de calcul de la distribution.....	70
• Résultats du calcul et discussion.....	73
III.3.2 Bombardement électronique.....	76
III.3.3 Bombardement des atomes neutres.....	77
III.3.4 L'effet des radiations.....	77
III.3.5 Mesure de la contrainte au niveau du substrat.....	78

CHAPITRE IV : Croissance des couches pulvérisées

Introduction.....	80
IV.1 Etude théorique sur le mécanisme de croissance.....	81
IV.1.1 Les phénomènes de nucléation et de croissance.....	81
• La nucléation.....	82
• Le phénomène de croissance.....	85

IV.2	Approches expérimentales sur l'étude de la nucléation.....	86
IV.2.1	La rugosité de surface.....	86
IV.2.2	Mesure du potentiel de surface.....	87
IV.2.3	Modèle de nucléation.....	91
IV.3	Mécanisme de croissance et propriétés des films.....	92
IV.3.1	La vitesse de croissance.....	93
IV.3.2	Propriétés optiques : absorption dans l'infra rouge.....	96
	• Contenu en hydrogène.....	98
IV.3.3	Propriétés optiques : absorption dans le visible	100
	• Gap optique et largeur de queue de bande.....	100
IV.3.4	Propriétés électriques.....	103
	• Conductivité.....	103
	• Energie d'activation.....	107
	• Facteur pré – exponentiel.....	110
	• La photoconductivité.....	111
IV.3.5	Propriétés structurales.....	112
	• Structure des couches.....	112
	• Flux de croissance	114
	• Réaction de surface.....	115
IV.3.6	Microstructure des couches.....	118
	• Variation de la microstructure avec différents substrats.....	119
	• Variation de la microstructure des couches avec la puissance rf	120
	• Variation de la microstructure des couches avec l'épaisseur du film.....	122

CONCLUSION GENERALE.....	126
---------------------------------	------------

REFERENCES.....	130
------------------------	------------

PUBLICATIONS

INTRODUCTION

Le contexte, les enjeux et les visées scientifiques de cette étude

1. Motivation

Les crises successives du pétrole et l'accroissement continu de la demande d'énergie dans tous les pays du monde ont conduit les pays industrialisés à rechercher et à développer de nouvelles sources d'approvisionnement.

Nous nous acheminons vers la civilisation du « tout-électrique », c'est-à-dire principalement vers le nucléaire car la production d'hydroélectricité ne peut plus progresser et il est préférable de ne plus brûler de gaz, de charbon ou de pétrole dans les centrales afin de ne pas aggraver la pollution et de moins contribuer à l'effet de serre.

Le monde a en effet pris conscience des risques écologiques majeurs que fait courir à l'humanité l'accélération constante et mal régulée de la consommation énergétique polluante.

Dans ce contexte, parmi toutes les énergies renouvelables, l'énergie solaire photovoltaïque a de quoi séduire, surtout si on regarde son rendement de conversion énergétique (c'est-à-dire le rapport de l'énergie électrique produite sur l'énergie primaire fournie, ici rayonnée par le soleil) qui est de 15 à 20 % au niveau de ce qu'on sait faire en photovoltaïque. On peut donc raisonnablement penser que l'énergie électrique d'origine solaire pourra devenir l'énergie du troisième millénaire.

La photovoltaïque est la plus jeune des énergies renouvelables. Son industrialisation à une échelle significative n'a qu'une vingtaine d'années. Il faut donc stimuler son marché pour que l'industrie devienne compétitive, grâce à l'effet des grandes séries, bien connu pour la plupart des produits industriels. Les progrès technologiques et le développement des marchés s'associent pour en faire chuter les prix.

Différentes techniques sont en compétition et pourraient permettre de réaliser l'ensemble des étapes des processus photovoltaïques et électroniques en couches minces.

Le dépôt des atomes pour édifier des couches minces d'un matériau à la surface d'un autre (le substrat) est une opération qui a fait ses preuves depuis longtemps.

Il existe des dizaines de procédés ingénieux pour y parvenir et de nombreuses recherches s'évertuent actuellement à les améliorer afin de comprendre la physique mise en jeu. A la méthode s'ajoutent du point de vue technique et industriel, deux atouts considérables :

- le faible encombrement des couches minces, propice à la formation à volonté de minuscules structures - on peut citer par exemple la miniaturisation des composants micro électroniques -,
- l'aisance avec laquelle on peut automatiser le processus de fabrication qui permet de réduire les coûts de production et d'obtenir des produits grand public.

L'appellation « couches minces » recouvre un vaste domaine d'épaisseurs, allant de quelques atomes (typiquement, un nanomètre, soit 10^{-9} m) jusqu'à quelques micromètres. La production de matériaux en couches minces a depuis la fin du siècle dernier exploité le silicium qui est très répandu à la surface de la croûte terrestre sous forme de silice (sable, quartz, etc). Il est à la base des photopiles d'assez bon rendement (14% en 1980 jusqu'à 22% en 2005) et est aussi à la base de toute l'industrie électronique moderne : puisque diodes, transistors, circuits intégrés en font un large usage. Ce silicium est obtenu par réduction de la silice dans un four électrique. Il faut noter qu'en partant de 1kg de silice, on n'obtient pas plus de 100g de silicium monocristallin pour une dépense énergétique considérable de l'ordre de 1800kwh, très onéreuse. La question se posa donc de fabriquer massivement des photopiles fiables mais à rendement acceptable et à meilleur marché. L'ambiance à ce propos est à l'optimisme, car l'essor de la microélectronique, qui utilise également le silicium, contribue à la diminution du coût de ce matériau.

Par ailleurs, de nombreuses innovations ont été préconisées par les chercheurs sur l'emploi de matériaux de base autres que le silicium. En effet, la palette des

matériaux semi-conducteurs à mettre en œuvre peut être extrêmement large si on s'intéresse aux matériaux à base de tellure de cadmium et de disséléniure d'indium de cuivre. La recherche de technologie solaire de substitution au silicium massif (qu'il soit mono ou multi cristallin) s'inscrit en ligne droite des motivations de ce travail. En effet, notre intérêt s'est porté sur le silicium amorphe et hydrogéné déposé en couches minces. L'avantage de l'utilisation de ce dernier est son coût réduit comparé au silicium cristallin, la facilité relative de sa préparation et la possibilité de réaliser des structures à large surface. Comparé à ses deux autres concurrents (CdTe et CuInSe₂) présente des performances très intéressantes susceptibles de transfert de sa technologie en milieu industriel. Depuis, des recherches intensives ont été entreprises pour utiliser du silicium non cristallisé à l'état amorphe.

2. Ouverture du sujet

Dans ce contexte, il est apparu opportun d'étudier les possibilités, en matière énergétique, offertes par le silicium amorphe déposé en couches minces. Un grand intérêt lui a été porté, surtout depuis la découverte en 1975 de la possibilité de son dopage par Spear et Lecomber [1]. Il a vu plusieurs applications, spécialement dans la réalisation des cellules solaires et les transistors à effet de champ. Les cellules solaires au silicium amorphe peuvent être considérées comme un succès de l'application de ce matériau. En revanche, les transistors à effet de champ sont la deuxième application prometteuse du silicium amorphe, mais elle demande encore des travaux de recherche et de développement qui n'en sont qu'au stade de modélisation et d'optimisation des paramètres technologiques.

Du point de vue structural, le silicium amorphe se caractérise par l'absence de l'ordre à grande distance. Néanmoins, l'ordre à courte distance est conservé. Du point de vue électronique, le silicium amorphe présente une forte concentration de défauts causée essentiellement par les lacunes de liaison (liaisons pendantes) dues à l'absence d'atomes et par le désordre dû à l'écart de la liaison par rapport à celle du matériau cristallin. Ces défauts se traduisent par l'apparition d'une forte densité d'états électroniques dans la bande interdite.

Afin de neutraliser ces défauts et de réduire les états dans la bande interdite, on introduit de l'hydrogène dans le réseau du matériau. L'hydrogène a pour effet la saturation des liaisons pendantes et joue ainsi un rôle déterminant sur les propriétés optiques et électriques du silicium amorphe hydrogéné. Il a été montré qu'on pouvait élaborer des matériaux au silicium amorphe hydrogéné (**a-Si :H**) avec une très faible densité d'états ($\sim 10^{14}$ - 10^{16} cm⁻¹) [2].

Une large variété de techniques utilisant plusieurs types de sources de plasma a été utilisée pour déposer les couches minces de silicium amorphe hydrogéné. Mais pour la production industrielle, les films sont préparés exclusivement par deux techniques ; la technique du type CVD (Chemical Vapour Deposition) qui est la décharge luminescente (glow discharge) dans le silane SiH₄ [3-6], ou celle du type PVD (Physical Vapour Deposition) telle que la pulvérisation réactive d'une cible de silicium cristallin dans une atmosphère d'argon et d'hydrogène. Les couches préparées par décharge luminescente présentent une homogénéité dans la structure et montrent de bonnes propriétés opto-électroniques (une faible densité d'états dans la bande interdite et une bonne photoconductivité), contrairement à celles obtenues par pulvérisation cathodique qui sont de qualité moindre. Cette différence est due au caractère violent du dépôt de la dernière méthode vu que les puissances mises en jeu sont généralement supérieures à 100W alors qu'elles ne dépassent guère 70W en décharge luminescente. Cependant, cette dernière technique exige des mesures de sécurité sophistiquées à cause du danger que présente le silane, qui est explosif et toxique, tandis que celle de la pulvérisation cathodique a pour avantage la possibilité d'un meilleur contrôle du taux d'hydrogène introduit dans le silicium amorphe.

Notre travail s'inscrit dans ce domaine et porte sur le silicium amorphe hydrogéné déposé en couches minces, matériau occupant donc une place privilégiée dans les industries photovoltaïques et électroniques.

L'équipe de physique des couches minces et interfaces au sein de laquelle cette thèse a été réalisée travaille depuis une dizaine d'années sur l'élaboration des films minces de silicium amorphe hydrogéné par pulvérisation. Les résultats obtenus par cette technique présentent difficilement les bonnes qualités du matériau attendues de cette technique. Cette affirmation ressort à travers l'ensemble des auteurs

travaillant sur ce matériau élaboré par le même procédé qui peut être un caractère intrinsèque à la pulvérisation. En effet, si les puissances mises en jeu sont importantes, c'est pour permettre aux ions d'argon d'avoir suffisamment d'énergie pour pouvoir arracher les atomes de la cible. Mais, il se trouve que ces ions d'argon bombardent également le film en croissance. Aussi, ce bombardement du substrat influe sur le mécanisme de croissance en affectant le taux de nucléation d'une part et la mobilité des adatoms au niveau du substrat d'autre part.

Notre contribution porte un intérêt particulier à l'étude de la croissance et aux propriétés opto-électroniques des couches déposées par la technique de pulvérisation.

3. Problématique

Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, le silicium amorphe hydrogéné est connu pour être sensible aux conditions de préparation. Parmi les paramètres de dépôt les plus influents, on cite :

- la puissance rf de décharge mise en jeu pour pulvériser la cible,
- la température de substrat qui sert à favoriser le dépôt et la croissance des films,
- le flux et les pressions des gaz (pression partielle de l'hydrogène et pression dans la chambre de dépôt).

Ces paramètres gouvernent la densité de défauts et ont été largement étudiés [7-9]. En effet, une réduction de densité de défauts exige des conditions standard, telles que la baisse de la puissance rf et une faible pression des gaz qui conduit, malheureusement, à une faible vitesse de croissance de l'ordre de 1 \AA/s .

Par ailleurs, le faible taux de dépôt obtenu par les deux techniques constitue un inconvénient pour la production de masse de dispositifs à base de a-Si:H. Les conditions de croissance optimisées diminuent cet effet. C'est pourquoi de nombreuses approches ont ensuite été développées pour augmenter le taux de croissance dans des conditions conventionnelles de décharge opérant à 13.56MHz et des conditions d'élaboration des couches obtenues par la décharge lumineuse permettant d'atteindre les propriétés électroniques souhaitées pour différentes applications[10,11]. Des résultats ont aussi été publiés dans ce domaine par Abelson

suite à l'étude du mécanisme de croissance des couches de a-Si:H mais déposées par pulvérisation magnétron [12] et à notre connaissance, c'est la seule étude relative à la pulvérisation.

4. Objectif et plan de la thèse

Très peu de chercheurs se sont intéressés à la croissance des couches déposées par pulvérisation cathodique rf. Dans ces conditions, la modélisation de la cinétique de croissance des couches minces étant une question très importante et ambitieuse, nous avons voulu par ce travail apporter une contribution à son étude en essayant de comprendre comment évoluent les couches de a-Si:H au cours de leur dépôt par la technique de pulvérisation cathodique rf ainsi que l'effet des trois paramètres extérieurs sur tout le processus de leur élaboration. Nous devons alors combiner judicieusement les paramètres de dépôt pour arriver aux structures souhaitées. Nous avons choisi des puissances et des pressions assez faibles pour pouvoir réduire le bombardement ionique du substrat qui peut être la cause de plusieurs défauts dans la structure du a-Si:H. Quant aux températures, elles sont élevées dans le but d'augmenter la mobilité des atomes au niveau de la surface afin de réordonner la matrice des films minces.

Le présent travail relate la production du matériau, les expériences destinées à la compréhension des effets des trois principaux paramètres de dépôt et du bombardement ionique sur les couches de silicium amorphe hydrogéné obtenues, qui nous permettront de cerner les problèmes du désordre, de l'incorporation de l'hydrogène dans leur réseau ainsi que de l'inhomogénéité de leurs structures par des corrélations entre les conditions de surface et de croissance et leurs propriétés opto-électroniques.

Le document est structuré en quatre chapitres composés chacun de trois parties :

Les deux premiers chapitres regroupent une recherche bibliographique sur la nature du matériau, les différentes méthodes de dépôt de a-Si:H et le procédé de pulvérisation ainsi que toutes les techniques expérimentales utilisées dans le laboratoire des couches minces et interfaces, la méthodologie de caractérisation et les conditions de leur dépôt.

Les chapitres suivants traitent des résultats et des discussions de notre recherche :

Le chapitre III est consacré à l'étude du plasma et du phénomène de surface responsable de la formation de la couche. L'analyse de ce dernier permet de comprendre les interactions plasma-cible, plasma-substrat et celles entre le flux de croissance et la surface du film. Par là même, nous donnons une description du modèle de calcul du taux de pulvérisation relatif aux caractéristiques technologiques de la machine ainsi que de celui de la distribution énergétique des ions bombardant le substrat. Cette partie explique les espèces qui sont éjectées de la cible pour se diriger vers le substrat et finit par donner une idée sur l'effet du bombardement ionique à travers la température de substrat et la puissance rf sur la pulvérisation et sur la surface du film en croissance.

L'étude de la surface en croissance révèle l'adsorption, la pénétration, la réaction et l'élimination des espèces précurseurs aussi bien que la morphologie à l'échelle atomique (microstructure) et la composition de la zone de croissance. Nous avons donc centré le quatrième chapitre sur la compréhension des mécanismes de nucléation et de croissance jusqu'à édification de la couche en optimisant les conditions de dépôt. Nous présentons en particulier nos résultats sur les variations de la puissance rf et de la température de substrat sur la vitesse de croissance et sur la qualité des films obtenus en faisant apparaître leurs propriétés et leur structure. Nous y exposons donc les résultats des caractérisations optique et électrique, en réunissant les conditions pour déterminer la configuration de l'hydrogène, sa quantité dans les films et pour l'obtention d'un matériau de bonne qualité. Le phénomène de la croissance des couches pulvérisées est celui auquel nous avons consacré la plus grande attention et les plus gros efforts. C'est ce qui explique l'importance et le volume de ce chapitre IV, dans lequel, par ailleurs, sont présentées nos deux publications, ainsi qu'une troisième actuellement soumise à l'étude.

En conclusion, nous faisons un bilan synthétique de ce travail, en le situant dans la perspective et la cohérence d'objectifs de recherche futurs.

CHAPITRE I

Notions préliminaires...

INTRODUCTION

Le matériau qui a fait l'objet de notre recherche est le silicium amorphe hydrogéné ($\alpha\text{-Si :H}$). Il présente un grand intérêt, essentiellement parce que sa production revient moins cher que celle d'un semi-conducteur cristallin, et est susceptible des mêmes applications dans la conversion de l'énergie solaire, dans la microélectronique et la visualisation.

En effet, la structure désordonnée du silicium amorphe et la présence de l'hydrogène se combinent pour donner naissance à de nouveaux phénomènes différents de ceux observés dans le silicium cristallin.

Différentes techniques de dépôt sont utilisées pour la fabrication des films de $\alpha\text{-Si :H}$. Dans ce chapitre, nous commençons par présenter le matériau utilisé pour notre recherche, la description de la méthode qui a permis sa déposition ainsi que les aspects techniques de son fonctionnement.

I.1 Le matériau

Les matériaux amorphes, à la différence des cristaux, ne présentent pas d'organisation atomique régulière, mais le désordre n'est pas total ; il dépend en particulier de la façon par laquelle ils ont été obtenus. Un solide amorphe est en effet un solide qui n'a pas de périodicité dans l'espace mais qui a, aussi bien que dans le solide cristallin, une « liaison chimique », entre les atomes, formée à partir de l'hybridation des orbitales. Cette liaison est une propriété de l'ordre à courte portée, alors que la périodicité relève de l'ordre à longue portée.

I.1.1 Le silicium amorphe

Dans le silicium amorphe, les liaisons chimiques ont un atome de silicium et les premiers voisins satisfont la plupart du temps la configuration tétraédrique, mais cette organisation n'est pas respectée par tous les atomes, ce qui ne permet pas d'obtenir l'ordre cristallin. Les liaisons covalentes entre les atomes du silicium sont similaires à celles de l'état cristallin, seulement, il y aura distorsion au niveau des longueurs et des angles de liaisons à partir des seconds et troisièmes voisins. Les angles sont alors différents de ceux d'un tétraèdre régulier (tétraèdres distordus). Cela est représenté à la *figure 1*.

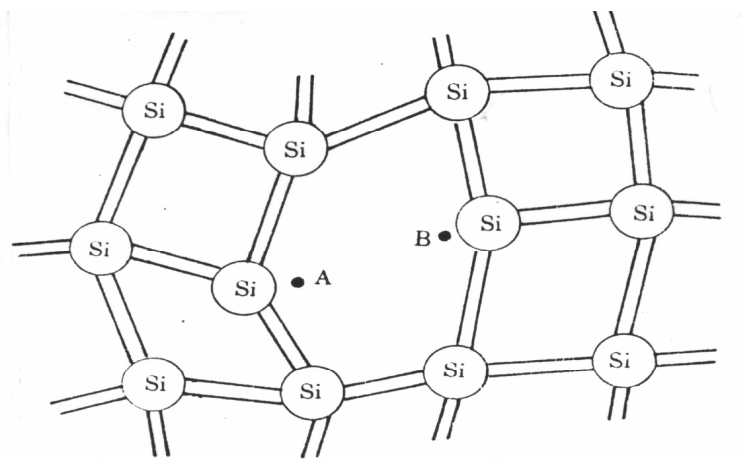


Figure 1 : Représentation schématique d'un réseau désordonné de silicium amorphe. La plupart des atomes établissent quatre liaisons mais, à cause des déformations, on peut trouver une situation telle que celle des atomes A et B de silicium, trop éloignés pour s'associer dans une liaison chimique.

On aboutira à une disposition des atomes où certaines liaisons chimiques ne peuvent être satisfaites pour des raisons géométriques, d'où l'existence de nombreuses liaisons Si-Si brisées. On dit qu'il y a des liaisons pendantes « dangling bonds » dans la structure. Ces liaisons présentent la source majoritaire des défauts profonds dans le silicium amorphe. Les niveaux d'énergie correspondant aux liaisons non satisfaites sont situés dans la région de la bande interdite. Autrement dit, le désordre qui caractérise le silicium amorphe entraîne l'apparition des états énergétiques localisés et il y aura de très nombreux états électroniques dans la bande interdite. Cela est représenté schématiquement sur la *figure 2* où l'on compare la diversité des états dans deux semi-conducteurs de même nature chimique, l'un cristallin et l'autre amorphe.

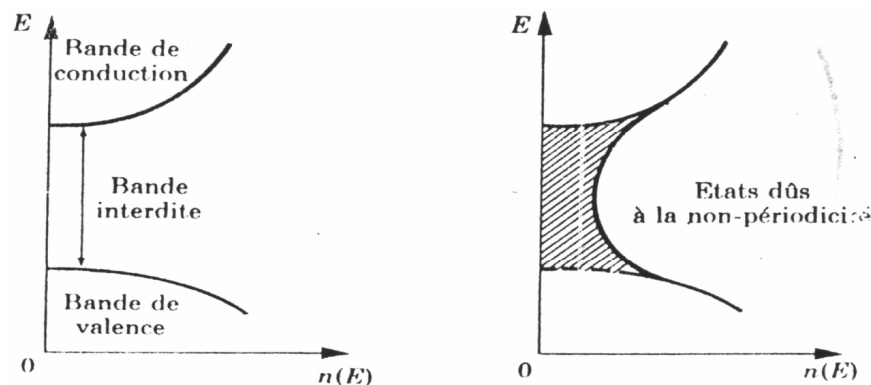


figure 2 : Densité d'état d'un semi-conducteur

a) cristallin, b) amorphe de même nature chimique

Dans le cas du cristal, la densité d'états se caractérise par l'existence d'une bande de valence entièrement occupée et d'une bande de conduction vide, séparées par un gap qui contient le niveau de Fermi et qui est libre d'états électroniques. A cause de l'inexistence de l'ordre à grande distance, le modèle qui décrit les propriétés optiques et électriques des semi-conducteurs amorphes préconise l'existence d'une densité d'états non nulle au centre du gap, composée d'une bande de donneurs et d'une bande d'accepteurs, entre lesquelles se situe le niveau de Fermi.

Les états électroniques présents dans la bande interdite du silicium amorphe se répartissent en deux catégories :

- * états de queue de bande qui ont une allure exponentiellement décroissante vers l'intérieur de la bande interdite. Ils sont dûs aux fluctuations du potentiel de la matrice amorphe. Au niveau des liaisons, le désordre représenté par des déviations dans les longueurs et les angles, localise les électrons et les trous et cause une forte dispersion de ces derniers. Cela élargit la distribution électronique des états par la création d'états dans le gap sous forme de queue de bande.

- * états profonds près du niveau de Fermi dus aux défauts de la structure telles que les liaisons pendantes (voir *figure 3*).

La densité d'états $N(E)$, qui est le nombre des états par unité d'énergie et par unité de volume est un paramètre très important. Elle introduit des processus électroniques plus ou moins compliqués. La notion de bande reste valable dans les semi-conducteurs amorphes car elles sont influencées, essentiellement, par l'ordre à courte portée qui est le même pour les deux types de matériaux (cristallin et amorphe). Cependant, on ne parle plus de bande interdite mais, plutôt d'un gap de mobilité là où s'étendent des queues de bandes de valence et de conduction depuis les bords de mobilité, E_v et E_c , respectivement. La *figure 3* illustre, la distribution énergétique de la densité des états d'un silicium amorphe. La densité comprend les bandes, les queues de bandes et les états des liaisons pendantes. E_v et E_c définissent le gap de mobilité, elles séparent les états énergétiques localisés dans le gap de ceux qui sont étendus à l'extérieur. Les densités des états de queues de bande sont souvent décrites par une loi exponentielle décroissante depuis les bords de mobilité. Par rapport à la queue de bande de conduction, la queue de bande de valence est plus influencée par les variations au niveau des liaisons. De ce fait elle est plus large et s'étend plus profondément dans le gap. Tous ces défauts agissent comme des centres de piégeage et de recombinaison pour les électrons et les trous. Il s'agit donc de trouver, lors de la production de silicium amorphe, la façon de minimiser ces défauts.

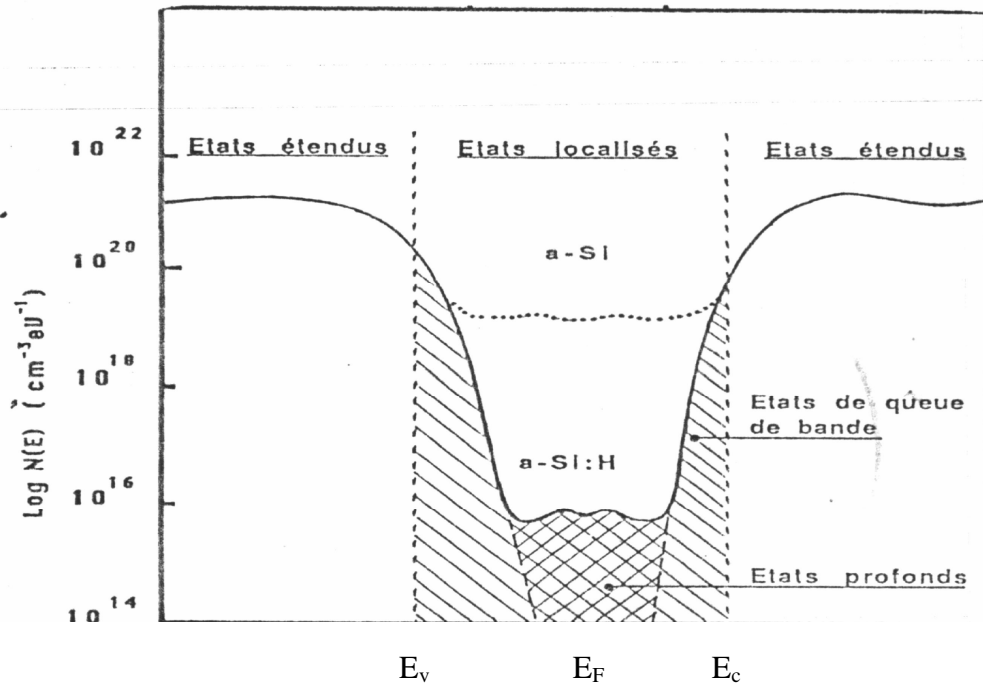


figure 3 : Allure générale de la densité d'états dans le silicium amorphe [2]

- a) en pointillé : silicium amorphe
- b) en continu : silicium amorphe hydrogéné

1.1.2 Le silicium amorphe hydrogéné

Un semi-conducteur amorphe, bien que pur chimiquement, est impur électroniquement puisqu'il présente un continuum de défauts dans la bande interdite. Cependant, si l'on parvient à satisfaire les liaisons brisées par une liaison chimique forte, pour chaque liaison pendante supprimée, un état disparaîtra du gap pour venir se situer au niveau des liaisons satisfaites, dans la bande de valence.

En général, c'est la densité d'états qui définit la qualité du matériau, celui ayant le minimum de défauts étant considéré le meilleur. En effet, les propriétés électriques (conductivité, photoconductivité, mobilité, longueur de diffusion...) sont directement corrélées à la densité d'états. «Optimiser» le silicium amorphe veut donc dire arriver à obtenir certainement des couches avec de meilleures propriétés opto-électroniques.

L'hydrogène peut servir comme facteur de saturation des liaisons parce qu'il est monovalent et de petite taille. Les atomes d'hydrogène viennent se greffer sur les liaisons non saturées. C'est ce qu'on obtient en traitant par exemple le silicium amorphe par de l'hydrogène à haute température qui réagit en donnant des liaisons Si-H saturant les liaisons pendantes. On obtient du silicium amorphe hydrogéné connu aujourd'hui sous le symbole de **a-Si:H** (amorphous silicon hydrogenated). Les niveaux électroniques correspondants disparaissent ainsi de la bande interdite.

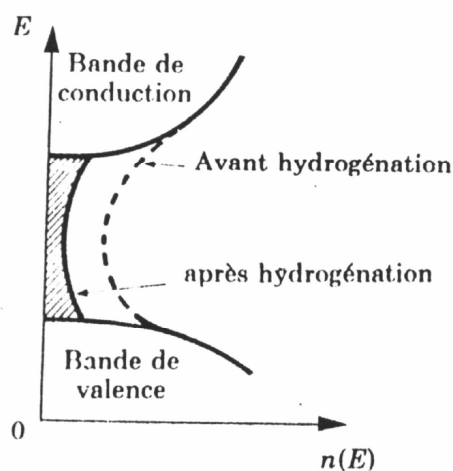


figure 4 : Réduction de densité d'états dans la bande interdite par hydrogénation du silicium amorphe . Elle passe d'environ $10^{20} \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ à environ $10^{15} \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ [5].

Les mesures électroniques ont montré que la concentration de l'hydrogène nécessaire pour l'obtention d'un semi-conducteur amorphe ayant de bonnes propriétés optoélectroniques est de l'ordre de 10% [5].

Une autre conséquence de la présence d'une bonne concentration d'hydrogène dans ce matériau est l'augmentation du gap; il passe, en effet, de 1.1 eV pour le silicium amorphe faiblement hydrogéné à des valeurs qui varient entre 1.5 et 2.2 eV [2, 5] selon le taux d'hydrogène. Cela est dû à l'influence des énergies de liaison des atomes formant le semi-conducteur : dans ce cas, c'est la valeur élevée de l'énergie de la liaison Si-H par rapport à celle des liaisons Si-Si qui attribue au silicium amorphe un plus large gap [2,13]. La densité d'états se rapproche alors de celle du silicium cristallin. Voir *figure 4*

Ce matériau présente aussi un coefficient d'absorption de la lumière nettement plus élevé que le silicium cristallin, de sorte que des couches de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur sont suffisantes pour absorber une bonne partie du rayonnement solaire. Il présente des caractéristiques électriques suffisantes pour l'effet photovoltaïque telle que la conductivité électrique.

Il présente aussi d'autres avantages :

- * production sur grandes surfaces : il peut être déposé en couches minces à basse température sur des substrats à large surface,
- * simplicité d'élaboration,
- * possibilité de le déposer directement sur le substrat de plusieurs matériaux isolants, métaux ou verres en grandes surfaces,
- * faible prix de revient.

En raison de ses avantages, le matériau a été utilisé dans un premier dispositif pratique, la cellule solaire.

Après ce début, son intérêt a augmenté rapidement et ses applications concernent aujourd'hui un large domaine de la microélectronique.

Plusieurs techniques de préparation donnent naissance au a-Si:H, la plus ancienne étant l'évaporation sous vide. Ces techniques diffèrent selon l'appareillage utilisé et le principe de fonctionnement.

Le matériau est très sensible aux conditions et aux paramètres de préparation qui influent surtout sur la concentration en hydrogène et par conséquent sur les propriétés optiques et électriques du a-Si:H.

I. 2 Procédés de dépôt des couches au a-Si :H

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la *figure 5*. La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide, son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation, ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à

électrons, ablation laser ou par pulvérisation. L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD « Physical Vapor Deposition ». La source solide est occasionnellement transformée en vapeur. Dans d'autres cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent comme matériau de base les gaz, les liquides évaporés ou les solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD « Chemical Vapor Deposition ».

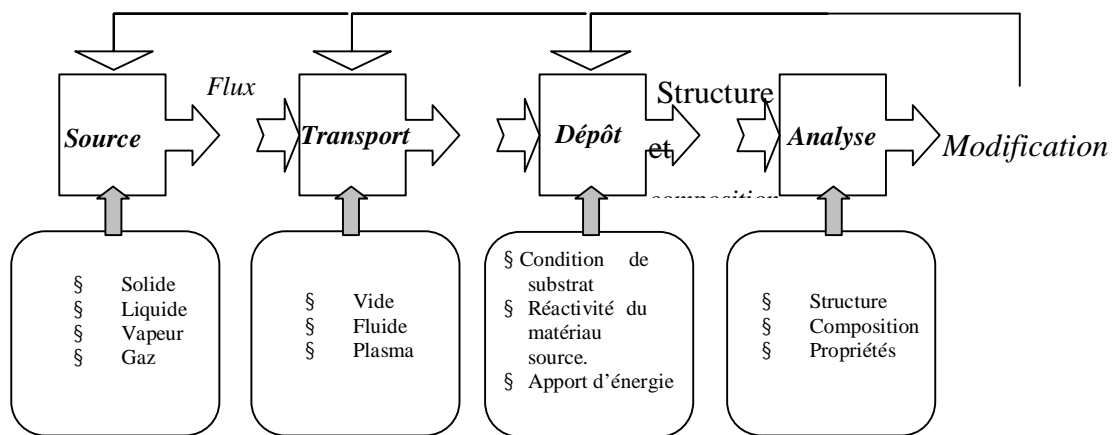


figure 5 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces

Parmi les différentes méthodes de production de couches minces semi-conductrices, les plus utilisées actuellement sont :

- * l'évaporation sous vide,
- * la décharge lumineuse,
- * la pulvérisation cathodique.

Notons que, pour la décharge lumineuse, la source de silicium est gazeuse. Les couches semi-conductrices obtenues par ces méthodes conventionnelles sont généralement amorphes ou poly-cristallines.

2.1 L'évaporation sous vide

C'est la méthode la plus simple et la plus ancienne. Elle consiste à faire évaporer le matériau à déposer, dans notre cas « le silicium », dans une enceinte à vide, le processus se faisant en trois étapes :

* chauffage jusqu'à évaporation de la source solide par un apport d'énergie (thermique, faisceau électronique, laser) suffisant lors de sa transition à la phase gazeuse en y produisant des atomes.

* transport des atomes produits vers le substrat placé dans l'enceinte.

* condensation des atomes sur le substrat

Le silicium amorphe obtenu par cette méthode présente une grande densité d'états dans le gap de l'ordre de $10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}$. Néanmoins, cette valeur élevée est corrigée par la saturation des liaisons pendantes avec de l'hydrogène ; ce qui permet de la réduire à $10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}$ [2,14].

La méthode d'hydrogénation de la couche de silicium amorphe en croissance consiste en la production d'hydrogène atomique obtenu par les méthodes suivantes :

* décomposition thermique de l'hydrogène, par pyrolyse, dans un tube en quartz chauffé à 1200°C .

* décomposition de l'hydrogène moléculaire par plasma dans l'enceinte où est effectuée l'évaporation du silicium et sa diffusion à l'intérieur de la couche.

Cette technique présente alors des taux de croissance élevés. La polarisation entre substrat et cible améliore la qualité des films minces obtenus qui s'avèrent non sensibles à l'effet de dégradation suite à une longue exposition à la lumière, connu sous le nom de «Steaber et Wronski» [15]. Elle permet aussi le dopage de ces films, à l'état solide, et évite l'utilisation de gaz toxiques.

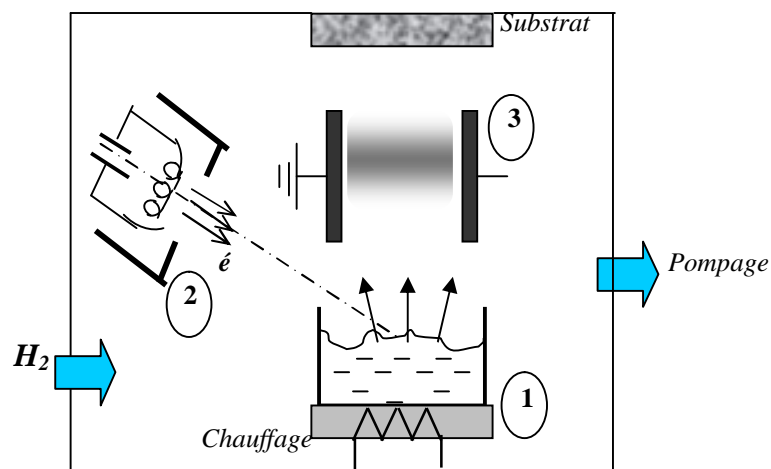


figure 6 : Schéma d'une machine typique d'obtention du silicium amorphe et d'une méthode d'évaporation.

Evaporation par

1 : un chauffage thermique, 2 : un canon à électrons, 3 : Hydrogénation par un plasma

1.2.2 La décharge lumineuse

C'est la technique par laquelle le plasma de procédé est réalisé par une décharge électrique continue ou alternative dans un gaz. En effet, il existe une grande variété de sources gazeuses porteuses de silicium dits gaz actifs qui peuvent être combinés à différents gaz diluants pour produire des couches minces de silicium amorphe hydrogéné. La technique en question se base sur la décomposition des silanes ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$) tel que le gaz silane SiH_4 largement utilisé en raison de sa stabilité, de sa disponibilité et ce malgré les mesures de sécurité exigées lors de son utilisation (gaz toxique et explosif).

Dans le mélange de gaz réactifs, il convient de considérer le grand nombre de réactions chimiques qui peuvent résulter de ces combinaisons entre espèces actives du plasma. Il faut savoir qu'en général les plasmas sont des milieux hors équilibre thermodynamique qui requièrent pour leur maintien un apport permanent d'énergie : on note que les agents d'excitation et d'ionisation des atomes neutres dans les décharges sont des électrons. Les précurseurs produits Si-H , Si-H_2 et Si-H_3 sont accélérés par une polarisation électrique vers le substrat où ils interagissent en formant le film mince. Les puissances mises en jeu sont généralement faibles; elles ne dépassent pas 70W. A partir de cette puissance, la dissociation du silane et les interactions au niveau du plasma sont dominantes, ce qui donne un dépôt sous forme de poudre [11,14]. Cette technique est beaucoup utilisée dans l'élaboration des couches minces de a-Si:H, aussi bien dans la recherche que dans l'industrie.

Il existe d'autres méthodes de décomposition du silane. Les modes d'excitation diffèrent par le mode d'apport de l'énergie nécessaire à la dissociation du gaz.

L'intérêt porté aux plasmas de décharge lumineuse est surtout dû à son utilisation dans l'élaboration des semi-conducteurs pour la fabrication des dispositifs utilisés dans la microélectronique et les circuits intégrés [16]. Les couches déposées par cette technique montrent de bonnes qualités optoélectroniques telles une bonne photoconductivité et des taux de croissance élevés. Cependant, cette méthode utilise un plasma de silane (Si H_4) qui est un gaz toxique et qui brûle spontanément au contact de l'air, ce qui demande des systèmes de sécurité spéciaux.

Notons aussi qu'il y a difficulté à contrôler la concentration de l'hydrogène dans les films.

1.2.3 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un processus purement physique. Elle consiste à arracher les atomes de la cible placée sur la cathode par un effet de recul après impact par des ions d'argon. Ces ions, suffisamment énergétiques, qui proviennent d'un mélange gazeux d'argon et d'hydrogène, sont accélérés par des énergies de quelques centaines d'électronvolts.

La méthode a pour avantage de disposer d'un meilleur contrôle de l'hydrogène introduit et d'influer facilement sur les paramètres de dépôt. On fait varier sa pression partielle dans le gaz à l'aide de micro-vannes, sans introduire de déformations importantes à cause de sa petite taille. Cependant, le procédé est violent pour la couche à cause du bombardement ionique qui dépend directement des puissances rf utilisées qui sont très élevées. Elles sont généralement supérieures à 100W et le substrat se trouve atteint.

La pulvérisation cathodique étant celle choisie pour l'élaboration de nos échantillons, nous prenons soin de lui consacrer un paragraphe afin de bien exposer ce procédé. Il constitue l'axe de travail principal de notre laboratoire.

I.3 La technique de la pulvérisation cathodique

C'est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, et utilisant une décharge luminescente électrique dans un gaz inerte maintenu à pression réduite (10^{-1} à 10^{-2} Pa). Il permet de déposer tous les types de matériaux, simples ou composés, conducteurs ou diélectriques.

Tous les types de substrat qui acceptent une mise sous vide et un certain échauffement (200 à 500°C) peuvent être traités par ce procédé. Le matériau à déposer, appelé matériau cible est placé dans l'enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égales à celle de la pièce à recouvrir (porte-substrat).

1.3.1 Principe de la pulvérisation

Le principe de pulvérisation consiste à arracher la matière sous sa forme atomique à partir du matériau massif placé sur la cathode et qui est la cible (dans notre cas c'est le silicium cristallin) en le bombardant par des ions accélérés avec des énergies de quelques centaines d'électron-volts produits par la décharge d'un gaz neutre, l'argon étant le plus utilisé. Il s'agit d'un processus purement physique : les atomes d'argon ionisés sont accélérés par le champ électrique vers la cible, où ils arrachent des atomes de silicium par un effet de recul après impact. Les atomes éjectés sont mis en phase vapeur dans le milieu plasma puis vont se condenser sur une surface (substrat) destinée à cet effet et placée à quelques centimètres de la cible pour former un dépôt. Le schéma du principe de fonctionnement de l'appareil de dépôt est représenté sur la **figure 7**. La mise en œuvre de la pulvérisation comme procédé de dépôt impose donc deux conditions :

- * faire le vide dans l'enceinte,
- * ioniser le gaz résiduel de l'enceinte (l'argon).

L'utilisation d'un gaz rare tel que l'argon est nécessaire car la pulvérisation de la cible solide (silicium) ne peut être réalisée que si elle est bombardée par des ions de plasma ayant des masses relativement importantes qui ne réagissent ni avec les parois ni avec la cible.

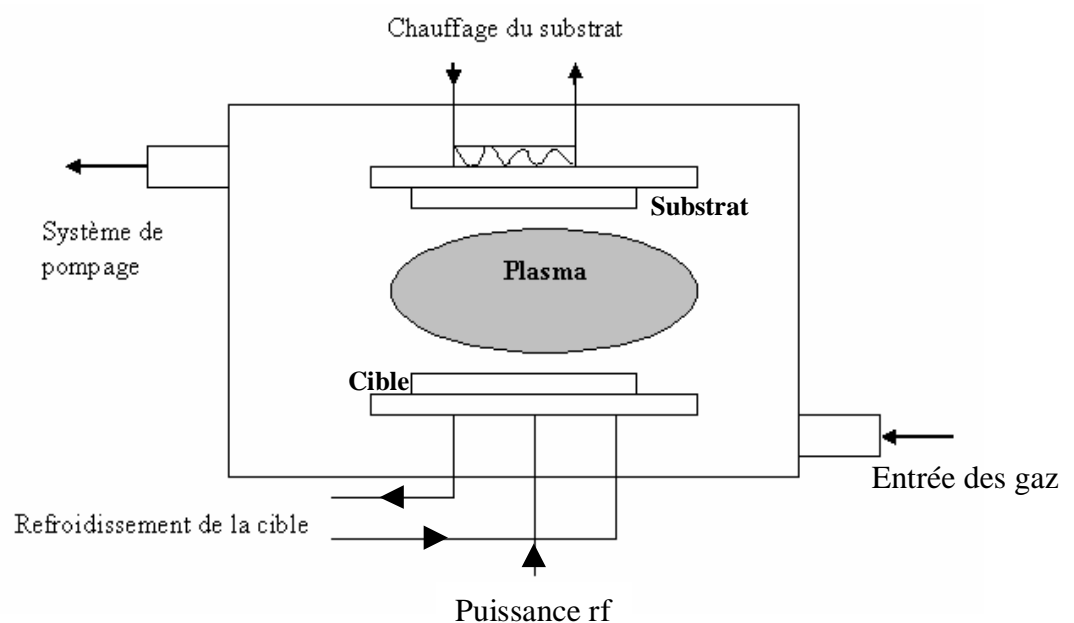


figure 7 : Schéma de principe de l'appareil de dépôt par pulvérisation cathodique

Le vide

Lors du dépôt des couches minces, la présence de gaz indésirables engendre une diminution de la vitesse de croissance. Une couche au cours de sa croissance se pollue toujours par suite des collisions entre les atomes pulvérisés et les molécules du gaz résiduel, l'argon, ce qui modifie ses propriétés physiques.

Pour cette raison, avant de réaliser l'opération de pulvérisation, un vide très poussé dans l'enceinte de dépôt est nécessaire. On introduit le gaz de décharge (l'argon) tout en maintenant le pompage. La pression requise du gaz est alors établie. Si la pression de vapeur des matériaux mis sous vide était nulle, si les surfaces mises sous vide ne dégazaient pas, le flux gazeux serait constitué uniquement d'argon et on obtiendrait des couches d'excellente qualité. Mais comme, dans la pratique, aucune des trois conditions n'est réalisée, le gaz de décharge est toujours contaminé.

L'ionisation

Le phénomène d'ionisation d'un gaz est le processus physique par lequel un gaz qui dans les conditions normales est un isolant électrique devient conducteur. L'ionisation est aussi la formation d'atomes ou de molécules chargées électriquement.

Un des moyens d'ioniser le gaz de l'enceinte du dépôt et aussi d'attirer un flux important d'ions est la polarisation de la cible et la création d'un champ électrique entre la cible et le substrat. La cible est alors fixée sur une électrode refroidie (la cathode). Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible pour servir de porte-substrat.

Ainsi les quelques électrons contenus dans le gaz seront accélérés sous l'effet du champ électrique et vont rencontrer sur leur parcours des molécules de gaz qu'ils vont ioniser par choc en produisant de nouveaux électrons. Lorsqu'un électron rapide entre en collision avec un atome de gaz, un électron est expulsé de l'atome, qui devient alors un ion chargé positivement. La désexcitation atomique apparaît alors sous la forme d'un nuage luminescent localisé entre les deux électrodes. Ce gaz ionisé est communément appelé « plasma ». Au même moment, un courant

électrique s'établit entre les deux électrodes : le gaz résiduel est devenu conducteur et le plasma est composé alors:

- * des électrons qui seront attirés par l'anode,
- * des ions positifs qui seront attirés par la cible (la cathode),
- * des atomes excités qui sont responsables de la luminescence du plasma.

Un dépôt, dû à la condensation d'atomes provenant de la cible et expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz luminescent et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative, est effectivement réalisé.

1.3.2 Les différentes méthodes de pulvérisation

On distingue deux méthodes de pulvérisation selon la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes, cible et substrat.

Le procédé diode dc ou diode en tension continue

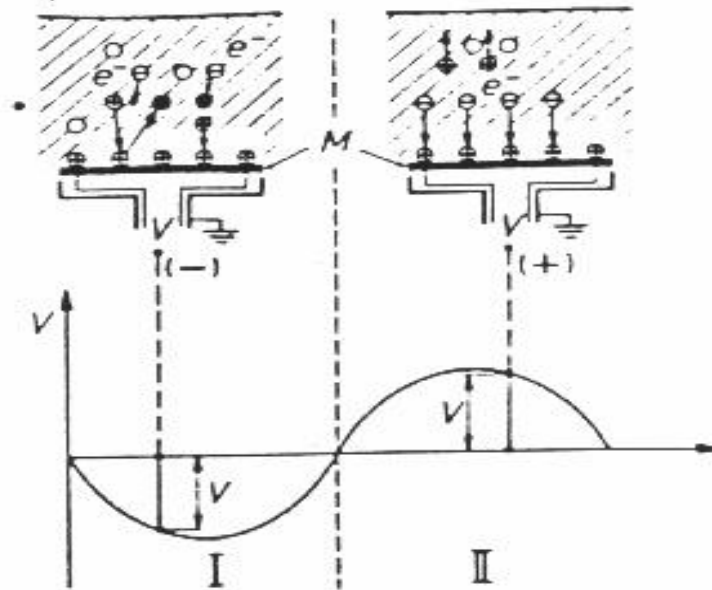
La tension appliquée au cours de la pulvérisation dc est une tension continue de l'ordre de 3 à 5 KV. Au cours du dépôt, la cible se charge positivement sous l'impact des ions positifs apportés par les charges électriques. Si le matériau cible est un isolant, la charge positive qui apparaît ne peut s'écouler, le plasma s'éteint en raison de l'accumulation de charge sur leurs surfaces et le dépôt ne peut se produire. Cela explique la restriction de l'utilisation de la pulvérisation dc et sa limitation au dépôt de couches conductrices ou semi-conductrices.

La pulvérisation dc est un procédé ancien et peu performant ; le système diode dc est généralement utilisé pour des dépôts de couches métalliques ou semi-conductrices. On le trouve encore dans les équipements de métallisation à très faible épaisseur (vitres de bâtiments, etc.) en raison de sa grande simplicité.

Pulvérisation en radiofréquence ou procédé diode rf

Le problème rencontré dans le cas d'une cible isolante en pulvérisation dc peut être évité si la tension appliquée aux bornes des électrodes est alternative. Le plasma

contenant autant d'ions que d'électrons, la polarisation alternative de la cible fait que pendant l'alternance négative du signal, la cathode (cible) attire les ions qui la pulvérisent en la chargeant positivement. Pendant l'alternance positive suivante, elle va attirer les électrons qui la déchargent en neutralisant la charge positive accumulée sur la surface de l'isolant au cours de la précédente alternance (voir *figure 8*).



- V potentiel de la cible
 I alternance négative : attraction des ions et pulvérisation
 II alternance positive : attraction des électrons et neutralisation

figure 8 : Pulvérisation des matériaux isolants [17]

Les calculs montrent que la fréquence nécessaire se situe entre 1 et 30 MHz [17]. En pratique on n'utilise en mode rf que 13.56 MHz. A cette fréquence, les électrons du plasma oscillent dans le champ avec une énergie suffisante pour ioniser les atomes. Vu leur taille, les ions d'argon apparaissent immobiles par comparaison aux électrons qui jouissent d'une grande mobilité et peuvent suivre les variations du signal.

Si l'électrode cible est couplée au générateur à travers une capacité montée en série (mode capacitif), l'électrode rf ne peut pas écouler les charges qui arrivent sur elle et se charge négativement à cause de la plus grande vitesse des électrons [14]. Un potentiel négatif va alors se développer sur l'électrode dont la valeur moyenne est appelée le « potentiel d'autopolarisation ».

Du fait de la grande différence de mobilité entre les ions et les électrons, la courbe $I(V)$ de la décharge luminecente est celle de la **figure 9**.

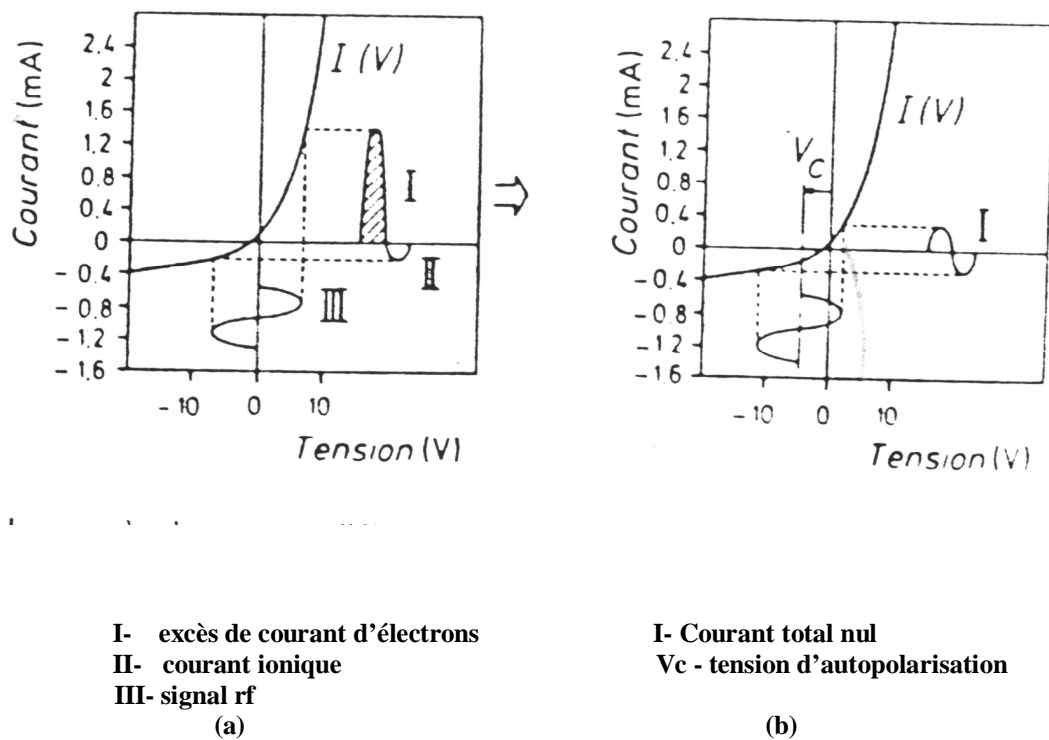


figure 9 : Formation d'une tension négative sur l'électrode rf [17]

(a) amorçage de la décharge

(b) autopolarisation

Lorsqu'on applique une tension rf à travers une capacité, un flux intense d'électrons arrive sur l'électrode lors de la première demi - période. Puis lors de la seconde demi-période, un flux d'ions relativement faible est attiré. Puisque aucune charge ne peut s'écouler à travers la capacité, le potentiel de surface de l'électrode

doit s'auto polariser négativement (*figure 9b*) de manière à égaliser les charges négatives et positives et que le courant total sur une période soit nul.

Les systèmes diode rf sont ainsi toujours couplés au générateur par l'intermédiaire d'une capacité de blocage de manière à permettre la pulvérisation de matériaux conducteurs. En effet, si la cible est un conducteur, il n'y a pas de tension d'autopolarisation car les électrons sont évacués vers le générateur. On utilise ce couplage capacitif pour le bloquer [14].

Par conséquent, un flux intense d'électrons arrive en permanence sur la cible lors de la première demi-période et de ce fait elle s'autopolarise négativement.

La tension d'autopolarisation est un paramètre important pour le dépôt car elle joue le rôle de tension accélératrice pour les ions qui vont pulvériser la cible. Elle influe directement sur leur énergie, et par suite sur la vitesse de dépôt de la couche. Nous y reviendrons au chapitre III.

Pulvérisation magnétron

Un meilleur confinement du plasma peut être obtenu en plaçant un aimant permanent sous la cible. Le champ magnétique se superpose au champ électrique perpendiculairement, c'est-à-dire parallèlement à la cathode et très près de celle-ci (*figure 10*)

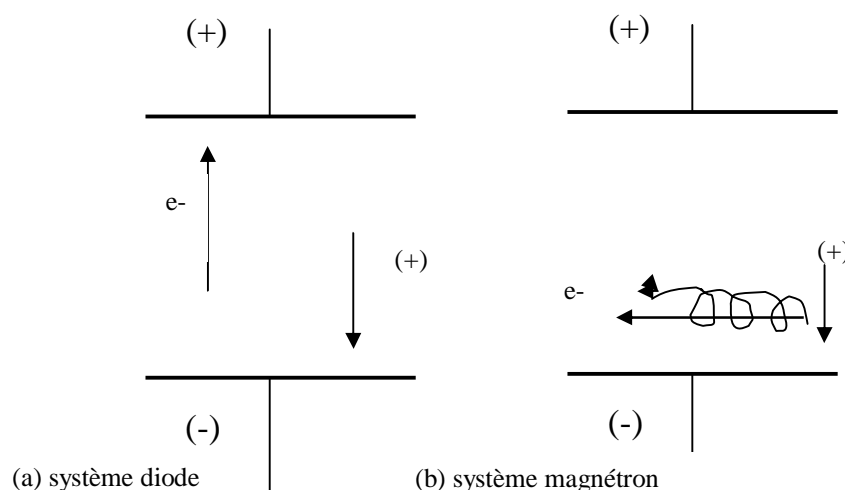


figure 10 : Mécanisme de base de l'effet magnétron

Les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode. Il s'ensuit donc une augmentation du taux d'ionisation. L'augmentation du nombre d'ions présents à proximité de la cathode entraîne une augmentation importante du bombardement ionique de la cible et par conséquent un accroissement de la quantité d'atomes éjectés. Ainsi, on obtient des vitesses de dépôt toujours élevées avec de faibles pressions de travail en pulvérisation magnétron. La pulvérisation peut être en mode dc ou rf.

Nous avons, au cours de ce chapitre, mis en évidence le choix du matériau que nous avons utilisé, les différents procédés de dépôt ainsi que celui qui nous a permis d'obtenir le a-Si:H.

CHAPITRE II

Les techniques expérimentales

INTRODUCTION

Toutes les couches de a-Si :H étudiées ont été déposées par pulvérisation rf d'une cible de silicium dans un réacteur conventionnel opérant en mode capacitif. Une variété de plasmas se distinguant par différentes conditions expérimentales de dépôt était nécessaire pour l'étude de la croissance des couches. Les valeurs de paramètres influant sur le dépôt ont été choisies après une synthèse bibliographique.

Nous décrivons dans ce chapitre les différents composants du système de dépôt, les conditions expérimentales de dépôt des couches de a-Si :H ainsi que les différentes méthodes de leurs caractérisations afin de pouvoir les analyser et de définir leurs propriétés.

II.1 Le système de dépôt

Le système de pulvérisation, pris dans son ensemble, est composé des organes suivants:

- * une enceinte de dépôt
- * un groupe de pompage à deux étages (primaire et secondaire).
- * une armoire d'alimentation électrique, haute tension (1 à 5 kV) continue ou haute fréquence suivant le procédé utilisé.

II.1.1 L'appareillage

Notre système de dépôt est du type ALCATEL SM 601. Le groupe de pompage est constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile permettant d'obtenir un vide jusqu'à 10^{-6} Torr dans une enceinte en Acier Inox.

Une cible de silicium mono cristallin intrinsèque d'orientation $\langle 111 \rangle$ et de diamètre 150 mm est montée sur la cathode. La distance cible - substrat est fixée à 50 mm.

La cathode rf est reliée à un générateur électrique 13.56 MHz dont la puissance maximale s'échelonne de 0 à 1KW suivant les dimensions de la cible.

Ce type de générateur délivre sa puissance rf sous une impédance standard de 50 ohms. Cette puissance est transmise à la cible par un câble de 50 ohms, mais l'impédance de l'ensemble cathode-cible-plasma n'est pratiquement jamais égale à 50 ohms. De plus, cette impédance varie lorsqu'on change de dimension ou de nature de cible. Elle change également avec la pression du plasma. On fait passer alors le signal rf à travers un adaptateur d'impédance dont le schéma est donné en *figure 11* ci-dessous.

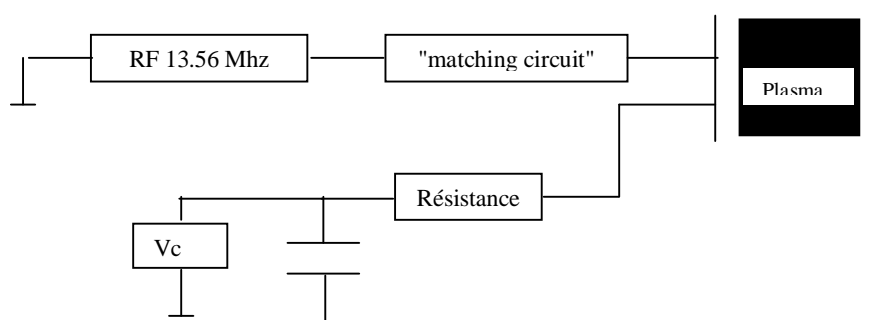


figure 11 : Schéma de l'adaptateur d'impédance avec le filtre passe-bas permettant la mesure de la tension d'autopolarisation de la cible

Le rôle de cet adaptateur est d'accorder l'impédance de l'ensemble Cible-plasma-substrat à l'impédance du signal à la sortie du générateur. Ainsi toute la puissance débitée par le générateur se trouve appliquée entre les deux électrodes et est dissipée dans le plasma.

Les gaz d'hydrogène et d'argon de pureté (5N) sont fournis. Le mélange gazeux est formé de 80% d'argon et 20% d'hydrogène. Les entrées des gaz dans l'enceinte de dépôt sont contrôlées par des micro vanes très sensibles.

Un filtre passe-bas est placé au niveau de la cible; il permet la lecture de la tension continue d'auto polarisation de la cible sans laisser passer le signal rf. Nous verrons au chapitre III que la lecture de cette tension nous permettra de déterminer l'énergie des ions d'argon bombardant la cible.

La cible est refroidie par un circuit fermé d'eau froide à 8°C. L'eau utilisée est distillée afin d'éviter le dépôt de calcaire dans les conduites, notamment au niveau de la cible, dont les sections sont faibles pour un meilleur échange de chaleur. Le refroidissement de la cible est très important car, sous l'effet du bombardement ionique, la surface de la cible s'échauffe et peut atteindre une température critique qui risque de la faire fondre si cette chaleur n'est pas évacuée.

Afin de réduire la pollution de l'enceinte et d'éviter l'oxydation de la cible, l'enceinte est gardée en permanence sous vide primaire.

Le porte substrat peut être chauffé à l'aide d'un thermo - coaxe avec système de régulation. La température de chauffage peut atteindre 600°C.

II.1.2 Les substrats utilisés

Comme il est connu dans le domaine des couches minces, les épaisseurs de ces dernières ne dépassent guère quelques microns. De telles épaisseurs nécessitent un support physique qui est le substrat qui va permettre la caractérisation de ces films. Suivant le type de caractérisation à faire, différents substrats sont utilisés :

* des substrats au silicium mono cristallin mince, faiblement dopé et poli sur les deux faces, sont destinés à l'analyse par spectroscopie infra rouge afin de déterminer le taux d'hydrogène dans les couches et ses différentes liaisons avec les atomes du silicium,

* des substrats en verre ordinaire sont utilisés pour la caractérisation optique. Ils permettent de mesurer l'absorption optique des couches dans l'UV - visible et dans le proche infra - rouge au moyen du spectrophotomètre à double-faisceau (shimadzu UV-3101 PC) travaillant dans la gamme 3000 à 190 nm,

* des substrats en verre métallisé par un dépôt de deux barrettes en chrome espacées de 0.5 mm et jouant le rôle d'électrodes. Cela sert à la caractérisation électrique, par exemple la mesure de la conductivité électrique et la photoconductivité des films déposés.

Tous les types de substrats sont traités. Ils doivent être préparés soigneusement. Seule limite, la tenue en température du substrat. Pour arriver à déposer des couches propres et avoir une bonne adhérence, un nettoyage adéquat des substrats est exigé. Pour cela, dans le cas des substrats en verre, une fois découpés, nous avons suivi les étapes ci-après :

- * dégraissage dans un bain de trichloréthylène,
- * rinçage à l'acétone,
- * rinçage à l'eau distillée,
- * rinçage au méthanol.

Toutes ces opérations se font dans un bac à ultra-sons pendant une durée de quelques minutes. Les substrats sont par la suite séchés et conservés jusqu'au moment de l'utilisation.

Les substrats au silicium suivent aussi des étapes de nettoyage .Ils sont préalablement décapés chimiquement dans un bain d'acide fluorhydrique afin d'éliminer la couche superficielle d'oxyde qui se forme lentement sur le silicium au contact direct de l'air.

Les substrats sont ainsi préparés juste avant de procéder au dépôt.

II.2 Les paramètres de dépôt

Les propriétés physico-chimiques des couches minces de silicium amorphe hydrogéné sont très sensibles aux conditions de préparation. Les paramètres contrôlant les dépôts les plus influents sont :

- * les pressions partielles des gaz et la pression totale,
- * la température de substrat,
- * la puissance rf.

L'avantage de la technique de dépôt par pulvérisation rf est la grande possibilité de faire varier les différents paramètres sur une large gamme, surtout les pressions partielles des gaz, contrairement au cas de dépôt par décharge lumineuse où le contrôle de la pression partielle de l'hydrogène est très difficile. La quasi-totalité des études réalisées sur le a-Si :H a porté sur les effets des paramètres cités ci-dessus.

II.2.1 La pression partielle de l'hydrogène $P(H_2)$

L'effet de la pression partielle de l'hydrogène a été étudié par plusieurs auteurs [18-22] et principalement par le groupe de Harvard [18]. Son importance vient du rôle déterminant de l'hydrogène dans la saturation des liaisons pendantes dans le réseau des films minces sans introduire de grandes déformations à cause de sa petite taille. Il est ainsi responsable dans l'amélioration des propriétés électriques des films au a-si : H grâce à la réduction de la densité des états pièges dans la bande interdite du matériau.

II.2.2 La pression partielle de l'argon $P(Ar)$ et la pression totale

La pression partielle de l'argon dans la chambre de dépôt joue un rôle primordial. Elle a fait l'objet de quelques travaux [19-23,24], l'argon étant l'élément essentiel pour la pulvérisation. Son effet est relié à l'intensité du bombardement de la cible par les particules dans le plasma. Parmi ces particules, on trouve les ions Ar^+ qui influent sur la vitesse de dépôt, la croissance et la structure des couches minces.

II.2.3 La température de substrat (T_s)

Ce paramètre s'avère le plus étudié dans la méthode de décharge lumineuse pour son influence sur la structure et les propriétés physiques de ces films. La température agit sur la mobilité des éléments lorsqu'ils arrivent à la surface du substrat. Les propriétés physiques sont alors améliorées lorsque T_s est comprise entre 100 et 350°C. En revanche, elle ne doit pas dépasser 400°C pour ne pas réduire la concentration en hydrogène dans le matériau par exo - diffusion. Dans les couches déposées par

pulvérisation, des études ont montré que la densité d'états varie en U en fonction de T_s avec un minimum autour de 350°C [25].

II.2.4 La puissance rf

L'effet de la puissance est généralement interprété par son influence sur le bombardement des particules arrivant à la surface du film en croissance. Les films déposés avec de faibles puissances s'avèrent plus ordonnés et présentent de bonnes propriétés physico-chimiques ; c'est le cas des couches produites par la décharge luminescente de silane où la puissance varie de quelques Watts à quelques dizaines de Watts. Par contre, pour les films pulvérisés, la puissance montre un seuil au dessous duquel la pulvérisation n'aura pas lieu. A faible puissance, le matériau produit est très désordonné ; cela est dû aux faibles vitesses des espèces qui participent à la croissance de la couche, ce qui donne le temps à l'hydrogène, déjà incorporé, d'exodiffuser; par suite, le désordre du matériau augmente. La présence d'une puissance rf donne aux ions une énergie qu'ils dissipent en arrivant au substrat, ce qui fait augmenter la température de ce dernier. Cette augmentation joue un rôle important dans la détermination de la structure du film mince en influant sur les mobilités des atomes de la surface en croissance.

Ces paramètres sont les plus influents pour la réalisation des couches. Nous avons donc voulu, à chaque fois que cela est possible, voir leurs effets et leur comportement sur la croissance et les propriétés des films.

II.2.5 Le dépôt des couches

Les substrats déjà préparés sont nettoyés au méthanol et placés sur le plateau porte - substrat de façon à occuper la même position radiale que la cible et à avoir un dépôt homogène pour toutes les couches. Un cache est placé entre la cible et le substrat pour éviter tout dépôt lors du décapage et du dégazage de la cible.

Le processus de pompage est ensuite déclenché. Cette étape est assurée par les deux pompes ; la pompe primaire peut atteindre un vide de l'ordre de 10^{-3} Torr et la pompe secondaire de 10^{-6} Torr. Cette étape nécessite quelques heures.

L'étape suivante est l'introduction des gaz (l'argon et l'hydrogène) dans l'enceinte à travers des micro - vannes en essayant de maintenir leur flux constant. L'hydrogène est

introduit le premier pour s'assurer de sa pression partielle à travers le réglage de son flux, puis on introduit l'argon en réglant son flux jusqu'à l'obtention de la pression totale désirée. Pour maintenir constantes les pressions partielles des gaz durant le dépôt, on étrangle la conduite entre la chambre de dépôt et le système de pompage. Une pulvérisation primaire est déclenchée pour nettoyer la cible par la pulvérisation avec les ions d'argon Ar^+ pendant quelques minutes et éviter ainsi toute contamination. Le processus de pulvérisation commence une fois le cache retiré.

Les différents paramètres de dépôt sont alors fixés (température de substrat, pressions des gaz, puissance rf). Le temps de dépôt est de quelques heures selon les épaisseurs voulues et la vitesse de croissance.

La durée de dépôt terminée, on éteint le plasma en mettant le générateur en position off, et en arrêtant les pompes après l'isolation de la chambre à vide de ces derniers. Par précaution, après refroidissement de la cible et des échantillons, ces derniers sont retirés.

II.3 La méthodologie de caractérisation des films

Une fois retirés, les films destinés à l'étude sont soumis à diverses caractérisations nécessaires à l'analyse.

II.3.1 Caractérisation optique :

absorption dans l'UV- visible et dans le proche infra rouge.

L'absorption optique est l'une des particularités importantes à étudier dans le silicium amorphe. Elle est largement utilisée pour sa caractérisation optique. Dans l'étude des couches minces, un certain nombre de paramètres caractérisant ces couches sont déduits des mesures optiques. On peut citer le coefficient d'absorption, le gap optique du matériau, la largeur de la queue de bande et l'indice de réfraction...etc.

La caractérisation optique se base sur les mesures de transmission ou sur celles de l'absorption dans le domaine spectral ultra violet, visible et proche infra rouge de longueurs d'ondes comprises entre 400 à 1600 nm (et même jusqu'à 2400 nm). A partir de ces mesures, on trace le spectre de transmission $T(\lambda)$.

Les spectres de transmission

La technique de mesure de transmission que nous avons adoptée est celle du spectrophotomètre à double - faisceaux. L'appareil utilisé est de type SHIMADZU piloté par ordinateur. Le spectre de transmission obtenu sur notre échantillon a l'allure représentée sur la *figure 12*.

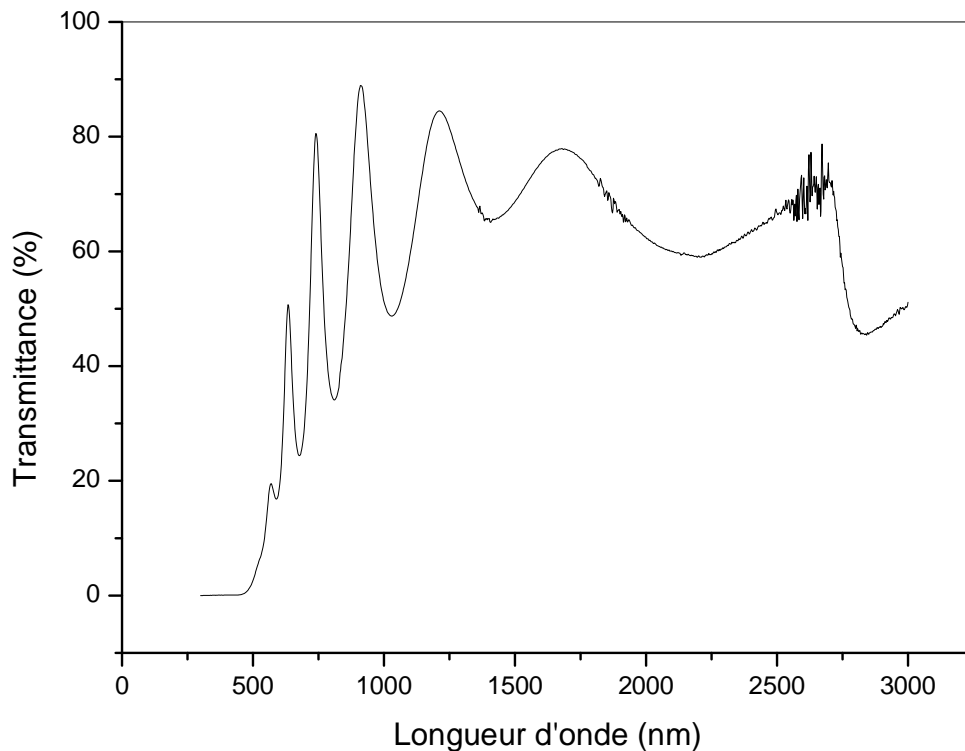


figure 12: Spectre de transmission typique obtenu dans une couche a-Si:H

L'analyse de ces spectres est basée sur un modèle de couche absorbante sur un substrat transparent. Dans la figure, on observe une zone de forte absorption pour $\lambda < 500$ nm et une zone de transparence où l'absorption est faible pour $\lambda > 600$ nm. La région des grandes longueurs d'onde est caractérisée par la présence de franges d'interférences avec des minimums et des maximums de transmissions situés sur une enveloppe [26].

Ces franges sont dues aux réflexions multiples à l'intérieur de la couche analysée. Cette région est exploitée dans la détermination de l'ordre d'interférence, de l'épaisseur et de l'indice de réfraction. Cependant, la région de grande énergie fortement absorbée caractérisée par la disparition des franges d'interférences permet de remonter au gap du

matériau. Une analyse très détaillée du coefficient d'absorption et de l'indice de réfraction des couches de silicium amorphe hydrogéné à partir du spectre de transmission a été présentée par They [27] et Mancaraglia [28].

Détermination de l'épaisseur des couches

Cette partie a fait l'objet de calculs détaillés dans les travaux de thèse de J.P.Kleider et de R.bachiri [29-30].

L'épaisseur des couches est un paramètre très important puisqu'il intervient, plus ou moins directement, dans le calcul de la plupart des valeurs caractérisant le a-Si:H (contenu d'hydrogène, vitesse de croissance, gap optique et indice de réfraction, etc...). Ces valeurs permettent de remonter aux différentes propriétés des films. Parmi les méthodes de détermination de l'épaisseur de nos échantillons, nous avons retenu la plus connue et la plus utilisée, celle qui se base sur les mesures optiques. La mesure de l'épaisseur d'un échantillon par la spectroscopie de transmission est une technique simple, rapide et qui n'est pas affectée par les effets de surface. Cette méthode permet d'obtenir d'autres informations que l'épaisseur et elle est assez précise : l'erreur de nos mesures est de l'ordre de plus ou moins 2%. La précision ne dépasse pas 10% et dépend essentiellement de la longueur d'onde de la source et de la largeur des franges d'interférence.

La méthode est exploitable seulement quand les spectres de transmission présentent des franges d'interférence comportant au moins deux maxima et deux minima.

Soient λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes correspondant à deux maxima successifs et T_{M1} et T_{M2} les valeurs de transmittances qui correspondent aux minima situés entre les deux maxima choisis précédemment. L'épaisseur de la couche est donnée par l'expression :

$$d = (\lambda_1 \cdot \lambda_2) / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1), \quad (\text{II.1})$$

où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de la couche qui correspondent aux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 respectivement. Ces deux indices de réfraction peuvent être calculés à partir de l'équation suivante :

$$n = [M + (M^2 - s^2)]^{1/2}, \quad (\text{II.2})$$

s étant l'indice de réfraction du substrat et M pouvant être calculé à partir de la relation suivante :

$$M = (2s/T_M) - (s^2 + 1)/2 \quad (\text{II.3})$$

En revanche, si les franges d'interférence ne sont pas présentes, on fait appel à la méthode dont la technique de mesure des épaisseurs par profilométrie (Talysep) est réalisée sur des films présentant une marche. Le principe de base de ce type de mesures est de laisser une marche avant le dépôt (sans rayer le substrat). On déplace ensuite un stylet qui balaie la surface de l'échantillon, et qui change de hauteur s'il rencontre des obstacles. La profondeur de la marche ou la différence de hauteur marque l'épaisseur de la couche.

Nous avons remarqué que les épaisseurs de nos échantillons sont faibles ; en effet elles ne dépassent pas 0.16µm. Lorsqu'on prolonge le temps de dépôt et que l'on fait varier d'autres paramètres, on peut aboutir à des épaisseurs de l'ordre de 2µm.

Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption est calculé aussi à partir des spectres de transmission optique. Ces derniers sont liés à la transmission optique par la loi de Beer- Lambert.

$$I = I_0 e^{-\alpha \cdot d} \quad (\text{II.4})$$

I_0 est le flux de lumière incidente, I le flux transmis, α le coefficient d'absorption correspondant à la transmission I et d l'épaisseur de l'échantillon. Donc :

$$\alpha = \frac{I}{d} \ln \frac{I_0}{I} \quad (\text{II.5})$$

Si la transmission $T(\lambda)$ est comptée en %, alors :

$$\alpha(h\nu) = \frac{I}{d} \ln \frac{100}{T(\lambda)}, \quad (\text{II.6})$$

où l'énergie $h\nu$ correspond à la longueur d'onde λ .

Un exemple d'allure typique du spectre d'absorption $\alpha(h\nu)$ des couches minces au a-Si : H est représenté sur la *figure 13*.

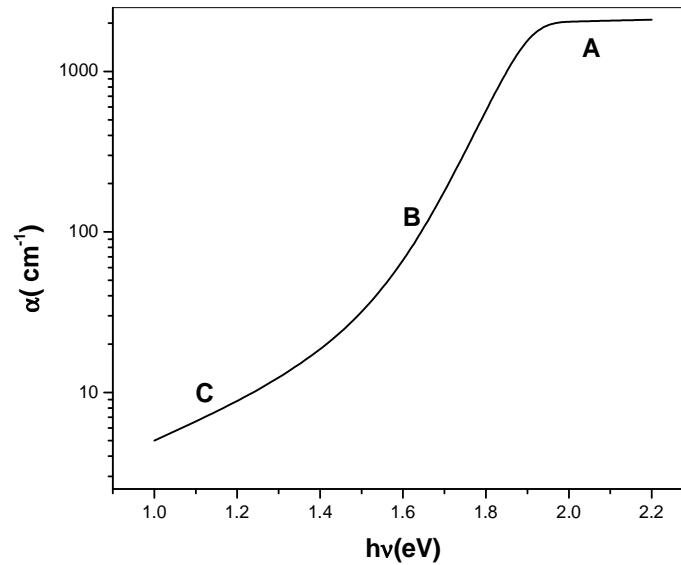


figure 13: Allure générale d'un spectre de coefficient d'absorption d'une couche mince a-Si:H [25].

La forme générale du spectre comporte trois régions distinctes.

- * Région A : absorption forte ($h\nu > 1.8$ eV)
- * Région B : absorption moyenne ($1.5 < h\nu < 1.8$ eV)
- * Région C : absorption faible ($h\nu < 1.5$ eV)

Etant donné que l'absorption dans le domaine UV-Visible est due aux transitions électroniques d'un niveau d'énergie à un niveau supérieur, l'allure du spectre reflète un peu celle de la densité d'états de la bande de valence et de sa queue de bande. Les trois régions se distinguent alors par l'état du départ et d'arrivée de la transition :

- * la région A sera la zone de transition entre les états délocalisés,
- * la région B est la région de transition entre les états localisés vers un état délocalisé de l'autre bande,
- * la région C est la zone de transition entre les états profonds vers les états délocalisés de la bande de conduction, dans la mesure où les états profonds sont souvent occupés dans le silicium amorphe [5].

Dans la zone A, la transition se produit à partir de la bande de valence vers les états vides de la bande de conduction. L'expression théorique du coefficient d'absorption α est donnée par la fonction connue sous le nom de loi de Tauc [31] et qui est de la forme:

$$[\alpha(h\nu).h\nu]^{1/2} = \beta(h\nu - E_g) \quad (\text{II.7})$$

E_g étant le gap et β une constante qui caractérise le matériau appelée facteur de Tauc.

Dans les autres régions B et C, il y a une ambiguïté sur les états de départ et d'arrivée des transitions. Pour la région B, les transitions possibles se manifestent par:

- * des états localisés de la bande de valence vers les états délocalisés de la bande de conduction,

- * des états délocalisés de la bande de valence vers les états localisés de la bande de conduction.

Cette ambiguïté est liée à la symétrie dans l'allure de la distribution $N(E)$ de la densité des états. Des études [29-30] ont montré que la contribution du premier type de transitions est la plus dominante dans le cas du silicium amorphe hydrogéné.

Le gap optique (ou largeur de la bande interdite) et la largeur de la queue de bande de valence sont généralement obtenus à partir des régions A et B du spectre d'absorption.

La largeur du gap optique E_g est obtenue en traçant la quantité $(\alpha(h\nu).h\nu)^{1/2}$ en fonction des énergies $h\nu$; relation (II.7). Cette fonction présente une partie linéaire dans la région de forte absorption. L'extrapolation de cette droite, correspondant à une absorption nulle, jusqu'à l'axe des énergies nous donne le paramètre E_g .

La largeur de queue de bande est obtenue d'une façon analogue. En effet, le coefficient d'absorption dans la région B montre une croissance exponentielle de la forme :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp.(h\nu / E_{00}), \quad (\text{II.8})$$

où E_{00} est la largeur de la queue de bande de valence ; elle est appelée aussi la queue d'Urbach. En traçant le logarithme du coefficient d'absorption, nous pouvons déduire la largeur de la queue de bande de valence. C'est l'inverse de la pente de la droite décrivant cette région [32-33].

II.3.2 Caractérisation optique:absorption dans l'infra rouge

L'influence de l'hydrogène sur les propriétés électroniques et optiques des couches a été étudiée par plusieurs auteurs [34]. Certaines études sont orientées vers la détermination de la nature des liaisons de l'hydrogène dans les films. D'autres études sont consacrées au rôle de l'hydrogène sur la stabilité thermique. En général, le matériau le plus souhaité pour les applications est déposé sur des substrats ayant des températures relativement élevées (>200°C). Ce matériau a une faible densité d'états dans le gap avec une bande interdite de 1.7 eV.

Parmi les méthodes d'évaluation du taux d'hydrogène dans le silicium amorphe, la spectroscopie d'absorption dans l'infra rouge est simple, efficace et ne demande pas un équipement complexe.

Rôle de l'hydrogène dans le a-Si

Nous rappelons que l'avantage de la technique de pulvérisation cathodique réside dans la possibilité de faire varier les paramètres de dépôt sur une large gamme et en particulier les pressions partielles de l'hydrogène. Le silicium amorphe est un matériau souvent représenté comme une matrice de silicium dont les liaisons cassées sont saturées par l'hydrogène. Ce dernier peut se lier sous forme de Si-H, Si-H₂, Si-H₃. Il peut être aussi piégé sous forme atomique et moléculaire. Selon son incorporation, il joue un rôle différent :

* lié sous forme Si-H, il sature les liaisons pendantes et donne un matériau homogène,

* lié sous forme Si-H₂ ou Si-H₃, il crée des microstructures et des micro porosités qui deviennent des pièges pour l'hydrogène. En cas de grand pourcentage, la croissance sous forme colonnaire de la couche est favorisée,

* piégé sous forme moléculaire, il se trouverait à haute pression dans des cavités de 10 à 20 Å de diamètre. Son rôle n'est pas clair.

La spectroscopie est une méthode très sensible pour déterminer les liaisons d'hydrogène. Cependant, la connaissance de la topologie du réseau est nécessaire pour l'identification des bandes d'absorption, mais dans le cas du silicium amorphe, sa

structure varie fortement avec les conditions de dépôt. À partir des résultats expérimentaux dans les polysilanes en phase gazeuse, Brodsky et al [35] ont pu identifier les différentes bandes d'absorption présentes dans un spectre d'absorption infra rouge du silicium amorphe; où chaque liaison est caractérisée par une bande d'absorption.

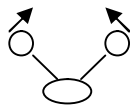
Différents modes de liaison de l'hydrogène

L'origine des bandes d'absorption est la vibration des liaisons Si-H_n présentes dans le réseau sous l'excitation du rayonnement infra rouge et qui auront lieu pour des énergies qui correspondent à celles de vibrations de ces liaisons.

Les principales vibrations sont généralement divisées en deux types fondamentaux :

- 1- Les vibrations de déformation qui s'identifient par le mouvement de l'ensemble des atomes par rapport à un plan d'équilibre constitué par un atome de silicium et deux atomes d'hydrogène. Parmi les modes de vibration de ce type, on distingue :

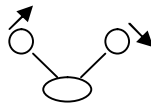
- * le cisaillement dans le plan : scissoring



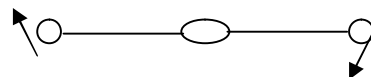
- * le balancement hors le plan : wagging



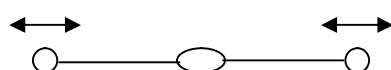
- * le balancement dans le plan : rocking



- * la torsion normale au plan : twisting



- 2- Les vibrations à type allongement : stretching ; elles caractérisent la liaison de valence qui correspond à l'étirement et dont l'effet est le mouvement des atomes formant la liaison parallèlement à l'axe reliant les atomes.



Dans le tableau représenté ci-dessous sont résumés les différents pics qui peuvent apparaître dans le spectre infra-rouge du silicium amorphe hydrogéné avec les modes de vibration des liaisons qui leur correspondent. En effet, la connaissance des positions des pics nous informe sur les types de liaisons présents dans le film. Ce tableau est établi suivant une synthèse des travaux de Brodsky et al [35] d'une part et de Knight et al [36] d'autre part.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Type de liaison	liaison
2000 630	Valence Déformation	Si-H
2090 880 630	Valence Cisaillement dans le plan Balancement dans le plan	Si-H ₂
2140 907 862 630	Valence Cisaillement dans le plan Symétrie Balancement dans le plan	Si-H ₃
2100 890 862 630	Valence Cisaillement dans le plan Balancement hors du plan Balancement dans le plan	(Si-H ₂) _n

Les pics les plus importants de ce tableau sont ceux situés autour de 2000, 2090 et 2140 cm^{-1} correspondant respectivement aux liaisons Si-H, Si-H₂, ou chaîne (Si-H₂)_n et Si-H₃. L'absorption à ces pics est attribuée par un groupe de chercheurs [3, 6, 8, 10] à la présence de l'hydrogène lié. Cependant, un autre groupe [37-38] formule que ce pic peut être dû à la liaison d'un seul atome d'hydrogène mais dans un environnement autre que celui de l'absorption à 2000 cm^{-1} qui est liée à la présence de vide ou cavité dans le matériau. La **figure 14** schématise les différentes liaisons de l'hydrogène et son environnement proposé par le deuxième groupe. L'absorption à 2000 cm^{-1} serait due aux liaisons Si-H dispersées dans la matrice (hydrogène dilué), alors que le mode 2140 cm^{-1} serait dû aux liaisons Si-H où les atomes d'hydrogène sont proches l'un de l'autre (hydrogène en cluster).

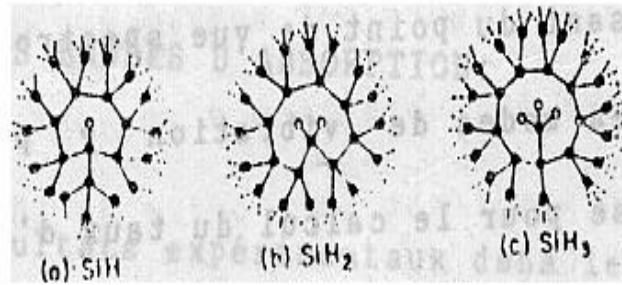


figure 14 : Schéma des différentes liaisons Si-H_n et leurs environnements

La bande d'absorption de 630 cm^{-1} étant présente pour toutes les vibrations de ces liaisons, elle est actuellement utilisée pour le calcul du taux d'hydrogène lié dans le matériau. Ce pic est assigné à tous les modes vibrationnels des liaisons Si-H.

Calcul de la concentration d'hydrogène

Le but essentiel de l'étude par spectroscopie infra rouge est la caractérisation quantitative et qualitative des modes de l'incorporation de l'hydrogène dans le réseau du silicium amorphe. Vu l'importance de l'hydrogène dans l'amélioration des qualités physiques des couches minces au a-Si:H, le taux de son incorporation est un paramètre important à déterminer connaissant l'épaisseur du film.

La concentration d'hydrogène se calcule à partir de l'aire du pic d'absorption qui est proportionnelle au nombre d'oscillateurs. La relation entre le nombre d'oscillateurs et l'absorption repose sur le modèle d'absorption d'une onde lumineuse par un corps. On considère que les oscillateurs harmoniques sont formés par une masse m (atome d'hydrogène dans le cas d'absorption infra rouge) liée à une autre masse plus lourde (atome de silicium). En effet selon Cardona [39] et Knights [40], les liaisons du silicium avec l'hydrogène sont assimilées à des oscillateurs harmoniques. Lorsque ces derniers absorbent l'énergie électromagnétique, ils se mettent à osciller. Les oscillations forcées de la particule légère soumise à la force électromagnétique de l'onde s'accompagnent de l'absorption d'une partie de l'énergie électromagnétique si les oscillations sont amorties. Cette absorption est caractérisée par le coefficient d'absorption lié aux paramètres de l'oscillateur, tels que sa fréquence propre ω_0 et son

coefficient d'amortissement γ . Le coefficient d'absorption α de ces rayons incidents s'écrit en fonction de la fréquence ω des ondes absorbées et est donné par la relation suivante :

$$\alpha = K.N.\frac{\gamma\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2) + \gamma^2\omega^2} \quad (\text{II.9})$$

avec $K = \frac{e^2}{4\pi m\epsilon_0\epsilon_r}$ et N est la densité volumique des oscillateurs, ϵ_r la constante diélectrique du matériau, ϵ_0 la permittivité du vide, n l'indice de réfraction et c la célérité de la lumière. Si on considère une bande d'absorption entre ω_1 et ω_2 , le nombre des oscillateurs par unité de volume qui absorbent les photons incidents dans cette gamme s'obtient en calculant l'intégrale:

$$I = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (\text{II.10})$$

I est appelée intensité d'absorption intégrée. Cette quantité est proportionnelle au nombre N d'oscillateurs, soit le nombre total des liaisons responsables de l'absorption dans cette bande $[\omega_1; \omega_2]$. Ce qui permet de lier l'absorption intégrée à la concentration N de ces oscillateurs est la relation [41-42] :

$$N = A_s.I \quad (\text{II.11})$$

où A_s est une constante de caractérisation dont les valeurs dépendent du pic considéré de la bande d'absorption [28, 43]. Ces valeurs sont égales à :

$$A_s = 1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ pour le pic centré autour de } 630 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_s = 9.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ pour le pic centré autour de } 2100 \text{ cm}^{-1}$$

Elles ont été déterminées en calibrant les résultats d'analyse infra rouge avec ceux des taux d'hydrogénation obtenus par réaction nucléaire.

Sachant que l'absorption à 640 cm^{-1} correspond à tous les modes de vibration, le calcul du taux d'hydrogène C_H se fait à partir de la relation généralement utilisée dans le cas du silicium amorphe:

$$C_H = N/5.10^{22} , \quad (\text{II.12})$$

où $5.10^{22} \text{ cm}^{-3}$ est la densité atomique du silicium amorphe prise généralement égale à celle du silicium cristallin. Ce choix a été fait car il est difficile de connaître la densité atomique du silicium amorphe qui varie selon les conditions de dépôt.

Les étapes à suivre pour calculer les taux d'hydrogénation des films sont les suivantes :

- obtention des spectres de transmission infra rouge des couches dans la gamme 400- 4000 cm^{-1} ,
- transformation de ces spectres en spectres d'absorption $\alpha(\omega)$ de l'échantillon connaissant l'épaisseur de ce dernier.
- calcul de l'intégrale (II.10 et II.11) et par la suite de la quantité C_H à partir de l'équation II.12.

Identification des spectres d'absorption

Les films destinés à l'analyse infra rouge sont déposés sur des substrats au silicium monocristallin. Ces substrats doivent être suffisamment résistants pour réduire l'effet de l'absorption par les porteurs libres et suffisamment épais pour minimiser les interférences dues aux réflexions multiples. Les spectres sont toujours obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double - faisceau et ayant une gamme allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Un substrat vierge est placé sur le faisceau de référence. Les spectres de transmission obtenus sont transformés en spectres d'absorption afin de pouvoir les exploiter.

Pour des couches empilées de la façon suivante : Air / a-Si:H / C-Si / air, la transmission obéit simplement à la loi de Beer-Lambert :

$$T = e^{-\alpha.d} , \quad (\text{II.13})$$

d étant l'épaisseur de la couche.

La **figure 15** montre un spectre typique de transmission infra rouge de nos films. Celui préparé sous conditions 70W et 250° C et $P_{H_2} = 410^{-3}$ mbar est pris comme exemple ; les autres échantillons ont donné des spectres analogues.

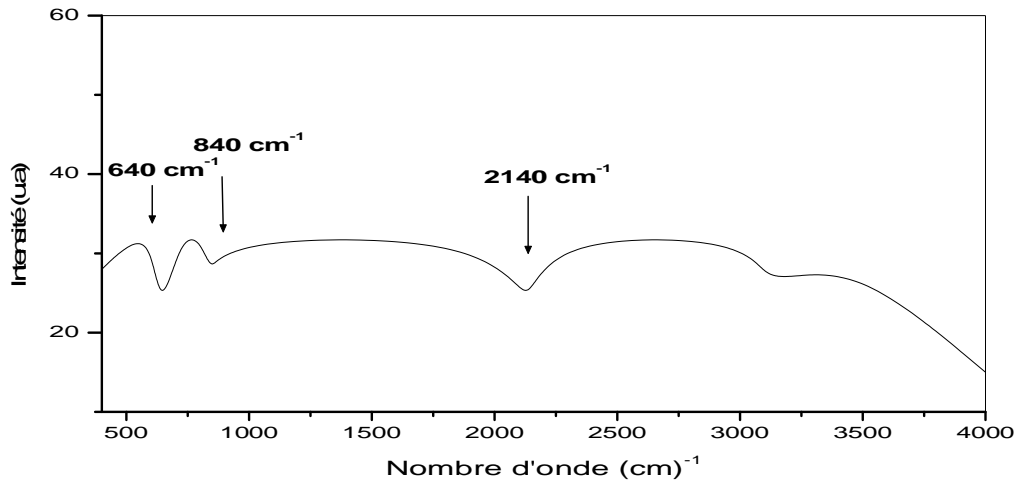


figure 15 : Spectre typique de transmission dans l'infra rouge

II.3.3 Caractérisation électrique

Les propriétés électriques des matériaux amorphes sont bien différentes de celles des matériaux cristallins, mais elles sont déduites à partir de mesures similaires à celles effectuées sur ces derniers ; seule l'interprétation des résultats diffère. La complexité du matériau et son état non ordonné font que peu d'études théoriques sur sa structure électronique et sur le profil de la densité d'états dans la bande interdite sont publiées, et il est encore parfois difficile d'expliquer ou de prévoir le comportement électrique de ce matériau.

Une des particularités du silicium amorphe est la présence de queues de bande et une grande densité d'états dans la bande interdite. Le transport des charges électriques dans le silicium amorphe hydrogéné est très étroitement lié à la densité d'états dans le gap dont la forme détermine les caractéristiques de transport de charges dans le matériau.

Plusieurs modèles ont été développés afin de décrire les propriétés électriques de ce matériau, bien qu'il ne soit pas encore possible de calculer la forme exacte de la densité d'état sauf dans les cas idéalisés. Actuellement, le modèle qui arrive le mieux à décrire les propriétés électriques des semi-conducteurs amorphes préconise l'existence des états de queues de bandes et d'états profonds qui ont pour origine les fluctuations du potentiel associées au désordre, aux liaisons pendantes et aux défauts de structure [44-46]. Les états dans le gap agissent comme centres recombinants. Le rôle essentiel de l'hydrogène est de réduire ces états en saturant les liaisons pendantes.

Modèle de la conductivité adoptée

Selon le modèle de densité d'état connu sous le nom de Mott-CFO (Cohen-Fritzsche-Ovinsky), le transport se fait par trois mécanismes fondamentaux suivant le domaine de température absolue de la mesure. Ces mécanismes sont représentés sur la **figure 16**.

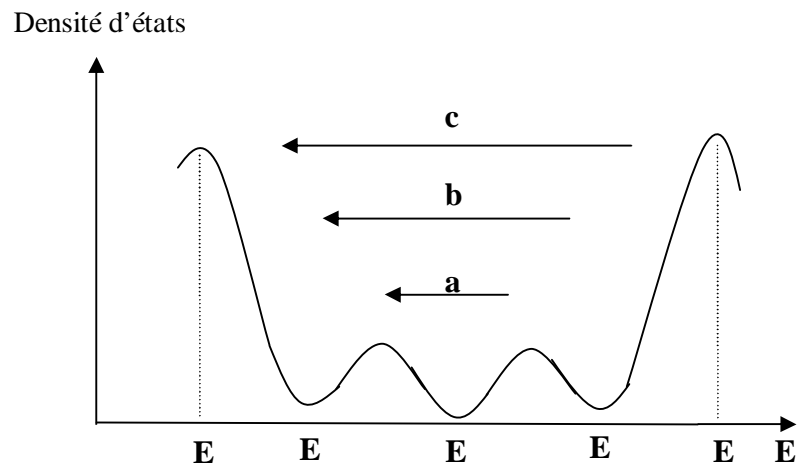


figure 16 : Schématisation des mécanismes de conduction dans les semi conducteurs amorphes pour différentes températures :

- (a) basses températures ($<100^{\circ}\text{K}$)
- (b) moyennes températures ($100 < T < 250^{\circ}\text{K}$)
- (c) hautes températures ($T > 250^{\circ}\text{K}$)

* (i) Basses température ($<100^{\circ}\text{K}$)

La conduction dans cette gamme de température se fait suivant le saut des porteurs de charges près du niveau de Fermi (hopping conductivity) ; la conductivité du matériau suit la loi de Mott en $T^{-1/4}$:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{B}{T^{1/4}}} \quad (\text{II.14})$$

où B est une constante reliée à la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$. Des études ont donné des valeurs de ce paramètre qui varient entre 1.7 et 2.05 [47].

σ_0 est un facteur pré-exponentiel.

* (ii) La conduction entre 100°K et 250°K :

Le transport des charges aura lieu à partir des états localisés jusqu'aux bords des bandes. La conductivité obéit à la loi :

$$\sigma = \sigma_1 \cdot e^{-\frac{E_a - E_F - W_a}{KT}} \quad (\text{II.15})$$

où σ_1 est un facteur pré-exponentiel, E_a la limite inférieure de la queue de bande de conduction et W_a l'énergie d'activation de la conduction par saut.

* (iii) Au-delà de 250 °K, la conduction est assurée par les états induits (ou porteurs excités) à partir des états de queue de bande vers les états étendus (délocalisés) ; elle s'exprime par la relation fondamentale de la conduction:

$$\sigma = \sigma_{00} \cdot e^{\left(\frac{E_F - E_C}{KT}\right)} = \sigma_{00} \cdot e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad (\text{II.16})$$

Cet intervalle est celui des températures où la conductivité obéit à l'équation (II.16). Notre analyse se base sur cette équation qui correspond à ce dernier type de transport de charges. Le tracé de $\ln \sigma = f(1000/T)$ est une ligne droite de pente égale à $E_C - E_F = E_a$, E_a étant l'énergie d'activation. L'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées permet de déterminer le facteur pré-exponentiel σ_{00} dont la connaissance peut donner des renseignements sur quelques propriétés électriques du matériau telle que la conductivité et qu'on peut tirer des mesures expérimentales. Dans ce cas, nous avons fait varier la température entre 30 et 120°C. Cette température ne doit pas dépasser la température de dépôt car les couches risquent d'être endommagées.

Mesure de la conductivité

Les couches utilisées pour ce type de caractérisation sont déposées sur des substrats en verre avec deux électrodes en chrome séparées par une distance fixe de 0.5mm. La couche a-Si:H est ensuite déposée sur les électrodes et une partie du substrat est masquée pour permettre la prise de mesure. Cette configuration est connue sous le nom de « structure coplanaire ».

Avant de procéder à toute mesure, les échantillons sont recuits à 150°C pendant deux heures sous un vide primaire. Cette pratique est réalisée dans le but d'éliminer les effets dits de Steabler-Wronsky [15]. Ces effets sont des défauts qui apparaissent à la suite de l'exposition du matériau à la lumière.

Les mesures électriques dans l'obscurité et sous éclairage sont faites dans un cryostat où on peut réaliser un vide primaire et contrôler la température qui peut varier de l'ambiante à 500°K. Les tensions appliquées varient de 0 à 100V. Le circuit électrique est constitué d'un générateur de tension stabilisée et d'un électromètre de type KEITHLEY 617. Ce dernier a l'avantage de mesurer des courants très faibles, de l'ordre de 10^{-12} A. La lecture du courant à travers l'échantillon est en revanche difficile vu la difficulté de stabilité à cause des phénomènes de piégeage et dépiégeage qui ont lieu au niveau des états proches du bas de la bande de conduction. La conduction dans le a-Si :H exige donc des précautions lors de la mesure :

- * ne pas trop exposer l'échantillon à la lumière,
- * éviter de répéter les mesures sous la même polarisation en un court intervalle de temps,
- * attendre la stabilisation du courant pour faire la lecture.

Une fois les mesures des caractéristiques I(V) obtenues, les pentes de ces dernières sont calculées dans la région de faible polarisation (inférieure à 20 V); ces pentes représentent les conductances 1/R. La conductivité est ensuite calculée à partir de la formule :

$$\sigma = \frac{l}{R.d.h}$$

où l, d et h représentent respectivement le gap entre les électrodes, l'épaisseur du film et h la largeur des contacts.

II.3.4 Caractérisation structurale

Les techniques d'analyse les plus utilisées pour étudier la structure des couches minces de silicium amorphe sont le MET (Microscope Electronique à Transmission), le MEB (Microscope Electronique à Balayage) [48-51]. Il est généralement admis qu'une température et une pression élevées favorisent la formation des microcristaux ; leurs effets sont expliqués en terme d'augmentation de la mobilité des atomes une fois sur le

substrat. Ainsi donc les atomes de silicium peuvent se regrouper en formant des amas dont la taille peut varier de 50 à 5000 \AA . La structure de a-si :H peut varier fortement d'un échantillon à un autre selon les paramètres expérimentaux de déposition. Il est bien connu que les propriétés de ce matériau dépendent essentiellement de la manière dont l'hydrogène y est incorporé.

Pour les observations MET, les lames minces sont préparées à partir des couches déposées sur des substrats en verre. Une attaque chimique dans un bain d'acide fluorhydrique faiblement concentré permet de décoller la couche du substrat. L'avantage de cette dernière méthode est d'avoir des films sans l'éventuelle couche d'oxyde SiO_2 qui apparaît à la surface du film. L'observation se fait toujours immédiatement après la préparation des lames. Ces couches subissent ensuite un décapage chimique dans un bain $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ de composition (1:1:1). Le but de cette opération est de voir l'évolution de la microstructure avec l'épaisseur. La vitesse d'attaque de la solution est déduite de la mesure du temps mis par cette solution pour dissoudre une couche ayant une épaisseur connue. Les observations au MEB sont faites aussi sur des couches déposées sur différents substrats en verre. Un nettoyage et un rinçage à l'eau distillée précèdent chaque observation.

II.3.5 Conditions de l'expérimentation

Pour la présente investigation, les conditions standard de dépôt sont fixées à 5.10^{-2} mbar pour la pression d'hydrogène et à 10^{-1} ou 10^{-2} mbar pour la pression totale dans la chambre de dépôt. Avant l'introduction des gaz, un vide est produit dans la chambre afin de réduire le gaz résiduel pour éviter l'oxydation des films, ce qui perturberait la perfection des couches. Dans de telles conditions, les paramètres maintenus fixes ne masquent pas l'influence de la puissance rf et de la température de substrat.

Une série d'échantillons au a-Si :H a ainsi été élaborée avec une température de substrat fixée à 200°C et avec un contrôle de la puissance rf qu'on a varié de 200 à 400W et qui nous permet d'étudier son influence sur le bombardement ionique puis sur la pulvérisation et sur la surface du film.

Une autre série d'échantillons au a-Si :H a été faite avec un contrôle de la température de substrat qu'on a varié de 200 à 500°C. Les puissances utilisées sont alors de 70 et 100W. Nous avons évité de dépasser 100W pour cette série afin de réduire le bombardement du substrat par les ions d'argon qui peut être la cause de plusieurs défauts dans le réseau du a-Si :H. Ainsi, les faibles puissances nous aident à mieux comprendre le phénomène de nucléation. Quant aux températures de substrat, elles ont été choisies variant de 200 jusqu' à 500°C afin d'augmenter la mobilité des atomes à la surface et de permettre le réarrangement de la matrice des films minces.

La technique de mesure de rugosité de surface s'opère avec un appareil de type DEKTAK. Il est muni d'un stylet qui se déplace sur la surface de l'échantillon. Les fluctuations en surface sont converties en signal électrique, amplifié puis enregistré.

Pour résumer et dans le but de notre étude, les films sont déposés sur des substrats en verre et au silicium monocristallin. Les épaisseurs des couches sont estimées à partir de l'analyse des franges d'interférences présentes dans la région de grande longueur d'onde. La région de courte longueur d'onde, caractérisée par un coefficient d'absorption élevé, est convertie en un spectre d'absorption qui est utilisé pour déterminer le gap optique E_g et une queue de bande de valence avec E_{00} caractérisant le désordre du réseau du film. La configuration de la liaison d'hydrogène est déterminée par la spectroscopie infra rouge des films. La quantité d'hydrogène C_H est calculée à partir de l'intégrale de l'intensité d'absorption du pic à 630 cm^{-1} puisque ce dernier est assigné au mode vibrationnel des liaisons Si-H.

Parce qu'il s'agit d'étudier la nucléation et la croissance des films et après avoir parcouru les différentes étapes de l'expérimentation ainsi que la nature des substrats utilisés pour cette étude, notre attention s'est portée au préalable sur les phénomènes dépendant des paramètres de dépôt et qui contribuent à l'arrivée des espèces pulvérisées au niveau de la surface du film en croissance. Ce qui sera vu dans le prochain chapitre.

CHAPITRE III

Les processus de surface

INTRODUCTION

Ce chapitre constitue l'étude des premières étapes du procédé de dépôt utilisé. Après une description du système de dépôt et des conditions expérimentales adoptées, nous allons essayer d'apporter quelques éléments de réponse concernant la composition du plasma, l'interaction plasma - cible d'une part et plasma-substrat d'autre part. Ces interactions caractérisées par la mesure des énergies d'accélération des ions Ar^+ vers la cible, comportent la variation du taux de pulvérisation, la nature des particules pulvérisées et la distribution en énergie des ions bombardant le substrat. La connaissance de ces trois paramètres et de leurs variations avec la puissance rf et la température de substrat va nous permettre d'expliquer leurs effets sur la surface, la croissance, la microstructure, ainsi que les propriétés des couches qui seront étudiées dans les chapitres suivants.

III.1 Les interactions plasma - cible

L'étude des interactions entre les particules provenant d'un milieu gazeux et les surfaces solides sur lesquelles ces particules entrent en collision, se révèle assez difficile car elle exige une maîtrise de plusieurs domaines de la physique, en particulier la physique des gaz et la physique des solides. De plus, les processus d'interactions relèvent soit de la chimie dans le cas des processus réactifs dans le gaz, soit de la physique atomique voire de la physique nucléaire [52]. Nous avons schématisé en *figure 17* les différents phénomènes susceptibles de se produire lors de l'interaction particule – surface.

III.1.1 Mécanisme de la pulvérisation

L'éjection d'atomes est un effet purement mécanique dû au choc des ions sur le matériau cible. Il se produit une espèce de sablage à l'échelle atomique. On communique aux atomes du matériau une énergie mécanique par transfert de quantité de mouvement de l'ion incident attiré par la cible. Le phénomène, à l'échelle atomique, est comparable au choc entre deux boules de billards ; l'une est l'ion incident bombardant le matériau, l'autre l'un des atomes du solide que l'ion va rencontrer. Cet atome communique sa quantité de mouvement aux atomes environnants et ainsi de proche en proche, jusqu'à éjecter les atomes de surface. Ce modèle appelé modèle de collision élastique a été proposé par Stark (1908) et c'est lui qui s'adapte le mieux aux résultats expérimentaux [53]. Il a été ensuite largement développé par Sigmund [54-58].

L'interaction dépendant fortement de l'énergie de la particule incidente, lorsque l'ion incident heurte la surface de la cible, les différents cas qui se produisent sont les suivants :

Cas 1 : l'ion incident peut être réfléchi et, probablement, repart neutre. C'est le cas où il arrive sur la surface avec une très faible énergie.

Cas 2 : l'ion peut être implanté s'il est assez énergétique, entraînant une cascade collisionnelle dans le solide. Son énergie cinétique initiale peut être complètement dissipée par collision élastique, sans qu'aucune particule ne soit pulvérisée. C'est le

phénomène de l'implantation ionique utilisée pour le dopage des semi-conducteurs ou le traitement des surfaces.

Cas 3 : l'impact de l'ion peut causer l'éjection d'un électron à partir de la cible. Ce phénomène est connu sous le nom d'émission d'électron secondaire. Cette émission fournit le plasma en électrons énergétiques qui ionisent efficacement le gaz. L'électron secondaire émis acquiert souvent l'énergie de l'ion qui l'a produit.

Cas 4 : l'ion peut subir une série de collisions avec le réseau de la cible qui s'achèvera par une éjection d'atomes de la cible. C'est la pulvérisation proprement dite.

Ces différents cas sont représentés sur la *figure 17*.

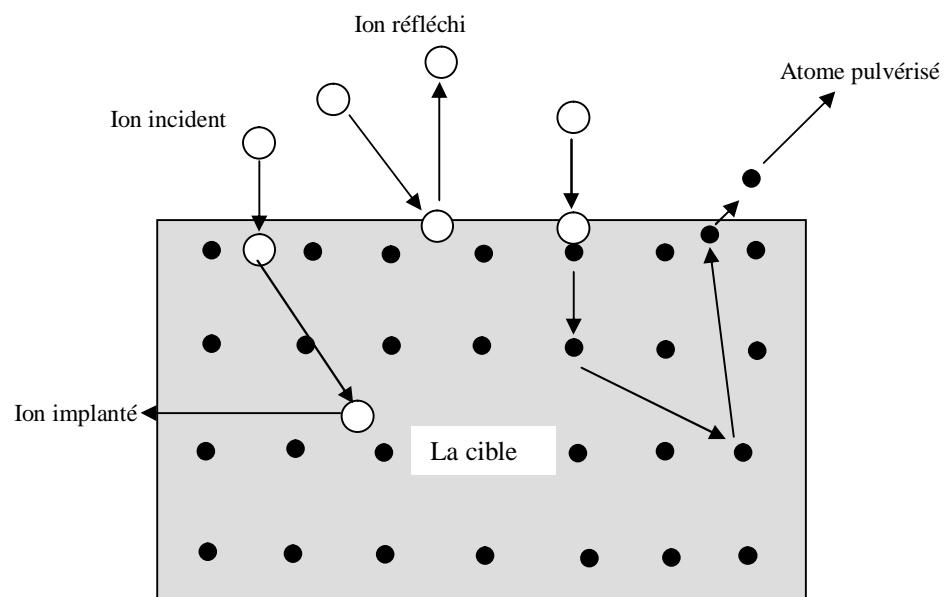


figure 17 : Les différents phénomènes qui se produisent lors de la pulvérisation

L'effet de pulvérisation n'est sensible qu'à partir d'un certain niveau d'énergie de l'ion incident appelé « seuil de pulvérisation ». Lorsque l'énergie de la particule incidente est supérieure au seuil de pulvérisation du matériau solide, une particule de ce matériau peut être éjectée. Cette particule peut être directement arrachée par la

particule incidente si elle se trouve dans les premières couches de la surface ou être le résultat d'une cascade collisionnelle qui se propage le long d'une direction cristallographique suite à l'implantation du projectile de forte énergie. Ce niveau d'énergie dépend de l'ion incident et du matériau bombardé. Il se situe toujours entre 10 et 30 eV. Une bibliographie très détaillée sur les concepts théoriques de la pulvérisation se trouve dans une revue publiée par P. Sigmund [58].

III.1.2 Autopolarisation de la cible

La fréquence du signal utilisé en mode rf est de 13.56 MHz. A cause de leur taille, les ions d'argon, relativement lourds, apparaissent immobiles par comparaison aux électrons qui jouissent d'une grande mobilité et peuvent suivre les variations du signal. Par conséquent, la cible se voit en permanence bombardée par des électrons ; de ce fait elle s'autopolarise négativement.

La tension d'autopolarisation est un paramètre important pour les dépôts, car elle joue le rôle de la tension accélératrice pour les ions qui vont pulvériser la cible ; elle influe directement sur leur énergie, et par la suite sur la vitesse de dépôt. Nous verrons cela plus loin dans ce paragraphe.

La **figure 18** représente la distribution du potentiel dans l'espace cible – substrat. La chute de tension se localise près de la cible et s'étend sur une distance de quelques centimètres; cette région est appelée espace de Crookes ou zone sombre à cause de sa faible luminescence car c'est la région où le taux de recombinaison des ions est le plus faible. L'espace de Crookes est aussi la région à fort taux d'ionisation en raison de la présence des électrons secondaires émis de la cible sous l'impact des ions d'Argon. Ces électrons sont les plus énergétiques du plasma, et jouent un grand rôle dans son maintien. La même situation est rencontrée au niveau du substrat, mais la différence de potentiel plasma-substrat est faible car le substrat est généralement relié à la masse.

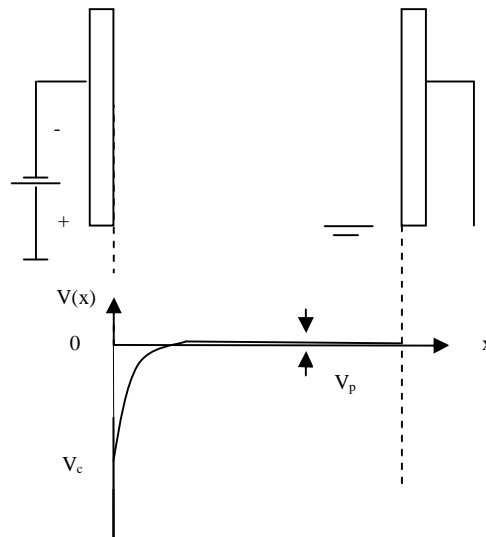


figure 18 : Distribution du potentiel entre la cible et le substrat

Variation de la tension d'auto-polarisation

La **figure 19** montre la variation de la tension d'auto polarisation V_c de la cible pour différentes valeurs de la puissance rf appliquée et différentes pressions d'argon dans la chambre de dépôt. La tension V_c est mesurée directement sur la cible grâce à un filtre passe-bas (**figure 11**). La tension d'auto polarisation augmente avec la puissance rendant ainsi les ions d'argon, qui bombardent la cible, plus énergétiques ; cette tension joue le rôle de tension d'accélération pour les ions d'argon.

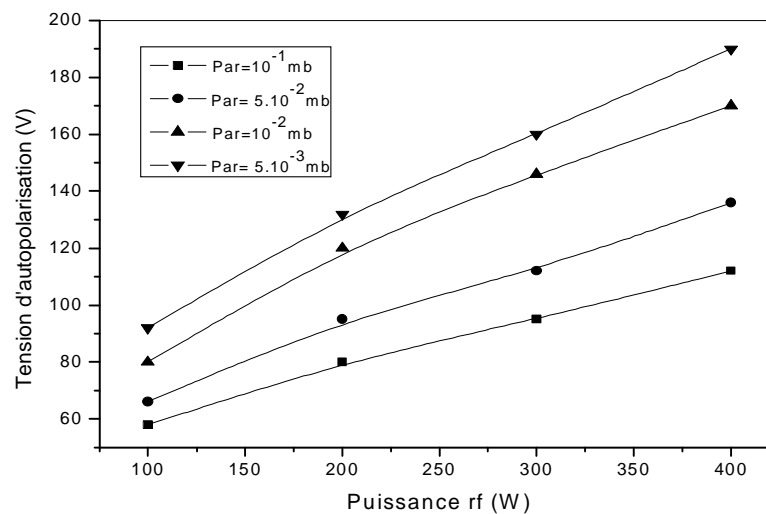


figure 19 : Variation de la tension d'autopolarisation de la cible en fonction de la puissance rf à différentes pressions d'argon.

Quand la puissance est élevée, les électrons sont alors plus énergétiques ; par conséquent leur flux vers la cible et la tension V_c augmentent presque linéairement avec la puissance quelle que soit la pression du gaz. Par contre pour une puissance fixée, la tension V_c augmente quand la pression du gaz décroît. Pour les pressions élevées, les électrons subissent plus de collisions d'où une réduction de leur flux vers la cible.

III.1.3 Energie des ions d'argon bombardant la cible

Les ions d'argon sont accélérés vers la cible avec une énergie égale à :

$$E(\text{ion}) = q \cdot |V_c - V_p| \quad (\text{III.1})$$

où V_c et V_p sont respectivement la tension d'auto polarisation et le potentiel du plasma. Tenant compte de la taille de la cible relativement au reste des surfaces en contact avec la décharge, Coburn et al [59] ont calculé le potentiel du plasma. Quand la surface de la cible est petite par rapport aux surfaces des parois de l'enceinte, seuls la cible et le substrat reçoivent la quasi-totalité du bombardement ionique; en d'autres termes, les pertes au niveau des murs sont réduites. Le potentiel du plasma peut être obtenu à partir de la relation :

$$2 \cdot V_p = V_{pp} - \frac{V_c}{2} \quad (\text{III.2})$$

où V_{pp} est la valeur de la tension pic à pic du signal rf appliqué.

Lorsque l'impédance de sortie du générateur et celle de l'ensemble Adaptateur-Plasma-Substrat sont égalisées grâce à l'adaptateur d'impédance (**figure 11**), les pertes sont annulées. Dans cette situation, la tension V_{pp} peut être facilement déduite de la puissance P_{RF} par la relation :

$$V_{pp} = \frac{P_r f \sqrt{2}}{100} \quad (\text{III.3})$$

La figure 20 représente la variation du potentiel du plasma en fonction de la puissance rf et pour différentes pressions d'argon.

La connaissance de la tension d'auto-polarisation et du potentiel du plasma permet de déduire la tension d'accélération des ions d'argon vers la cible et par conséquent

leur énergie. Dans ce calcul nous négligeons les pertes par collision au niveau de la zone sombre.

La figure 21 montre la variation de l'énergie des ions d'argon bombardant la cible pour différentes conditions de puissances rf et pressions de gaz. L'énergie des ions croit presque linéairement avec la puissance rf. Ils sont moins énergétiques pour des pressions élevées d'argon dans la chambre de dépôt ; cela est dû à l'augmentation des collisions entre les éléments présents dans le plasma.

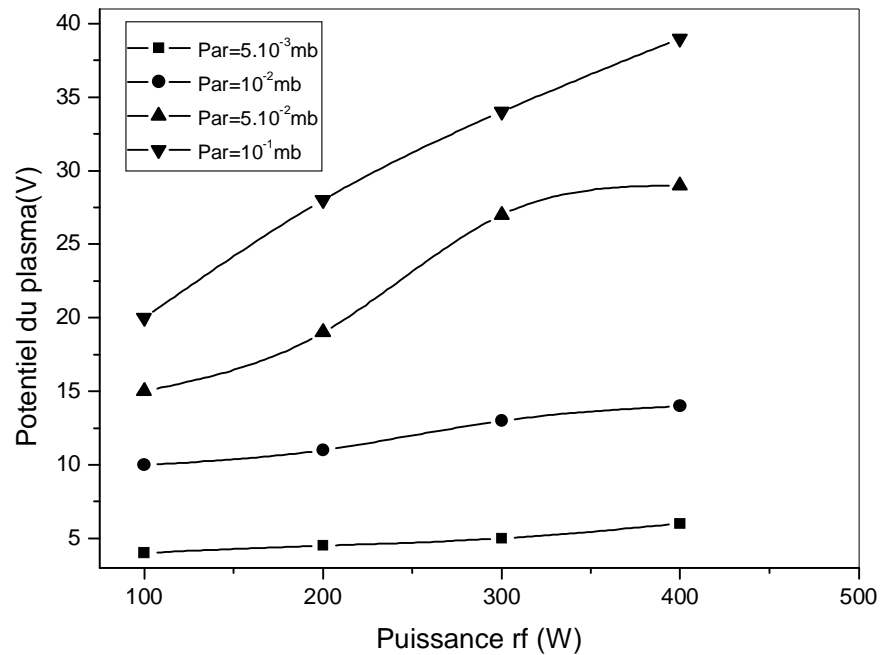


figure 20: Potentiel plasma en fonction de la puissance rf pour différentes pressions d'argon

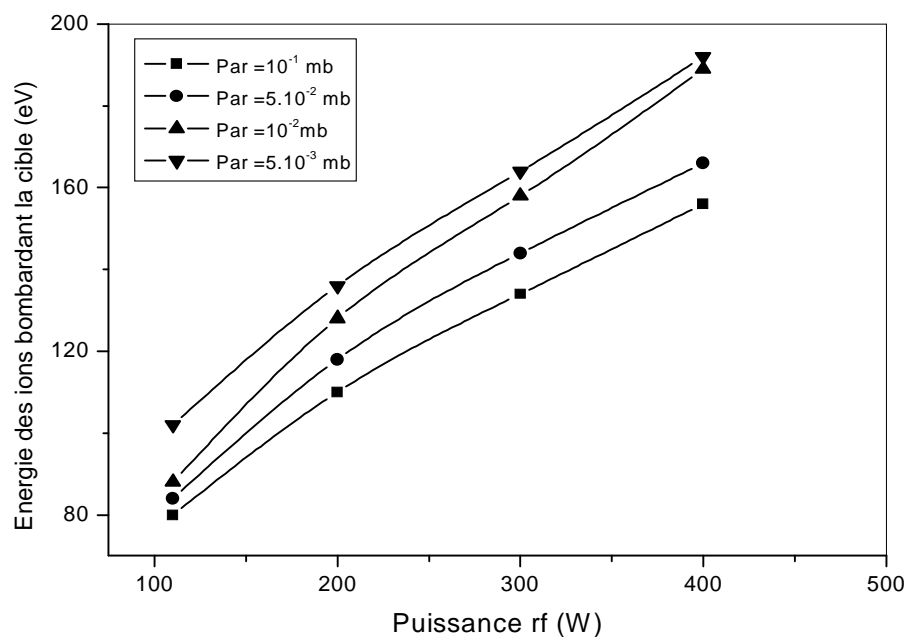


figure 21: Variation de l'énergie des ions d'argon bombardant la cible en fonction de la puissance rf

III.1.4 Taux de pulvérisation

C'est un paramètre très important dans la caractérisation de la pulvérisation. Il est aussi appelé « rendement de pulvérisation ». C'est le nombre d'atomes expulsés par un ion incident.

$$S = \text{nombre d'atomes expulsés} / \text{nombre d'ions incidents.}$$

S dépend essentiellement du matériau bombardé (certains matériaux se pulvérisent plus facilement que d'autres) et de l'énergie des ions, c'est-à-dire de la tension de polarisation appliquée à la cible : plus cette énergie est grande, plus la vitesse de l'ion projectile est grande et plus il expulsera d'atomes de la cible. Autrement dit, il dépend de l'énergie de liaison des atomes de la cible (donc de la nature du matériau cible) et de l'énergie des ions incidents. Nous conjecturons que le taux de pulvérisation affecte directement la vitesse de dépôt, ce qui peut avoir une grande influence sur les propriétés physiques du film obtenu.

D'après la théorie de pulvérisation établie par P. Sigmund [58], l'expression de S est complexe, ce qui rend son utilisation difficile dans la pratique. Nous la donnons ici car elle est destinée à faire comprendre les mécanismes :

$$S = 3.56 \cdot \alpha \cdot \frac{Z_i \cdot Z}{Z_i^{\frac{2}{3}} + Z_c^{\frac{2}{3}}} \cdot \frac{M_i}{M_i + M_c} \cdot \frac{S_n(\epsilon)}{U_0} \quad (\text{III.4})$$

- Z_i , Z_c , M_i , M_c sont respectivement les numéros atomiques et les masses de l'ion incident et du matériau de la cible.

- U_0 est l'énergie de liaison de surface des atomes de la cible : celle du silicium est de l'ordre de 5 eV.

- α est une fonction linéaire du rapport de masse M_c / M_i : elle a pour valeur 0.17 pour un rapport de masse de 0.1 et 10.4 pour un rapport de masse de 10.

La fonction $S_n(\epsilon)$ est une fonction universelle, appelée « pouvoir d'arrêt standard », dépendant de l'interaction coulombienne entre les atomes en collision. Elle représente aussi le freinage ou le pouvoir d'arrêt nucléaire qui s'oppose à la pénétration des ions dans la matrice de la cible. Elle s'exprime en fonction de l'énergie réduite ϵ définie par :

$$\epsilon = M_c / (M_i + M_c) \cdot [a \cdot E / (Z_i \cdot Z_c \cdot e^2)] \quad (\text{III.5})$$

avec a , appelé « paramètre d'impact », égal à $0.885.a_0.(Z_i^{2/3}+Z_c^{2/3})^{-1/2}$ et a_0 , le rayon de la première orbite de Bohr, égal à 0.529 \AA .

E étant l'énergie de l'ion incident.

Les formes proposées pour cette fonction de freinage, par différents auteurs (Thomas-Fermi, Bohr et Lenz-Jensen), sont représentées sur la **figure 22**.

Dans toutes ces expressions, les énergies sont exprimées en électronvolts (eV).

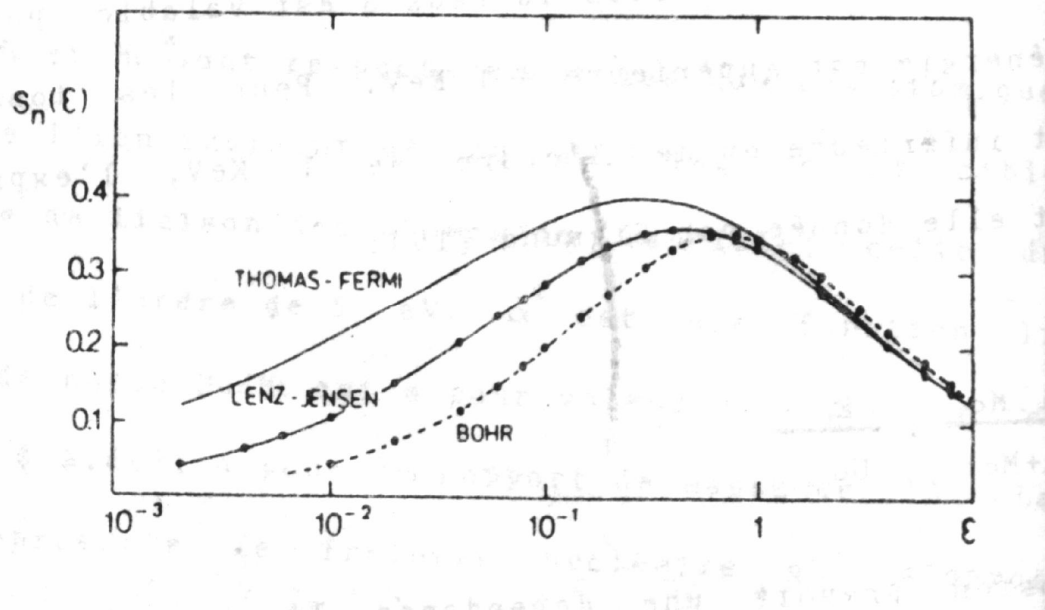


figure 22: Variation de la fonction de freinage $S_n(\epsilon)$ nucléaire avec l'énergie réduite ϵ

L'expression du taux S donnée ci-dessus est valable pour les ions dont l'énergie est supérieure à 1 KeV ; pour les ions dont l'énergie est inférieure ou de l'ordre de 1 KeV , l'expression est donnée par Sigmund sous une forme simplifiée :

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{M_i M_c}{(M_i + M_c)} \frac{E}{U_0} \quad (\text{III.6})$$

Cette expression prévoit une dépendance linéaire du taux de pulvérisation avec l'énergie. Cela peut se voir sur la **figure 23** qui représente la variation du taux S d'une cible de silicium d'orientation $\langle 111 \rangle$ bombardée par des ions Ar^+ ayant une énergie variant de 0 à 2 KeV.

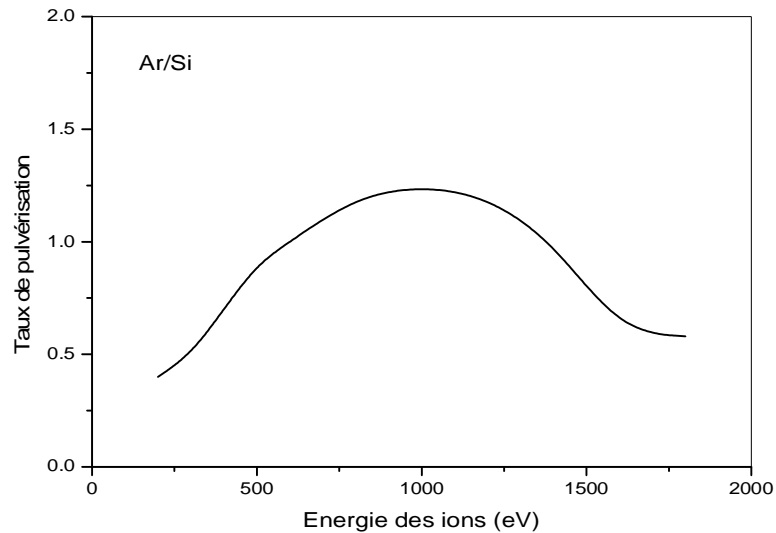


figure 23: Variation du taux de pulvérisation avec l'énergie des ions

S varie linéairement avec l'énergie des ions quand elle est faible. Lorsque les énergies dépassent 1 KeV, le phénomène de l'implantation ionique devient dominant et la variation du taux de pulvérisation n'est plus linéaire.

Variation du taux de pulvérisation

Nous avons déjà défini le taux de pulvérisation et donné son calcul à partir de l'expression (III.1). Pour le cas de notre système de dépôt de silicium amorphe hydrogéné, nous avons utilisé la dernière expression (III.6) de S.

Le choix de son expression est justifié par l'ordre de grandeur de l'énergie des ions d'argon qui est toujours inférieure à 1 KeV dans la gamme des puissances rf étudiées dans le cas de la *figure 21*. La *figure 24* montre la variation du taux de pulvérisation en fonction de la puissance rf.

Lorsque la puissance de préparation est élevée, elle provoque un phénomène de re-pulvérisation, de la couche déposée, par le bombardement ionique. Ce phénomène devient important quand la puissance et la température de substrat s'élèvent. Par contre, le taux de pulvérisation augmente avec la réduction de la pression car les atomes de silicium éjectés dans ces conditions rencontrent moins de collisions dans leur trajet vers le substrat. Ainsi, le taux de pulvérisation influence directement sur la vitesse de dépôt des couches de silicium amorphe.

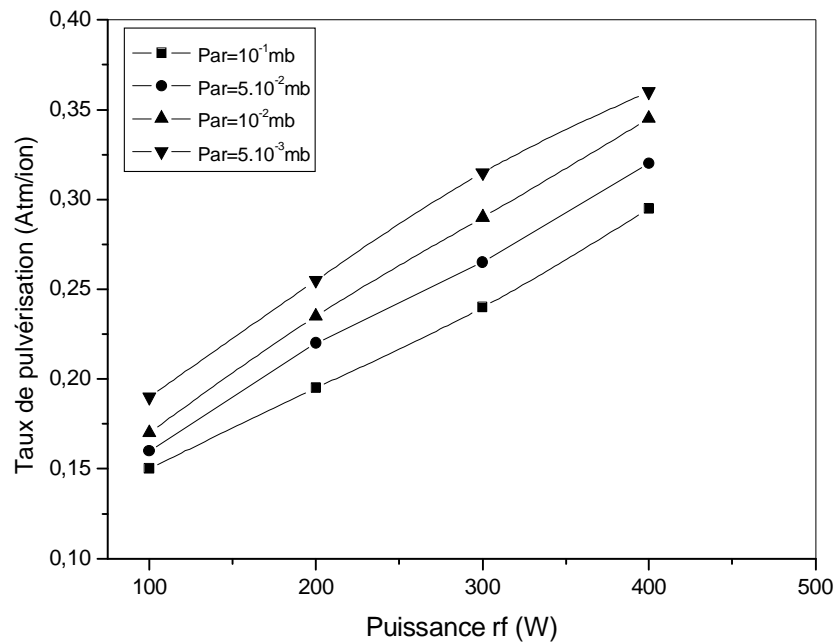


figure 24 :Variation du taux de pulvérisation en fonction de la puissance rf pour différentes pressions d'argon

III.1.5 Nature des particules pulvérisées

Dans leur étude du transport des particules pulvérisées, Meyers et al [60-62] ont utilisé la technique de la spectroscopie de masse à double modulation (DMMS) qui permet d'échantillonner les particules arrivant tout droit de la cible pulvérisée. Ils ont déposé qu'à basse pression, 60% de Si sont pulvérisés et sont déviés (au moins légèrement) par collisions pour se diriger vers le substrat. A l'aide des simulations Monte Carlo (MCS), ils ont évalué le flux total et les énergies de distribution en utilisant les données du DMMS. Un flux d'atomes d'hydrogène (H) rapide neutre a été déterminé. **La figure 25**, basée autour de ces analyses résume l'identité du flux de toutes les particules atteignant la surface de croissance du film à partir des pressions partielles de l'argon et de l'hydrogène.

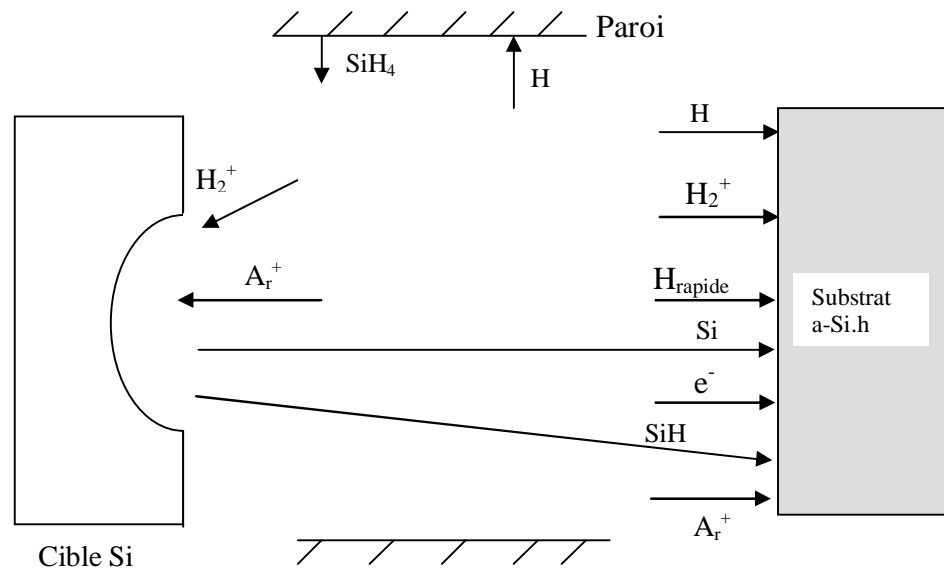


figure 25: Identité du flux des particules atteignant la surface du film en croissance déposé par pulvérisation

L'origine de ces différents flux est la suivante : l'hydrogène atomique est produit par la dissociation de H_2 par impact d'électrons dans le volume du plasma. Les ions qui lui sont liés tels que H_2^+ , H_3^+ et ArH^+ sont ainsi produits dans le plasma. Les atomes d'hydrogène rapide et énergétique arrivent par accélération, neutralisation et réflexion des ions H_2^+ à partir de la cible pulvérisée. Ces atomes d'hydrogène ont une grande énergie de distribution puisqu'ils supportent de multiples dispersions durant le processus de réflexion. Si et SiH sont également pulvérisés hors de la cible. Les ions Ar^+ sont présents dans le plasma. Finalement, le gaz silane est produit en très faible quantité par réactions des parois et alors décomposé par impact d'électrons dans le plasma probablement en SiH. A la surface, les atomes d'hydrogène liés arrivant sous forme de SiH peuvent contribuer à plus de la moitié de la quantité de ceux contenus dans le a-Si:H. Leur quantité sous forme d'ions est significative, spécialement à basse pression d'hydrogène. A pression d'hydrogène élevée, le flux des atomes d'hydrogène rapide neutre est important. Ils peuvent pénétrer à la surface physique et peuvent prendre place à travers de multiples collisions.

III.2 Le plasma

Il est clair que l'étude du plasma est très importante dans le cas de dépôt des couches minces qu'elles soient déposées par la technique de la décharge luminescente ou par celle de la pulvérisation cathodique. Un grand nombre d'investigations a alors été consacré à l'analyse du plasma de la technique de la décharge luminescente dans la mesure où le plasma agit directement sur la dissociation du gaz silane véhiculant le matériau à déposer [63-65]. Très peu d'intérêt a été porté à l'étude du plasma dans le cas de la technique de dépôt par pulvérisation cathodique, malgré l'importance de son influence sur la croissance de la couche et alors dans les propriétés physico-chimiques des matériaux ainsi déposés.

De même, très peu d'études ont été réalisées sur les plasmas Ar-H formés dans les systèmes de pulvérisation du silicium. La détermination et la caractérisation des espèces contenues dans le plasma de pulvérisation relève d'un perpétuel défi. Nous avons déjà vu que lors d'une pulvérisation, un gaz réactif introduit dans le plasma est incorporé dans le film en croissance. On a déjà mentionné que l'argon est exclusivement utilisé comme espèce pulvérisante pendant le dépôt du a-Si:H. L'hydrogène utilisé seul donne des liaisons Si-H en faible quantité [66].

III.2.1 Définition

Le terme « plasma » a été introduit en physique pour désigner dans les tubes à décharge, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre. Par la suite, ce mot a été utilisé pour désigner un état de la matière constitué de particules chargées et globalement neutres. Depuis 1950, la physique des plasmas a connu des progrès très rapides, et l'on suppose maintenant que plus de 99% de l'univers sont constitués par de la matière à l'état plasma.

Les plasmas généralement utilisés dans le dépôt de couches minces sont des gaz faiblement ionisés ou « plasma froids ». L'ionisation d'un atome d'argon se produit à la suite d'une collision inélastique d'un électron avec un atome du gaz dans lequel la densité électronique est petite par rapport à sa densité atomique [67]:

$$10^{-4} < n_e/n_g < 10^{-2}$$

Par ailleurs, les plasmas de dépôt sont généralement des systèmes hors équilibre thermodynamique, car l'énergie des électrons est à peu près cent fois supérieure à l'énergie des ions, qui est à son tour du même ordre de grandeur que celle des molécules du gaz. Il faut donc un apport d'énergie pour maintenir le plasma, ce qui se fait d'habitude par un champ électrique via les électrons. Il est donc très important de connaître les fonctions de distribution des différentes espèces du plasma caractérisées habituellement par leurs températures et en particulier la fonction de distribution en énergie des électrons, puisqu'ils sont les agents de dissociation dans le cas d'une décharge.

III.2.2 Les gaines de charge d'espace

Nous avons déjà précisé que l'apport de l'énergie nécessaire au maintien du plasma peut se faire par un champ électrique. En effet, les plasmas couramment utilisés dans les processus de dépôt sont obtenus au moyen d'une décharge électrique (passage d'un courant à travers un gaz), ce qui nécessite la présence de deux électrodes. Il se crée une zone de charge d'espace positive entre le plasma et les parois du réacteur (*figure 26*) confinant les électrons dans le plasma.

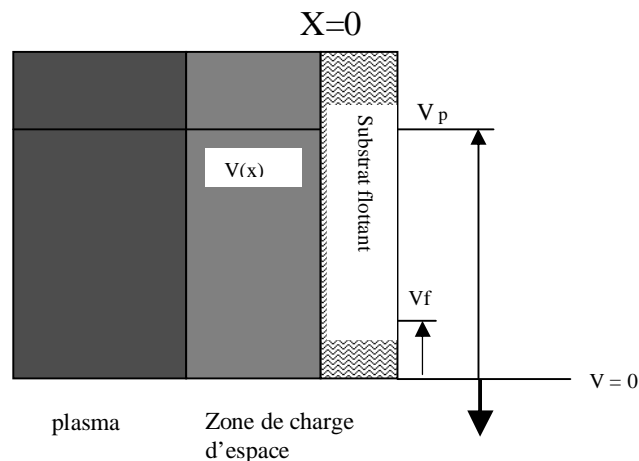


figure 26. Formation de gaine de charge d'espace sur une paroi

Cette zone s'étend sur une distance de quelques longueurs de Debye λ_D , λ_D étant la distance caractéristique d'écrantage du champ électrique exercé collectivement par les électrons et les ions :

$$\lambda_D = \varepsilon_0 \frac{(KT_e)^{\frac{1}{2}}}{n_e q^2} \quad (\text{III.7})$$

où n_e et T_e désignent respectivement la densité et la température électronique (température effective associée au mouvement des électrons) et K la constante de Boltzman ; ε_0 est la permittivité du vide.

Le potentiel plasma doit être positif par rapport aux parois, de façon à retenir les électrons.

Le plasma étant initialement neutre et la perturbation électrostatique provoquée sous la forme d'un excès de charge électrique, le plasma tend à revenir à l'état d'équilibre. Les ions restant immobiles à cause de leur grande inertie, ce sont les électrons qui se déplacent de façon à rétablir l'équilibre du plasma et à annuler le courant total (flux d'ions = flux d'électrons). Le potentiel pour lequel cette égalité est obtenue s'appelle potentiel flottant V_f . La différence entre les potentiels du plasma et un substrat flottant est estimée par :

$$V_p - V_f = \frac{KT_e}{2.e} \ln \frac{M_i}{2.3m_e} \quad (\text{III.8})$$

M_i est la masse de l'ion d'argon et m_e celle de l'électron.

Nous sommes au niveau du substrat et l'énergie des ions le bombardant est égale à $q(V_p - V_f)$ [14].

III.2.3 Calcul de la concentration des électrons et des ions dans le plasma.

La densité des ions n_i est égale à celle des électrons n_e ; cependant elle est inférieure à celle des atomes du gaz n_g , le plasma de procédé étant faiblement ionisé. Le calcul de la concentration des électrons revient à faire le bilan entre leur création « ionisation » et leur perte « recombinaison ».

L'ionisation

Nous avons déjà vu que les électrons secondaires sont la source d'ionisation du gaz. Ils sont émis de la cible sous l'impact des ions d'argon. Il s'agit d'électrons énergétiques, puisqu'ils sont accélérés vers le plasma par la différence de potentiel dans les gaines. En effet, les électrons peuvent alors assurer l'ionisation dans tout le plasma, parce que leur libre parcours moyen est supérieur à la dimension caractéristique de la décharge. La majorité de ces ions prend naissance au voisinage de la cible qui est une région riche en électrons secondaires très énergétiques. L'énergie de ces électrons est sensiblement égale à celle des ions incidents qui les ont produits.

L'ionisation d'un atome d'argon se produit à la suite d'une collision inélastique d'un électron avec un atome du gaz. Sur une distance dx , on définit la probabilité d'ionisation d'un atome (la probabilité qu'un atome entre en collision avec un électron) par :

$$P(x) = n_e \cdot \sigma_c \, dx \quad (\text{III.9})$$

où σ_c est la section efficace de collision atome - électron.

Si v est la vitesse de déplacement des électrons, la probabilité $P(x)$ devient :

$$P(x) = n_e \cdot \sigma_c \cdot v \, dt \quad (\text{III.10})$$

Le nombre d'ions produits par unité de temps est alors :

$$dn_i = N_g \cdot n_e \cdot \sigma_c \, v \, dt. \quad (\text{III.11})$$

où N_g est la concentration des atomes du gaz dans l'enceinte. La section efficace d'ionisation dépend de l'énergie des électrons. Dans notre cas et pour la gamme de puissances étudiées, la section efficace d'ionisation par les électrons secondaires est pratiquement constante et de l'ordre de $3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ [68].

La vitesse moyenne des électrons selon Chapman [69] est égale à :

$$V = (8.K.T_e / \pi.m_e)^{1/2} \quad (\text{III.12})$$

La température électronique peut être calculée à partir de la tension d'autopolarisation de la cible V_c et le potentiel du plasma V_p en utilisant la relation (III.8). On aura :

$$V_p - V_c = (KT_e/2q) * L_n(n_i/2.3 * m_e)$$

L'énergie de ces électrons est sensiblement égale à celle des ions incidents qui les ont produits. Un grand nombre d'ions produits dans la région sombre voisinage de la cible se neutralise à l'intérieur du plasma par le processus de recombinaison radiative. C'est le mode de recombinaison qui est à l'origine de la luminescence du plasma.

La recombinaison

Les électrons et les ions d'argon peuvent disparaître par le processus de recombinaison selon lequel un ion Ar^+ peut récupérer un électron et devenir neutre.

Le taux de la recombinaison est donné par l'expression :

$$\frac{dn_e}{dt} = \alpha_d n_i n_e = \alpha_d . n_e^2 \quad (\text{III.13})$$

avec α_d la vitesse de recombinaison ; n_e et n_i sont les concentrations électroniques et ioniques.

La vitesse de recombinaison α_d est mal connue. Très peu de mesures de cette quantité ont été faites bien que ce phénomène de recombinaison dans le plasma ait été étudié depuis le début de ce siècle [70]. La vitesse de recombinaison α_d dépend de l'énergie des électrons. Plus leur énergie est élevée moindre est leur vitesse de recombinaison, ce qui se traduit par la relation donnée par [64] :

$$\alpha_d = 10^{-7} . (K.T_e)^{-1/2} \quad (\text{III.14})$$

La concentration des ions ou celle des électrons se calcule en tenant compte de l'ionisation et de la recombinaison quand elles ont lieu simultanément. Le bilan de la création et de la perte des ions peut être exprimé par l'équation suivante en combinant (III.11) et (III.13) :

$$dn_e = dn_i = N_g \cdot n_e \cdot \sigma_c \cdot v \cdot dt - \alpha_d \cdot n_e^2 \cdot dt$$

La solution de l'équation s'écrit alors :

$$n_i(t) = n_e(t) = \left(A e^{-N_g \cdot \sigma \cdot v \cdot t} + \frac{\alpha_d}{N_g \alpha \cdot v} \right)^{-1} \quad (\text{III.15})$$

où A est une constante d'intégration.

Le nombre d'ions produits est alors la limite de l'expression (III.15) quand le temps t augmente indéfiniment, d'où :

$$n_e = n_i = \frac{N_g \cdot \sigma \cdot v}{\alpha_d} \quad (\text{III.16})$$

Pour un ordre de grandeur, la population en ions est comprise entre 10^9 et 10^{12} ions par cm^3 .

III.3 Les interactions plasma – substrat

Il est important de comprendre ce qui se passe, au cours de la croissance des couches, au niveau du substrat. Bien qu'aucune explication détaillée de tous les processus et espèces dans le plasma de pulvérisation ne soit possible, une large étude des réactions prédominantes est souhaitable du moment que les ions et les électrons bombardant le film en croissance peuvent être évalués.

En effet, au cours de leur croissance, les couches de a-Si : H sont soumises à un bombardement intense par les différentes particules et aux rayonnements à partir du plasma (**figure 27**). Les plus influents sont les ions d'argon en raison de leur taille et de leur flux sur le substrat. L'échange énergétique entre ces ions et le film en

croissance est dominant, comparé à celui des autres particules. Dans ce cas là, le substrat est soumis au bombardement de quatre espèces :

- * les ions Ar⁺
- * les électrons
- * les atomes neutres
- * les radiations

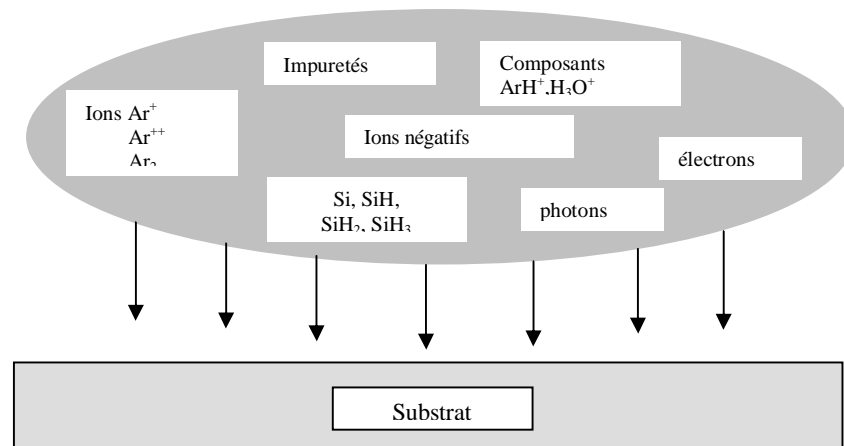


figure 27 : Les différentes particules et rayonnements bombardant le substrat

III.3.1 Bombardement ionique

Son effet est le plus dominant pour plusieurs raisons, parmi lesquelles la taille des ions d'argon, l'échange énergétique entre la couche et ces ions, qui est plus important relativement à celui des électrons. De plus, le flux des ions Ar⁺ est élevé par comparaison à ceux des atomes neutres et des électrons. A titre d'exemple, pour une pression de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, le flux des ions Ar⁺ est 10^4 fois celui des électrons et des neutres arrivant au niveau du substrat. Tout comme la cible, le substrat se polarise lui aussi négativement par rapport au plasma. Cette différence de potentiel attire les ions vers le substrat tout en repoussant les électrons. La tension d'accélération des ions vers le substrat est alors égale à : $V_p - V_s$, où V_p et V_s sont le potentiel du plasma et la tension de polarisation du substrat.

En général le substrat est toujours relié à la masse, ce qui rend la tension d'accélération égale à V_p ; elle a la même variation avec la puissance rf que la tension d'auto-polarisation (**figure 19**). Quand le substrat est isolé de la masse, il

subit un bombardement ionique plus intense. Le bombardement ionique du substrat peut être contrôlé par polarisation extérieure de ce dernier (positivement ou négativement suivant l'objectif de l'étude visé). L'influence de la polarisation du substrat sur les propriétés des films a-Si:H a été étudiée par Moustakas [37], Ross et al [38] dans le cas du dépôt par pulvérisation et Dervillon et al [71] dans le cas du dépôt par décharge lumineuse du silane.

Les ions qui arrivent sur le substrat ne sont pas incorporés dans le réseau de film, mais ils servent à chauffer la surface du film en croissance et à augmenter la mobilité des atomes de la surface, ce qui rend le film plus dense et joue un rôle essentiel pour la microstructure et la morphologie des films. Ces ions servent aussi à briser les faibles liaisons dans le film. Cela paraît bénéfique mais, il est aussi responsable de la rupture de la liaison Si-H qui a une faible énergie de liaison. Cela rend le bombardement ionique responsable de la réduction du taux d'hydrogène dans nos films. Ce point sera détaillé dans les parties à venir.

Peu d'études ont été faites sur l'effet du bombardement ionique sur les propriétés des films a-Si:H déposés par pulvérisation. Dans ces études, pour faire varier l'énergie des ions Ar^+ , certains auteurs ont utilisé la polarisation du substrat [38], d'autres ont fait varier la distance cible-substrat ou la pression partielle d'argon et la pression totale dans la chambre de dépôt [72]. Dans le présent travail, le contrôle de l'énergie des ions Ar^+ est réalisé à travers la variation de la puissance rf.

Distribution énergétique des ions d'argon sur le substrat

Le dépôt de films minces par pulvérisation est connu pour être un processus très violent par comparaison à la méthode de décharge lumineuse. Les mauvaises qualités électriques des couches pulvérisées sont causées par le bombardement du substrat, essentiellement par les ions d'argon qui sont trop énergétiques car les puissances sont très élevées. Ces derniers sont les plus influencés par la chute de potentiel dans la gaine (zone sombre) près du substrat ; leur section efficace d'échange d'énergie est élevée vu leur taille. L'énergie des ions peut être variée par le biais des conditions de préparation car elle dépend de la pression et de la puissance rf. Ces ions sont attirés vers le substrat par le champ électrique qui règne dans la gaine et causé par la différence de potentiel entre celui du plasma et celui du

substrat. Généralement, l'énergie des ions Ar^+ arrivant au substrat est prise égale à $q \cdot (V_p - V_s)$.

Sur la **figure 28** nous avons schématisé le profil de la variation du potentiel dans la gaine du côté du substrat. Soit N_0 le nombre d'ions provenant de la frontière de la gaine et se dirigeant vers le substrat sous l'action du champ attractif E_0 . Si ces ions ne subissent pas de collisions avec d'autres espèces durant leur traversée (cela suppose que la gaine au niveau du substrat n'est pas collisionnelle), le faisceau qui vient bombarder le substrat est mono énergétique et les ions atteignent le substrat avec une énergie $E = qV_p$; ce qui n'est pas toujours le cas. Suivant les conditions de préparation (pression du gaz, puissance) utilisées dans la technique de la pulvérisation cathodique, les ions peuvent subir une série de collisions entre la frontière plasma – gaine et le substrat s'accompagnant d'un échange d'énergie sur leur trajet vers le substrat avec les différentes espèces présentes dans le plasma. A la suite de ces collisions, l'ion perd toute son énergie et repart du repos. Ainsi, l'ion arrive au niveau du substrat avec une énergie variable selon la position où la collision a eu lieu. Cela nous amène à introduire la notion de distribution énergétique des ions Ar^+ bombardant le substrat. A notre connaissance, cette distribution est méconnue et n'a pas été calculée. Pourtant, sa connaissance permet de mieux comprendre les phénomènes qui peuvent se produire à la surface du film en croissance.

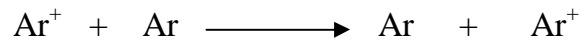
Dans ce qui suit nous présentons les résultats d'un modèle de calcul semi empirique de cette distribution basé sur la connaissance du potentiel du plasma.

Modèle de calcul de la distribution énergétique des ions d'argon

Le modèle est basé sur la collision symétrique ion-atome neutre avec transfert de charge d'une part et de la mesure du potentiel du plasma d'autre part [69]. Avant de procéder au calcul de la distribution, nous posons les hypothèses suivantes :

* le libre parcours moyen des électrons est plus grand que la largeur de la gaine au niveau du substrat ; ainsi, il n'y a pas d'ionisation dans cette région. Tous les ions sont créés dans la zone sombre près de la cible,

* seule la collision symétrique ion - atome neutre avec transfert de charge est prise en compte. Ce type de collision est dominant car il est caractérisé par une large section efficace vu la taille et la concentration élevée des neutres [73-74]. La collision symétrique est définie par la réaction suivante:



C'est-à-dire qu'au cours de la collision un ion se dirigeant vers le substrat perd toute son énergie et sa charge et on assiste à la création d'un autre ion qui part du repos au point de collision (point A sur la *figure 28*).

figure 28 :Variation du potentiel dans le plasma

Ce dernier sera attiré vers le substrat avec une énergie égale à $qV(x)$ où $V(x)$ est la valeur du potentiel au point de collision.

Pour calculer la distribution énergétique des ions d'argon, nous avons suivi une démarche que nous prenons soin de reporter :

Parmi les N_0 ions qui démarrent de la frontière située à $x=L$ (où L est la largeur de la gaine) à partir du plasma (*figure 29*), le nombre d'ions dN_c qui subiront une collision à une position x (exemple A sur la figure 28) et qui se produisent dans un intervalle dx est égal à:

$$dN_c = N_0 \cdot (dx/\lambda) \quad (\text{III.21})$$

λ est le libre parcours moyen des espèces dans le plasma et dépend de la pression de l'enceinte.

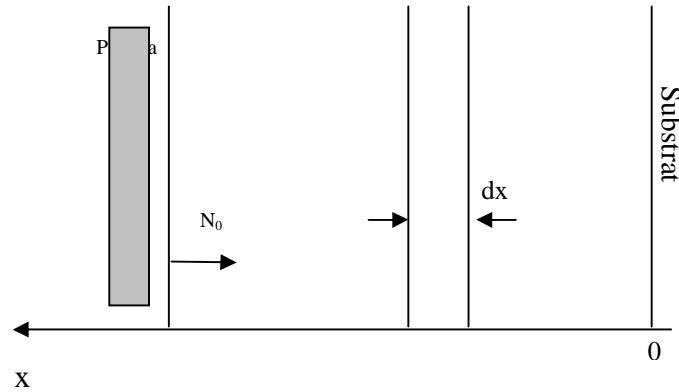


figure 29: Schéma de la région sombre du substrat où se produit la collision ion- ion neutre expliquant le modèle de calcul

Parmi le nombre d'ions dN_c qui ont subi une collision à la position x , nous avons calculé le nombre d'ions qui ne subiront plus de collisions dans leur trajet de la position x jusqu'au substrat. Soit N le nombre de ces ions qui arrivent au substrat avec une énergie égale à $qV(x)$. Il est calculé de la façon suivante:

$$dN = \frac{N_0}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}} dx \quad (\text{III.17})$$

$e^{-\frac{x}{\lambda}}$ représente la probabilité pour qu'un ion ne subisse plus de collisions sur son trajet s'il part de la position x .

La position x peut être éliminée de l'équation (III.17) en la remplaçant par sa relation avec la tension. Pour cela nous avons utilisé l'expression de la distribution spatiale de la tension dans la région de gaine du substrat. Chapman [69] a déterminé cette variation $V(x)$ dans la dite région ; il l'a exprimée comme suit :

$$V_p - V(x) = V_p e^{-(x/\lambda_D)} \quad (\text{III.18})$$

où λ_D est la longueur de Debye exprimée en fonction de ϵ_0 la permittivité du vide et de n_0 la concentration électronique dans le plasma égale à celle des ions. La

longueur de debye renseigne sur la distance de la perturbation du potentiel près du substrat ou de n'importe quel corps plongé dans le plasma.

En remplaçant x par son expression tirée de la relation (III.18) et en tenant compte de la condition initiale qui donne le nombre d'ions arrivant sur le substrat avec une énergie qV_p et qui est égal à $N_0(9/8.e).\mu_i.(V_p^2/L^3)$ [69], la résolution de l'équation (III.17) nous donne la distribution des ions suivante:

$$N(E) = N_0 \left(1 - \frac{E}{E_p}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{9\epsilon_0}{8q} \mu_i \left(\frac{E_p^2}{L^3}\right) \quad (\text{III.19})$$

E et E_p sont égaux aux produit qV et qV_p , afin de passer des potentiels aux énergies, L est l'épaisseur de la gaine qui est prise égale à $10.7 \lambda_D$ [5].

Résultats du calcul et discussion

La **figure 30** montre les résultats de calcul de la distribution énergétique des ions d'argon au niveau du substrat pour une puissance rf de 100 W et une pression de gaz d'argon de 5.10^{-2} mbar.

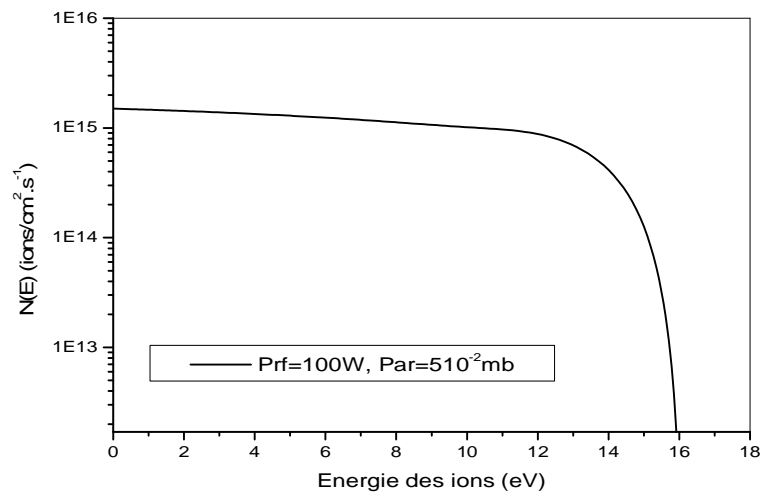


figure 30: Résultats du calcul de la distribution énergétique des ions d'argon bombardant le substrat

Sur la **figure 31** nous avons représenté les distributions des ions pour différentes puissances et deux pressions d'argon. Nous remarquons que pour des puissances et pressions élevées, les ions bombardant le substrat sont plus énergétiques et ont un plus grand flux par comparaison au cas où la puissance et la pression sont faibles. L'effet de la puissance rf est plus important et plus visible quand la pression du gaz est élevée. L'énergie des ions et leur flux peuvent atteindre respectivement 40 eV et 10^{15} ions/cm².seconde, ce qui traduit très bien la grande influence de la puissance rf sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches pulvérisées, et en particulier la concentration de l'hydrogène dans ces couches, car les ions assez énergétiques arrivent facilement à briser la liaison Si-H qui est de l'ordre de 11 eV seulement. L'effet de la puissance rf sur les propriétés physico-chimiques des couches a-Si : H sera exposé dans le prochain chapitre.

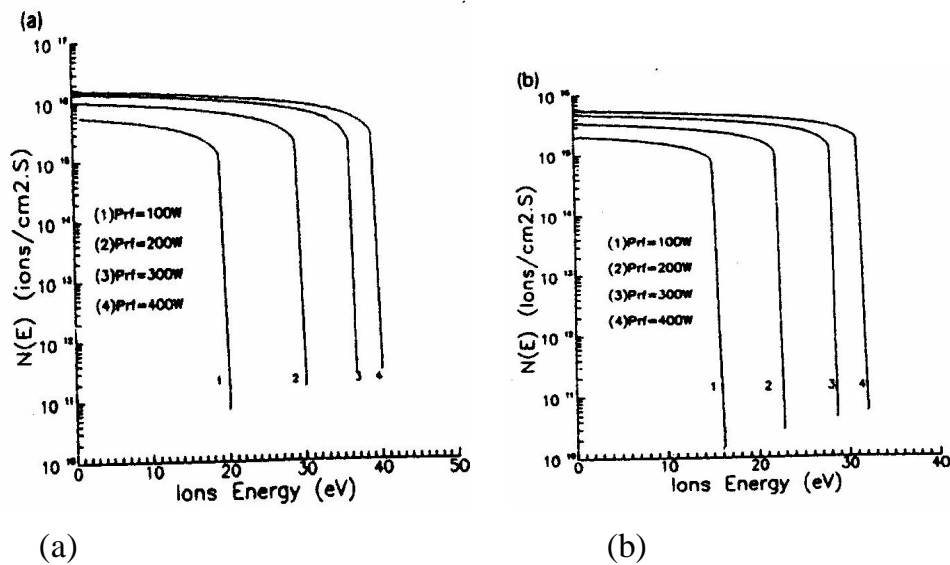


figure 31: Distribution énergétique des ions pour différentes puissance rf et deux pressions d'argon (a) 10^{-1} mb et (b) $5 \cdot 10^{-2}$ mb

Le bombardement ionique peut être mesuré soit par le spectroscope de masse, soit par des sondes à grilles [75-77]. La première méthode permet surtout de distinguer entre les différents ions qui arrivent au substrat (tels que SiH_x^+ , H^+ , Ar^+), mais elle exige un équipement complexe. Les sondes à grilles ou analyseurs électrostatiques peuvent être utilisés pour déterminer la distribution des électrons et ions. Le flux ionique est mesuré en intensité de courant et l'énergie est déterminée à

partir de la tension de polarisation des grilles. Pere Roca [14] a utilisé l'analyseur électrostatique dans un bâti de dépôt de silicium amorphe hydrogéné par la méthode de décharge luminescente. La puissance rf utilisée est faible (ce qui est communément utilisé dans la décharge luminescente pour éviter d'obtenir un dépôt sous forme de poudre). Les allures des distributions énergétiques des ions qu'ils ont rapportées sont semblables à celles que nous avons obtenues, quoique la confrontation des résultats ne soit pas toujours possible. Par exemple pour une pression de 5.10^{-3} mbar nous avons calculé un flux de 3 à $7.5.10^{12}$ ions/cm².s, soit un courant de 0.5 à 1.2 μ A/cm². Ce qui est dans l'ordre de grandeur qu'ils ont mesuré.

Quand la pression est élevée, les ions subissent plus de collisions sur leur trajet vers le substrat, comme on peut le déduire sur les allures des distributions de la *figure 31*. La courbure est plus relevée quand la pression est faible car dans cette situation la gaine est moins collisionnelle et l'ion perd peu d'énergie avant d'arriver au substrat (augmentation du libre parcours moyen des ions). Il faut noter que la distribution énergétique des ions dépend de la pression des gaz par l'intermédiaire du rapport $\lambda d / \lambda$.

Les ions qui arrivent sur le substrat ne sont pas incorporés dans le réseau du film, mais ils y dissipent leur énergie cinétique. Ainsi le bombardement ionique provoque le chauffage du substrat. Ce qui nous a amené à exploiter le phénomène de chauffage du substrat pour vérifier la validité du modèle. L'énergie E_i apportée par les ions au niveau du substrat peut être facilement calculée à partir de la fonction de distribution par intégration :

$$E_i = \int N(E) dE$$

D'autre part, cette énergie est estimée à partir de la mesure de l'élévation de la température du substrat (isolé thermiquement de l'ensemble de la chambre de dépôt) qui est suivie par un thermocouple. Cette méthode de mesure de calorimétrie est largement utilisée dans l'implantation ionique pour déterminer l'énergie des ions implantés.

La **figure 32** montre les variations de l'énergie calculée et mesurée en fonction de la puissance rf et pour une pression de gaz de 5.10^{-2} mbar.

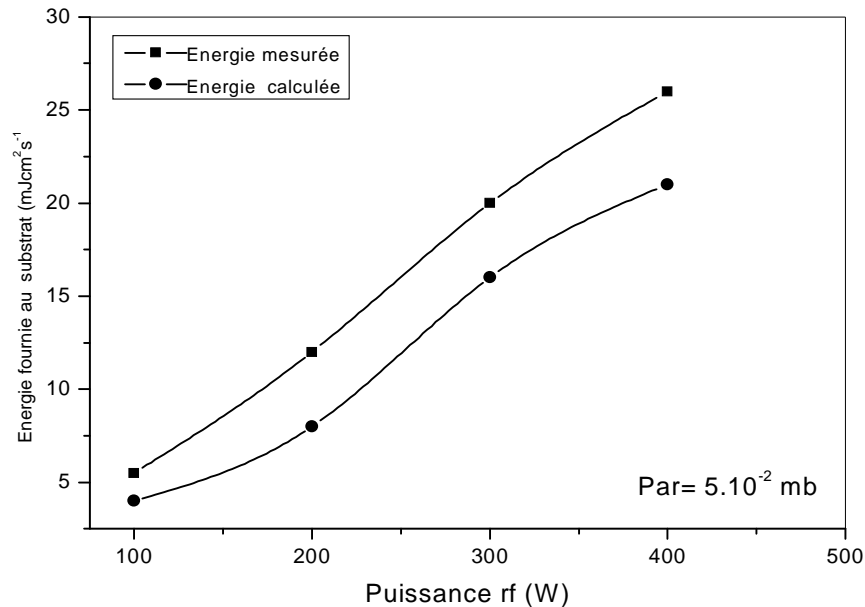


figure 32 : Energie fournie au niveau du substrat calculée à partir de notre modèle et mesurée par calorimétrie

L'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques est attribué à l'effet des autres espèces qui bombardent le substrat, en l'occurrence les électrons qui ont été négligés dans notre modèle. Cependant, il faut noter que cette différence est faible; ce qui souligne l'importance du bombardement des ions d'Argon devant celui des autres espèces, et est en accord avec l'hypothèse du modèle à savoir que l'interaction du plasma avec le substrat est dominée par le bombardement ionique.

III.3.2 Bombardement électronique

A part quelques électrons secondaires émis de la cible, la majorité des électrons présents dans le plasma thermalisent avant d'atteindre le substrat. Leur énergie est de quelques électronvolts, ils suivent les fluctuations du signal rf. Contrairement aux ions Ar⁺, ils sont freinés par le champ électrique de la région sombre entre le plasma et le substrat. Seuls les électrons les plus énergétiques peuvent franchir cette barrière. En utilisant, le potentiel de retardement, le courant ionique et électronique a été déterminé au niveau de la cible et du substrat pour une

pression de 5.10^{-3} mbar. Le flux des électrons au niveau du substrat est faible par rapport à celui des ions.

III.3.3 Bombardement des atomes neutres

Les atomes neutres ne sont pas affectés par le champ électrique entre le substrat et le plasma. Parmi ces particules, il faut noter les atomes de silicium et les atomes d'argon neutralisés au niveau de la cible. L'énergie de ces éléments à l'arrivée du substrat dépend de leur énergie de départ à la sortie de la cible et de leur distance de thermalisation. Cette distance de thermalisation est donnée par le modèle de Westwood [78]. Dans le cas des atomes de silicium dans un plasma d'argon, elle s'exprime par :

$$D = 5.7P_{\text{ar}}^{-1} \ln (E_o / E_g)$$

P_{ar} est la pression d'argon, E_o est l'énergie initiale des atomes de silicium et E_g est la température du gaz ($3/2 KT_g$) où K est la constante de Boltzmann. Westwood a pris T_g égale à 300°K , Anderson [79] l'a choisie égale à 470°K . Il est évident que T_g varie d'une décharge à l'autre ; on peut considérer qu'il y a un équilibre thermique entre le gaz et le substrat.

Ce qui a été confirmé par les résultats de Tardy [80] qui a travaillé dans les mêmes conditions que les nôtres. Ainsi donc les bombardements des neutres et des électrons sont moins importants que celui des ions.

III.3.4 L'effet des radiations

La lumière émise du plasma peut également affecter la croissance du film, comme toute radiation le fait sur la matière. Ce phénomène est mal connu et à notre connaissance aucune étude n'a été faite sur l'influence des radiations du plasma sur les propriétés des couches a-Si : H. Les difficultés de ce genre d'analyse viennent du fait qu'il faut faire des caractérisations in situ tout en séparant l'effet des radiations de celui des autres éléments bombardant la couche, ce qui n'est pas une tâche facile.

III.3.5 Mesure de la contrainte au niveau du substrat

Pour avoir une idée sur les contraintes que subit le substrat au cours de la croissance du film et qui sont causées par le bombardement des différentes espèces citées précédemment, nous avons utilisé le montage réalisé par Aida[81] et qui est représenté sur la *figure 33*.

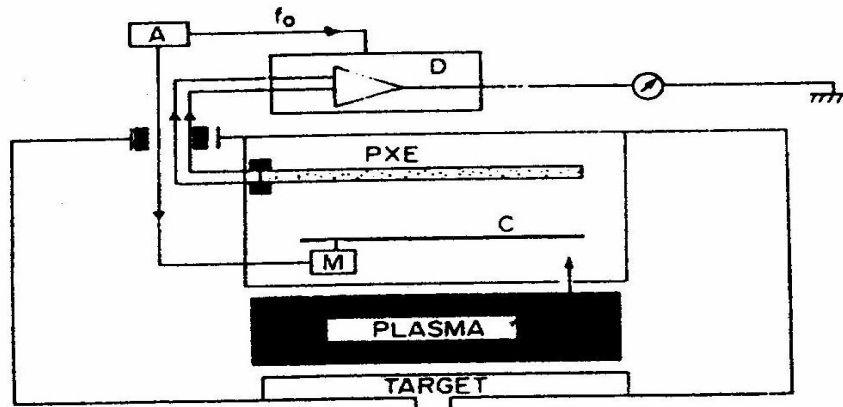


figure 33: Schéma du montage de mesure de contrainte au niveau du substrat [81]

Le principe de mesure repose sur la conversion de la force d'impact de l'ion en signal électrique à l'aide d'une lame piezoélectrique en céramique type PXE 5. Ce type de lame utilisée convient aux applications de très faible puissance, ce qui correspond à notre cas. La lame PXE convertit la force de l'impact en une charge q recueillie sur les électrodes. La charge q est proportionnelle à la déflexion.

L'arrivée des ions sur la lame est modulée par un hacheur C qui est un disque troué alimenté par un moteur M. Le signal aux bornes de la lame est lu et amplifié à l'aide d'un détecteur synchrone.

La *figure 34* représente le résultat de la mesure de la force au niveau de la surface du film pour différentes puissances rf et de deux pressions d'argon.

On voit que lorsque la puissance ou la pression augmente, la force mesurée croit. L'augmentation de la contrainte avec la puissance a pour cause l'augmentation de l'énergie des espèces bombardant le substrat et spécialement les ions d'argon.

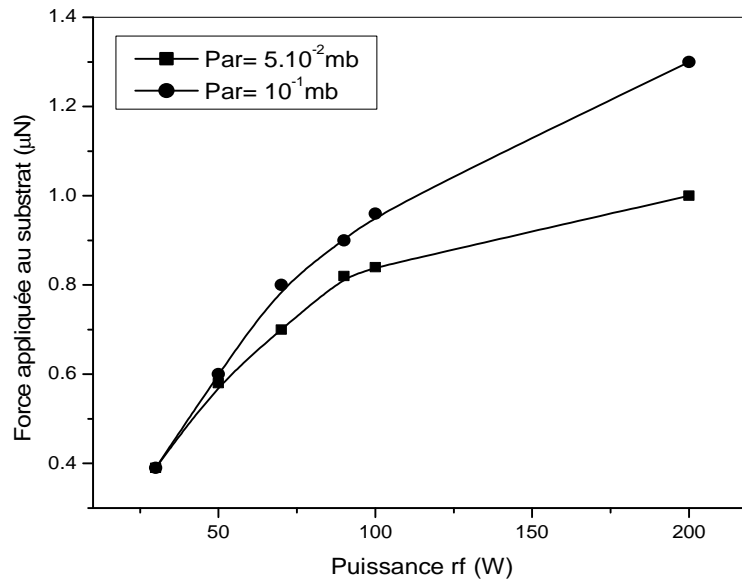


figure 34: Contraintes mesurées au niveau du substrat pour différentes puissances

Cependant, l'influence de la pression sur la contrainte est due à la croissance du nombre d'ions Ar^+ arrivant au niveau du substrat. Ces contraintes ont des effets décisifs à la fois sur les propriétés structurales d'une part et sur les propriétés optiques et électriques d'autre part. Les films déposés avec des puissances rf élevées subissent des contraintes importantes, ce qui peut avoir comme conséquence une densification des couches et une grande influence sur la mobilité des atomes sur la surface du film.

CHAPITRE IV

Croissance des couches pulvérisées

Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude des troisième et quatrième étapes du dépôt des couches. Nous étudions le comportement des espèces arrivées au niveau du substrat, le mécanisme de croissance pour parvenir à la constitution de la couche puis sa morphologie.

L'attention attribuée à l'étude de la croissance des matériaux amorphes nous permet d'améliorer les propriétés des couches pour arriver aux structures souhaitées. La technique qui a montré la meilleure adaptation à l'étude de la microstructure des couches minces au a-Si :H est l'ellipsométrie in situ. Les expériences spectro ellipsométriques, ont révélé que la croissance des couches est influencée par les conditions de dépôt et la nature du substrat [82-83].

Potts et al [84] ont étudié l'effet de la puissance rf sur les couches de silicium amorphe hydrogéné déposées par décharge lumineuse et ils ont conclu que l'effet du bombardement ionique dépendait de la puissance rf et qu'il était similaire à celui de la température de substrat, donc de la mobilité des atomes à la surface.

Jusqu'à présent, aucune explication n'a été donnée sur le comportement de la croissance des films déposés par pulvérisation cathodique avec le bombardement ionique ou la température de substrat. Nous présenterons ici une tentative d'interprétation de cet effet. Nous allons nous intéresser à l'effet de la température et de la Puissance rf sur la nucléation, la croissance et les propriétés des films. Un vide très poussé permet de suivre avec précision et en temps réel la croissance de la couche.

IV.1 Etude théorique du mécanisme de croissance

Le mécanisme de croissance et les caractéristiques des couches minces de silicium amorphe déposées par plasma dépendent des conditions de dépôt telles que la puissance rf de la décharge et la température de substrat. Ces deux paramètres contrôlent la mobilité des adatoms et des précurseurs ainsi que les réactions en surface du film croissant. En revanche, la puissance rf pouvant altérer l'énergie et le flux des espèces bombardant le substrat, nous verrons donc son effet et celui de la température de substrat sur la croissance des couches.

IV.1.1 Les phénomènes de nucléation et de croissance

Les phénomènes de nucléation et de croissance des couches obtenues par pulvérisation présentent deux particularités :

- la répartition uniforme et la plus grande densité des îlots de croissance font que l'on obtient une couche continue de faible épaisseur (on attribue à cette caractéristique le fait que les couches pulvérisées sont en moyenne bien adhérentes),
- la conséquence de la forte densité d'îlots est que la dimension des gains (microcristaux) des couches pulvérisées est en général assez faible. C'est ainsi qu'on peut obtenir des couches amorphes [17].

Pour comprendre les phénomènes de nucléation et de croissance, il suffit de passer en revue comment s'effectue le dépôt à l'échelle atomique puis le processus évoluant avec l'arrivée des adatoms à la surface du substrat jusqu'à l'édification du film. Cela est d'un intérêt considérable pour l'amélioration des performances des systèmes.

D'après l'étude de Knights [85-87], un modèle, permet d'affirmer que la croissance des films déposés par pulvérisation cathodique commence par la nucléation à la suite de la condensation des premiers atomes sur le substrat nu.

Les films ne croissent pas de façon uniforme. La rugosité du substrat et la répartition des îlots de croissance conduisent à une évolution préférentielle du dépôt dans le sens de la normale au substrat. Il en résulte une structure de type colonnaire selon la nature de substrat. Cette structure disparaît dans le cas où les films sont déposés dans des conditions favorisant le bombardement ionique.

Cette étude se présente sous deux approches théoriques:

La première est une approche atomique ; elle permet de comprendre comment se constitue la couche d'atomes dès les premiers instants. Elle porte surtout sur la discussion de la formation ou germination du noyau : c'est la nucléation. C'est en fait la première formation de la couche atomique à partir d'un gaz, d'un liquide ou d'une solution. Les systèmes à nucléation sont des milieux à plusieurs phases, généralement deux. La phase primaire, sous certaines conditions, évolue jusqu'à la transformation totale vers la phase finale par la formation de grains appelés « nucléi » (ou nucléons). Ce modèle est donc applicable à tous les films déposés avec changement de phase.

Quant à la deuxième approche théorique, c'est la croissance des nucléi qui ont pris naissance et qui grandissent d'une manière aléatoire sous l'influence d'une excitation extérieure (essentiellement P_{rf} et T_s) apportant au système une énergie d'activation. Elle permet d'analyser et de décrire avec précision l'évolution de la microstructure du film au a-Si:H durant la croissance ; de la première monocouche constituée jusqu'à l'épaisseur finale d'un micromètre. La surface est alors rigide, hémisphérique ou colonnaire c'est le dépôt ou la croissance du film.

Sur la base du modèle de Knights, nous tentons de retrouver ces phases dans notre investigation et d'expliquer la rugosité de surface des films. Le choix des paramètres a été fait suite à une synthèse bibliographique ; choix judicieux pour permettre une étude en vue de comprendre les phénomènes de nucléation et de croissance des couches minces de a-Si:H déposés par la pulvérisation cathodique. La combinaison de l'influence de la température de substrat et de la puissance rf nous permet de les comprendre. Leurs effets sur les propriétés des films sont systématiquement étudiés.

La nucléation

Il arrive sur le substrat un nombre astronomique d'atomes par seconde (10^{12}) qui s'empilent. Il est donc tentant de comparer la croissance des couches déposées avec la formation d'une couche de neige sur un trottoir un jour d'hiver. On pourrait penser que les atomes arrivant sur la surface s'entassent les uns sur les autres comme le font les flocons de neige. Mais l'image de la neige néglige un facteur fondamental : en général, les atomes bougent à la surface. Ce mouvement erratique appelé diffusion et qui est dû à l'agitation thermique, joue un rôle capital dans

l'édification de la couche atomique. Une équipe de chercheurs de l'école polytechnique fédérale de Lausanne a suivi le dépôt de la couche monoatomique dès le tout premier stade de sa formation à l'aide d'un microscope à effet tunnel spécialement conçu pour fonctionner sous vide. Ils résument que la formation de la couche monoatomique parcourt trois phases successives qui constituent le modèle de nucléation:

** le dépôt proprement dit des atomes sur le substrat*

Au cours du dépôt, les adatoms (atomes silicium qui se lient à la surface sans pénétrer en volume) atterrissent aléatoirement sur la surface du substrat sous forme de vapeur comme l'arrivée des gouttelettes d'eau sur un couvercle.

** la diffusion horizontale*

Elle constitue le point clé de la croissance des couches. Après leur adsorption, les atomes déposés vont migrer sur la surface ; en effet, l'agitation thermique du substrat le fait sauter d'un site à l'autre. Il en résulte un déplacement erratique sur la surface. Un adatome y transmet son énergie cinétique : il devient lié ou il désorbe. A une certaine température du substrat, les atomes arrivés à la surface remuent davantage et poussent l'atome adsorbé jusqu'au site adéquat où il est piégé. Aussi, nous retenons que la vitesse de diffusion augmente quand on chauffe le substrat. A ce stade, les atomes se regroupent pour former des nuclei de quelques atomes en moyenne.

** les interactions des atomes adsorbés qui se rencontrent*

Que se passe-t-il lorsque deux atomes migrants se rencontrent ? Ce processus dépend des matériaux utilisés et des méthodes de dépôt. La température du substrat et la pression des gaz jouent un rôle important dans cette étape en affectant la mobilité des atomes. Trois scénarios sont envisageables pour l'issue de deux atomes adsorbés qui se rencontrent :

- * ils se collent puis se séparent au bout d'un certain temps,
- * ils se collent puis se déplacent ensemble,
- * ils se collent définitivement et ne bougent plus.

On suppose que l'attraction est assez forte pour résister à l'agitation thermique - scénario vraisemblablement dominant aux basses températures car l'énergie thermique fournie par le substrat est assez faible et ne suffit pas pour casser la liaison entre deux atomes.

Au début, les îlots se multiplient très rapidement tout en restant petits. Lorsque le dépôt se fait sur un substrat métallique, l'existence d'une surface rugueuse est attribuée à une difficile combinaison du nucleus empêchant ainsi le contact entre deux nuclei. C'est le type de la nucléation hémisphérique, un réseau hexagonal des nuclei hémisphériques du a-Si :H est créé avec une distance moyenne d entre eux. La taille des îlots devient comparable à la distance qui les sépare. La couche découverte est à peu près égale à la distance internucléaire. Sur la *figure 35a* est schématisé ce modèle de nucléation. En revanche, à plus haute température, on s'attend à une instabilité. Les atomes ne peuvent pas arriver à se coller aux autres à la surface, des îlots plus ou moins pointus vont former l'aspect de la couche qui sera du type *figure 35b*. Pour les deux types de couches représentées en figure a et b, adieu la couche idéale pour les applications électroniques.

Le processus de nucléation dépend aussi de la stabilité des petits groupes créés et de leur forme. La nucléation a lieu quand un groupe assez large et stable de la nouvelle phase se forme sur la surface. Nous souhaitons alors examiner la stabilité du groupe en supposant que la collision est non élastique et que quelques atomes ont tendance à ce coller ensemble. La supposition est raisonnable puisque nous nous intéressons ici surtout aux atomes qui sont aptes de la formation d'une phase stable. Si le groupe d'atomes est stable et ne doit pas se dissocier et s'il peut être joint par un autre atome pour former un groupe plus stable, la stabilité des groupes croît avec l'augmentation de taille jusqu'à la formation de la nouvelle phase.

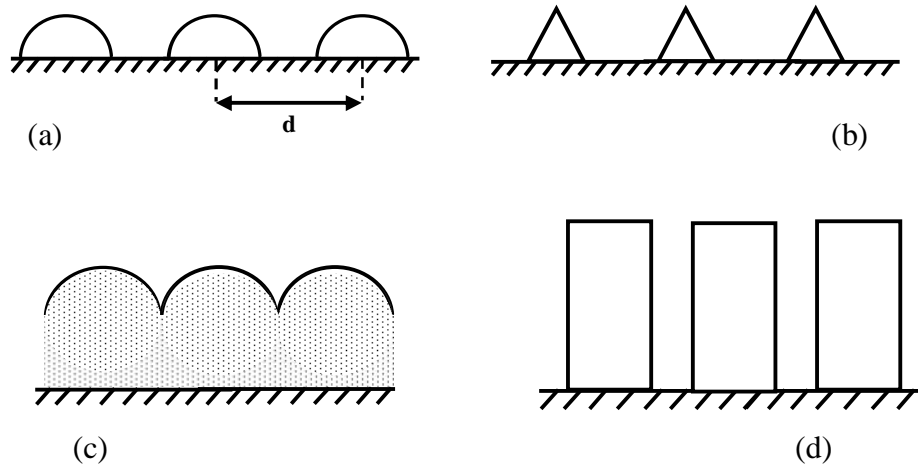


figure 35: Schéma représentant les modèles de nucléation et de croissance

Le phénomène de croissance

Lorsque le flux des adatoms continue d'arriver sur la surface du substrat, le nombre des nuclei se stabilise tandis que leur taille augmente. Ils s'incorporent aux nuclei déjà déposés. C'est pourquoi, ces derniers grossissent. Lorsque le dépôt est réalisé sur un substrat métallique, le rayon de chaque nucléi augmente continuellement, les nucléis continuent alors à grandir jusqu'à ce que les hémisphères arrivent à se toucher ; ce qui provoque une complète combinaison du nucléi et l'on s'achemine vers une couche continue mais la rugosité demeure importante. C'est le cas du dépôt de type PVD sur un substrat métallique qui sera le même que le type CVD voir *figure 35 c* représentée ci-dessus.

En général, cela est valable lorsque le mécanisme de croissance est observé quand le a-Si:H est déposé sur un substrat métallique ou sur du silicium cristallin. Cependant dans le cas où le substrat utilisé est du verre (c'est notre cas), une certaine proportion des atomes pulvérisés hautement énergétiques est capable de pulvériser le substrat créant des centres de nucléation. Le plasma de silane le réduit particulièrement durant chaque étape de la croissance. Tout cela favorise une surface non lisse accentuée davantage vers les colonnes. Cette dernière phase assure un développement du film en volume sous forme microstructurale colonnaire (*figure 35d*). La surface est alors rugueuse et non lisse [82].

IV.2 Approches expérimentales sur l'étude de la nucléation

En vue d'étudier la nucléation dans le cas des films obtenus par pulvérisation, nous avons adopté deux approches expérimentales ; l'une par l'étude de la rugosité de surface et l'autre par la considération des états d'interface à travers la détermination du potentiel de surface. En réalité, l'étude expérimentale de la nucléation est très compliquée car elle nécessite des équipements avec des mesures in situ telle que l'ellipsométrie. De plus, le phénomène de nucléation est rapide, ce qui rend son suivi difficile.

IV.2.1 La rugosité de surface

Etant donné que la structure des films est colonnaire, le rayon de courbure de la rugosité de surface est pratiquement égal à celui du nucléus tout à fait au début de la croissance. Par conséquent, la mesure de la courbure de la rugosité de surface nous renseigne sur la taille des nuclei qui ont pris naissance durant la phase de nucléation.

La *figure 36* représente notre étude sur la rugosité de surface en fonction de la variation de la température de substrat pour les deux puissances choisies.

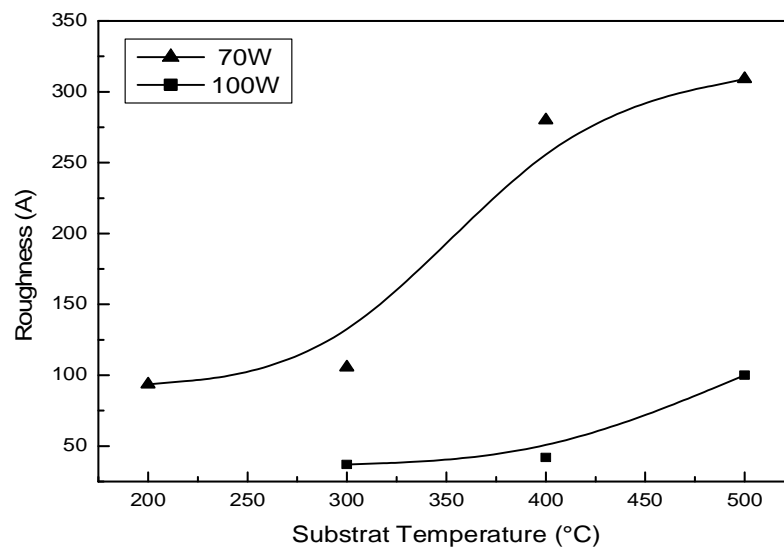


figure 36: Variation de la rugosité de surface en fonction de la température

Nous remarquons qu'à température élevée (à partir de 300°C), la rugosité de la surface est importante. On comprend par là que lorsqu'on réchauffe le substrat, on

augmente la vitesse de diffusion des atomes et le nombre de nuclei formés est plus faible car les atomes incidents sont piégés par les nuclei déjà collés avant d'avoir pu rencontrer un autre atome. On comprend aussi pourquoi peu de nuclei supplémentaires sont créés au fur et à mesure que le dépôt se prolonge. Au bout d'un moment, la température de la surface augmente encore et la mobilité des atomes aussi. En effet, les nuclei sont suffisamment rapprochés pour que la plupart des atomes adsorbés en trouvent un sur leur chemin de diffusion, sans auparavant rencontrer un congénère isolé. Il est admis que la température réduit le nombre de centres de nucléation, la taille du rayon augmente et la stabilité est atteinte. Les espaces vides dans le matériau sont réduits (film plus dense) et la structure colonnaire disparaît. A faible puissance (70W), la température réduit le nombre de centres de nucléation, la taille du rayon augmente et la stabilité est atteinte, les nuclei se collent sur la surface mais leur taille n'est pas assez grande pour en faire une surface uniforme. Lorsque la puissance est de 100W, son effet est identique à celui de la température de substrat. Les centres de nucléation sont plus faibles et les nucléi sont attirés vers les sites déjà présents, ils s'élargissent davantage et l'on s'achemine vers une surface moins rugueuse.

A faibles températures, la taille du nucleus augmente et la probabilité de création de petits groupes collant à la surface diminue avec l'augmentation de la taille, ils se séparent alors au bout d'un temps très court (choc élastique). Les centres de nucléation sont alors élevés et la taille du nucléi restera faible. Les petits groupes ne sont pas assez larges pour être stables. Le processus de nucléation ne commence que lorsqu'il y a stabilité et la couche n'est formée qu'à partir de 300°C. Lorsque le flux est élevé pour la puissance de 100W, la surface est très peu rugueuse à cause de la stabilité des nucléi.

IV.2.2 Mesure du potentiel de surface

La deuxième approche est basée sur l'étude des états d'interface (ou défauts de structure) dus aux liaisons pendantes et qui sont sensibles à la structure.

L'ellipsométrie n'étant pas disponible dans notre laboratoire, nous avons eu recours à la structure MIOS (Metal-Isolant-Oxide-Semiconductor) connue pour être un important et probant outil dans l'étude de la densité d'états d'interface à travers la

détermination du potentiel de surface. Il est bien connu que la caractéristique (I-V) d'une telle structure est extrêmement sensible aux états d'interfaces entre l'isolant et le semi conducteur qui se manifeste par une barrière de potentiel ou potentiel de surface. Ce dernier a donc été déduit à l'interface a-Si:H/oxyde à partir des caractéristiques courant-tension de la structure MOS et de l'énergie d'activation de la conductivité à l'obscurité [88]. Ces états ont pour origine les défauts de structure dans les premières monocouhes à l'interface.

Ainsi, la détermination du potentiel de surface et par conséquent les états d'interface nous renseignent sur les défauts de structure aux premiers instants de dépôt donc sur la phase de nucléation. Pour ce faire, nous avons réalisé une structure MIOS où le semi conducteur est une couche mince de silicium amorphe et le substrat est une couche isolante SiO₂ qu'on a fait croître par oxydation thermique sur du silicium monocristallin fortement dopé. Les détails expérimentaux sont reportés dans l'article [88].

Pour les structures MIOS étudiées, nous avons réalisé une série d'échantillons dont la superposition est schématisée sur la *figure 37*, en variant les conditions de dépôt des couches minces semi conductrices et tout en prenant soin d'avoir des substrats identiques.

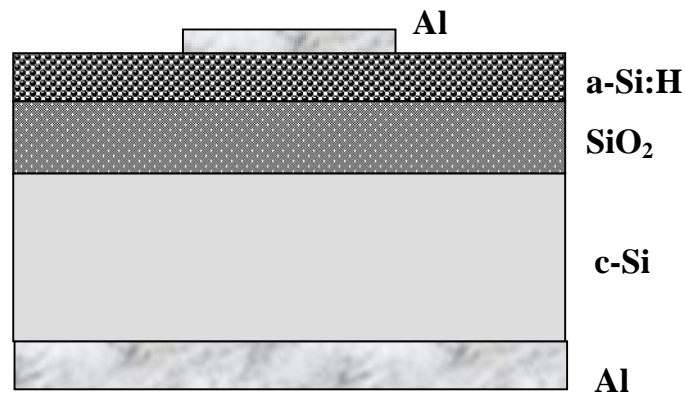


figure 37 : Schéma représentant la structure MIOS au a-Si:H

Nous avons reporté sur les *figures 38, 39* et *40* les variations de la vitesse de croissance et du potentiel de surface en fonction de la température de substrat, le taux d'hydrogène et l'hélium.

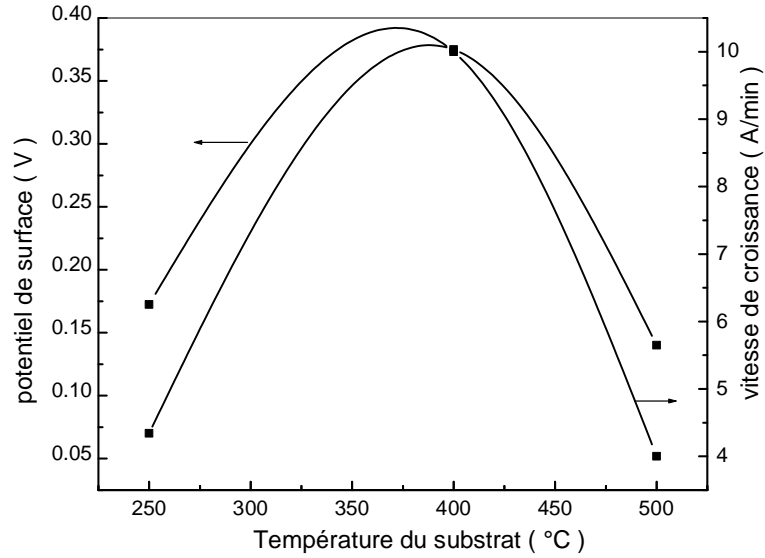


figure 38: Variation du potentiel de surface et de la vitesse de croissance avec la température de substrat

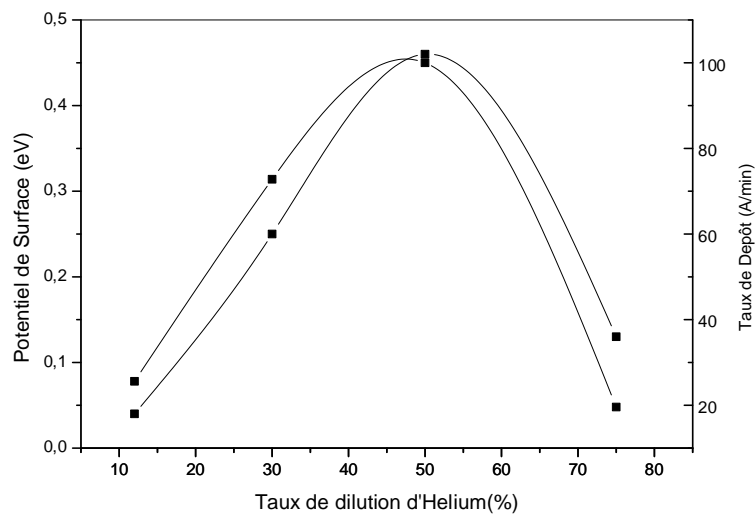


figure 39 : Variation du potentiel de surface et de la vitesse de croissance avec la concentration de l'hélium

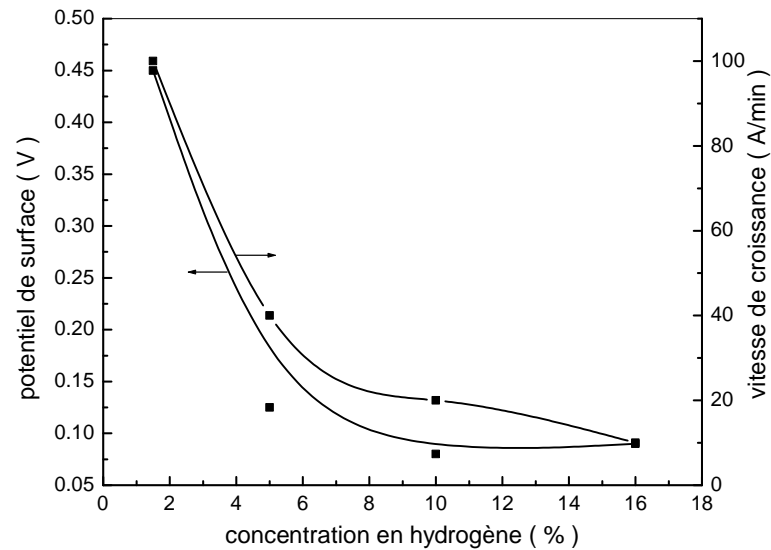


figure 40 : Variation du potentiel de surface et de la vitesse de croissance avec la concentration de l'hydrogène

D'après ces figures, on constate que quelque soit les conditions d'élaboration, le potentiel de surface obéit à la même loi de variation que la vitesse de croissance. Ce qui nous amène à conclure que les états d'interface durant la phase de nucléation sont très étroitement liés à la vitesse de croissance. Ainsi, dans les conditions d'élaboration conduisant à une forte vitesse de croissance (qui peut être due à un flux élevé des adatoms contrôlé par la puissance rf), nous avons noté une élévation des états d'interfaces. Ces conditions sont accompagnées d'une phase de nucléation caractérisée par un taux élevé de nucléi de faible taille, ce qui augmente les états d'interface.

Ainsi, un taux de dépôt élevé, c'est-à-dire un rapide mécanisme de croissance et un large flux d'adatoms sur la surface en croissance conduit à un désordre de la disposition atomique au voisinage du substrat. Nous déduisons à partir de nos résultats que dans les conditions conduisant à des taux de croissance élevés, l'interface film-substrat est une couche défectueuse (avec beaucoup de défauts) caractérisée par un large potentiel de surface[88].

IV.2.3 Modèle de nucléation

D'après les résultats obtenus par les deux approches précédentes, nous proposons un modèle de nucléation de la structure colonnaire des films minces au a-Si :H déposés par pulvérisation cathodique illustré sur la **figure 41**. En effet, la rugosité du substrat et la répartition des îlots de croissance conduisent à une croissance préférentielle du dépôt dans le sens de la normale au substrat.

figure 41 : Variation de la structure des couches pulvérisées avec la température de substrat et la puissance rf

Notre modèle suggère que l'élévation de la température de substrat augmente la diffusion des atomes en surface et facilite la jonction des îlots, de même qu'elle favorise l'augmentation de la dimension des grains. Celle de la puissance rf la réduit. Nous l'avons établi comparativement à celui de B.A.Movchan [89]. Il faut rappeler que ce dernier est le seul modèle de structure de croissance colonnaire des couches minces obtenues par pulvérisation connu jusqu'à ce jour (**figure 42**). La structure dépend essentiellement de la température de substrat et de la pression d'argon.

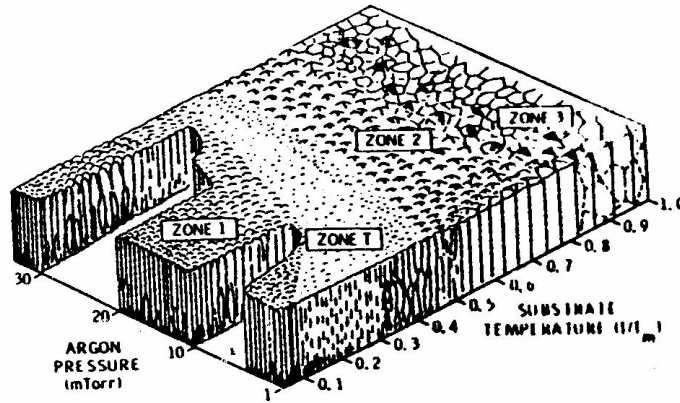


figure 42: Variation de la structure des couches pulvérisées en fonction de la température du substrat et la pression d'argon (T_m est la température de fusion du matériau) [89]

Le modèle permet de suivre la variation de la structure en fonction de la pression totale du gaz (P_t) et de la température réduite du substrat (T_s/T_m) où T_m est la température de fusion du silicium et T_s la température du substrat. Plus la température est élevée, plus les colonnes sont grosses et jointives. Plus la pression d'argon est élevée, moins elles sont jointives et moins denses sont les couches.

En réalité, ces deux paramètres ne sont pas les seuls qui affectent la croissance des couches et qui conduisent à une variation de leur morphologie. La technique de la pulvérisation cathodique est très sensible aux paramètres de dépôt telles que la puissance rf, la température de substrat et la pression des gaz. La comparaison entre les deux modèles nous amène à conclure que nous obtenons les mêmes effets de la température de substrat mais que la puissance rf agit en sens inverse de la pression d'argon. Rappelons que l'augmentation de la puissance rf ou la réduction de la pression d'argon engendre une augmentation de l'énergie des espèces notamment les ions d'argon (*figure 21*). Ce qui traduit le parfait accord entre les deux modèles, étant donné que le bombardement des ions influe sur la phase de nucléation.

IV.3 Mécanisme de croissance et propriétés des films

Nous avons quand même quelques idées sur la formation des couches ; une compréhension qui est sans doute utile pour améliorer leurs propriétés. Pour obtenir un matériau ayant de bonnes qualités, un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation. Une couche mince de a-Si:H

est caractérisée par son épaisseur, son contenu en hydrogène et ses modes de liaison avec le silicium, son gap optique et ses propriétés électriques telles que la conductivité et la photoconductivité ; ce qui exige une analyse systématique des propriétés optiques et électriques du film élaboré.

IV.3.1 La vitesse de croissance

La vitesse de croissance ou taux de dépôt est obtenue en faisant le rapport entre l'épaisseur mesurée sur le temps de dépôt. Cela suppose qu'elle est uniforme le long du processus de croissance.

La vitesse de croissance d'un film mince a-Si:H obtenu par pulvérisation dépend du flux de silicium, sous sa forme atomique ou liée à un radical SiH_n ($n=1\dots3$), qui arrive sur le substrat et qui dépend du taux de pulvérisation de la cible. Il a alors été admis que la vitesse de déposition dépend de la puissance rf car elle est la conséquence du taux de pulvérisation de la cible qui augmente avec l'énergie des ions d'argon. La variation de la vitesse de croissance de la couche avec la puissance rf représentée sur la **figure 43** s'explique par la variation du taux de pulvérisation.

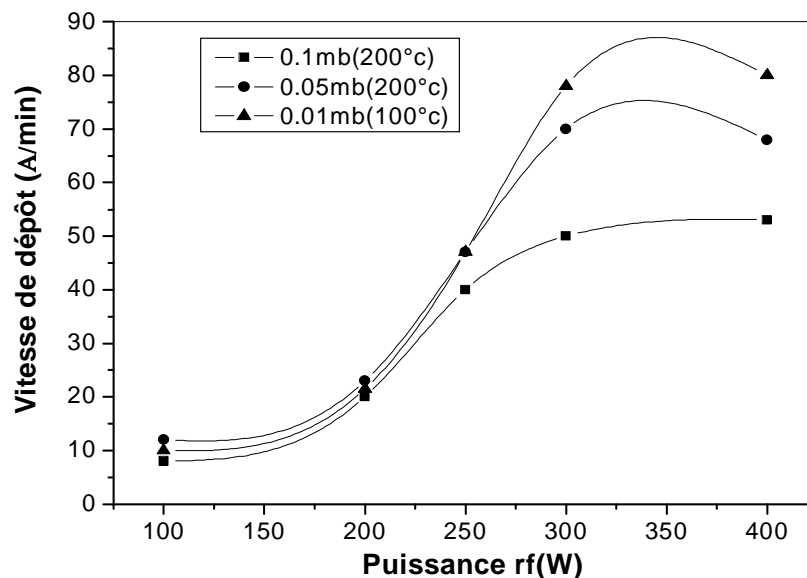


figure 43 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance rf pour différentes conditions d'élaboration

En effet, elle sature quand la puissance de préparation est élevée ($\geq 300\text{W}$) alors que le taux de pulvérisation demeure croissant. Ce phénomène de limitation de vitesse peut être causé par le phénomène de re-pulvérisation de la couche par le bombardement ionique. Ce phénomène devient important quand la puissance et la température de substrat sont élevées.

Il a, par contre, été admis que la vitesse de croissance est indépendante de la température de substrat [69], cependant il faut noter une absence d'unanimité de l'influence de la température du substrat sur la vitesse de croissance puisque des auteurs ont rapporté qu'elle décroît avec l'augmentation de T_s selon les conditions du plasma [90-91]. On peut voir la variation de la vitesse de croissance dans le cas de nos films déposés par pulvérisation cathodique avec différentes températures de substrat et deux puissances rf 70 et 100 W sur la *figure 44*.

Dans les deux cas des puissances rf étudiées, la vitesse de croissance augmente avec la température du substrat en passant par un maximum puis décroît lorsqu'on augmente davantage la température. Nous remarquons aussi que la vitesse de croissance est plus grande dans le cas de la puissance rf de 100W, la vitesse de croissance est pratiquement le double de sa valeur dans le cas des films préparés à 70W.

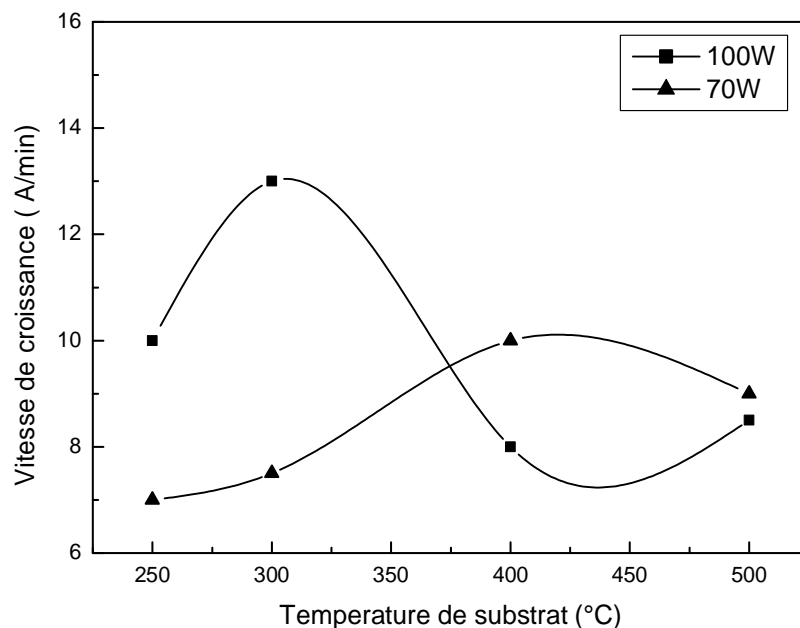


figure 44: Variation de la vitesse de croissance avec la température de substrat

Des recherches ont été faites sur des films de a-Si :H déposés par décharge lumineuse du silane [92]. Dans ce cas, l'influence de la température du substrat en relation avec la puissance rf de décharge utilisée sur la vitesse de croissance a été partagée en deux régimes :

- * régime de faible puissance (Prf inférieure à 10W) ; dans cette gamme la vitesse de croissance augmente linéairement avec la température de substrat,

- * régime de forte puissance (Prf supérieure à 10W) le comportement de la vitesse de croissance en fonction de Ts est semblable à nos résultats.

Sur cette idée, l'interprétation de la courbe de la **figure 44** nous oblige à partager l'influence de la température de substrat en trois régions. Ces variations sont dues au taux de couverture de l'hydrogène au niveau de la surface du film en croissance.

Dans la région des faibles températures ($T_s < 300^\circ\text{C}$), le taux de croissance du film est déterminé par le flux d'arrivée des adatoms sur le substrat chauffé modérément. Cela explique l'augmentation de la vitesse de croissance à puissance rf élevée car le flux des espèces devient plus important. Il est donc fonction croissante de la puissance rf ; ce qui permet aux espèces d'être hautement réactifs..

Dans la région de moyenne température ($300^\circ\text{C} < T_s < 400^\circ\text{C}$) le taux de dépôt augmente pour atteindre sa valeur maximale. Dans cette gamme de température, le taux de dépôt est gouverné par le flux d'arrivée des adatoms à la surface.

Par ailleurs, on remarque également que la température correspondant au maximum se déplace vers les basses températures lorsque la puissance rf augmente. La vitesse de dépôt maximale est obtenue à 400°C pour une puissance rf de 70W et à 300°C dans le cas de la puissance rf de 100W. Cela s'explique par le fait qu'au cours de la croissance des films, la surface de ces derniers est soumise à deux sources de chauffage ; la première est la source externe où la température est considérée comme étant la température de substrat et la deuxième est une source interne due au bombardement des espèces qui arrivent du plasma, spécialement les ions d'hydrogène et d'argon dont l'énergie est fonction croissante de la puissance utilisée. Par conséquent, on peut définir une température de substrat effective T_{eff}

qui sera la somme de la température du substrat T_s et de la température T_{rf} due au chauffage par le bombardement ionique :

$$T_{eff} = T_s + T_{rf},$$

la température T_{rf} augmentant avec la puissance rf [93].

IV.3.2 Propriétés optiques : absorption dans l'infra rouge

Le spectre de transmission dans l'infra rouge représenté dans la *figure 15* a montré différents pics d'absorption caractéristiques de la présence de l'hydrogène dans nos films. Nous avons observé un pic à 2140 cm^{-1} et d'autres échantillons ont montré des pics à 640 et 840 cm^{-1} . L'absorption intégrée autour de 640 cm^{-1} a été utilisée pour le calcul du taux d'hydrogène.

D'une manière générale, nous remarquons que les spectres de nos films présentent peu de pics d'absorption centrés sur 2000 cm^{-1} ; ce qui suggère que les couches ne contiennent pas beaucoup d'hydrogène lié sous forme monohydrogène Si-H. Par contre, la présence des liaisons polyhydrides augmente le nombre de spins caractérisant les liaisons pendantes [94-95]. C'est un inconvénient car l'un des critères pour qu'une couche de silicium amorphe ait de bonnes propriétés optoélectroniques est qu'elle contienne exclusivement des liaisons monohydrides [96-97], ce qui n'est pas le cas du silicium obtenu par pulvérisation. Cela est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs [98] qui admettent que les films déposés par pulvérisation sont pauvres en liaisons Si-H, contrairement aux films préparés par la technique de décharge lumineuse dans le silane où l'hydrogène se trouve lié sous sa forme monohydrure. Cela peut avoir pour raison la composition des plasmas qui sont différents dans les deux méthodes.

Dans le cas de dépôt par décharge lumineuse, le silane Si-H_4 est partiellement dissocié et ionisé par les impacts électroniques, donnant naissance, entre autres, aux ions Si-H_3^+ , Si-H_2^+ , Si-H^+ , Si^+ . À la suite d'une analyse du plasma par spectroscopie optique [99], on a pu noter une prédominance des ions Si-H^+ et Si^+ et observer que les radicaux ayant plus d'atomes d'hydrogène liés au Silicium, tels que Si-H_3 et Si-H_2 , désorbent de la surface du film en croissance. Ainsi donc les couches déposées par décharge lumineuse sont plus riches en Si-H.

Dans notre plasma, l'hydrogène présente une grande mobilité relativement à celle des atomes d'argon et de silicium. Il a aussi une grande réactivité au silicium. Ainsi, la probabilité de formation de la liaison Si-H est plus faible que celle des liaisons polyhydrides Si-H₂ ou Si-H₃ dont la concentration est assez forte dans les films déposés à faible puissance. Ce qui explique l'absence du pic à 2000 cm⁻¹ dans nos couches.

En effet, l'étude menée par Aïda et al [68] en variant la puissance et en maintenant la température de substrat fixe à 200°C a prouvé l'évidence de l'absence des liaisons Si-H et établi que les films ainsi produits ne contiennent que de l'hydrogène lié sous la forme Si-H₂ et Si-H₃ car le bombardement ionique augmente avec la puissance rf. La liaison de l'hydrogène passe de Si-H₂ à Si-H₃ avec l'augmentation de la puissance. Il est évident qu'il y a généralement un espace vide autour de l'atome d'hydrogène, ce dernier ne peut être qu'en bout de liaison et oblige le réseau à croître autour de lui. La taille de ces cavités augmente quand on passe des liaisons Si-H à Si-H₃ comme le montre la *figure 14*. Par conséquent, les films riches en Si-H₃ présentent une structure plus désordonnée.

Nous avons quand même réussi à déposer des films avec un pourcentage des liaisons monohydrides à une température de 400°C et une puissance rf de 70W. Seulement, l'hydrogène lié sous forme Si-H désorbe généralement à cette température en augmentant la puissance rf alors qu'à 300°C l'hydrogène sous forme de Si-H₂ désorbe pour donner des liaisons en Si-H.

Dans le but d'aboutir à un matériau a-Si:H obtenu par pulvérisation avec de bonnes propriétés optoélectroniques contenant une majorité de liaisons Si-H, Oguz et al [100] ont fait varier la distance entre la cible et le substrat. Ils ont observé une légère décroissance de l'intensité du pic à 2140 cm⁻¹ en faveur de celui à 2000 cm⁻¹. Mais leurs films marquaient la présence d'une grande densité d'états dans le gap. L'origine de ces défauts est due au bombardement ionique qui devient plus intense pour des distances cible-substrat petites. La réduction du nombre d'atomes d'hydrogène liés à un atome de silicium a pour cause le bombardement ionique de substrat du film en formation. L'énergie des ions augmentant avec la puissance rf, les ions ayant une énergie variant de 6 à 40 eV arrivent aisément à briser la liaison Si-H.

Contenu en hydrogène C_H

La concentration en hydrogène C_H (correspondant à l'hydrogène lié) a été calculée à partir de l'absorption intégrée autour de 640 cm^{-1} étant donné que ce dernier est le résultat de la contribution de tous les modes de vibration.

La variation du taux d'hydrogène en fonction de la puissance rf est représentée sur la *figure 45*.

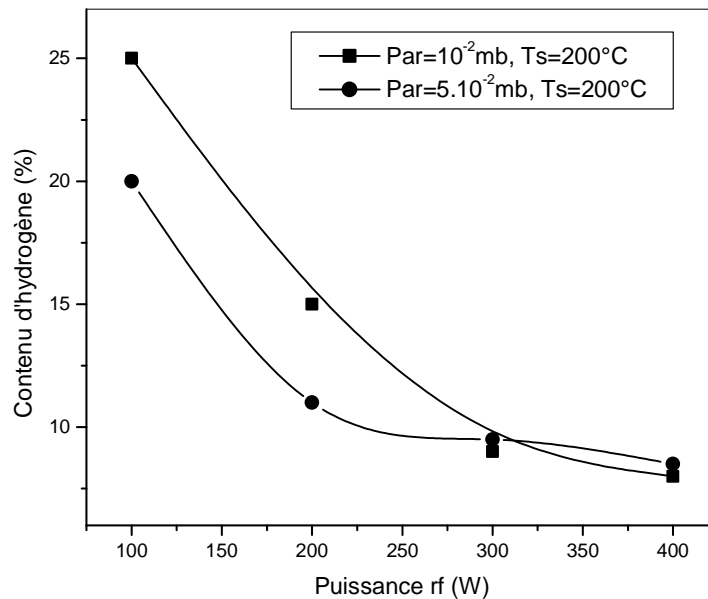


figure 45: Contenu d'hydrogène en fonction de la puissance rf

Cette dernière montre une fonction décroissante avec l'augmentation de la puissance rf, quelque soit les autres paramètres de dépôt tels que la température de substrat ou la pression du gaz puis une tendance vers la saturation quand la puissance s'élève au-delà de 300°C .

La réduction du taux d'hydrogène avec l'augmentation de la puissance rf est causée par le bombardement ionique qui devient important à puissance élevée. Pour le cas de nos échantillons préparés à 70 et 100 W en faisant varier la température de substrat, les variations du contenu en hydrogène ont été reportés sur la *figure 46*.

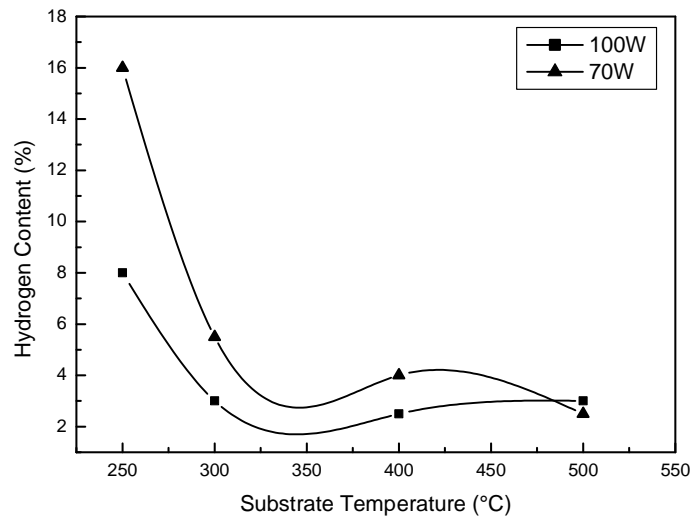


figure 46: Représentation du contenu d'hydrogène en fonction de la température de substrat

Nous remarquons que C_H est plus élevé dans le cas des films préparés à la puissance de 70W que ceux préparés à 100W. Mais, cette affirmation n'est valable que pour une température inférieure à 300°C. Cette différence peut provenir de la composition des deux plasmas et de la différence dans les vitesses d'éjection à partir de la cible et du flux des espèces vers le substrat.

Dans le cas de basses températures (<300°C) et pour des puissances faibles (70W), la vitesse d'éjection des atomes de silicium à partir de la cible est faible. L'énergie des ions d'argon étant faible dans cette situation, le flux des adatoms provenant de la cible est moins élevé ; ce qui laisse le temps aux atomes de silicium de former à la surface croissante des radicaux Si-Hx. Pour des températures comprises entre 300 et 400°C, C_H diminue brusquement jusqu'à un minimum autour de 400°C, température pour laquelle l'exo-diffusion commence pour se saturer progressivement en fonction de l'élévation de la température de substrat.

En effet, l'augmentation de T_s au delà de 400°C, permet d'organiser le réseau en favorisant la mobilité des espèces sur la surface du film en croissance. Cela leur permet d'atteindre des sites plus stables énergétiquement et l'hydrogène ne réagit plus à la puissance rf.

IV.3.3 Propriétés optiques : absorption dans l'UV-visible

Gap optique et largeur de queue de bande

A partir du spectre typique de Transmission $T(\lambda)$ représenté en *figure 12*, les paramètres tels que $\alpha(h\nu)$, E_g (gap optique), E_{00} (largeur de la queue de bande) ont été déduits.

Sur la *figure 47*, nous avons rapporté les variations du coefficient d'absorption mesuré dans le visible et obtenu dans des films élaborés avec différentes températures de substrat.

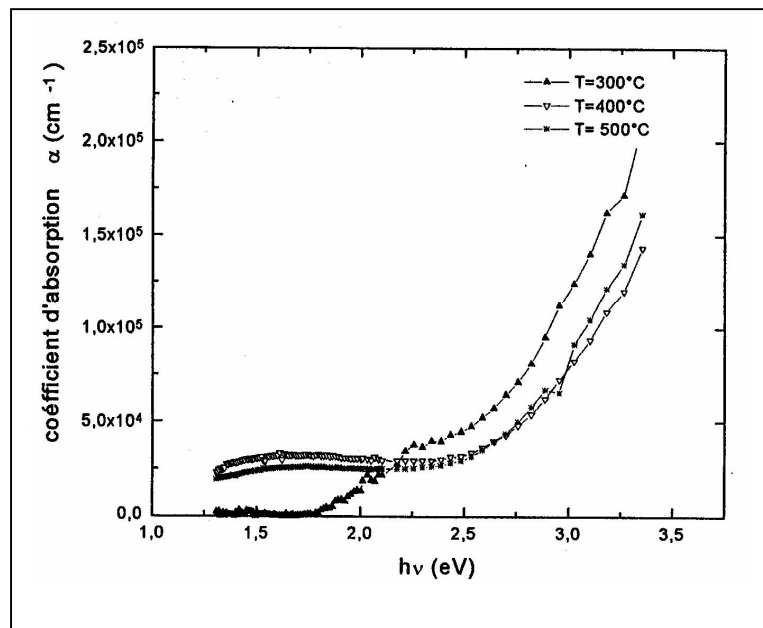


figure 47: Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour des films a-Si:H préparés à différentes températures de substrat

Le gap optique et le taux de désordre de nos couches de a-Si :H ont donc été déterminés à partir du coefficient d'absorption dans le visible. Ils sont représentés sur les *figures 48* et *49* variant avec la température de substrat pour deux puissances rf.

La largeur de la queue de bande de valence renseigne sur le désordre E_{00} dans le matériau. On peut constater sur la *figure 48* que les films déposés avec de faibles puissances sont d'une manière générale plus désordonnés que ceux préparés avec une puissance plus élevée. La meilleure organisation des films déposés à 100W est due à l'apport énergétique du bombardement du substrat qui est plus élevé à forte puissance rf. Cet apport contribue à l'organisation du réseau des films amorphes [3,

4, 5, 101] tout comme l'effet de l'augmentation de la température de substrat. En effet, l'augmentation de l'énergie en surface (soit en augmentant T_s ou la puissance P_{rf}) permet d'organiser le réseau, et cela, en favorisant la mobilité des espèces sur la surface du film en croissance, ce qui leur permet d'atteindre des sites énergiquement plus stables.

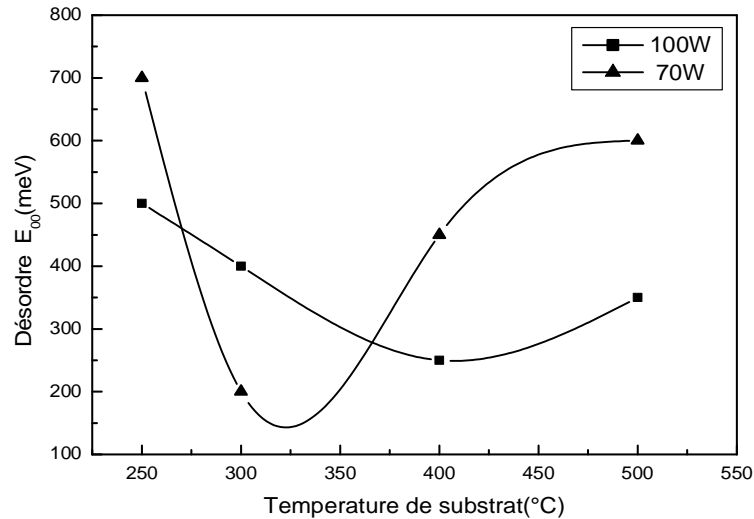


figure 48: Variation du désordre en fonction de la température du substrat pour deux puissances rf.

Pour les températures de substrat inférieures à 400°C, on remarque que le désordre est élevé, et ceci est causé par la faible mobilité des radicaux. En augmentant la température du substrat, le désordre diminue quelle que soit la puissance P_{rf} , passe par un minimum et commence à croître en augmentant davantage la température de substrat. La réduction du désordre est bien entendu due à l'augmentation de la mobilité des atomes en surface, ce qui leur permet d'atteindre des sites énergiquement plus stables avec moins de contrainte et une meilleure organisation du réseau.

L'accroissement du désordre avec la température de substrat est dû à l'exodiffusion de l'hydrogène qui commence à apparaître au-delà de 400°C car le mouvement de l'hydrogène est toujours accompagné par la distorsion du réseau du film [102]. Le désordre est relativement et généralement élevé dans notre cas en

comparaison avec la décharge lumineuse et nous pensons que c'est la cause de la mauvaise qualité photoconductrice des films obtenus par pulvérisation.

Il faut noter que pour avoir un faible désordre, la température optimale est de 300°C pour la puissance de 70W et elle vaut 400°C pour 100W.

Sur la *figure 49*, nous avons reporté la variation du gap en fonction de la température de substrat. Nous constatons que les valeurs de E_g mesurées varient entre 1.55 et 2.1 eV. Nos résultats sont semblables à ceux rencontrés dans la littérature, que ce soit pour les films déposés par la décharge lumineuse ou pour ceux préparés par la technique de pulvérisation cathodique [103-104].

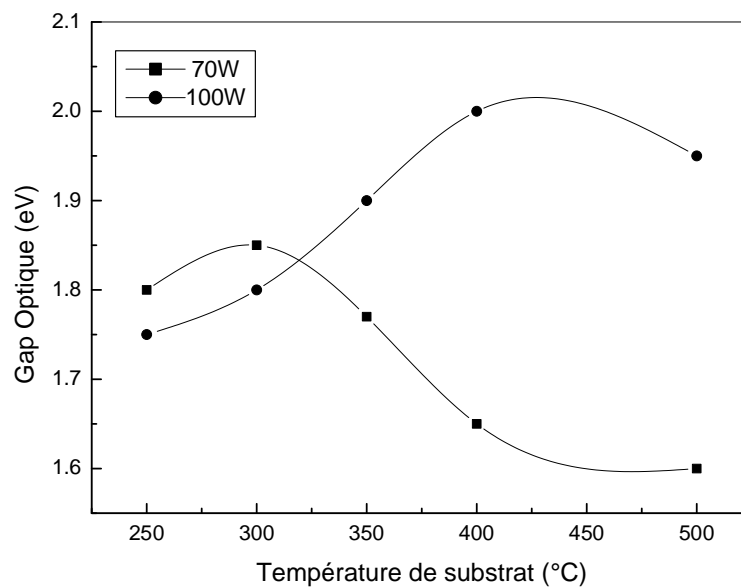


figure 49: Variation du gap optique en fonction de la température de substrat pour deux puissances rf

Les films déposés avec la puissance 100W montrent des valeurs élevées du gap, comparées à ceux déposés avec la puissance de 70W à des températures T_s dépassant 350°C. D'après la figure, l'influence de la température de substrat sur E_g peut être divisée en deux régions ; lorsque T_s est inférieure à 300°C, le gap est élevé dans les films à 70W, cela est dû au taux élevé d'hydrogène dans ces films. Le gap optique se comporte de la même façon que la variation du taux d'hydrogène dans ces films, étant donné que ce dernier élargit le gap en faisant déplacer le haut de la bande de valence vers le bas d'une part et en rétrécissant la largeur de la queue de

bande de valence d'autre part. C'est ce qui explique que les valeurs sont plus faibles dans le cas de la série 100W que dans celle de 70W. Quand le taux d'hydrogène est élevé, il réduit les états localisés dans les queues de bande, les rendant moins larges, ce qui rend par la suite le gap optique plus grand.

Lorsque T_s dépasse 350°C , les films déposés à 100W présentent un gap plus élevé.

Le gap optique dans les couches minces de a-Si :H est influencé par deux paramètres :

- * le taux d'hydrogène

- * la largeur de la queue de bande de valence dont l'influence semble plus dominante que celle du taux d'hydrogène. Dans cette région de température, nous l'avons vu dans la **figure 46**, C_H est très faible quelque soit la puissance.

Comme on peut le voir sur les deux **figures 48** et **49**, le désordre et le gap présentent les mêmes extremums indiquant bien l'influence du désordre sur le gap comme le préconisent les travaux de Codet [105]

IV.3.4 Propriétés électriques

Nous allons à présent présenter l'étude de l'influence de la température de substrat et de la puissance rf sur les propriétés électriques des couches de a-Si :H, en l'occurrence la conductivité à l'obscurité et l'énergie d'activation. Pour ce faire, la variation de ces propriétés sera étudiée en fonction du taux d'hydrogène comme dans le cas des propriétés optiques.

Conductivité

Sur la **figure 50**, nous avons rapporté les variations de la conductivité à l'obscurité en fonction de la température de substrat pour l'échantillon déposé sous les conditions d'une puissance de 70W et d'une pression de l'hydrogène de 10^{-2} mbar.

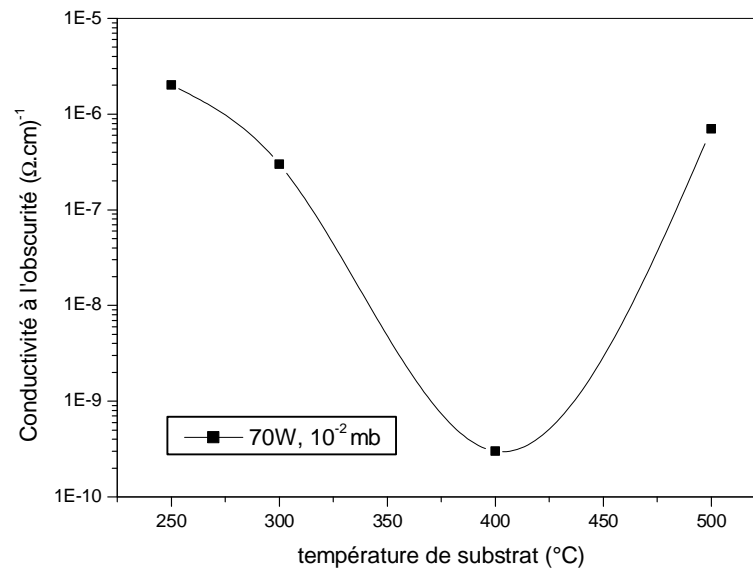


figure 50: Variation de la conductivité à l'obscurité en fonction de la température de dépôt

Les valeurs de la conductivité mesurées sont en général du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature. Elles varient entre 10^{-6} et 10^{-10} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ dans l'intervalle des températures explorées. Pour une puissance rf de préparation de 70W, nous notons que la conductivité est élevée quand la température de substrat est faible et atteint un minimum à 400°C. La conductivité croît de nouveau quand la température du substrat augmente. L'allure de la courbe observée sur des films déposés à une température de 200°C montre la variation de la conductivité avec la puissance rf (*figure 51*).

Le minimum est atteint à 300W. Ce type de comportement de la conductivité porte à croire que l'influence de la puissance rf et de la température T_s se manifeste par la variation du taux d'hydrogène dans le matériau.

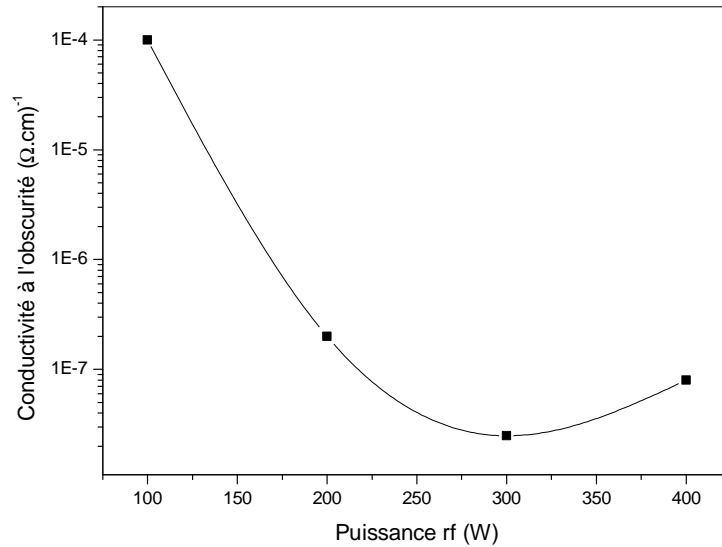


figure 51: variation de la conductivité à l'obscurité en fonction de la puissance rf.

En effet, le silicium amorphe non hydrogéné présente une grande conductivité et une énergie d'activation faible : il a le comportement d'un semi-métal. Quand le taux d'hydrogène introduit augmente, la conductivité à l'obscurité décroît et l'énergie d'activation augmente (*figure 52*). Le comportement du silicium amorphe devient alors, comparable à celui du matériau cristallin.

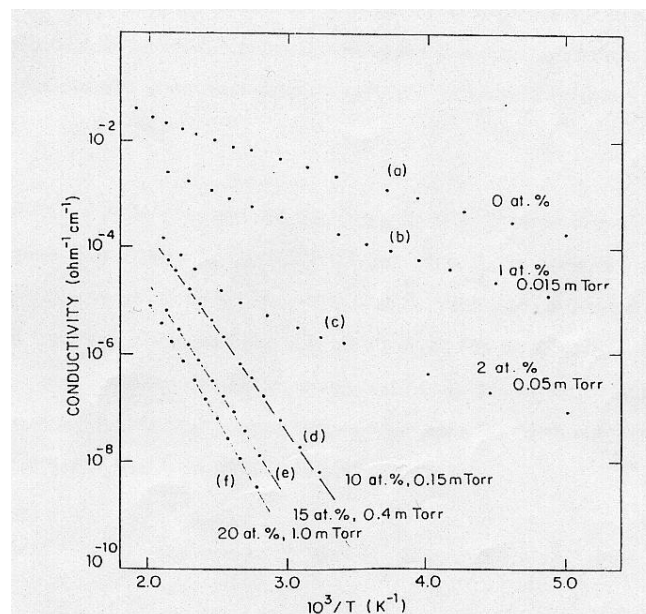


figure 52 : Variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différents taux d'hydrogène dans le film [68]

Nous avons déjà mentionné qu'à faible taux d'hydrogène la densité d'états dans le gap est élevée, ce qui favorise la conductivité par saut entre les pièges. En revanche le transport dans ces films suit bien l'évolution du désordre. Ce qui nous laisse conclure que pour un désordre élevé, le transport par saut devient important. Lorsque l'hydrogène est introduit dans le réseau du film, il réduit considérablement la densité de défauts ; par conséquent la conductivité baisse. Le mécanisme de transport dominant passe de la conductivité par saut dans les états de la queue de bande à celui des états étendus (*figure 53*).

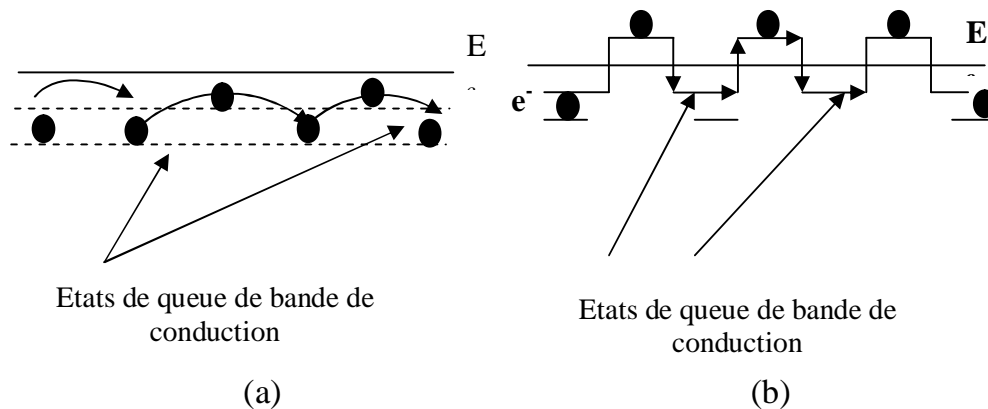


figure 53 : Schématisation du phénomène de conduction par saut dans le silicium amorphe hydrogéné : (a) matériau très désordonné (peu hydrogéné)
(b) matériau peu désordonné (hydrogéné)

Il est bien connu qu'un taux d'hydrogène de 10% suffit pour réduire les états dans le gap. La conductivité est ainsi améliorée jusqu'à ce seuil. Au-delà de ce seuil, l'excès d'hydrogène peut créer à son tour des défauts et fait apparaître des états dans le gap comme quand la température atteint 400°C. Il en résulte alors une réduction de l'énergie d'activation et une augmentation de la conductivité. Les variations de la conductivité à l'obscurité et l'énergie d'activation avec la puissance rf et la température de substrat, sont dues au taux d'hydrogène dans les couches sous l'effet du bombardement ionique du substrat. Notons que l'hydrogène se comporte comme un dopant de type n lorsque sa quantité dans le film est élevée [68]. L'effet du dopage a été vérifié par la détermination du niveau de Fermi par rapport au milieu du gap. Un des premiers effets du dopage au phosphore est le déplacement du niveau de Fermi vers le bas de la bande de conduction d'où une

augmentation de la conductivité et une réduction de l'énergie d'activation thermique.

D'autres auteurs ont fait varier l'énergie des ions bombardant le film en formation, soit par la polarisation du substrat [109], soit par la variation de la pression des gaz dans la chambre de dépôt [110]. Les résultats de leurs mesures électriques s'accordent bien avec les nôtres et confirment notre conclusion.

Energie d'activation

L'énergie d'activation peut être la principale information déduite de la mesure de la conductivité à l'obscurité en fonction de la température ; elle renseigne sur la position du niveau de Fermi relativement au bas de la bande de conduction.

Sur les *figures 54* et *55* nous avons reporté les variations de l'énergie d'activation en fonction de la température de substrat et aussi en fonction de la puissance rf.

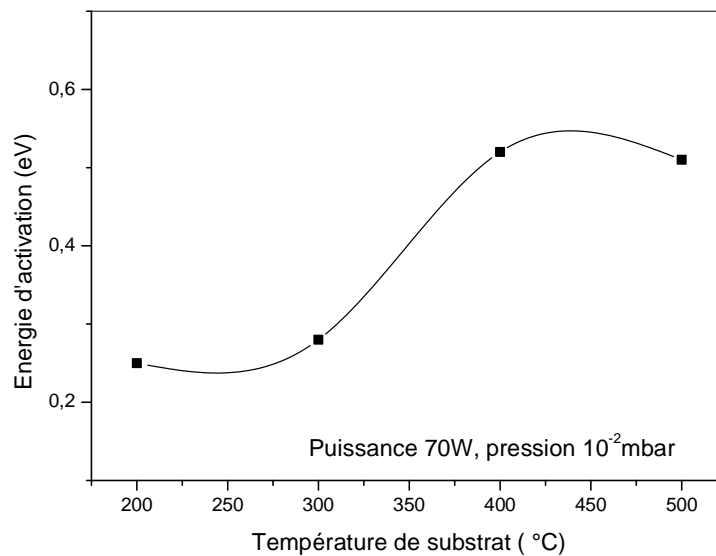


figure 54 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de T_s

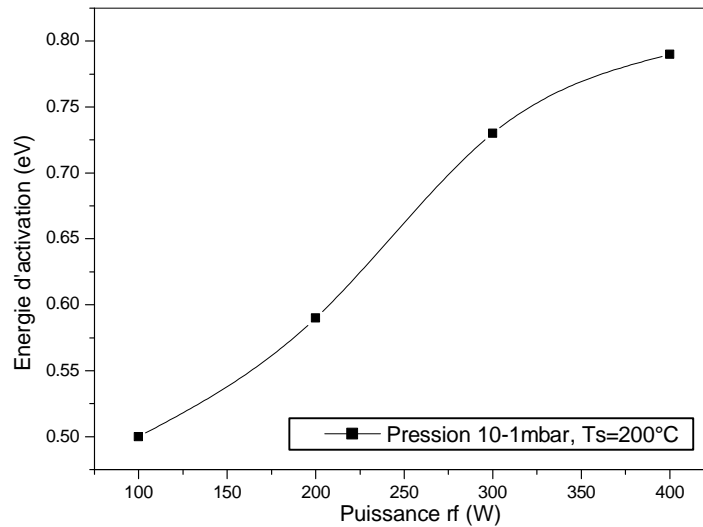


figure 55: variation de l'énergie d'activation avec la puissance rf.

Ce paramètre varie entre 0.25 et 0.84 eV pour l'ensemble des échantillons, ce qui est en accord avec ce qu'on rencontre généralement dans la littérature [108]. L'énergie d'activation montre une augmentation avec la température de substrat puis une saturation pour les températures au-delà de 400°C pour les échantillons préparés avec la puissance de 70W. L'augmentation de la largeur de queue de bande est toujours accompagnée d'une augmentation de la densité d'états dans la bande interdite, ce qui se traduit par un piégeage élevé des porteurs libres de charges. Par conséquent, la conductivité devient faiblement activée thermiquement pour les matériaux les plus désordonnés, étant donné que les porteurs générés par l'élévation de la température seront captés par les états de queue de bande. Cela explique la corrélation entre la variation de l'énergie d'activation et celle du désordre.

Il en est de même pour la variation avec la puissance rf qui lorsque elle augmente, l'énergie d'activation augmente aussi car les films voient une réduction du taux d'hydrogène. Nos résultats sont analogues à ceux obtenus par Moustakas [47].

Nous rappelons que le silicium amorphe non hydrogéné présente une grande conductivité et une activation thermique presque nulle. Au fur et à mesure qu'on ajoute de l'hydrogène, la conductivité décroît et l'énergie d'activation augmente.

Ces variations continuent jusqu'à un seuil de 10% d'hydrogène. L'excès d'hydrogène fait apparaître des défauts dans le gap [15]; il en résulte une augmentation de la conductivité et une réduction de l'énergie d'activation.

Sur les *figures 56 et 57*, nous avons représenté les variations du rapport $2E_a/E_g$ en fonction de la température de substrat et de la puissance rf respectivement.

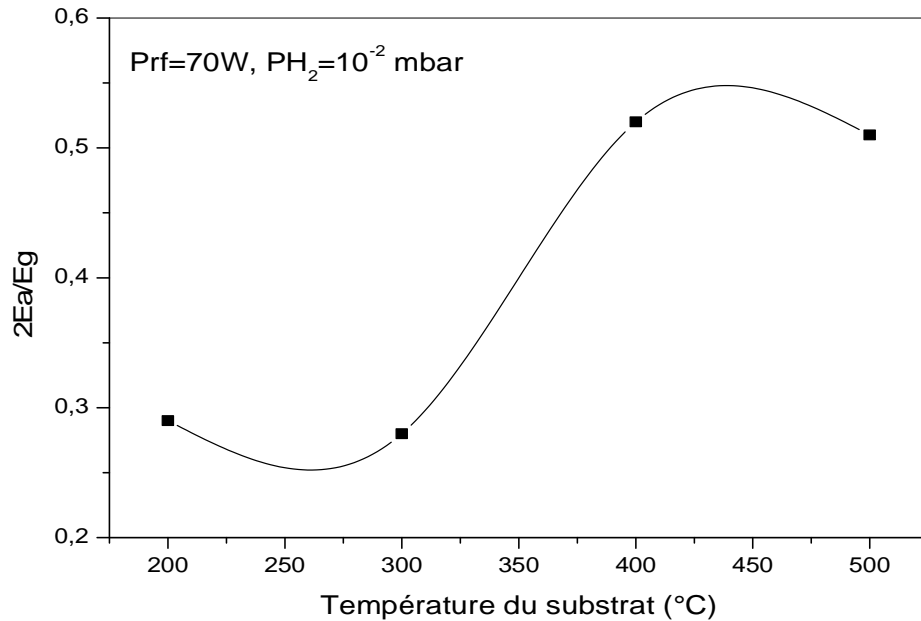


figure 56 : Variation du rapport $2E_a/E_g$ en fonction de la température du substrat

Ce rapport renseigne sur la distance énergétique du niveau de Fermi de l'échantillon compté à partir du mi-gap. Notons qu'il est toujours inférieur à l'unité. Cela permet de déduire que le niveau de Fermi est toujours au-dessus du milieu du gap indiquant que nos films hydrogénés sont de type n. Ce qui est en accord avec la conclusion de l'ensemble des auteurs travaillant sur le silicium amorphe.

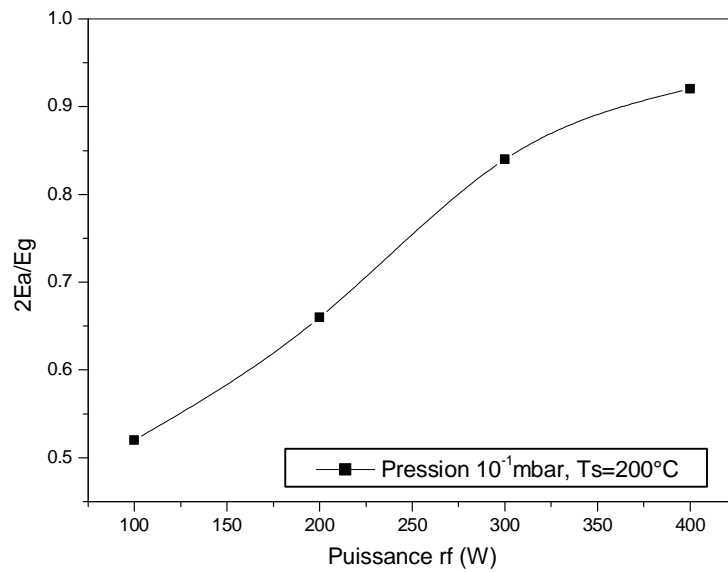


figure 57: Variation du rapport $2Ea/Eg$ avec la puissance rf

Facteur pré-exponentiel σ_0

Les variations du facteur pré-exponentiel σ_0 de la conductivité en fonction de la température T_s sont présentées sur *la figure 58*. Elles ont la même forme en U que celle du désordre.

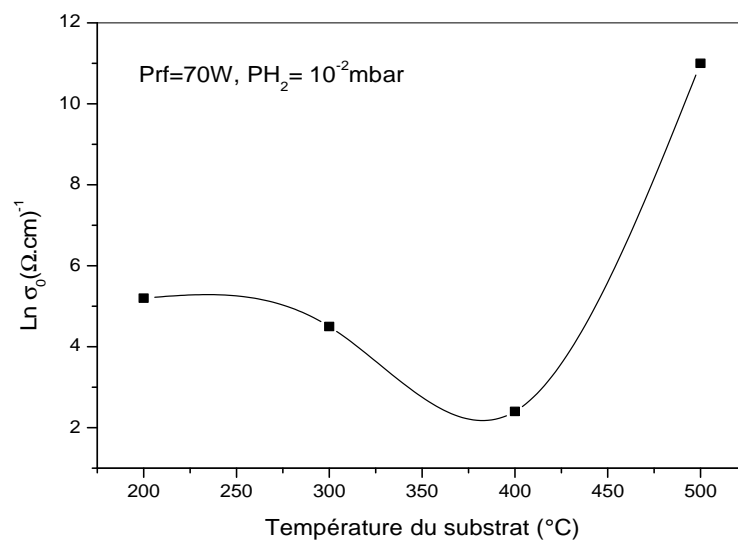


figure 58 : Variation du $\ln \sigma_0$ avec la température du substrat

Le facteur pré-potentiel est donné par l'expression :

$$\sigma_0 = q.\mu.N(E_c)$$

A travers cette relation, il est clair que σ est une fonction de la mobilité. Lorsque le film présente un désordre élevé, le transport des porteurs libres peut se faire par sauts comme on le schématise sur la *figure 53*. Une fois ce mode de transport établi, les mobilités augmentent, ce qui explique la corrélation entre le désordre et le facteur pré-expotentiel.

La photoconductivité

Les mesures de photoconductivité sont faites à l'aide du même dispositif que celui qui a servi à la mesure de conductivité. La source lumineuse est une lampe simulateur solaire de puissance de 240W maximum. L'ensemble de nos échantillons a présenté une faible photoconductivité. Certains films sont insensibles à l'éclairement. La raison essentielle avancée est l'absence des liaisons monohydrides Si-H d'une part et au désordre élevé d'autre part.

Le taux d'hydrogène élevé que nous avons mesuré reste aussi responsable de la mauvaise qualité photoconductrice de nos échantillons. Car l'augmentation du taux d'hydrogène fait apparaître des états dans le gap qui jouent le rôle de centres recombinants pour les porteurs photogénérés.

Par ailleurs, nous avons remarqué que nos films perdent leur propriété photoconductrice suite à la première exposition à la lumière. Cela suggère que les films déposés par pulvérisation sont extrêmement photodégradables et sensibles à l'effet Steabler-Wronski [15]. Cet effet qui présente un sérieux handicap pour l'application du a-Si :H dans la conversion photovoltaïque est aussi rencontré dans les films préparés par la décharge luminescente, sauf que leur dégradation ne se fait sentir qu'après un éclairement prolongé (de l'ordre de 1000 heures) [109]. L'effet Steabler et Wronski est expliqué par l'apparition des états induits par la lumière. Plusieurs modèles ont été proposés dont celui de la cassure des faibles liaisons Si-Si qui semble possible [110]. Par conséquent, le désordre élevé dans nos couches, comme nous l'avons mentionné ci-dessus, explique leur rapide photodégradation.

IV.3.5 Propriétés structurales de surface

Après s'être intéressés au nucleus en tant qu'entité, qui nous a permis de déterminer les variations du taux de croissance, nous étudierons dans cette partie le comportement structurel de l'ensemble des nucléons ainsi que l'effet du flux des espèces bombardant le substrat et de la température T_s sur les épaisseurs des couches. La composition de la microstructure à l'échelle atomique des films minces déposés dépend de l'interaction entre le flux des espèces incidents et la surface du film en croissance. La structure des films peut aussi être modifiée à travers le contrôle des réactions ayant lieu à l'interface plasma-substrat où la dynamique de l'hydrogène joue un rôle fondamental.

Structure des couches

A la lumière de la variation du taux d'hydrogène d'une part et de celle du désordre d'autre part, nous avons schématisé la structure des films a-Si:H (*figure 59*) pour trois gammes de températures :

* Basses températures : $200 \leq T \leq 300^\circ\text{C}$

Ces films sont caractérisés par un taux d'hydrogène et un désordre élevés. Dans ces conditions, l'hydrogène est présent sous forme de polyhydrides et tapisse les îlots de la matière.

* Moyennes températures : $300 \leq T_s \leq 400^\circ\text{C}$

Les films présentent un faible taux d'hydrogène et un faible désordre. Bien que le contenu en hydrogène soit faible, il est plus efficace que dans le cas précédent dans la mesure où il sature beaucoup plus de liaisons pendantes. Dans cette gamme de température, l'hydrogène est relié davantage sous forme de monohydrides et jouit d'une mobilité relativement élevée lui permettant de saturer un plus grand nombre de liaisons pendantes. Cette mobilité est d'autant plus élevée que la puissance rf augmente.

* Températures élevées : $T \geq 400^\circ\text{C}$

Dans ce cas, les films présentent un faible taux d'hydrogène à cause de son exodiffusion. Cependant l'élévation de la température favorise la réorganisation des îlots de la matière et l'apparition des structures polycristallines.

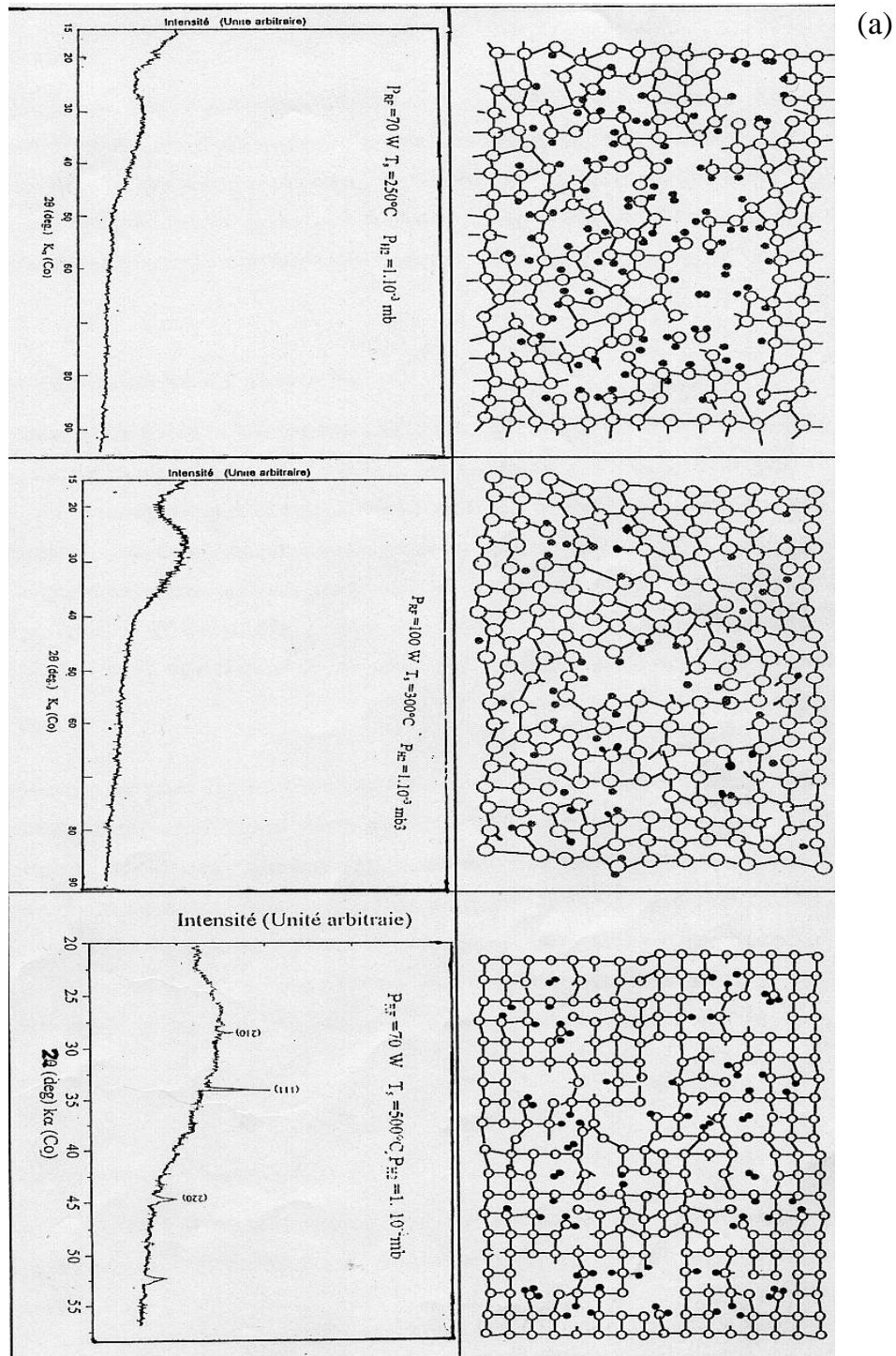


figure 59 [25] : Modèles de structures des films déposés sous différentes températures de substrat avec spectres DRX correspondant à :

(a) $200 < T_s < 300^\circ\text{C}$ (b) $300 < T_s < 400^\circ\text{C}$ (c) $T > 400^\circ\text{C}$

Flux de croissance

Nous avons déjà vu que le flux des espèces arrivant au niveau du substrat est généré par un bombardement d'une cible de silicium cristallin par les ions d'argon produits dans le plasma. Le flux des ions d'argon était dominant pour plusieurs raisons, parmi lesquelles leur taille. Le fait d'ajouter l'hydrogène à un plasma d'argon peut introduire des processus à travers la génération des espèces hydriques et la terminaison de l'hydrogène à la surface croissante. Des études se font sur la surface en croissance du a-Si:H immédiatement après le dépôt et révèlent un excès de quantité d'atomes d'hydrogène liés dépendant des conditions ainsi qu'un large flux d'atomes d'hydrogène neutre ; l'hydrogène atomique est produit par dissociation de H_2 dans le plasma. En général, le flux total de H augmente linéairement avec la pression partielle de l'hydrogène dans la décharge tout comme le flux total d'argon qui augmente avec la pression de l'argon. Nous rappelons aussi qu'en s'attachant aux liaisons pendantes du silicium, l'hydrogène réduit la densité d'états du silicium amorphe et fait de ce matériau un semi-conducteur apte aux applications électroniques. Seulement, le seuil optimal en hydrogène atomique dans le matériau est de 10%. Au-delà de 20%, il crée du désordre [28]. Si l'hydrogène est sous forme polyhydride SiH_x ($x \geq 2$), il y a excès d'hydrogène sur la surface (taux de couverture en hydrogène) et cela fait apparaître des défauts (cavité, liaisons pendantes...).

Le radical dominant durant la croissance des films déposés par PECVD du silane est SiH_3 avec une composition de trois atomes d'hydrogène pour un silicium. Cependant dans le cas de la pulvérisation réactive, la forte présence d'hydrogène est sous forme de SiH_2 : deux atomes d'hydrogène arrivent donc approximativement à la surface du film en croissance par atome de silicium.

Le procédé de croissance de films minces de a-Si:H est réactif puisque l'hydrogène se dissocie dans le plasma produisant des liaisons Si-H sur la cible, sur les parois de la chambre de dépôt et sur les surfaces de substrat. Le silicium arrive à la surface croissante à partir de la cible presque totalement sous forme atomique et seulement une petite quantité de radicaux à base de silicium et d'hydrogène tel que Si-H [111].

Réactions de surface

Le mécanisme de croissance des films de a-Si:H dans le cas de la méthode de pulvérisation s'effectue à travers trois réactions essentielles d'atomes Si, H et Si-H_x. Sur la **figure 60** nous représentons les différentes réactions qui peuvent avoir lieu à la surface en croissance.

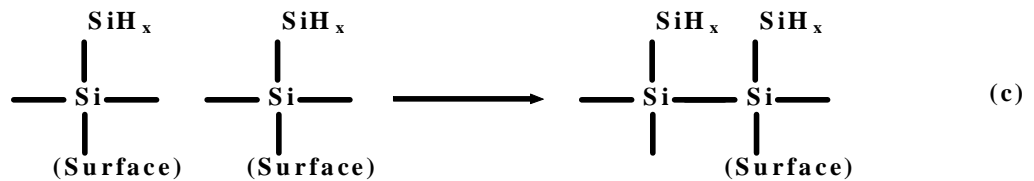
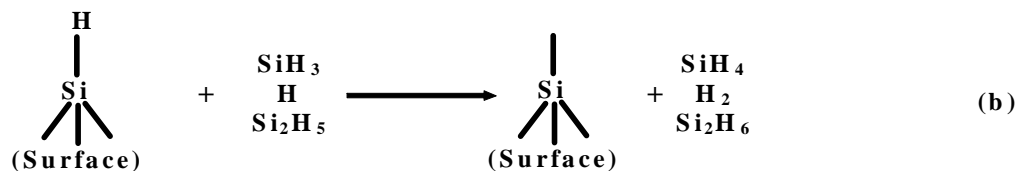
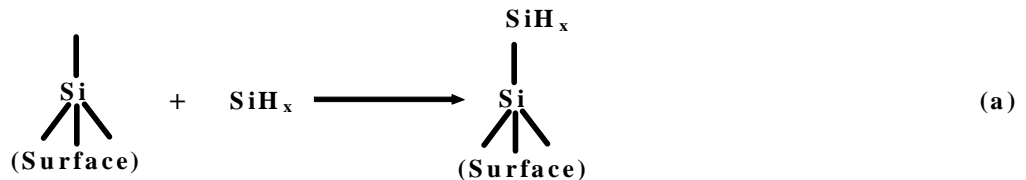


figure 60: Représentation schématique des réactions ayant lieu sur la surface croissante

- (a): incorporation des précurseurs SiH_x (x=0-1) venant du plasma
 (b): formation des molécules volatiles causant l'exo diffusion de l'hydrogène
 (c): réaction Cross linking

Pour $T_s < 300^\circ\text{C}$, Les radicaux Si-H_x (x = 0 à 1) hautement réactifs en surface adhèrent près de leur site d'arrivée créant des centres de nucléation. Le coefficient de collage est élevé car la vitesse de croissance augmente dans cette gamme pour des puissances élevées.

Le collage des atomes est irréversible car l'énergie thermique fournie par le substrat est assez faible pour pouvoir casser la liaison entre deux atomes. La réaction (a) de la **figure 60** est dominante ; elle est responsable de la croissance verticale du film

avec des cavités internes et une surface considérablement rugueuse. Cela est une caractéristique de la méthode de dépôt par vapeur physique (PVD). La réaction en surface tout comme la cinétique de croissance est donc contrôlée par le flux des atomes en surface, ce qui explique les valeurs élevées de la vitesse de croissance mesurée dans le cas de la puissance élevée dans cette gamme de température (*figure 44*). En revanche, dans cette gamme de température, la mobilité des groupes Si-H_x est faible et spécialement à basses puissances rf, ce qui limite la connexion entre les colonnes, laissant le matériau fortement désordonné et riche en hydrogène, vu sa faible taille qui lui permet de s'infiltrer entre les colonnes et mieux diffuser dans le volume. Cela est en accord avec la variation du désordre et du taux d'hydrogène dans cette gamme de température.

Lorsque T_s est comprise entre 300 et 400°C, l'exodiffusion de l'hydrogène commence à apparaître, par conséquent le taux de couverture de l'hydrogène en surface commence à devenir important. La diffusion de l'hydrogène est causée par la formation de molécules volatiles à la surface tels que H₂, SiH₄ ou Si₂H₆ et leur subséquente désorption. Par exemple, le précurseur SiH₃ n'a qu'une liaison pendante (celle du silicium) ; s'il rencontre un atome d'hydrogène au niveau de la surface du film, il formera un SiH₄ qui désorbe. Dans cet intervalle, le flux et la vitesse des atomes de silicium éjectés de la cible sont toujours assez faibles, cependant la probabilité d'accrochage de l'hydrogène à ces atomes diminue à cause de la saturation de la vitesse de croissance dans cette gamme de température.

L'augmentation de T_s confère au groupe d'atomes liés en surface et les colonnes une grande mobilité, ce qui facilite la connexion de ces groupes. Cette réaction est à l'origine de la réduction du désordre dans le matériau.

L'augmentation du taux de dépôt dans ces deux gammes se traduit par une énergie d'activation de 0.04 eV dans le cas de 70 et 100W. Généralement, l'énergie d'activation permettant le collage de l'hydrogène pour former la liaison Si-H_x est de l'ordre de 0.06 eV [112]. Par conséquent le taux de dépôt est gouverné par la première étape et le flux d'arrivée de ces adatoms à la surface.

Nous remarquons qu'à T_s supérieure ou égale à 400°C, le phénomène d'exodiffusion de l'hydrogène à partir du volume ou du moins à partir des monocouches adjacentes à la surface croissante devient important. Par conséquent le taux de

couverture d'hydrogène en surface augmente. D'autre part, lorsqu'il y a un excès d'hydrogène en surface, les précurseurs arrivant du plasma ont un faible coefficient d'adhésion car l'hydrogène est monovalent ; une fois lié en surface, il ne peut donc pas accepter d'autres liaisons avec les espèces venant du plasma. De ce fait, le taux de croissance a tendance à décroître avec l'augmentation de la température de substrat. Par ailleurs, le taux de couverture en hydrogène élevé en surface est aussi responsable de la réduction du taux d'hydrogène dans les films. Dans cette situation, les précurseurs H et (ou) SiH_3 venant du plasma en s'associant avec un atome H en surface forment des molécules volatiles H_2 et SiH_4 (réaction b), ce qui est responsable de la réduction de l'hydrogène dans les films. Le départ d'un atome d'hydrogène laisse derrière lui une liaison pendante prête à recevoir un nouvel atome Si ou SiH pour assurer la croissance en hauteur ; ainsi la croissance se fait en deux étapes, ce qui réduit aussi la vitesse de croissance. Pour avoir une idée sur l'activation thermique, nous avons calculé une énergie d'activation égale à 0.08 eV, ce qui est en accord avec la valeur de 0.07 eV reportée par Scott et al [112] dans les films déposés par la technique HOMOCVD. Nous n'avons pas obtenu cet effet pour la puissance 100W car le flux des espèces les moins hydrogénés (Si, SiH et SiH_2) ne laisse pas les atomes d'hydrogène s'échapper en les réintégrant de nouveau dans les films.

En effet l'atome d'hydrogène rapide ou lent arrivé à la surface peut s'implanter dans la sub-surface ou bien extraire un H lié à deux Si-H en cross-link (regroupement de deux ou plusieurs colonnes en formant des liaisons Si-H) en formant une liaison Si-Si et libérer H_2 . Cette étape est responsable de l'élimination de l'hydrogène dans le réseau du film et à la surface.

Pour la réaction cross-linking, ce pas est responsable de la croissance latérale pour la connexion des groupes de colonnes croissantes. La température de substrat et le recuit cinétique dû au bombardement de la surface à partir des espèces du plasma (spécialement les ions d'argon) augmentent la mobilité des colonnes en croissance. Ces réactions accentuent la rugosité du film.

IV.3.6 Microstructure des couches

Nous désirons continuer de prouver que le dépôt des couches au a-si:H par la technique de la pulvérisation cathodique est très sensible aux paramètres qui ont le plus d'influence, telles la puissance rf, la température de substrat ou la pression des gaz. En variant ces paramètres, il est possible de préparer des couches dont la microstructure peut évoluer de l'état amorphe à l'état microcristallin. Ce changement de phase est dû en grande partie au bombardement ionique qui varie avec l'élévation de la puissance rf et de la température de substrat.

Pott et al [84] ont étudié l'effet de la puissance rf dans les couches obtenues par décharge luminescente du silane. Ils ont déduit que l'augmentation de la puissance produit des films denses. Il faut rappeler que les puissances rf utilisées dans la méthode de décharge luminescente sont toujours inférieures à celles de la pulvérisation, ces dernières ne dépassant pas 70W, car à partir de cette puissance la dissociation du silane et les interactions au niveau du plasma seront dominantes, ce qui donne un dépôt sous forme de poudre [11]. L'énergie des ions bombardant le substrat au cours de dépôt par décharge luminescente peut être variée par polarisation du substrat tout comme ont procédé Potts [84] et Drevillon [113]. Il a été conclu que l'effet du bombardement ionique est similaire à celui de la température du substrat ; il produit une réduction des espaces vides dans le matériau (film plus dense), une disparition de la structure colonnaire ainsi qu'une réduction du taux d'hydrogène.

Très peu d'études ont été menées sur la microstructure des couches au a-si :H préparées par pulvérisation. La seule analyse notable est celle menée par Ross et Messier [48] ; ils ont utilisé la microscopie électronique à balayage pour étudier l'effet de la pression partielle d'argon sur la structure des couches de a-Si:H et ont observé des films denses avec disparition de structure colonnaire dans le cas où ils sont déposés avec des conditions favorisant le bombardement ionique du substrat par les ions Ar^+ . En effet, les ions d'argon qui bombardent le substrat peuvent affecter la croissance du film en augmentant la mobilité des atomes à la surface du substrat tout comme la température en éliminant ceux qui sont faiblement liés. Cela laisse penser que la structure des couches des films de a-Si:H obtenues par

pulvérisation est aussi sensible à la puissance rf puisque l'énergie des ions en dépend et augmente avec la puissance rf (chapitre II).

Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous tentons d'expliquer l'effet de la puissance rf et de la température de substrat sur l'évolution des couches déposées par pulvérisation cathodique et par conséquent l'influence du bombardement ionique sur la microstructure des films par les variations suivantes :

Variation de la microstructure avec la puissance rf

La *figure 61* montre les anneaux de diffraction électronique des couches préparées à 200 et 400W. A partir de ces observations on peut déduire que la structure des films évolue avec la puissance rf de préparation. Pour les faibles puissances de dépôt, les halos obtenus sont diffus (*figure 61a*), puis deviennent plus fins et résolus quand la puissance rf augmente (*figure 61b*) indiquant ainsi que la microstructure de nos films peut évoluer de la structure amorphe à la structure polycristalline.

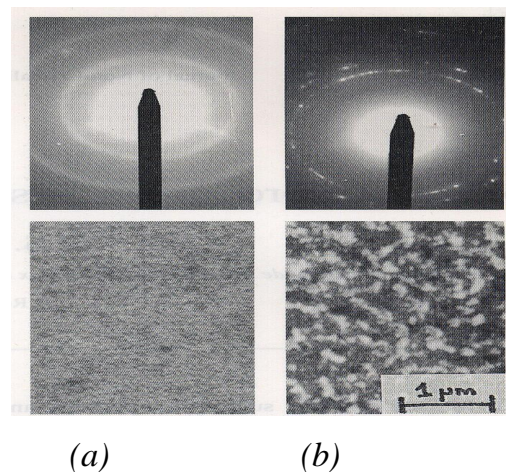


figure 61: Diagramme de diffraction TEM et photo MEB obtenus dans des films déposés à :
(a) 200W et (b) 400 W

La taille des grains croît avec la puissance de dépôt, elle peut atteindre 0.2 μm pour les échantillons au MEB confirmant également l'influence de la puissance rf

sur la morphologie des couches, à savoir l'apparition à la surface des couches de micro-cristallites dont la taille augmente avec la puissance rf (*figure 62*).

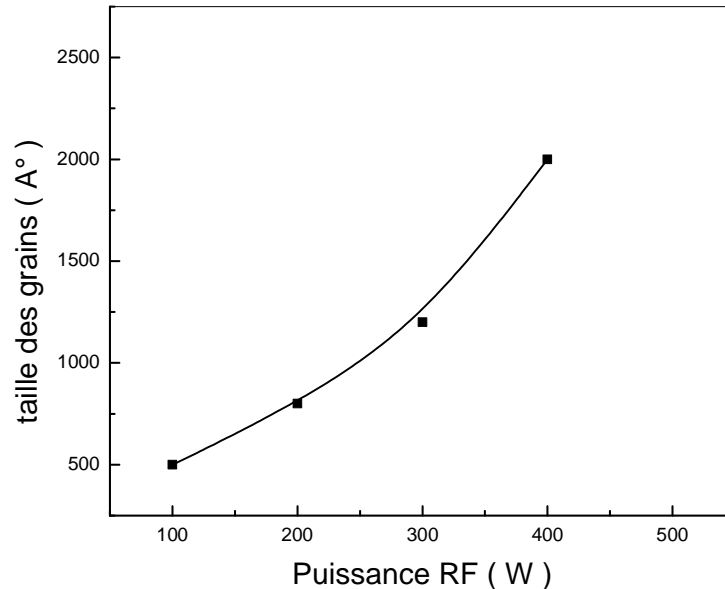


figure 62: Variation de la taille des grains avec la puissance rf

Sur cette figure, nous avons représenté la variation de la taille des grains en fonction de la puissance rf. La taille des grains a été estimée à partir du calcul de la moyenne sur les grains observés sur image MET en fond noir. La taille des grains dans nos films est proche de la dimension des grains dans les films déposés par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapour Deposition). La méthode LPCVD est largement utilisée pour préparer des couches de silicium polycristallin [114-117]. La température de dépôt dans cette méthode varie entre 560 et 620°C. Les couches de silicium polycristallin peuvent être aussi obtenues après recuit de couches de silicium amorphe à des températures de l'ordre de 600 à 700°C [118-119].

Variation de la microstructure avec chauffage de la couche

Nous présentons aussi un modèle basé sur le chauffage de la couche en cours de croissance sous l'effet du bombardement ionique d'une part et sur la conductivité thermique du substrat d'autre part. Ces deux considérations ont été jusque là pratiquement ignorées.

Les effets que peut produire le bombardement ionique au cours du dépôt par pulvérisation ou décharge luminescente sont les suivants :

- (i) re-pulvérisation des atomes faiblement liés
- (ii) augmentation de l'énergie disponible à la surface du film
- (iii) création de défauts et tensions
- (iv) incorporation des ions d'argon

L'effet (i) provoque la réduction du taux d'hydrogène dans le matériau. C'est ce que nous observons dans les couches déposées à puissances élevées. La réduction de l'hydrogène dans ce cas peut s'expliquer par l'accroissement de la température à la surface libre du film en formation avec l'augmentation de son épaisseur. Cela suppose que la température augmente sous l'effet du bombardement ionique (T_{eff}) au fur et à mesure que le temps de dépôt du a-Si:H est prolongé. Ce qui est comparable à nos résultats d'analyses microscopique et d'absorption Infrarouge.

Ce phénomène a été observé par Demond et al [120] à l'aide d'une analyse SIMS (Secondary Ions Microscopy Spectroscopique), ils ont conclu que la concentration de l'hydrogène décroît dans les films de a-Si:H à l'approche de la surface. Cela est dû à la désorption de l'hydrogène quand la température à la surface du film augmente, vu qu'il exo-diffuse autour de 400°C.

L'effet (ii) permet de produire des films denses, homogènes et parfois polycristallins. L'incorporation de l'argon dans le silicium amorphe a été rapporté par quelques auteurs [76-77]. La concentration de ce dernier est souvent faible, elle ne dépasse pas les limites de détection des appareils d'observation utilisés.

La majorité des ions d'argon n'est pas incorporée dans le réseau du film mais y dissipe son énergie cinétique. Cette énergie permet d'augmenter la mobilité des espèces à la surface (cas ii), et par conséquent elle contribue à l'échauffement de la surface du film en croissance. Nous avons mesuré l'élévation de la température du substrat après 10 minutes de dépôt, elle peut atteindre 50°C à une puissance rf de 400W, soit une vitesse moyenne de chauffage de 5°C/min. Par ailleurs, la majorité des substrats utilisés sont en verre. Ces substrats ainsi que le silicium amorphe déposé sont de mauvais conducteurs de la chaleur par comparaison aux métaux. Il faut noter que la conductivité thermique du silicium amorphe est encore mal

connue. Mais on peut aisément supposer qu'elle soit proche de celle du silicium monocristallin qui varie suivant la loi de Sampson[121] :

$$K(T) = 0,135 (T/300)^{-1,12}$$

Cette relation traduit la faible conductivité thermique du silicium quand la température augmente. Ainsi, la chaleur amenée par les ions à la surface du film en croissance ne s'écoule pas facilement, elle reste piégée à la surface. Par conséquent, les couches de silicium amorphe en croissance sur un substrat en verre voient augmenter leur température en surface au fur et à mesure que leur épaisseur augmente jusqu'à une valeur critique. La température atteinte en surface peut provoquer la cristallisation du matériau. Ainsi l'apparition de phases polycristallines dans la partie supérieure s'explique par l'augmentation de la température à la surface du film en formation d'une part, et par la mauvaise conductivité thermique du substrat des couches d'autre part.

Variation de la microstructure avec différents substrats

Pour mieux étudier l'effet de la conductivité thermique du substrat sur la microstructure de la couche qui croît dessus, nous avons utilisé trois types de substrat : verre, silicium monocristallin et acier parfaitement poli. La **figure 63** montre la variation de la morphologie à la surface des films déposés sur les différents substrats. Les trois films sont déposés en même temps à une puissance rf égale à 400W. On voit clairement que l'aspect de la surface change avec la nature du substrat : plus le substrat est bon conducteur de chaleur, meilleur est son état amorphe.

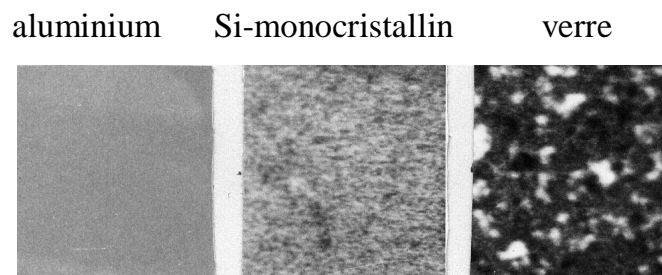


figure 63: Micrographie des films déposés sur différents substrats

Codet et al [122] ont caractérisé les matériaux amorphes par la fraction volumique de cristallites présentes dans le réseau. Elle est définie comme étant le rapport entre le volume occupé par les microcristallites et le volume total du film. Ils ont rapporté que cette fraction augmente avec le bombardement ionique, et ont noté également que la fraction des cristallites est plus faible dans les films déposés sur substrat conducteur de chaleur que le substrat faiblement conducteur de chaleur. Ces résultats sont parfaitement en accord avec nos observations.

Nous pouvons conclure que même à faible puissance le changement de phase est possible après une épaisseur élevée comme il a été observé par Ross et al [48], et après une épaisseur de 10 micromètres dans des films déposés par pulvérisation.

Variation de la microstructure avec l'épaisseur du film

Pour étudier la variation de la microstructure avec l'épaisseur, nous avons suivi l'évolution des diagramme de diffraction TEM de deux films déposés, l'un déposé à 400W et l'autre à 300W avant et après attaque chimique. Les couches déposées à 400W ont révélé un grand changement après décapage chimique (presque la moitié de l'épaisseur a été enlevée). Cependant, les films préparés avec des puissances inférieures à 400W n'ont pas été aussi sensibles au décapage.

Ce qui nous amène à déduire que la microstructure des couches de silicium amorphe déposées par pulvérisation varie avec l'augmentation de l'épaisseur et la puissance rf. En effet, au cours de leur croissance, les premières couches sont amorphes, leur croissance se fait suivant le modèle classique de nucléation [85-87]. A partir d'une épaisseur qui dépend de la puissance de dépôt, une phase polycristalline commence à apparaître et la taille des grains dépend de la puissance rf et de l'épaisseur.

La **figure 64** montre un schéma d'une coupe transversale d'une couche de silicium amorphe. Elle illustre l'évolution de la microstructure de nos films avec l'épaisseur.

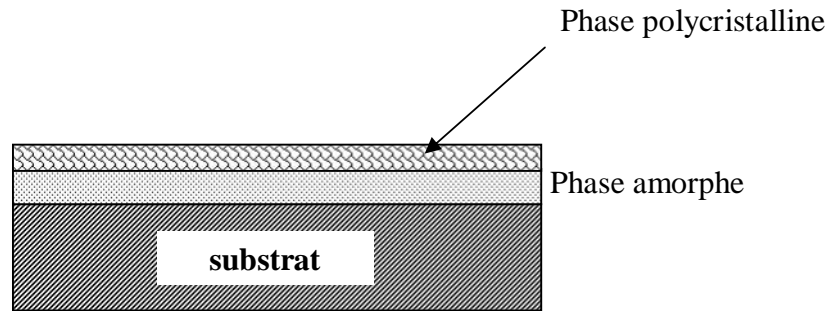


Figure 64: Schéma d'une coupe transversale d'un échantillon représentant le modèle de croissance proposée

En combinant les observations au MET et au MEB, Imura et al [61] ont étudié la variation de la microstructure avec l'épaisseur des films déposés par les deux méthodes de décharge lumineuse et de pulvérisation. Ils ont conclu que les films obtenus par pulvérisation ont une structure fortement dépendante de l'épaisseur car la morphologie de ces couches change à partir d'une certaine épaisseur.

La variation de la microstructure avec l'épaisseur est également en parfait accord avec les résultats de la mesure de conductivité électrique en surface et en volume dans nos couches. En général, le transport dans le silicium amorphe - en l'occurrence la conductivité électrique - est étudié avec des structures coplanaires en considérant le matériau comme étant homogène. Cependant, comme nous l'avons conclu précédemment, les couches de silicium amorphe hydrogéné ne présentent pas une structure uniforme avec l'épaisseur. Elles sont formées d'une phase amorphe dans le volume et d'une phase polycristalline à la surface. Ces phases ayant des propriétés différentes, il faut s'attendre à ce qu'elles n'aient pas les mêmes contributions dans la conduction. La structure coplaire n'arrivant pas à distinguer entre ces deux contributions, l'interprétation des résultats paraît difficile.

Une méthode originale de mesure de conductivité de surface et de volume dans les semi-conducteurs a été faite par Aida [81]. Nous l'avons appliquée dans nos couches afin de confirmer les résultats de l'analyse structurale. Nous présentons dans la **figure 65**, la variation des conductivités de surface et de volume avec la puissance rf.

Les mesures sont achevées à l'obscurité sur des films chauffés afin d'éliminer les espèces absorbées qui risquent d'altérer la conduction dans une structure coplaire.

Les mesures ont été faites de la température ambiante à 200°C afin de déduire l'énergie d'activation de la conduction électrique. Si on dépassait la température de dépôt, on risque de modifier la structure du film.

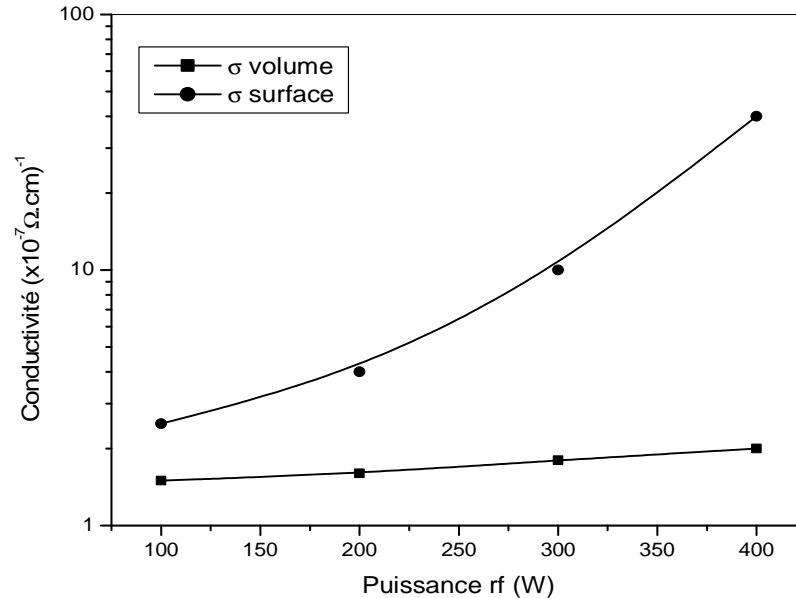


figure 65: Variation de conductivité en surface et en volume avec la puissance rf

Nous avons observé, dans le cas des films déposés à des puissances élevées, que la conductivité en surface peut être de plusieurs ordres de grandeur supérieure à sa valeur dans le volume. Cela s'explique par la grande mobilité des électrons dans la phase polycristalline qui apparaît à la surface des couches préparées dans ces conditions, et confirme les observations au MEB et au MET.

Le matériau Si-polycristallin présente une mobilité des électrons (de l'ordre de 35 cm/V.s) plus élevée que celle dans le silicium amorphe (inférieur à 5 cm/V.s). Cette différence a fait que les couches minces de silicium polycristallin sont mieux adaptées et par conséquent, elles ont eu plus d'intérêt dans la fabrication des transistors FET que les couches amorphes.

Dans la plupart des travaux sur les films minces de silicium amorphe, les résultats bibliographiques sont en accord en ce qui concerne l'influence du bombardement ionique sur la microstructure. Dans une étude utilisant l'ellipsomètre in situ [84], il a été montré que le bombardement ionique favorise l'ordre local et le réarrangement du réseau du film au a-Si:H.

CONCLUSION

Les films utilisés pour ce travail sont des couches minces au silicium amorphe hydrogéné déposés par la technique de pulvérisation cathodique diode rf. Les paramètres de dépôt tels que la puissance rf, la pression partielle de l'hydrogène et la température de substrat sont considérés comme étant non seulement des conditions de dépôt mais aussi des paramètres de contrôle de la qualité des couches obtenues. Nous les jugeons déterminants sur les propriétés des couches aussi bien structurales qu'optiques et électriques.

Dans le processus de formation, les propriétés des couches ont une intime relation avec leur structure qui est contrôlée par la nucléation et la croissance des groupes d'atomes depuis l'étape initiale de dépôt. Cette étude a donc été menée en vue d'une meilleure compréhension de l'influence des conditions de déposition sur la pulvérisation de la cible et sur la croissance de la couche mince a-Si:H et afin d'exploiter les mesures obtenues pour comprendre certains phénomènes fondamentaux.

*

* *

Au terme de ce parcours, les points importants de notre étude peuvent être dégagés :

Nous avons fait l'examen détaillé des différents systèmes de dépôt de matériaux en couches minces actuellement utilisées pour l'élaboration du a-Si:H. En rapport avec notre système de déposition, nous avons entrepris une recherche documentaire approfondie concernant les différents processus physico-chimiques qui se produisent là où la matière subit une transformation de phase : solide-gaz du côté cible (pulvérisation) et gaz-solide du côté substrat (croissance de la couche).

Les dépôts des films a-Si:H ont été élaborés dans des conditions faisant varier la puissance rf de 100 à 500W à une certaine température de substrat puissance, puis en faisant varier la température de 200 à 500°C à deux puissances rf (70W et de 100W).

Les dépôts ainsi réalisés ont été caractérisés par différentes analyses physico-chimiques et structurales, focalisées sur le bombardement ionique, la vitesse de croissance, la concentration en hydrogène et la microstructure. Les résultats d'analyse ont donné :

- Une manifestation indirecte des effets de la puissance rf à travers son influence sur l'énergie des ions d'argon bombardant d'une part la cible, ce qui contrôle la vitesse de dépôt, et d'autre part la couche en formation, ce qui modifie le taux d'hydrogène dans le réseau, et aussi la microstructure du film. Nous avons déterminé, par calcul, la variation de la distribution énergétique des ions d'argon bombardant le substrat avec la puissance rf. Les ions arrivent au niveau du substrat avec une énergie allant de 4 à 40 eV et un flux de 10^{13} à 10^{16} ions/cm².s dans la gamme des puissances étudiées.

- Une faible vitesse de croissance, saturée à 1 Å/s à une température de 400°C. Ce maximum se déplace vers les faibles températures lorsque la puissance rf augmente. Ce décalage est expliqué en terme de chauffage causé par le bombardement du substrat par les différentes espèces provenant du plasma.

- L'hydrogène est incorporé dans les couches sous forme polyhydride SiH₂ et SiH₃. Les faibles puissances favorisent la formation de SiH₃ alors que les puissances élevées favorisent le SiH₂. Seuls les films préparés à 400°C et 70W renferment des liaisons monohydrides SiH responsables de la bonne qualité des films de silicium amorphe.

L'accroissement de la puissance rf ou de la température de substrat se traduit par une concentration en hydrogène faible et efficace d'une part et par une réduction du désordre et des microcavités d'autre part. A une certaine limite (puissance rf = 100W) l'exodiffusion commence pour une température de 350°C alors qu'à 70W elle se fait à 400°C.

Lorsqu'on dépasse 400°C pour la température, comme la puissance rf est déjà élevée par la nature de la pulvérisation alors les liaisons se cassent. L'hydrogène ne pouvant plus jouer son rôle, il laisse les liaisons pendantes non saturées d'où des cavités. Le désordre augmente et la vitesse de croissance diminue. Le procédé est violent et le devient de plus en plus avec l'augmentation de températures.

- Les deux paramètres influent également sur la mobilité des précurseurs une fois arrivés sur la surface du film en croissance. Ces derniers jouissent d'une grande mobilité, lorsqu'on élève la température ou la puissance rf, leur permettant de trouver des sites plus favorables énergétiquement ; les films sont alors mieux organisés. Dès qu'on atteint 500°C ou une puissance rf de 400W, on provoque l'élévation de la température à la surface de la couche en croissance et les valeurs de la conductivité thermique révèlent que le a-Si:H est très mauvais photoconducteur de chaleur. Par conséquent, lorsque la durée de dépôt est prolongée, on a une certaine épaisseur critique et la formation d'une couche partielle de structure polycristalline commence à apparaître à la surface lors de son bombardement par les ions Ar+.

L'effet de la puissance rf augmente le bombardement ionique qui réchauffe le substrat. Par conséquent en augmentant la température à basse puissance rf nous obtenons des effets similaires à ceux obtenus à température faible et puissance rf élevée sur les propriétés des couches.

*

* *

Enfin, nous sommes arrivés à proposer trois modèles originaux qui sont les suivants :

Modèle 1

D'après l'étude de la nucléation par le biais de la rugosité et du potentiel de surface, le modèle montre la dépendance de la taille du nucléus à la puissance rf et à la température Ts.

Modèle 2

A la lumière de la variation de la vitesse de croissance, du taux d'hydrogène et du désordre en fonction des paramètres de dépôt, nous avons proposé un modèle de réaction de surface selon les gammes de température de substrat. D'après ce modèle, nous concluons qu'à partir d'une certaine température ($T_s \approx 300^\circ\text{C}$), les effets de réaction en surface deviennent dominants par rapport au flux des espèces qui, lui, contrôle la croissance à basse température.

Modèle 3

L'étude de la variation de la microstructure avec la puissance rf et l'épaisseur a montré que la structure des films évolue avec ces deux paramètres. Nous avons noté qu'à partir d'une certaine épaisseur critique (qui dépend de la puissance rf et la nature du substrat), la structure des films passe de la phase amorphe à la phase polycristalline.

*

* *

Tels sont les éléments marquants de nos conclusions. On peut voir qu'une partie importante de l'ouvrage comporte des résultats nouveaux. Nous espérons qu'ils soient, à notre mesure, une contribution aux réflexions et recherches ultérieures sur la croissance des couches minces déposées par d'autres techniques et/ou d'autres matériaux.

REFERENCES

Introduction

- 1 - W.Spear, P.G.Lecomber, *Solid.Stat.Com.*, (1975)1193
- 2 - P.Rocca i Cabarrocas, Y.Bouziem, M.L.They, *Phil.Mag.*, B5(1992)1025
- 3 - D.A.Anderson, G.Modell, M.A.Pasler, W.Paul, *Phys.Rev.Lett.*, 41(1979) 1025
- 4 - R.C.Ross, and R.Messür, *J.Appl.Phys.*, 52(1982) 5329
- 5 - J.Perrin, Thèse de doctorat d'état, Université de Paris VII (1983)
- 6 - S.Nishikawa, H.Kakinuma, T.Watanabe, and K.Nihel, *Jap.J.Appl.Phys.*, 24 (1986) 1491
- 7 - G.K.Wehtner, *Adv.in Electronics and Elect.Phys.*, 7(1955)239
- 8 - G.S.Anderson, W.N.Hayer et G.K.Wehtner, *J.Appl.Phys.*, 33(1962)2991
- 9 - C.Yamadaet, E.Hiroto, *Phys.Rev.Lett.*, 56(1986)923
- 10 - A.Canillas, E.Bertran, J.L.Andujar and B.Drevillon, *J.Appl.Phys.*, 6(1990)68
- 11 - P.Rocca i Cabarrocas, *J.of N-Cryst.Solids.*, 164(1993)37
- 12 - J.R.Abelson, *Appl.Phys.*, 56(1993)493

Chapitre I

- 13 - K.Katiar, Y.H.Yanig and J.R.Abelson, *J.Appl.Phys.*, 6265(1995)247
- 14 - P.Rocca i Cabarrocas, thèse de doctorat, Université de Paris VII (1988)
- 15 - D.L.Steabler, C.R.Wronski, *Appl.Phys.Lettr.*, 31(1977)292
- 16 - D.B.Gravers, "Plasma processing in Microelectronics Manufacturing" *Aïche*, 35(1989)1
- 17 - J.J.Bessot, «Dépôts par pulvérisation cathodique », division couches minces-Alcatel

Chapitre II

- 18 - D.Anderson and W.Paul, *Phil.Mag.*, B44(1981)187
- 19 - R.C.Ross and R.Messur, *J.Appl.Phys.*, 52(1981)5329
- 20 - T.D.Moustakas, *Sol.Energy.Mater.*, 8(1982)187
- 21 - J.Shirafry, H.Matsui, A.Tagliaforro, E.Tresso, P.Rava and N.Mkavinora, *J.Appl.Phys.*, 59(1986) 611
- 22 - F.Dimichelis, E.Ninetti Mezzetti, A.Narukawa, et Y.Inuski, *Appl.Phys.Letter.*, 41(1982)535
- 23 - N.McGruer and D.K.Runhard, *Sol.Energy.Mater.*, 11(1985)447
- 24 - R.Swanepoel, P.L.Swart and H.Aharoni, *Thin.Solid.Films.*, 128(1985)191
- 25 - A.Ouahab, thèse de Magister, université de Constantine (1999)
- 26 - T.D.Moustakas, H.Maruska and R.Friedman, *J.Appl.Phys.*, 58(1985) 435
- 27 - M.L.They, Communication privée.
- 28 - D.Mancaraglia, thèse de doctorat d'état, Université de Paris VI (1987)
- 29 - J.P.Kleider, thèse de doctorat, Université de Paris VI (1987)
- 30 - R.Bachiri, thèse de Magister, Université de Constantine (1993)

- 31 – J.Tauc, *Amorphous and liquid Semiconductors*, Plenum Press, New York (1974)
- 32 – F.A.Davis and N.F.Mott, *Phil. Mag.*, 22 (1970) 903
- 33 – D.J.Pousse, E.Buctarret, F.Boulitrap, *Solid.State.Com.*, 55 (5) (1985) 435
- 34 – G.Lucovsky, *Solid.State.Com.*, 29 (1979) 571
- 35 – M.H.Brodsky, M.Cardonna and J.J.Guoma, *Phys.Rev.*, B16 (1977) 3556
- 36 – J.C.Knights, G.Lubousky and R.J.Nemanich, *Phil.Mag.*, B37 (1978) 478
- 37 – T.D.Moustakas, T.Tiedje and W.A. lay ford, *AIP Conf. Proc.*, 73 (1980) 20
- 38 – R.C.Ross and R.Messier, *J.Appl.Phys.*, 52 (1981) 5329
- 39 – M.Cardonna, Internal report Max.Plank. Institut für Feslkorprtforstung, Stuttgart (1983)
- 40 – C.Knights, R.A.Street and G.Lucovsky, *J.non Crist.Solids.*, 35 & 36 (1980) 279
- 41 – E.C.Freeman and W.Paul, *Phys.Rev.*, B18 (1978) 4288
- 42 – H.R.Shanks, C.J.Fang, L.ley, M.Cardonna, F.J.Demond and S.Kalbitzer, *Solid.State.Com.* (b) 100 (1980) 43
- 43 – H.R.shanks, F.R.Jeffrey and M.E.Lowry, *J.Phys.*, C4 (1981) 773
- 44 – N.H.Cohen, H.Fritzsche and S.R.Ovhinsky, *Phys.Rev.Lett.*, 22 (1969) 1065
- 45 – N.F.Mott, *Phil.Mag.*, B19 (1969) 835
- 46 – N.F.Mott, E.A.Davis, *Electronic Processes in non Crystalline Materials*, Oxford (1979) 2ème édition
- 47 – T.D.Moustakas, *Sol.Energy Mater*; 8 (1982) 5329
- 48 – R.C.Ross et R.Messier, *J.Appl.Phys.*, 52 (1982) 5329
- 49 – J.Shirafiji, H.Matsui, A.Narukawa et Y.Inuishi, *Appl.Phys.Lett.*, 41 (1982) 535
- 50 – M.Nada and H.Ishida, *Jap.J.Appl.Phys.*, 21 (1982) L195
- 51 – P.Danesh, B.Pantchev, I.Savatinova, E.Liarubapis and Y.S.Raptis, *J.Appl.Phys.*, 69 (1991) 7656

Chapitre III

- 52 – S.R.Kasi, H.Kang, C.S.Sass et J.W.Rabalais, *Inelastic processes in low energy ion-surface collisions*, *Surf.Sci.Rep.*, 10(1989)1
- 53 – J.Stark, *Z.Elektrochem*, 14 (1908) 752
- 54 – P.Sigmund, *Phys.Rev.*, 184 (1969) 383
- 55 – P.Sigmund, *Phys.Rev.*, 187 (1969) 768
- 56 – P.Sigmund, *Appl.Phys.Lett.*, 25(1974)169
- 57 – P.Sigmund, *Appl.Phys.Lett.*, 27(1975)52
- 58 – P.Sigmund, *Nucl.Instr.Meth.in Phys.Resear.*, B27(1987)1
- 59 – J.W.Coburn and E.Kay, *J.Appl.Phys.*, 43 (1972) 4965
- 60 – A.M.Meyers, D.N.Ruzic, R.Powel, N.Maley, D.Pratt, J.E.Grenni, J.R.Abelson, *J.Vac.Sci.Technol.*, A8(1990)1668
- 61 – A.M.Meyers, D.N.Ruzic, N.Maley, J.Doyle, J.R.Abelson: *Proc.Mater.Res.Soc.*, 192 (1990) 595

- 62 – A.M.Meyers, J.R.Doyle, J.R.Abelson, D.N.Ruzic: *J.Vac.Sci.Technol.*, A9 (1991) 614
- 63 – J.Perrin and J.P.M.Schmitt, *Chemical Physic.*, 167 (1982) 67
- 64 – G.Turban, Y.Catherine et B.Grotteau, *Thin Solid films*, 67 (1980) 309
- 65 – R.Robertson and A.Gallagher, *J.Appl.Phys.*, 59 (1986) 3402
- 66 – N.Attaf, thèse de doctorat, université de Constantine (2003)
- 67 – F.F.Chen, *Introduction to plasma physics*, Plenum press, NewYork and London (1974)
- 68 – M.S.Aida, thèse de doctorat d'état, Université de Constantine (1994)
- 69 – B.Chapman, *Glow discharge precesses*, New York (1980)
- 70 – C.Kenty, *Phys.Rev.*, B32 (1928) 64
- 71 – B.Drevillon, *Thin Solid Films*, 130 (1985) 165
- 72 – R.swanepoel, P.L.Swart and H.Aharoni, *Thin Solid Films*, 128 (1985) 191
- 73 – W.D.Davis and T.A.Vanderslice, *Phys.Rev.*, 131 (1963) 219
- 74 – J.Tardy and R.Meauder, *Phil.Mag.*, B48 (1983) 571
- 75 – J.A.Sampson, *Rev. of Sci. Instr.*, 32 (1961) 1283
- 76 – A.S.Roberts and W.H.Benett, *J.Appl.Phys.*, 35 (1964) 3434
- 77 – Y.Sakai and F.Katsmata, *Jap.Appl.Phys.*, 24 (1985) 337
- 78 – W.D.Westwood, *J.Vac.Sci.Tech.*, 15 (1978) 1
- 79 – D.Anderson, G.Moddel, M.A.Reasier and W.Paul, *J.Vac.Sci.Tech.*, 16 (1979) 906
- 80 – Tardy, thèse de doctorat d'état, Université de Lyon (1982)
- 81 – M.S.Aida, S.Boudjaadar, A.Chari and L.Mahdjoubi, *Thin Solid Films*, 207 (1992) 1

Chapitre IV

- 82 – A.Canillas, E.Bertran, J.L.Andjuar and B.Drevillon, *J.Appl.Phys.*, 64(1990) 68
- 83 – M.Pinarbasi, N.Maley, A.Meyers and J.R.Abelson, *Thin Solid Films*, 171(1989)217
- 84 – J.E.potts, E.M.Peterson and J.A.mcMillan, *J.Appl.Phys.*, 52 (1981) 6665
- 85 – J.C.Knights, G.Lucovsky et R.J.Nemanich, *J.non Cryst.Solids.*, 32 (1979) 393
- 86 – J.C.Knights, *J.non Cryst.Solids.*, 35/36 (1980) 159
- 87 – J.C.Knights and R.Lujan, *Appl.Phys.Lett.*, 35 (1979) 244
- 88 – A.Mosbah, M.S.Aida and S.Abdesselem, *Appl.Phys.*, 35(2002)2015
- 89 – J.A.Thoronton, *Ann.Rev.Mater.Sci.*, 7(1977)239
- 90 – S.Ishihara, M.Kitagawa and T.Hiao, *J.Appl.Phys.*, 62 (1987)3060
- 91 – J.L.Anoyuar, E.Bertin, A.Canillas, J.Campany and J.L.Moranza, *J.Appl.Phys.*, zz 69 (1991) 3757
- 92 – P.Rocca i Cabarrocas, Y.Bouizem, M.L.Theye, *Phil.Mag.B5(1992) 1025*
- 93 – S.Abdesselem, A.Ouahab and M.S.Aida, *can.J.Phys.*, 81(2003)1293
- 94 – J.C.Bruyère, A.Danielori, A.Mini, J.Fonteville and R.Danielori, *J.Appl.Phys.*, 51(1980) 2199
- 95 – D.C.Allan and J.D.Joanopoulos, *Phys.Rev.Lett.*, 44 (1980) 43

- 96 – T.D.Moustakas, D.A.Anderson and W.Paul, *Solid.Stat.Commun.*, 23 (1977) 155
- 97 – P.J.Zanucchi, C.R.Wronsky and D.E.Carlson, *J.Appl.Phys.*, 48 (1977) 5227
- 98 – D.Anderson and W.Paul, *Phil.Mag.*, B44 (1981) 187
- 99 – T.D.Moustakas, *J.Electronic Mater.*, 8 (1979) 391
- 100 – S.Oguz, D.K.Paul, J.Lake, R.W.Collins, A.Lachter, B.G.Yacobi, W.Paul, *Phys.C4.*, 42 (1981) 679
- 101 – S.Mahmane, thèse de magister, Université de Constantine (1995)
- 102 – W.B.Jackson, J.Kakolios, World Scientific, Singapour(1989)217
- 103 – J.Tardy and R.Meauder, *Phil.Mag.*, B48 (1983) 571
- 104– R.C.Ross, I.S.T.Tsang, R.Messier, W.Lang ford, C.Burman, *J.Vac.Sci.Tech.*, 20 (1982) 406
- 105 – G.Codet, T.Tiedy, B.Ables, B.Brooks and Y.Goldstein, *Phys.Rev.Lett.*, 20(1981)1480
- 106 – R.Sawnepoel, P.L.Swart and H.Aharoni, *Thin Solid Films*, 128 (1985) 191
- 107 – H.R.Park, J.Z.Liw, and S.Wayner, *Appl.Phys.Lett.*, 55 (1989) 2658
- 108 – J.C.Anderson, S.Biswas and H.Guo, *J.Appl.Phys.*, 61 (1987) 604
- 109 – J.C.Anderson, S.Biswas and C.S.Furtado in *Proceedings of Ninth international Vacuum Congres, Madrid(1983) Paper n°TFS, Spanish Vac.Society (1984)*
- 110 – Vink T.J, Nieuwesteeg K.J and Oversluisen.G, *J.Appl.Phys.*, 71(1992) 4399
- 111 – J.R.Abelson, N.Maley, J.R.Doyle,L.Mandrell, *Proc.Mater.Res.Soc.*, 219 (1991) 919
- 112 – B.A.Scott, J.A.Reimer, *J.Appl.Phys* 54., (1983) 6853
- 113 – J.A.Sampson, *Rev.Sci.Int.*, 32 (1961) 1283
- 114 – C.Codet, B.Markson and M.P.Schmitt, *Thin Solid Films*, 156 (1987) 227
- 115 – Imura.T, Kaya.H, Terauhi.H, Kiyono.H, Hiraki.A and Ichihara.M, *Jap. J.Appl.Phys.*, 23 (1984) 179
- 116 – Z.Iqbal, A.P.Webb and S.Neprek, *Appl.Phys.Lett.*, 36 (1980) 163
- 117 – S.Veprek, Z.Iqbal, H.R.Oswald, F.A.Sarott, J.J.Wagner et A.P.Webb, *Sol.Stat.Commun.*, 39 (1981) 504
- 118 – A.Mimura, N.Konoski.K.Ono, J.Ohwada, Y.Hosokawa, Y.Ono, T.Suziki, K.Miyata and H.Kawakawi, *IEEE.ED.*, 36 (1989) 351
- 119 – S.A.Koborowski, G.L.Olson and D.Hess, *J.Appl.Phys.*, 53 (1982) 921
- 120 – H.T.G.Hentzell, A.Robertson, L.Hultman, G.Schafang, S.Hörnströrn and P.A.Psaras, *Appl.Phys.Lett.*, 50 (1987) 933
- 121 – B.Drevillon, J.Perrin, J.M.Sieffert, J.Huc, A.Lloret, G.de Rosny et J.P.M.Schmitt, *J.Appl.Phys.*, 42 (1983) 801
- 122 – F.J.Demond, G.Müller, J H. Damjants shitsch, H.Manasperger, S.Kallitzer, P.G.Lecomber et W.E.Spear, *J.Phys.C-42 (1982) 779*

Etude du processus de croissance des couches minces de a-Si:H obtenues par pulvérisation réactive.

Abstract

Le travail présenté s'intéresse à l'étude des mécanismes de croissance des couches minces de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) obtenues par pulvérisation cathodique diode rf.

Dans le dépôt par pulvérisation, on a recours à la production d'un plasma de gaz inerte, en l'occurrence l'argon. Pour ce faire, on applique une décharge électrique entre les électrodes formant la cible et le substrat. L'énergie permettant la production du plasma est assez élevée, ce qui confère à cette technique de dépôt le caractère violent. En effet, les puissances mises en jeu sont importantes afin que les ions d'argon aient suffisamment d'énergie pour pouvoir arracher les atomes de la cible. Par ailleurs, ces ions bombardent également le film en croissance.

L'avantage de la méthode est de permettre le contrôle du taux d'hydrogène dans les films de a-Si:H et d'utiliser des gaz moins dangereux que le silane employé dans la technique CVD. Un effort y est développé en vue d'obtenir un matériau bon photoconducteur par pulvérisation en modifiant les paramètres de dépôt et en les optimisant afin de se rapprocher des conditions d'élaboration utilisées dans la technique CVD qui donne des couches de bonne qualité. Une étude systématique est alors orientée vers l'influence de ces paramètres sur le processus de croissance puis vers la caractérisation des couches post déposés.

L'approche adoptée consiste en l'influence de la température de substrat et de la puissance rf sur la cinétique de croissance, sur le degré de désordre, sur le taux d'hydrogène dans les films de a-Si:H et sur la microstructure des couches.

Les principaux résultats obtenus ont montré que, pour deux puissances rf (70 et 100W), la température de substrat peut être partagée en trois gammes (i) basses températures (<200°C) ; les films élaborés sont fortement désordonnés et présentent un taux d'hydrogène élevé, (ii) moyennes températures (200-400°C) ; dans cette gamme la vitesse de croissance atteint son maximum et les films sont mieux organisés. Cela nous amène à conclure que cette gamme est optimale pour l'obtention des couches minces de a-Si:H par pulvérisation ayant de bonnes propriétés, (iii) hautes températures (>400°C) les films sont faiblement hydrogénés et fortement désordonnés mais leur réseau présente un début de cristallisation. La puissance rf montre un effet similaire, sur le processus de croissance et sur les propriétés des couches, lorsque la température est fixée à 200°C. Cela nous a amené à définir une température effective du substrat due à son chauffage par la puissance rf.

Par ailleurs, les mesures de la barrière de potentiel dans une structure MiOS (a-Si:H / SiO₂), ont montré que la vitesse de croissance influe sur les états d'interfaces et par conséquent la première étape de croissance qui est la nucléation.

Tels sont les éléments marquants de nos conclusions. Nous sommes finalement arrivés à trois modèles originaux et souhaitons qu'ils soient, à notre mesure, une contribution aux réflexions et recherches ultérieures sur la croissance des couches minces déposées par d'autres techniques et/ou d'autres matériaux.