

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie
« Houari Boumediene »

FACULTE DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : PHYSIQUE

Spécialité : Matériaux et Composants

Par : SEBA Hadj Yahia

Thème

**Etude de l'influence de l'hydrogène
sur le silicium amorphe dopé au bore**

Soutenue le 27/11/2008, Devant le jury composé de :

Mme N. SAIDI	Professeur U.S.T.H.B	Présidente
Melle F. HAMADACHE	Maître de conférences U.S.T.H.B	Directrice de thèse
Mme A. ABABOU	Professeur USTHB	Examinatrice
M. T. BOUTKEDJIRT	Maître de conférences U.S.T.H.B	Examineur
Mme T. SMAIL	Maître de conférences U.S.T.H.B	Examinatrice

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux équipe : "Couches Minces et Semiconducteurs" de la Faculté de Physique de l'U.S.T.H.B. Sous la direction de Monsieur AOUCHER MOUSSA, professeur à l'U.S.T.H.B. qui nous a quitté. Dieu l'accueille dans son vaste paradis. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son équipe, et pour la confiance et la patience qu'il m'a vouées. Je lui dois les connaissances et le savoir-faire qui m'ont permis d'entamer et approfondir ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier madame N. SAIDI, professeur à l'USTHB, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

J'adresse également mes remerciements à madame A. ABABOU, professeur à l'USTHB, monsieur M. T. BOUTKEDJIRT, maître de conférences à l'USTHB et madame T. SMAIL, maître de conférences à l'USTHB pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail et en participant à ce jury en tant qu'examineurs.

Je voudrais, en particulier, témoigner ma profonde reconnaissance à mademoiselle HAMADACHE Farida, maître de conférences à l'USTHB pour m'avoir consacré son temps pour les corrections de ce mémoire et m'avoir aider pour finaliser ce travail.

Une mention particulière doit être attribuée à tous les collègues du laboratoire, pour leur soutien, leur disponibilité et leur sympathie. Je tiens à remercier tout particulièrement CHERFI Rabah, RAHAL Abla, FEDALA Abdlekrim, KHELIFATI Nabil, BENABDELMOUMEM Abedlmajid, BRIGHET Amer, TATA Sonia et toute l'équipe pour leur aide dans les moments difficiles.

Mes chaleureux remerciements vont à ma mère, mes frères et mes sœurs pour leur aide et leurs encouragements pendant toutes mes années d'études, sans oublier ma chère femme qui m'a beaucoup encouragé.

Je remercie aussi mes amis pour leurs encouragements et soutiens.

Je tiens, enfin, à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour réaliser ce modeste travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : PRESENTATION DU MATERIAU	
I.1. Le silicium amorphe hydrogéné.....	5
I.1.1. Arrangement atomique.....	5
I.1.2. La densité d'états.....	7
I.1.3. Processus de conduction électrique.....	10
I.1.4. Absorption optique.....	10
I.2. Mécanisme de dopage au bore.....	12
I.2.1. L'atome de bore.....	12
I.2.2. Cas du silicium cristallin.....	12
I.2.3. Cas du silicium amorphe hydrogéné.....	14
I.2.3a. Efficacité de dopage.....	17
I.2.3b. Effet du recuit.....	18
I.3. Effet de l'hydrogénation et du recuit thermique sur les propriétés du a-Si :H (B).....	20
I.3.1. Propriétés physico-chimiques.....	20
I.3.2. Propriétés électriques.....	24
I.3.3. Propriétés optiques.....	26
I.4 Conclusion.....	29
CHAPITRE II : METHODES DE DEPOT ET DE DOPAGE	
II.1. Rappel sur les méthodes de dépôt.....	31
II.1.1. L'évaporation thermique sous vide.....	31
II.1.2. L'épitanie par jets moléculaire (MBE).....	31
II.1.3. Décomposition chimique en phase gazeuse (CVD).....	32
II.1.3a. Décomposition thermique.....	32
II.1.3b. Décomposition plasma.....	33
II.1.4. Les techniques de pulvérisation.....	34
II.1.4a. Pulvérisation classique.....	35
II.1.4b. Pulvérisation plasma assistée d'un champ magnétique.....	36
II.2. Pulvérisation DC assistée d'un magnétron.....	37
II.2.1. Rappels sur les décharges luminescentes.....	37
II.3. Méthodes de dopage du a-Si :H.....	40
II.3.1. Dopage du a-Si :H à partir d'une source gazeuse.....	40
II.3.2. Dopage du a-Si :H à partir d'une source liquide.....	40
II.3.3. Dopage du a-Si :H à partir d'une source solide.....	40
CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.	
III.1. Groupe de dépôt.....	42
III.1.1. La chambre de dépôt.....	42
III.1.2. Générateur de tension.....	45
III.1.3. Les gaz.....	45
III.1.4. Groupe de pompage.....	45
III.2. Préparation des échantillons.....	45
III.2.1. Nature et préparation des substrats.....	45
III.2.2. Procédure de dépôt.....	46
III.2.3. Le dopage.....	48
III.2.4. Procédure de recuits successifs.....	48
III.2.5. Dépôt des électrodes.....	49
III.3. Techniques de caractérisation.....	49

III.3.1. Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier.....	50
III.3.1a Principe de la technique.....	50
III.3.1b Instrumentation.....	51
III.3.1c Traitement du spectre.....	52
III.3.1d Exploitation des spectres.....	54
III.3.2. Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaire.....	55
III.3.2a Principe de la technique.....	55
III.3.2b Régime statique et régime dynamique.....	56
III.3.3. Transmission optique.....	57
III.3.4. Mesures électriques.....	60
III.3.4a Dispositif expérimental.....	61
III.3.4b Procédure de mesure	63
CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION	
IV.1. Effet de la pression partielle d'hydrogène.....	66
IV.1.1. Propriétés physico-chimiques.....	67
IV.1.1a. Absorption infrarouge.....	67
IV.1.1b. Micro-analyse SIMS.....	71
IV.1.2. Caractéristiques optiques.....	71
IV.1.3. Caractéristiques électriques.....	74
IV.2. Effet du recuit thermique sur les propriétés du a-Si :H dopé au bore.....	80
IV.2.1. Effet du recuit sur les propriétés physico-chimique.....	80
IV.2.2. Effet du recuit sur les propriétés optiques.....	85
IV.2.3. Propriétés électriques.....	91
IV.3. Conclusion.....	96
CONCLUSION GENERALE.....	98
Références.....	101

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'étude de l'incorporation de l'hydrogène dans les semi-conducteurs a toujours été liée au développement de la technologie des dispositifs électroniques et photovoltaïques. Ainsi, les effets de la présence de l'hydrogène dans le silicium cristallin (passivation de défauts profonds, formation de complexes avec les dopants,...) ont fait l'objet de nombreuses études durant les vingt dernières années [1,2]. Par ailleurs, l'hydrogène a joué un rôle clé dans le développement du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). En effet, depuis qu'il a été compris que l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice de silicium amorphe (a-Si) permettait de réduire considérablement la densité d'états dus aux défauts dans la bande interdite [3] et rendait possible son dopage [4], scientifiques et industriels ont manifesté un grand intérêt pour ce matériau. L'intérêt porté au silicium amorphe hydrogéné est dû principalement à son utilisation dans la conversion photovoltaïque du rayonnement solaire. Parmi les autres applications industrielles, nous pouvons citer les transistors à effet de champ, les transistors en couches minces pour l'adressage des pixels dans les écrans plats, la xérographie et les capteurs.

Historiquement, le silicium amorphe a d'abord été préparé par évaporation thermique. Par la suite, d'autres techniques ont pris le relais pour le dépôt du silicium en couches minces à l'exemple des méthodes physiques (MBE, pulvérisation...) et des différentes variantes de la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) : la PECVD, la LPCVD...

Dans notre laboratoire, nous préparons le a-Si:H dopé en couches minces par la technique de pulvérisation DC magnétron, qui consiste en la co-pulvérisation du silicium et du bore en continu assistée d'un champ magnétique sous plasma d'un mélange d'argon et d'hydrogène. L'avantage majeur de cette technique réside dans le découplage des différentes sources du matériau (silicium, hydrogène et dopant), ce qui est possible en contrôlant, indépendamment de la cible, aussi bien les pressions des différents gaz que la quantité de dopant pulvérisée.

Après la maîtrise du dépôt du silicium amorphe hydrogéné non dopé par la technique de pulvérisation DC magnétron, notre équipe s'est lancée, dans une deuxième étape, dans l'investigation des marges exploitables des paramètres de dépôt du silicium amorphe

hydrogéné dopé au bore. Une première étude menée par Khelifati [5] a permis de comprendre l'évolution de certaines caractéristiques de ce matériau en fonction des paramètres de dépôt notamment la concentration de bore. Cette étude a montré, en particulier, que le matériau dopé au bore préparé sous atmosphère faiblement hydrogénée (pression partielle inférieure à 10^{-4} mbar) n'est pas photoconducteur.

Dans le même contexte, le présent travail est entrepris pour l'étude des propriétés du silicium amorphe hydrogéné dopé au bore, en ayant comme objectif l'obtention d'un matériau photoconducteur. Nous nous sommes intéressés en particulier aux dépôts obtenus à basse température (150°C) et à pressions partielles d'hydrogène élevées (supérieures à 10^{-4} mbar), conditions expérimentales favorisant l'incorporation de l'hydrogène dans le matériau [6]. Nous avons étudié les propriétés physico-chimiques, optiques et électriques en fonction de la pression partielle d'hydrogène dans le matériau. Le second axe de recherche de cette thèse est l'étude de l'influence du recuit sous vide qui joue un rôle dans l'activation du dopant. Nous avons cherché à étudier la possibilité d'améliorer les propriétés électriques de ces couches.

Dans le chapitre I, nous présentons les différentes propriétés structurales, électriques et optiques du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) dopé au bore. Nous présentons aussi les différents modèles qui explicitent l'influence de l'hydrogène sur ce matériau.

Dans le chapitre II, nous décrivons brièvement le principe des techniques de dépôt les plus utilisées et plus particulièrement la technique de pulvérisation plasma en continu assistée d'un magnétron, que nous avons utilisée, ainsi que les différentes méthodes de dopage.

Dans le chapitre III, nous présentons les différents composants du groupe de dépôt ainsi que les étapes suivies pour élaborer les échantillons. Nous décrivons, ensuite, les différentes techniques de caractérisation employées pour suivre l'évolution du matériau.

Dans le chapitre IV nous présentons les résultats expérimentaux de notre travail. Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, nous présentons les effets de la pression partielle d'hydrogène. La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'effet du recuit thermique sur les différentes caractéristiques des couches. Nous discutons au fur et à mesure les résultats obtenus.

Nous finissons ce travail par une conclusion et nous proposons quelques perspectives.

CHAPITRE I

**PRESENTATION
DU MATERIAU**

I. PRESENTATION DU MATERIAU

Nous présentons dans la première partie de ce chapitre le silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H). Nous présentons l'arrangement atomique, ses propriétés électroniques ainsi que ses propriétés optiques.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous discutons le mécanisme de dopage au bore du silicium amorphe, nous présentons l'effet de l'hydrogène sur ses caractéristiques physico-chimiques, électriques et optiques, et nous citons en conclusion quelques applications de ce matériau.

I.1 Le silicium amorphe hydrogéné

I.1.1 Arrangement atomique

Le silicium est un élément qui appartient à la quatrième colonne de la classification périodique, il est tétravalent. Dans le silicium monocristallin les atomes se lient entre eux par des liaisons covalentes, selon un tétraèdre de base qui se répète régulièrement. Un atome de silicium est lié aux quatre plus proches voisins situés aux sommets d'un tétraèdre d'arête 2.35\AA et d'angle de liaison de $109^{\circ}28'$. La répétition périodique à longue distance de ce tétraèdre (**Fig. I.1**) conduit à la structure diamant du monocristal. Cette disposition régulière des atomes donne "un ordre à grande distance".

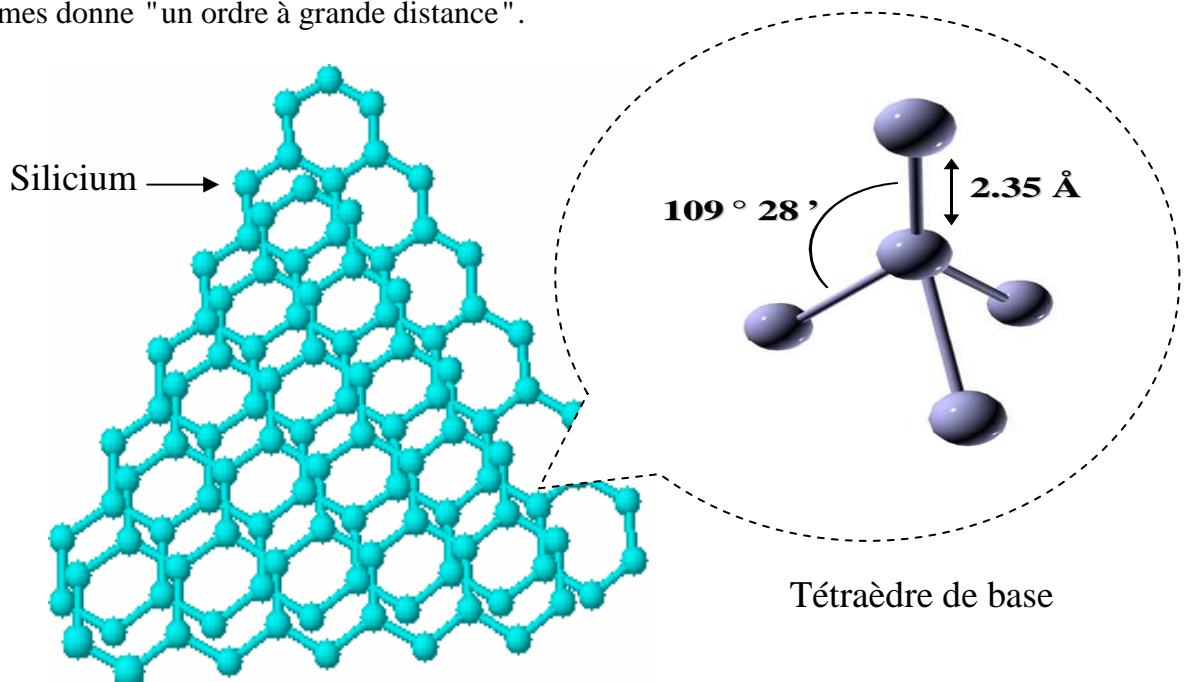


Figure I.1 Structure cristalline du silicium cristallin.

Dans la structure amorphe, l'ordre à grande distance disparaît. Néanmoins, l'arrangement de base est conservé. Les expériences de diffraction de rayons X et des électrons [7,8] montrent la préservation de cet arrangement qui peut s'étaler jusqu'aux seconds proches voisins [9], qui caractérise "un ordre à courte distance".

La rupture de la périodicité dans la structure du silicium amorphe, apparaît aux troisièmes proches voisins. Cette rupture de la périodicité à longue distance est due au fait que le tétraèdre de base dans la structure amorphe présente des fluctuations sur les longueurs des liaisons allant jusqu'à 0.12 Å et des distorsions des angles de liaisons allant jusqu'à 30° [10]. La succession de ces distorsions induit l'apparition d'un certain nombre de liaisons non satisfaites appelées "liaisons pendantes" (**Fig. I.2**). Des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont montré que la densité des liaisons non satisfaites peut atteindre 10^{19} - 10^{20} par cm^3 dans le silicium amorphe [11]. A cause de ces liaisons non satisfaites, le silicium amorphe pur possède de très mauvaises propriétés électroniques.

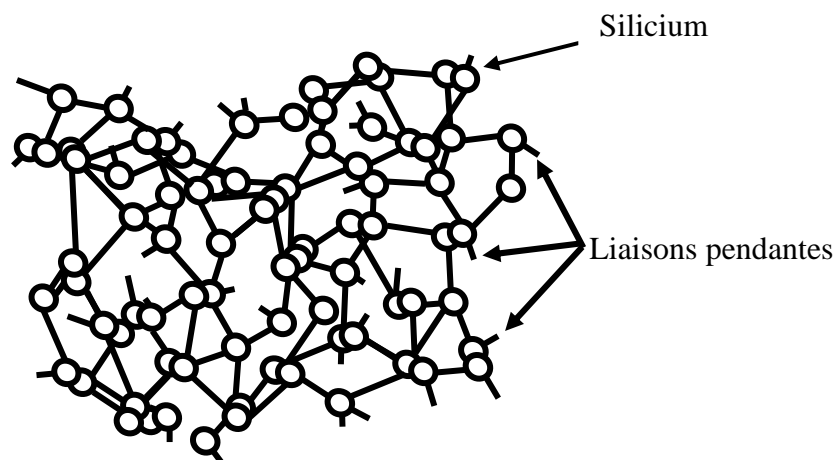


Figure I.2 Structure du silicium amorphe.

L'intérêt du a-Si n'est apparu que lorsque l'hydrogène lui est ajouté. En effet, l'incorporation de l'hydrogène dans la structure du a-Si a comme conséquence essentielle de passer des liaisons pendantes, et donc de réduire notablement leur nombre en se liant de façon covalente aux atomes de silicium pour former la liaison Si-H.

Par ailleurs, il a été montré que même si la concentration d'hydrogène incorporé dépasse largement la quantité nécessaire pour satisfaire les liaisons pendantes, ces dernières ne sont jamais entièrement satisfaites. En revanche, on pense que l'hydrogène préfère occuper d'autres sites en cassant la liaison Si-Si et en formant des groupes polyhydrides comme SiH_2 et SiH_3 (**Fig. I.3**). Ceci permet la relaxation du matériau par le relâchement des contraintes de la liaison tétraédrique [12]. Un autre effet de l'incorporation d'hydrogène dans le a-Si est l'élargissement de sa bande interdite à la manière des alliages [13].

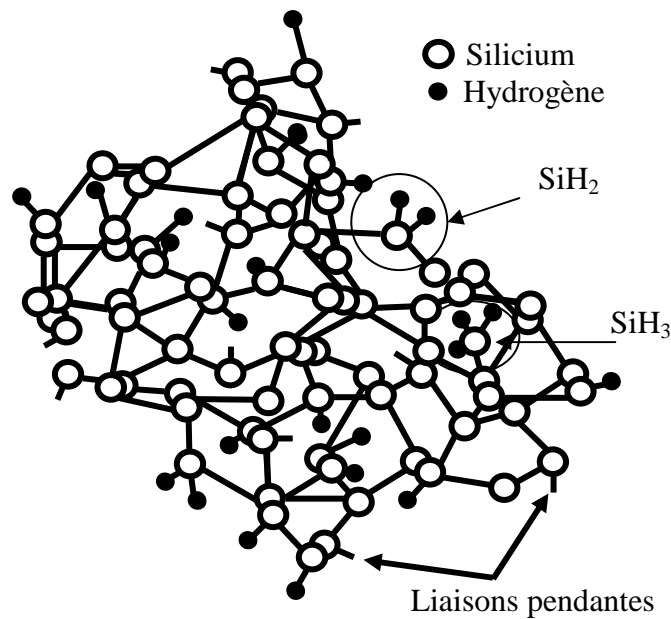


Figure I.3 Structure du silicium amorphe hydrogéné.

I.1.2 La densité d'états

Le diagramme de bandes des semi-conducteurs cristallins parfaits comprend deux bandes d'états étendus de valence et de conduction, séparées par une bande interdite (**Fig. 1.4.A**). Les déviations structurales par rapport à la cellule tétraédrique de base dans le a-Si:H, ainsi que la présence de défauts de structure (tel que les impuretés, les liaisons pendantes, les lacunes...) se manifestent par la présence d'un grand nombre d'états localisés dans la bande interdite dite « gap de mobilité ». Ces états localisés sont composés de queues de bandes et de niveaux profonds correspondant aux liaisons pendantes (**Fig. 1.4.B**). Les notions de gap de mobilité, de queue de bande et des niveaux correspondant aux liaisons pendantes $D^{+/0}$, $D^{0/-}$ sont définies ci-après :

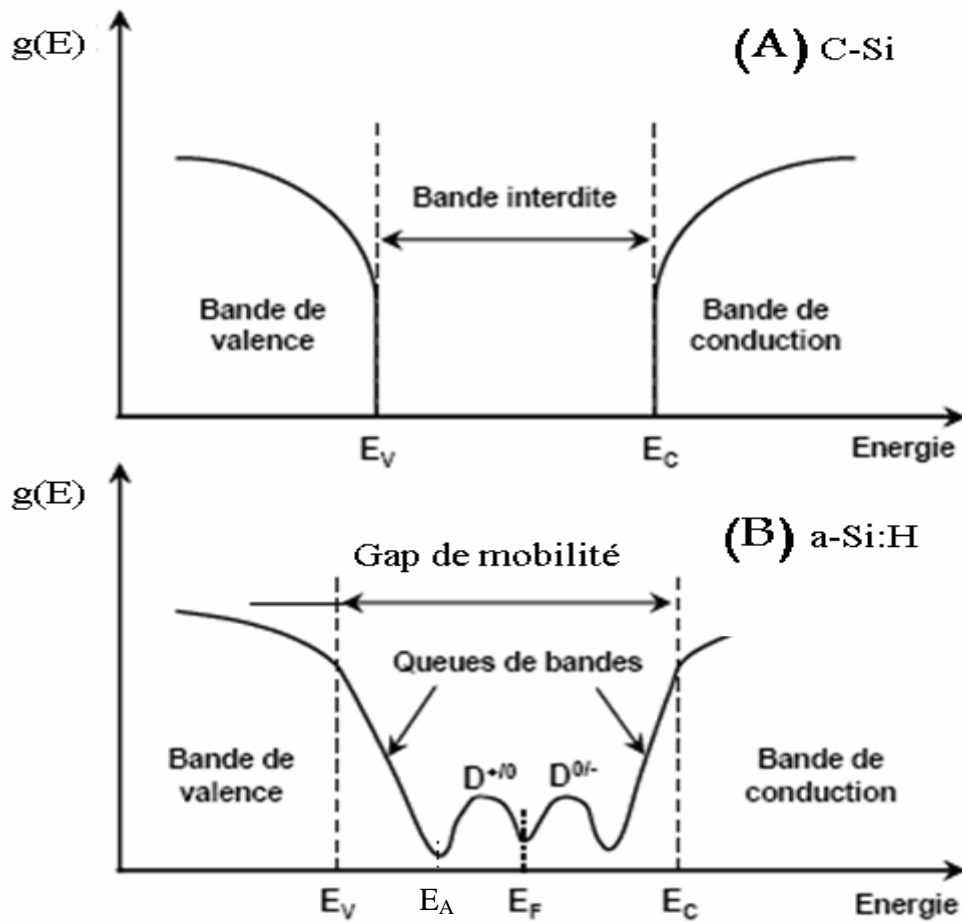


Figure I.4 Densité d'états en fonction de l'énergie pour le silicium cristallin (A) et pour le a-Si:H (B) proposé par Mott et Davis [14].

a- Gap de mobilité

La mobilité des électrons dans les états étendus de la bande de valence et de conduction est 100 à 1000 fois plus élevée que dans les états localisés [15]. Les niveaux E_C et E_V sont les énergies qui marquent cette transition, appelées respectivement seuil de la bande de conduction et seuil de la bande de valence. Dans les matériaux amorphes, on parle donc plus souvent d'un gap de mobilité ($E_C - E_V$) que d'une bande interdite. Dans le silicium amorphe, la largeur du gap de mobilité est de l'ordre de 1.7 eV.

b- Les queues de bandes

Les fluctuations des distances et des angles de liaisons sont responsables des états localisés en bords de bandes. On les nomme les queues de bande de valence (QBV) et de

conduction (QBC). Ces queues de bandes sont des prolongements des états étendus vers l'intérieur du gap. Elles traduisent le désordre structural du matériau. D'après le modèle de Mott et Davis, les queues de bandes sont décrites par des densités d'états définies par les expressions suivantes :

$$\text{Pour la QBV} \quad g(E) = N_V \exp\left[\frac{E_V - E}{k_B T_V}\right] \quad (\text{I.1})$$

$$\text{Pour la QBC} \quad g(E) = N_C \exp\left[\frac{E - E_C}{k_B T_C}\right] \quad (\text{I.2})$$

où N_V et N_C sont les densités d'états effectives en E_V et E_C respectivement et $k_B T_V$ et $k_B T_C$ représentent les énergies caractéristiques de la QBV et de la QBC respectivement dans la représentation $\log(g(E))$ en fonction de l'énergie E .

c- Liaisons pendantes

Les liaisons pendantes sont des défauts ponctuels. Elles apparaissent quand un atome de silicium possède des liaisons insatisfaites (**Fig. I.2**) et elles introduisent des états localisés profonds proches du milieu du gap. Ces états sont distribués sous forme de deux gaussiennes près du niveau de Fermi avec trois états de charge possibles :

- aucun électron, donc une charge positive (D^+) ;
- un électron, donc neutre (D^0) ;
- deux électrons, donc une charge négative (D^-).

Le centre D^+ joue le rôle d'accepteur et le centre D^- celui de donneur.

1.1.3 Processus de conduction électrique

Les processus de conduction des électrons et des trous étant similaires, nous décrivons dans ce qui suit uniquement les modes de conduction des électrons.

Dans les semi-conducteurs amorphes, un électron qui participe à la conduction peut se trouver dans trois gammes d'énergie de la distribution des états permis : les états étendus (bande de conduction), les états localisés de la queue de bande de conduction (QBC) ou les

états localisés des niveaux profonds. Par conséquent, la conduction électrique est régie par trois principaux mécanismes de transport de charges et la prédominance de l'un par rapport aux autres dépend de la gamme de température du matériau. Ces mécanismes sont décrits par les modes suivants :

1. *Conduction dans les états profonds (voisins du niveau de Fermi)* : ce mode de conduction prédomine à très basses températures. D'après Mott [15], la conduction électrique dans ce cas se fait par saut entre les niveaux.
2. *Conduction dans les états localisés de la queue de bande de conduction* : ce mode de conduction prédomine aux températures moyennes. Le transport dans ce cas est décrit comme étant un saut par effet tunnel assisté par phonons. La conductivité est thermiquement activée.
3. *Conduction dans les états étendus* : ce mode de conduction est prédominant à hautes températures (autour de la température ambiante et au-delà). La conductivité est alors thermiquement activée et prend la forme suivante :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{I.3})$$

où σ_0 est une constante indépendante de la température et E_a est l'énergie d'activation thermique de la conductivité électrique, elle représente l'écart énergétique entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction ($E_a = E_C - E_F$).

Le silicium amorphe non dopé et légèrement de type N, le niveau de Fermi est au-dessus du milieu du gap, et donc E_a est égale à $E_C - E_F$. Par contre dans le silicium amorphe fortement dopé au bore, le niveau de Fermi est au-dessous du milieu du gap. Dans ce cas E_a est égale à $E_F - E_V$. La représentation d'Arrhenius de la conductivité définie par le tracé de $\log(\sigma)$ en fonction de $1/T$ donne accès à la grandeur E_a .

1.1.4 Absorption optique

L'interaction d'un faisceau lumineux d'énergie $h\nu$ et d'intensité I_0 avec une couche semi-conductrice d'épaisseur d est caractérisée par un coefficient d'absorption α et un coefficient de réflexion R . Elle est décrite par la loi de *Lambert-Bouguert* qui permet d'exprimer l'intensité I du faisceau transmis à travers cette couche :

$$I = I_0 (1 - R) \exp(-\alpha d) \quad (\text{I.4})$$

L'absorption optique est la conséquence de l'excitation électronique entre les différents états énergétiques (voir § I. 1. 2.)

Dans le cas du silicium amorphe, l'absorption optique fait intervenir en plus des états des bandes de valence et de conduction, les états des queues de bandes ainsi que les états profonds dans le gap. L'absorption des photons incidents est attribuée à trois types de transitions principales dont la prépondérance dépend de la gamme d'énergie des photons incidents. Cela se traduit par différents comportements du coefficient d'absorption optique α en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ dont un spectre typique du a-Si:H est montré sur la figure I.5.

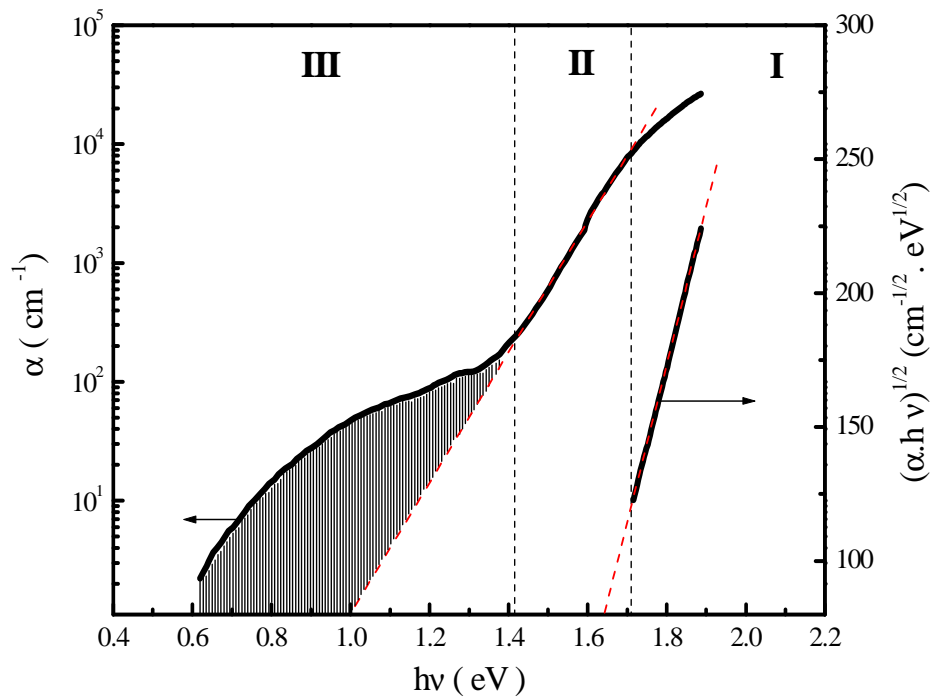


Figure I.5 Coefficient d'absorption optique typique d'un échantillon de a-Si:H en fonction de l'énergie des photons.

Sur cette figure nous distinguons trois régions :

-une zone de forte absorption (Zone I) où les transitions interviennent entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction. Dans cette zone le coefficient d'absorption α est décrit par l'équation de Tauc [9] :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (\text{I.5})$$

où E_g est le gap optique introduit par Tauc et B est une constante caractéristique du matériau. L'extrapolation de la droite de corrélation de la représentation de Tauc, $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$, permet d'extraire la valeur de E_g .

- **zone de moyenne absorption (Zone II)** où l'absorption correspond à des transitions entre les états de la bande de valence et les états de la queue de bande de conduction, d'une part, et entre les états de la queue de bande de valence et les états de la bande de conduction, d'autre part. L'expression du coefficient d'absorption dans cette zone s'écrit comme [16] :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_0}\right) \quad (I.6)$$

où E_0 est l'énergie d'Urbach qui est liée au degré de désordre dans le matériau.

- **zone de faible absorption (Zone III)** où les transitions ont lieu entre les états profonds dans le gap et les états étendus de la bande de valence ou de conduction. L'étude de l'aire sous la courbe (aire hachurée sur la figure I.5) renseigne sur la densité de défauts.

I.2 Mécanisme de dopage au bore

I.2.1 L'atome de bore

Le bore est un élément chimique de symbole B et de numéro atomique $Z = 5$ dont la configuration électronique de la couche périphérique est $[\text{He}] 2s^2 2p^1$.

C'est un métalloïde, qui cristallise selon une structure rhomboédrique. Il se trouve abondamment dans la nature sous forme de borax.

D'après sa structure électronique, le bore doit être monovalent : il y a un seul électron $2p$ non apparié. Mais il suffit de fournir une énergie d'activation très faible pour que l'un des électrons $2s$ passe sur l'orbitale $2p$. Cependant, le diamètre atomique du bore est petit, par conséquent les électrons sont très liés au noyau, et il ne donne jamais un ion positif. Comme il est caractérisé par un déficit électronique, il a donc tendance à capturer des électrons.

I.2.2 Cas du silicium cristallin

Un dopant, dans le domaine des semi-conducteurs, est une impureté ajoutée en petite quantité à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conduction. Le dopage d'un matériau consiste donc à introduire dans sa matrice des atomes d'un autre élément. Ces atomes vont se substituer à certains atomes propres au matériau et leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial. L'insertion de ces atomes obéit à la règle de l'octet. Cette règle concerne les atomes ayant une couche externe (différente de la

couche K) avec plus de 4 électrons ($Z \geq 5$). Elle décrit le comportement des atomes, au cours de leurs transformations chimiques, qui tendent à posséder 8 électrons (un octet) sur leur couche périphérique (couche de valence) afin de se trouver dans un état stable. Les atomes dopants vont introduire des électrons (dopage type N) ou des trous (dopage type P) supplémentaires. On va se contenter dans ce qui suit de décrire le dopage type P.

Considérons le silicium et dopons le avec des atomes de bore. Comme le bore a un électron de valence de moins que le silicium, il se comporte comme un accepteur d'électron, donc il va capturer un électron d'une liaison Si-Si voisine (**Fig. I.6**). Il s'en suit engendrant D'où la création d'un trou dans le réseau du silicium et d'un ion accepteur négatif (B^-) lié à quatre atomes Si. On dit que le bore se loge dans un site tétra-coordonné.

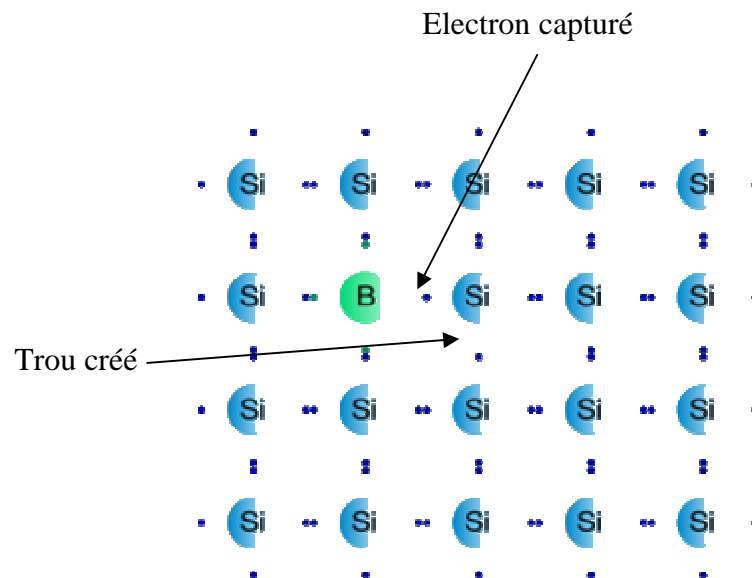


Figure I.6 Illustration de la substitution de l'atome de bore dans la matrice du silicium cristallin.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent dans les bandes permises.

Du point de vue énergétique, le dopage de type P provoque l'apparition d'un niveau accepteur d'électrons, E_A , dans la structure de bande du matériau dopé. Ce niveau apparaît dans le gap, proche de la bande de valence (**Fig. I.7**). L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, elle est de 45 meV, et le départ des

électrons entraîne l'apparition de niveaux inoccupés (trous) dans la bande de valence qui vont contribuer au processus de conduction électrique. La distribution des électrons sur les états permis fait que le niveau de Fermi se déplace vers la bande de valence.

Au voisinage de la température ambiante, tous les atomes de bore sont ionisés, donc la concentration en trous est pratiquement égale à celle des accepteurs ($p = N_A$) et la position du niveau de Fermi est donnée par :

$$\delta E_F = E_F - E_V = k_B T \text{Log} \left(\frac{N_V}{N_A} \right) \quad (I.7)$$

où N_V est la densité effective d'états permis dans la bande de valence, k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

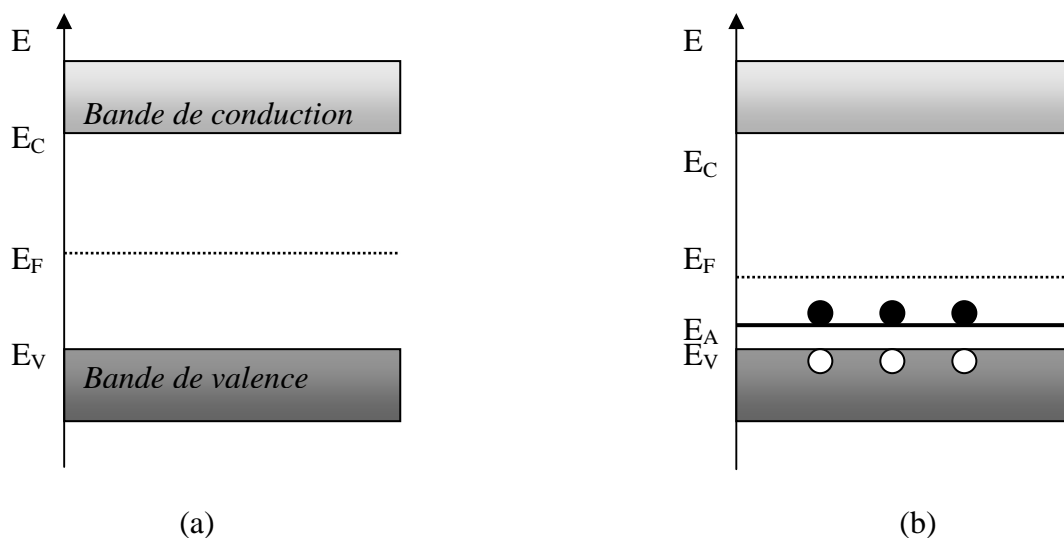


Figure I.7 Diagramme de bandes d'énergie dans un semi-conducteur cristallin intrinsèque (a) dopé au bore (b) à $T=300^\circ\text{K}$. Le dessin n'est pas à l'échelle.

I.2.3 Cas du silicium amorphe hydrogéné

En 1967, Mott a extrapolé la règle de l'octet pour prévoir l'état de liaison des impuretés dans les solides amorphes. Le manque de contraintes dans le réseau amorphe et la flexibilité du réseau désordonné devraient satisfaire les différentes liaisons requises des atomes des groupes III et V sans les forcer à se loger dans un site tétra-coordonné. Dans ce cas, les impuretés obéissent à la règle de Mott ($8-N$) [17] selon laquelle chaque atome va se

lier avec une coordination $Z = \min(N, 8 - N)$ où N est le nombre d'électrons de valence. En d'autres termes, dans le réseau d'un semi-conducteur amorphe, telle que le silicium ou le germanium, les éléments des colonnes III et V (comme le bore et le phosphore) tendraient à se loger dans des sites tri-coordonnés où ils seraient inactifs. Ceci fait que le dopage par substitution est improbable dans les semi-conducteurs amorphes.

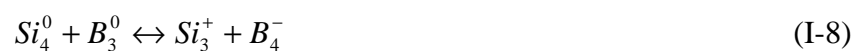
En 1975, le travail de Spear et LeComber [18] a démontré la possibilité de doper le silicium amorphe hydrogéné. Après ce travail original, beaucoup d'efforts ont été faits pour comprendre l'efficacité du dopage dans ce matériau.

Il y a eu plusieurs tentatives pour développer un modèle permettant d'expliquer le processus de dopage dans le a-Si :H. Pour interpréter les résultats expérimentaux trouvés, un modèle de dopage devrait être capable d'expliquer, au moins, les points suivants :

- L'efficacité de dopage dans le a-Si :H est beaucoup inférieure à celle du silicium cristallin et elle a généralement tendance à diminuer avec l'augmentation de la densité du dopant incorporé.
- La majorité des porteurs (électrons ou trous), cédés par le dopant ne vont pas dans les états de queues de bandes mais remplissent des états localisés profonds dans la bande interdite.
- L'incorporation d'atomes dopants dépend fortement de la méthode utilisée pour le dépôt de a-Si :H.

Street a suggéré que la règle de l'octet doit être modifiée par la prise en compte des états chargés des atomes de la matrice de a-Si :H et de l'impureté s'y trouvant. Ce modèle a reçu le nom de la règle de l'octet modifiée (*modified 8-N rule*) [19].

Dans le a-Si :H préparé par PECVD (Plasma Enanced Chemical Vapor Deposition) et sous l'hypothèse qu'il y a équilibre thermodynamique entre les dopants tri- et tétra-coordonnés au moment de la croissance de la couche, la création des liaisons pendantes avec le dopage est décrite par la réaction d'équilibre suivante :



Le symbole de dessus désigne la charge de l'atome et celui de dessous désigne la coordination. La coordination dépend de l'état de charge dans le réseau.

Pour expliquer le mécanisme de dopage dans le a-Si :H, on doit appliquer la règle de Mott (8-N) en tenant compte de l'état de charge de l'atome dans le réseau. Cela est connu sous le nom de la règle de l'octet modifiée. La réaction I.8 est schématisée sur la figure I.8 :

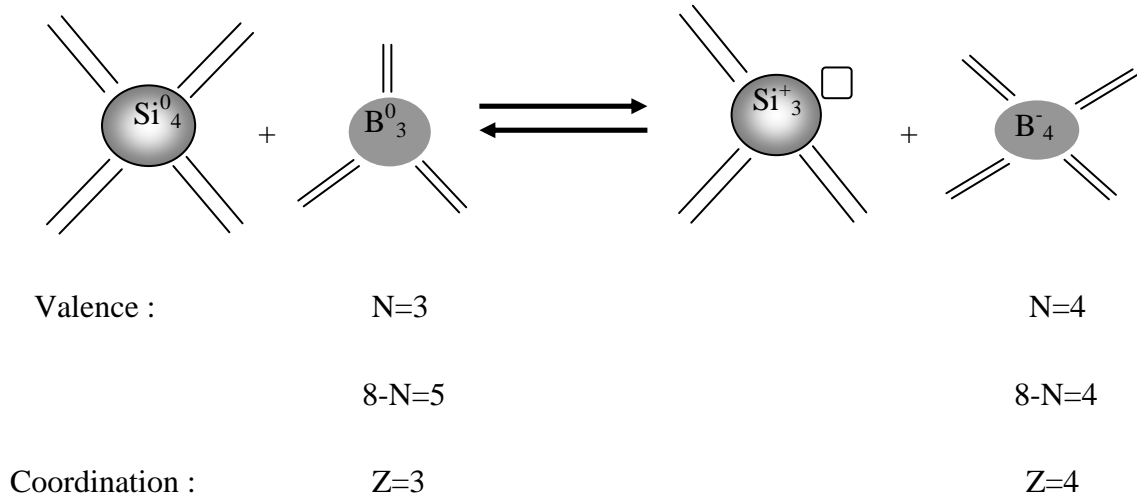


Figure I.8 Représentation de l'état de l'atome de bore dans un état actif (côté droit) et un état inactif (côté gauche).

L'application de la loi d'action de masse sur la réaction d'équilibre (I-8) donne :

$$K = \frac{N_{DB} C_4^-}{C_{tot}} \quad (I.9)$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction (I-8), N_{DB} est la densité des liaisons pendantes, C_4^- est la densité des atomes de bore tétra-coordonnés, C_{tot} est la densité totale de bore incorporé dans le matériau.

La loi de la conservation de charge permet d'exprimer la densité C_4^- d'atomes de bore tétra-coordonnés par la relation :

$$C_4^- = p_{BT} + N_{DB} f^+ \quad (I.10)$$

où p_{BT} : la densité d'états localisés peu profonds occupés du côté de la QBV ;

N_{DB} : la densité de liaisons pendantes Si_3^+ ;

f^+ : le taux d'occupation de la liaison pendante dans l'état Si_3^+ .

I.2.3a Efficacité de dopage

Nous définissons l'efficacité de dopage η par le rapport de la concentration d'atomes dopants actifs (tétra-coordonnés) C_4^- et la concentration totale C_{tot} d'atomes introduits dans le matériau:

$$\eta = \frac{C_4^-}{C_{tot}} \quad (\text{I.11})$$

Pour un matériau PECVD

$$\eta_{PECVD} \propto C_{tot}^{-1/2} \quad (\text{I.12})$$

Cette proportionnalité a été vérifiée expérimentalement par Street et al. [20], elle indique que l'efficacité de dopage η varie comme l'inverse de la racine carrée de la densité totale de bore incorporé.

Malgré la réussite de doper le silicium amorphe hydrogéné avec la pulvérisation cathodique par Paul et al. [21], l'estimation de l'efficacité de dopage associée à cette technique reste toujours moins étudiée par rapport aux techniques CVD (Chemical Vapor Deposition).

La réaction (I-8) suppose un équilibre thermodynamique admis pour un dépôt purement thermique (CVD, LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition)). L'efficacité de dopage dans un matériau préparé par pulvérisation cathodique est inférieure à celle obtenue par ces techniques. En effet le bombardement de la surface de croissance de la couche par les électrons secondaires et les ions provoque un certain nombre de collisions suffisamment énergétique, pour placer le système hors équilibre thermodynamique. Par conséquent la création des liaisons pendantes n'obéit pas à loi d'action de masse et la densité de ces liaisons pendantes, N_{DB} , ne varie pas avec la racine carré de la concentration totale des atomes de bore incorporés C_{tot} .

Jousse et al. [22] ont montré pour un matériau pulvérisé dopé au bore en phase gazeuse que N_{DB} varie suivant la relation :

$$N_{DB} = \frac{C_{tot}}{100} \quad (I.13)$$

Cette égalité indique que pour chaque 100 atomes de bore incorporés dans le matériau, un seul atome sera placé en site actif tétra-coordonné. Donc pour un matériau pulvérisé en RF, η reste constante autour de 10^{-2} et ne varie pas avec l'inverse de la racine carré de la concentration totale de bore C_{tot} comme dans le cas d'un matériau PECVD.

Pour un matériau préparé par co-pulvérisation du silicium et du bore de Lima et al. [23] ont trouvé une efficacité de dopage bien inférieure à celle du matériau PECVD. Pour le matériau préparé par de Lima et al., η est donnée par :

$$\eta = [C_{tot}]^{-0.65} \quad (I.14)$$

Donc les résultats trouvés par la méthode de pulvérisation cathodique, en introduisant le dopant en phase gazeuse ou par co-pulvérisation, montrent un désaccord avec les prédictions du modèle de Street. Ce désaccord serait lié à la différence de la structure électronique entre le matériau préparé par pulvérisation et le matériau préparé par PECVD [23].

I.2.3b Effet du recuit

Un modèle microscopique a été proposé par Jackson [24] pour expliciter l'activation et la passivation du dopant dans le a-Si:H. Ce modèle explique la variation de l'efficacité de dopage avec le traitement thermique du matériau.

La figure I.9 présente les changements responsables de l'activation du dopant : en (a) la configuration initiale, le dopant est passivé et en (b) la configuration finale, l'activation du dopant par la diffusion d'un atome H.

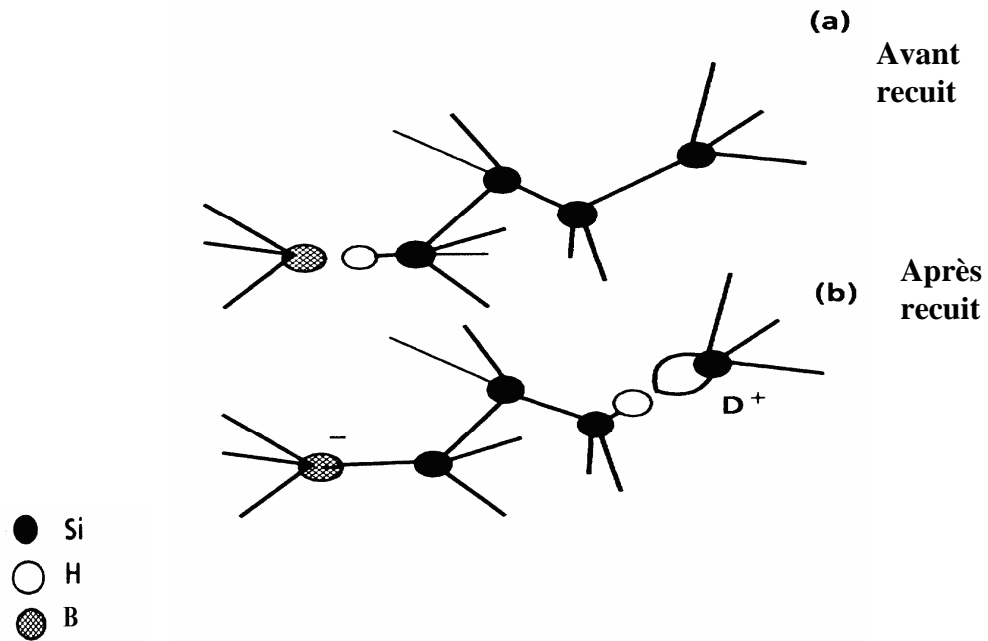
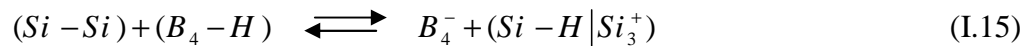


Figure I.9 Activation de l'atome de bore dans le a-Si:H [24] (a) représente un état où le dopant est passivé (b) le dopant est activé après un recuit thermique.

Dans son étude, Jackson [24] a proposé un modèle où le dopage et la position du niveau de Fermi dans le a-Si :H sont déterminés par l'équilibre entre le bore placé dans une configuration passivée par l'hydrogène et le bore placé dans un site tétra-coordonné. Une fraction de dopant rentre dans une configuration tétra-coordonnée active, tandis que l'autre réside dans un site tétra-coordonné passivé par un atome H. L'équation I.15 décrit l'activation du bore par recuit.



- $(Si - Si)$ représente une faible liaison Si-Si ;
- $B_4 - H$ représente un atome de bore passivé ;
- B_4^- représente un atome de bore actif ;
- $(Si - H | Si_3^+)$ représente le défaut D^+ chargé positivement et créé par la diffusion de H.

De leur côté, Isomura et al. [25] ont suggéré que l'activation de dopant se fait par le déplacement de l'hydrogène sous l'effet du recuit, les deux réactions de la Figure I.10 illustrent cette activation du bore :

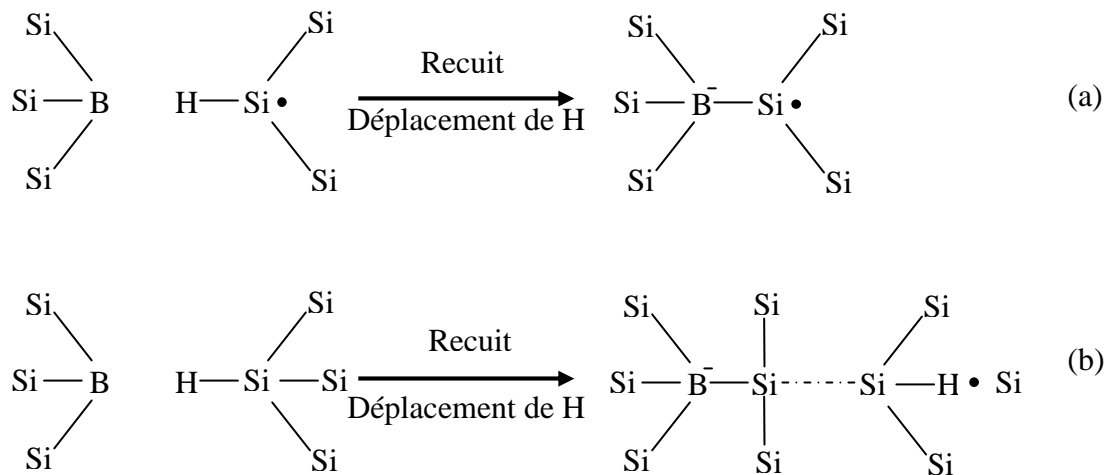


Figure I.10 Deux cas microscopiques possibles expliquant l'activation du bore par recuit [25].

I.3 Effet de l'hydrogénation et du recuit thermique sur les propriétés du a-Si :H dopé au bore

Depuis que l'hydrogène a montré son rôle majeur dans les propriétés du silicium amorphe non dopé, il est apparu important d'élargir l'étude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés du a-Si :H dopé au bore.

Dans le silicium amorphe hydrogéné dopé au bore, deux phénomènes différents coexistent : l'augmentation réversible de la densité des liaisons pendantes suite au dopage et l'augmentation réversible de l'efficacité du dopage en fonction de la quantité de dopant. Par ailleurs, l'augmentation de la densité des liaisons pendantes conduit au désordre et favorise ainsi l'apparition de dopant inactif (tri-coordonné). Il est important d'étudier l'influence de l'hydrogène sur les propriétés physico-chimiques, électriques et optiques du a-Si :H dopé au bore.

I.3.1 Propriétés physico-chimiques

En vue d'étudier l'influence de l'incorporation de l'hydrogène sur les propriétés optoélectroniques et structurales du a-Si :H, il faut identifier et classer toutes les configurations possibles suivant lesquelles l'hydrogène pourrait se lier aux atomes de silicium. De nombreuses études, tant expérimentales que théoriques, ont été consacrées à ce sujet.

Dans le a-Si:H dopé au bore, l'hydrogène peut être lié sous des formes différentes. Il peut se trouver sous forme interstitielle, sous forme moléculaire ou même sous forme d'agrégats. La figure I.11 présente les différentes configurations des liaisons silicium-hydrogène ainsi que les différentes configurations des liaisons bore-hydrogène. Les liaisons moléculaires présentes dans le a-Si:H sont étudiées par la spectroscopie vibrationnelle infrarouge.

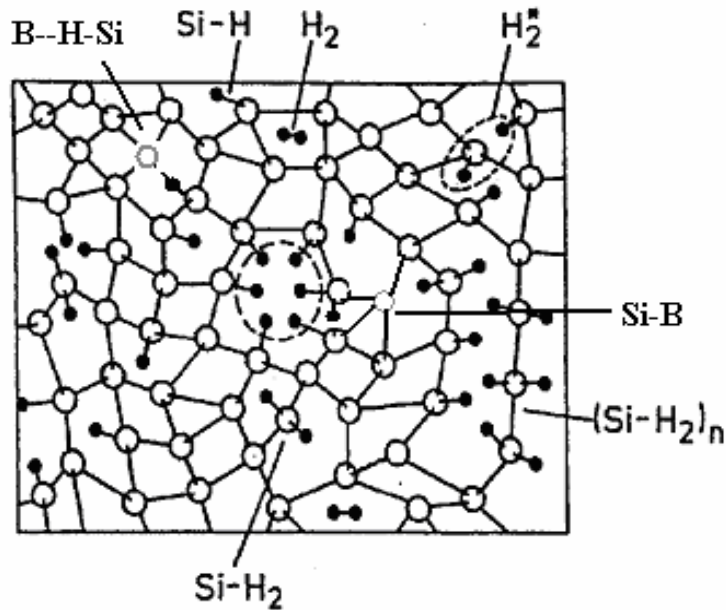


Figure I.11 Configurations structurales possibles de l'hydrogène dans le a-Si:H dopé au bore.

Généralement, nous pouvons décomposer un spectre d'absorption infrarouge de a-Si:H en trois bandes vibrationnelles de la liaison Si-H [26, 27] :

- Modes de balancement (wagging ou rocking ou twisting): ce mode apparaît généralement autour de $630-640\text{ cm}^{-1}$ et il concerne tous les types de liaisons silicium-hydrogène qui peuvent se trouver dans la couche de a-Si:H.
- Modes de flexion (bending) entre 800 et 990 cm^{-1} : l'apparition de ces modes résulte d'un mouvement dans le plan de deux liaisons Si-H sur un même site Si dont la vibration s'effectue perpendiculairement à la direction de la liaison. Dans le cas d'une configuration SiH₂, une vibration de flexion des deux atomes H, qui s'effectue dans le plan des liaisons et qui entraîne un changement de l'angle des deux liaisons, est dite de *cisaillement*. Les

bandes d'absorption correspondant à ces modes n'apparaissent que pour les groupes polyhydrides suivants :

- une bande centrée autour de $875\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ attribuée au groupe SiH_2 .
- un doublet dont les composantes sont centrées respectivement autour de 845 et 890 cm^{-1} .

La présence de ces groupes est confirmée par l'apparition des bandes d'élongation.

c) Modes d'élongation (stretching) entre 1900 et 2240 cm^{-1} : selon ces modes, l'atome d'hydrogène vibre suivant la direction de la liaison Si-H. Pour les groupes des liaisons monohydrides Si-H isolées, la bande correspondante est souvent centrée autour de 2000 cm^{-1} . La présence de groupes dihydrides isolés (SiH_2) est signalée par l'apparition d'une bande centrée à 2090 cm^{-1} . Les chaînes dihydrides (SiH_2)_n et les groupements trihydrides (SiH_3) sont signalés par le déplacement de cette bande vers 2100 cm^{-1} et 2140 cm^{-1} respectivement.

La position de ces bandes vibrationnelles est relativement universelle dans l'ensemble des laboratoires travaillant sur le silicium amorphe hydrogéné. Des déplacements de ces bandes peuvent être observés. Ils sont dus aux techniques et conditions de dépôt, d'une part, et à la composition chimique du matériau (type et niveau de dopage) d'autre part [22]. Ces déplacements peuvent aller jusqu'à 100 cm^{-1} , tout dépend des liaisons environnantes [28].

Un spectre d'absorption infrarouge de a-Si:H dopé au bore montre, en plus des bandes attribuées aux liaisons Si-H, des bandes de vibration supplémentaires dues aux différentes configurations de liaison du bore dans la matrice a-Si:H. La plupart de ces bandes ont été identifiées par Shen et al. et Tsai [27,28] sur les spectres d'absorption du a-Si:H dopé au bore déposé par décharge lumineuse. Nous pouvons distinguer les différentes bandes introduites par le bore comme suit :

- 1) La bande de 700 cm^{-1} est attribuée d'après Shen et Cardona [27], aux vibrations de liaisons Si-B en mode d'élongation. Ce résultat a été confirmé par les travaux de Jousse et al. [22] sur l'alliage a-Si:B:H pulvérisé en RF.
- 2) La bande de 725 cm^{-1} est attribuée, d'après Shen et Jue [29], aux vibrations de la liaison B-H.
- 3) La bande autour de 830 cm^{-1} est attribuée, d'après Shen et Jue [29], aux vibrations en modes d'élongation de liaisons Si-B.

- 4) La bande autour de 1900 cm^{-1} est attribuée, d'après *Tsai* [28], aux vibrations en mode d'élongation des liaisons pontées B-H-B. Un autre type de liaisons pontées a été observé par *Jousse et al* [22] : c'est la liaison pontée faible B--H-Si. Elle vibre en mode d'élongation autour de 1868 cm^{-1} .
- 5) La bande autour de 2370 cm^{-1} est associée, d'après *Shen et Jue* [27], au mode de vibration d'élongation de la liaison B-H.

Le tableau I.1 résume les différents pics d'absorption qui peuvent être observés dans un spectre d'absorption infrarouge de a-Si:H dopé au bore.

Tableau I.1 Différents modes de vibration de a-Si :H dopé bore.

Nombre d'onde	Groupement et liaison	Mode de vibration	Référence
640 cm^{-1}	Si-H	Balancement	[22 ; 26 ; 27]
700 cm^{-1}	Si-B	Elongation	[22]
725 cm^{-1}	B-H	balancement	[29]
830 cm^{-1}	Si-B	Elongation	[29]
$845\text{ cm}^{-1}, 890\text{ cm}^{-1}$	(Si-H ₂) _n	Flexion	[26]
$875\text{-}880\text{ cm}^{-1}$	Si-H ₂	Flexion	[26]
1868 cm^{-1}	B---H-Si	Elongation	[22]
1900 cm^{-1}	B-H-B	Elongation	[28]
2000 cm^{-1}	Si-H	Elongation	[28]
2090 cm^{-1}	Si-H ₂	Elongation	[26]
2100 cm^{-1}	(Si-H ₂) _n	Elongation	[22]
2145 cm^{-1}	Si-H ₃	Elongation	[26]
2370 cm^{-1}	B-H	Elongation	[29]

L'effet du recuit thermique sur la physico-chimie des couches de silicium amorphe dopé au bore a été étudié par Shen et al. [27], qui ont montré que le recuit des couches de silicium amorphe hydrogéné dopé au bore préparé par GD-CVD (Glow Discharge Chemical Vapor Deposition) du SiH_4 et B_2H_6 , fait apparaître le pic d'absorption caractéristique de la vibration de la liaison Si-B. La figure.I.12 montre l'évolution des pics centrés à 690 et 2475 cm^{-1} avec les recuits successifs à 25, 510, 560 et 600 °C. Shen et al. ont attribué les bandes centrées à 830, 725 et 630 cm^{-1} aux modes de vibration des liaisons Si-B, B-H et Si-H respectivement. La bande centrée à 2475 cm^{-1} se divise après recuit en deux bandes centrées à 2475 et 2370 cm^{-1} attribuées aux modes d'élongation des liaisons B-H₂ et B-H respectivement.

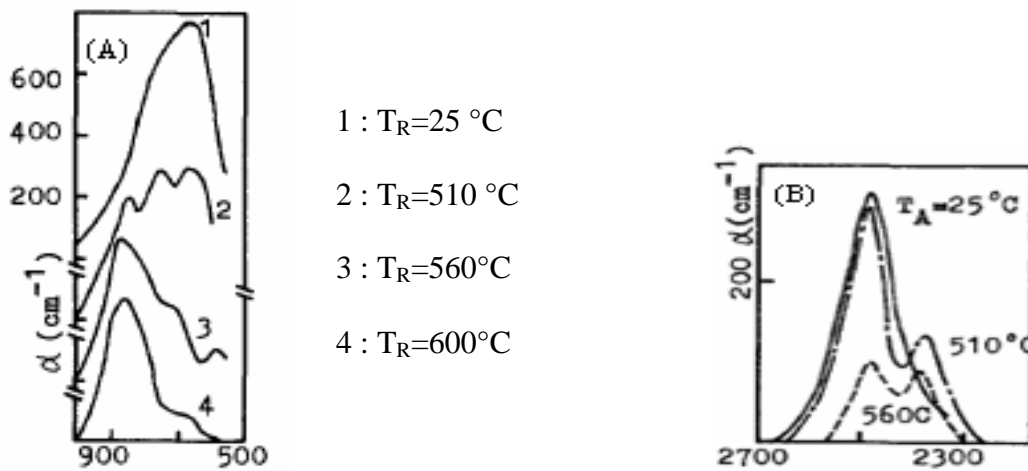


Figure I.12 Evolution avec les recuits des bandes d'absorption infrarouge (a) centrées à 690 cm^{-1} (b) autour de 2475 cm^{-1} d'après [29].

I.3.2 Propriétés électriques

Dans les vingt dernières années, de nombreux chercheurs s'étaient intéressés à l'étude de l'interaction entre le bore et l'hydrogène dans le silicium et notamment dans a-Si:H dopé. Parmi ces nombreuses études nous allons présenter quelques résultats expérimentaux obtenus.

Des études expérimentales récentes réalisées par Pietruszko et al. [30] montrent l'effet de la passivation du dopant par l'hydrogène dans le silicium microcristallin obtenu par LPCVD, les fortes concentrations en hydrogène étant réalisées par implantation dans les

couches déposées. La figure.I.13 représente la conductivité mesurée à température ambiante, elle montre que la conductivité diminue avec l'augmentation de la teneur en hydrogène dans la couche.

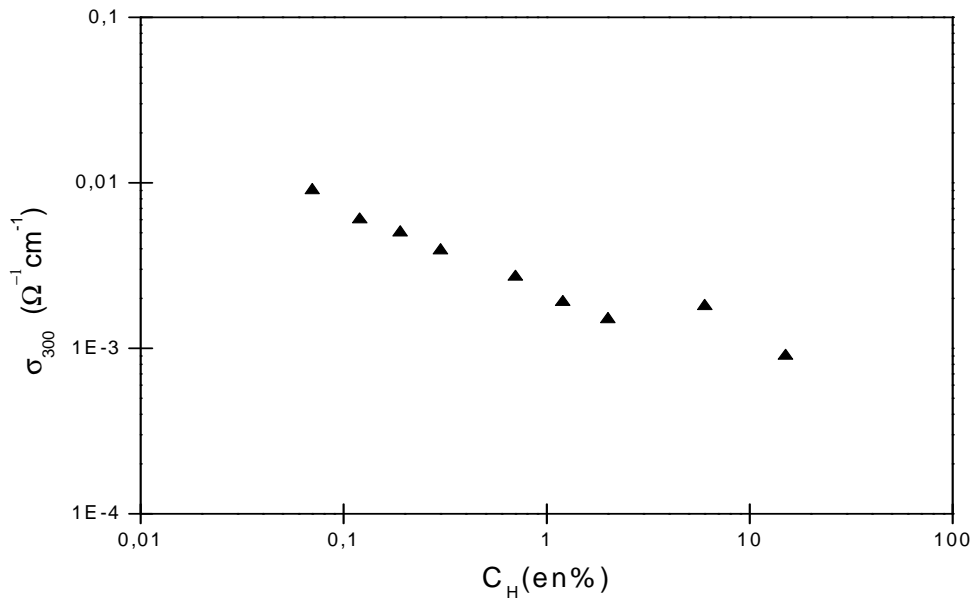
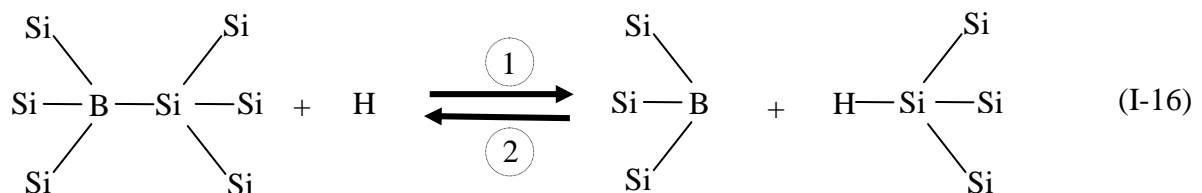


Figure I.13 Evolution de σ relevés sous obscurité et à température ambiante en fonction de la teneur en hydrogène [30].

De leur côté, *Magarino et al* [31] ont étudié l'effet de la post-hydrogénation du silicium amorphe a-Si:H dopé au bore préparé par CVD. Ces chercheurs ont observé une décroissance importante de l'efficacité de dopage au bore à la suite de cette post-hydrogénation. Le mécanisme suggéré est une neutralisation (passivation) des atomes de bore par l'hydrogène qui est illustré par la réaction suivante :



L'activité du dopant est restituée par un recuit à 130 °C qui fait déplacer l'hydrogène dans le sens (2) de la réaction.

Une autre étude de l'effet du recuit sur l'activation du dopant a été faite par Rath et al. [32]. Ils ont montré une augmentation de la conductivité après un recuit à $T=160^{\circ}\text{C}$ pendant plusieurs heures. Ils ont attribué cette augmentation à l'augmentation de la concentration de porteurs de charge due à l'activation du dopant passivé avant recuit dans des configurations B--H-Si.

Ce mécanisme de passivation a été mis en évidence dans le silicium cristallin (c-Si) [33], la neutralisation par l'hydrogène des états accepteurs peu profonds se fait par la réaction chimique suivante :



A^{-} représente un accepteur ionisé ;

h^{+} représente un trou libre ;

H^{0} représente un atome d'hydrogène neutre.

C'est pour cette raison que la passivation dans le silicium cristallin se traduit par la diminution de la densité de trous libres.

I.3.3 Propriétés optiques

La teneur en hydrogène ainsi que le recuit thermique agissent sur les propriétés optiques du a-Si :H dopé au bore. Nous présentons dans cette partie les travaux de Chen et al. [34].

La figure I.14 présente l'évolution de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour trois échantillons de silicium nanocristallin dopé au bore préparé à R variable, R est le rapport $(\text{H}_2/\text{SiH}_4)$. Ces travaux montrent que le gap augmente quand la teneur en hydrogène augmente dans les couches. L'utilisation de la relation $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{\gamma}$ avec $\gamma=2$ est justifié du fait que le nc-Si :H est un semi-conducteur à gap indirect. Elle permet de situer E_g sur l'axe des énergies.

La figure I.15 représente la variation de l'indice de réfraction statique n_s en fonction du gap optique E_g . Nous remarquons une variation linéaire entre n_s et E_g . L'indice de réfraction statique diminue quand la pression d'hydrogène augmente. Une dépendance similaire entre l'indice de réfraction statique et la pression d'hydrogène a été observée dans le a-Si :H [35].

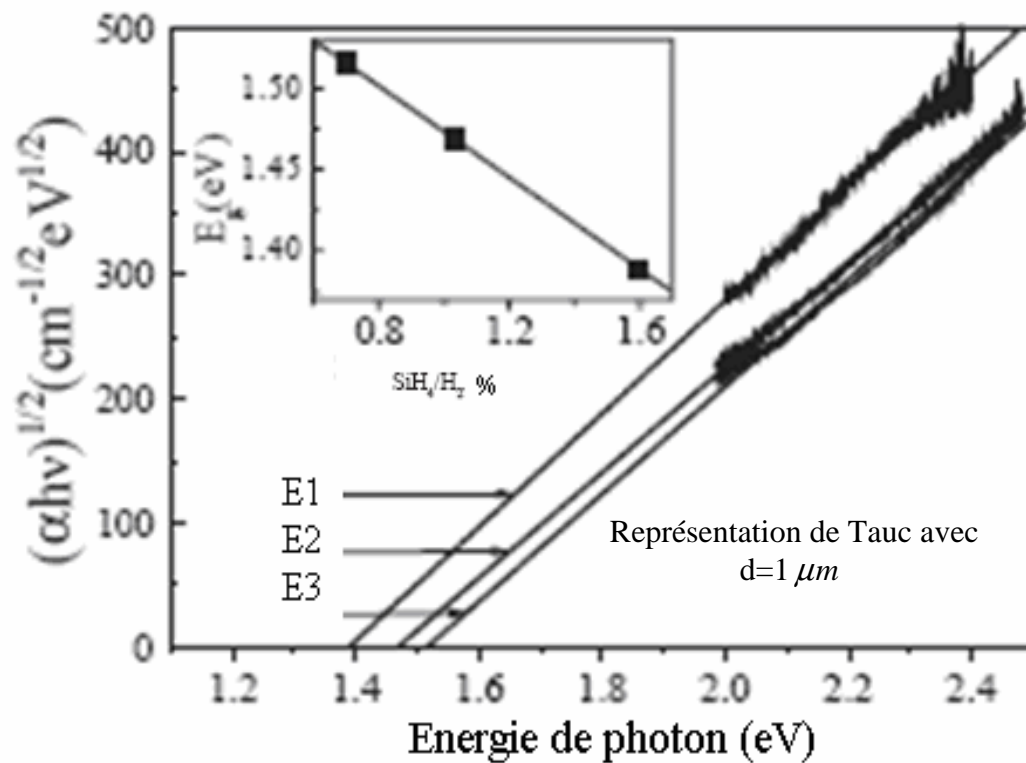


Figure I-14 Evolution de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, pour différentes valeurs de R avec $R=62.5$ (E_1), $R=97.1$ (E_2), $R=142.9$ (E_3), E_g correspondant pour chaque échantillon est représenté dans la même figure en fonction du rapport R [34].

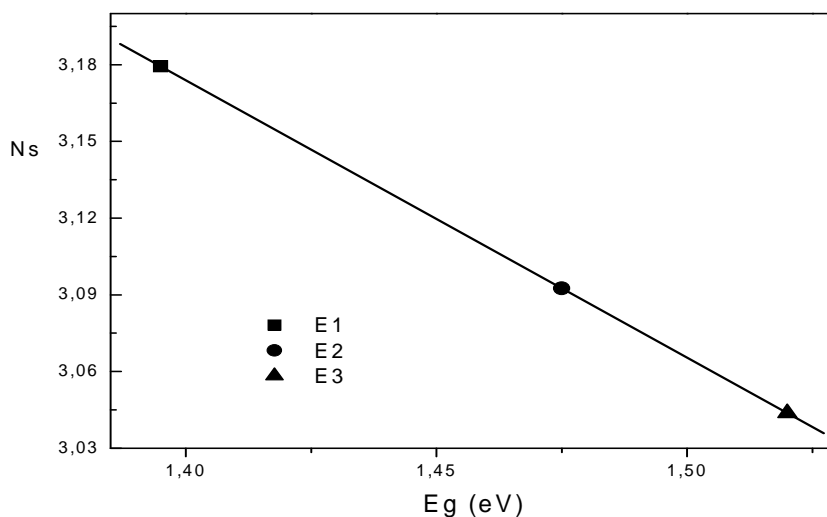


Figure I-15 Variation de l'indice de réfraction statique en fonction du gap optique E_g pour les échantillons déposés à différentes valeurs de R avec $R=62.5$ (E_1), $R=97.1$ (E_2), $R=142.9$ (E_3) [34].

L'effet du recuit thermique sur les propriétés optiques du Si préparé par évaporation dans une atmosphère exempte d'hydrogène, a été étudié par Aoucher [36], cette étude montre que l'effet du recuit ne modifie pas l'allure générale du spectre indiquant la conservation du processus d'absorption. Elle révèle cependant une diminution du coefficient d'absorption sur toute la gamme d'énergie (**Fig. I.16**), caractérisée par une forte diminution dans la gamme des faibles énergies comparée aux grandes énergies. Elle révèle aussi un déplacement du front d'absorption vers les grandes énergies qui traduit une augmentation du gap optique.

Dans cette étude l'augmentation du gap optique a été interprétée par la progression de la structure amorphe vers un état qualifié d'amorphe idéal (plus ordonné).

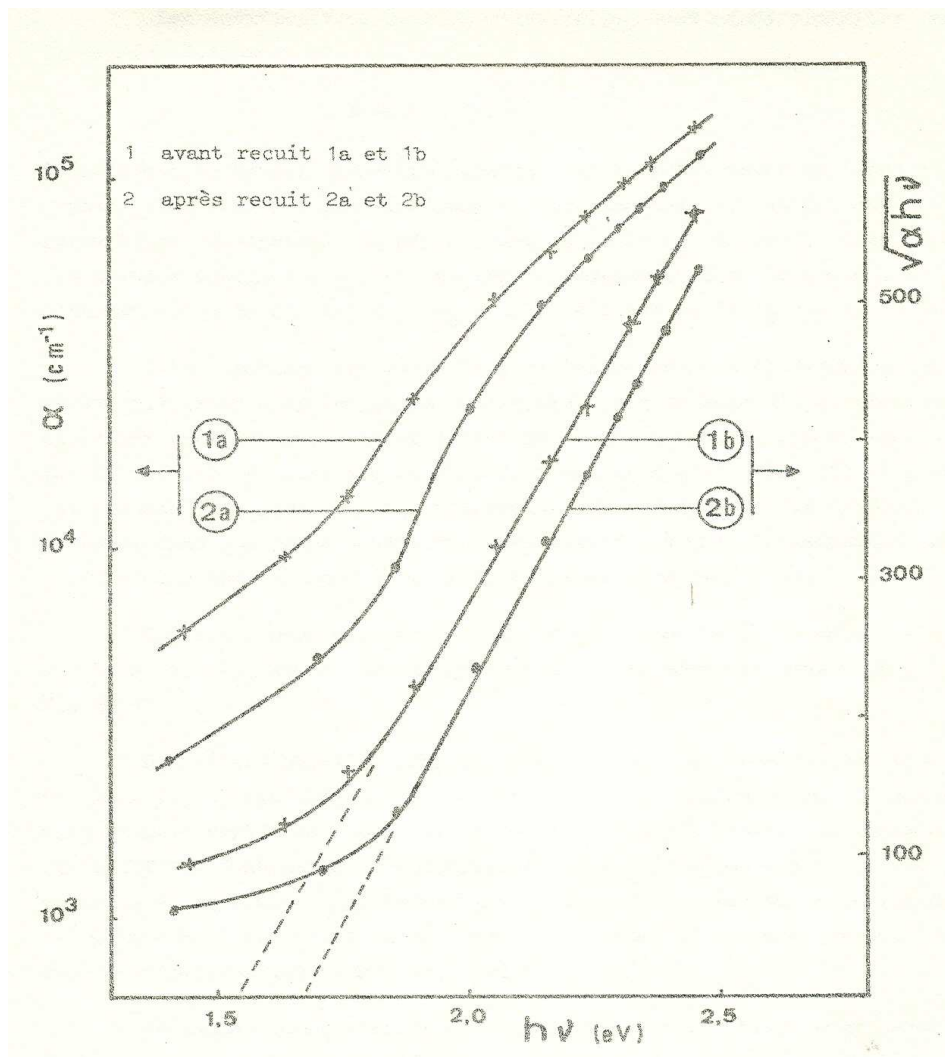


Figure I.16 Effet du recuit thermique à 300 °C pendant 60 minutes sur le coefficient d'absorption, pour une couche d'épaisseur de 2500 Å de silicium amorphe déposé à 100°C dans une atmosphère exempte d'hydrogène[36].

I.6 Conclusion

L'importance du silicium amorphe est apparue lorsque l'hydrogène lui a été ajouté. Nous venons de voir que l'hydrogène diminue la densité de liaisons pendantes et rend le dopage du matériau possible. Par ailleurs l'insertion du dopant dans une configuration active engendre la création d'une liaison pendante et donc la création de défauts supplémentaires dans le réseau amorphe. Nous avons vu par des études antérieures que l'hydrogène interagit avec le dopant en créant des liaisons B-H, et son incorporation dans le matériau réduit sa conductivité. L'objectif de l'étude de l'effet de l'hydrogène sur le a-Si :H dopé au bore est de réduire la densité de liaisons pendantes créées par le dopage dans le but d'augmenter la photoconductivité du matériau.

Le silicium amorphe hydrogéné non dopé ou très légèrement dopé avec du bore est l'élément actif dans la plupart des dispositifs réalisés à ce jour : cellules solaires, photo-détecteurs rapides, transistors en couches minces. Le faible dopage au bore est utilisé pour rendre le matériau intrinsèque et obtenir une résistivité maximum dans le cas des dispositifs à stockage de charges comme les CCDs. Bien contrôlé, il permet également de profiler le champ interne dans une cellule solaire.

Le dopage élevé est nécessaire pour établir des potentiels de diffusion dans les structures PN ou PIN et obtenir des contacts ohmiques sur le matériau non dopé. Aussi, pour réduire au minimum la résistance série (cellules solaires) ou les résistances d'accès (transistor), on cherche à obtenir la conductivité maximale. Ceci est obtenu par l'introduction in situ (pendant le dépôt) d'une forte concentration d'atomes dopants par des procédés que nous citerons dans le chapitre qui suit.

CHAPITRE II

**METHODES DE DEPOT ET DE
DOPAGE**

II-METHODES DE DEPOT ET DE DOPAGE

II.1 Rappel sur les méthodes de dépôt

Il existe une grande variété de procédés ou méthodes pour le dépôt du silicium en couches minces. Ces méthodes donnent un matériau dont les propriétés sont différentes en fonction de la méthode utilisée et aussi des conditions de dépôt.

Chacune de ces techniques offre en même temps des avantages et des inconvénients, liés à la qualité de la couche et de l'utilisation souhaitée d'une part, et à la mise en œuvre et aux coûts engendrés d'autre part.

Il est possible de classer ces méthodes selon différents paramètres: la vitesse de croissance, la manière de procéder pour décomposer les substances porteuses de silicium...

Parmi les méthodes de dépôt, nous citerons les plus intéressantes et nous nous intéresserons particulièrement à la technique de pulvérisation cathodique que nous avons utilisée pour élaborer nos échantillons.

II.1.1 L'évaporation thermique sous vide

C'est sans doute la méthode la plus ancienne et la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à évaporer du silicium, en utilisant différents moyens : par effet joule, par faisceau d'électrons (bombardement électronique) [36], ou par faisceau laser de grande puissance focalisé sur une très petite zone (ablation laser) [37].

Le matériau déposé par cette méthode est caractérisé par une densité d'états profonds très importante, ce qui nécessite une incorporation de l'hydrogène atomique pendant ou après le dépôt.

II.1.2 L'épitaxie par jets moléculaire (MBE)

Cette technique consiste à évaporer des matériaux solides dans une chambre sous ultra-vide (10^{-8} à 10^{-10} mbar). Les espèces évaporées vont alors se condenser sur le substrat porté à une température relativement basse (500 à 900°C voire moins). Comme le vide est très poussé, l'utilisation de cette technique reste lourde et les vitesses de dépôt sont très faibles (de 1 à 100 Å/min). Toutefois, elle présente la particularité de pouvoir déposer des films avec

une composition extrêmement variée, puisque les matériaux sont chauffés séparément jusqu'à leurs évaporations, et d'offrir également la possibilité de reconstituer un réseau cristallin.

II.1.3 Décomposition chimique en phase gazeuse (CVD)

Elle consiste à décomposer un gaz porteur de silicium pour produire des espèces qui réagissent entre elles pour former une couche mince du matériau. Les gaz généralement utilisés pour le dépôt du silicium sont le silane SiH_4 , le disilane Si_2H_6 ou le trisilane Si_3H_8 , et le plus utilisé est le silane du fait d'une meilleure qualité du matériau obtenu [38].

Cette méthode présente de nombreuses variantes dont l'appellation est le processus de décomposition utilisé. Parmi elles nous citerons les plus intéressantes.

II.1.3a Décomposition thermique

Le processus de cette décomposition s'effectue à l'aide d'un apport d'énergie thermique suffisant pour décomposer les molécules de gaz et créer des espèces qui se déposent sur le substrat.

Dans la littérature on rencontre plusieurs variantes de ces techniques qui se basent sur le même processus de décomposition. Nous citons :

- La CVD à basse pression (LPCVD):

Les espèces sont formées par des réactions de dissociation du gaz par voie thermique. Cette technique est très répandue dans l'industrie microélectronique. Elle s'effectue dans un four (tubulaire horizontal) porté à une température supérieure à 550°C (tout dépend du gaz utilisé) et à basse pression (≤ 2 mbar). Cette technique est caractérisée par :

- une faible vitesse de dépôt ne dépassant pas $3 \text{ \AA}/\text{sec}$;
- l'énergie thermique fournie très élevée ;
- l'obtention d'un matériau de faible teneur en hydrogène et de conductivité électrique importante ;
- possibilité de déposer un matériau microcristallin voir monocristallin à haute température.

- La CVD à pression élevée (SAPCVD) :

La décomposition des gaz se fait thermiquement à des pressions élevées allant jusqu'à 600 mbar [39]. Contrairement à la LPCVD, cette technique possède une vitesse particulièrement élevée dépassant les 40 Å/sec sous certaines conditions de préparation.

- La CVD par filament chaud (HWCVD) [40]:

Cette technique consiste à décomposer des gaz à l'aide d'un filament (généralement de tungstène) porté à une température très élevée, les gaz se décomposent avant d'arriver sur les substrats. C'est une technique qui a été mise au point pour contrôler les radicaux issus de la décomposition. Les inconvénients de cette technique sont l'inhomogénéité de dépôt, le phénomène de pulvéulence qui rend le processus lent (la vitesse ne dépasse pas 3Å/sec) [41]. L'avantage particulier de cette méthode est la possibilité d'effectuer une post-hydrogénation dans le réacteur de dépôt. Grâce à cette hydrogénation Guillet et al ont pu augmenter la mobilité de leur matériau [42].

II.1.3b Décomposition plasma

Dans cette technique, un plasma est utilisé pour décomposer le gaz. Le plasma est généré par l'application d'un champ électrique. Il peut être en continu [43] ou en alternatif (inductif [44] ou à couplage capacitif [45]). Les espèces ainsi créées se déposent sur les substrats qui peuvent être maintenus à basses températures. Ceci favorise l'incorporation de l'hydrogène dans le matériau.

On trouve dans la littérature deux appellations de cette technique :

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

L'injection de l'hydrogène moléculaire lors du dépôt permet d'améliorer les conditions de dépôt et les qualités du matériau [46]. Dans certains travaux, on injecte aussi de l'hélium ou de l'argon pour augmenter la vitesse de dépôt [47]. Celle-ci peut avoisiner 10 Å/sec sous certaines conditions de dépôt [48].

Les méthodes de décomposition de gaz, décrites précédemment (CVD), sont caractérisées par le non contrôle des espèces (radicaux) créées après décomposition des gaz. Ceci ne permet donc pas d'éviter des radicaux supposés néfastes à la formation d'un matériau de bonne

qualité. Quant aux vitesses de dépôt, elle sont généralement faibles ($< 4 \text{ \AA}/\text{sec}$). Malgré cela ces méthodes restent les plus utilisées pour l'élaboration des dispositifs au silicium en couches minces, car le matériau ainsi obtenu est caractérisé par une faible densité de défauts.

II.1.4 Les techniques de pulvérisation

Comme d'autres techniques, la pulvérisation est une méthode utilisée dans la préparation des couches minces. Son principe consiste à bombarder une cible de silicium (ou autre) avec des ions (généralement d'argon) d'énergie cinétique suffisante, et à arracher des atomes de la cible qui vont se déposer sur les substrats.

Lorsque la cible est soumise à un bombardement ionique les phénomènes suivants peuvent avoir lieu (**Fig. II.1**) :

- les ions incidents peuvent être réfléchis et neutralisés.
- l'éjection d'électrons secondaires de la surface de la cible.
- l'implantation de l'ion dans la cible.
- l'éjection des atomes de la cible (pulvérisation).

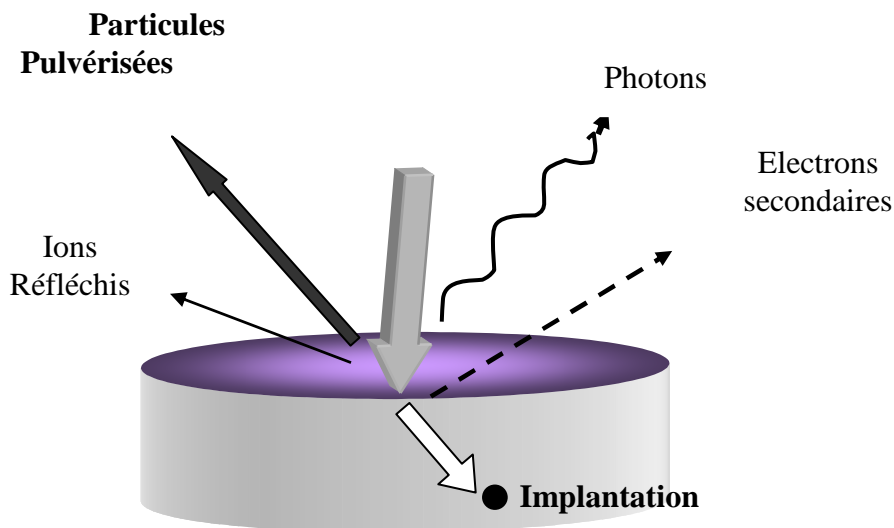


Figure II.1 Phénomènes pouvant avoir lieu lors de l'interaction d'ions avec la cible.

II.1.4a Pulvérisation classique

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

1) Pulvérisation par faisceau d'ions

Le principe de cette méthode consiste à pulvériser une cible en utilisant un faisceau d'ions énergétiques. Ces ions sont produits dans un canon à ions, tandis que les atomes ou les amas d'atomes pulvérisés sont déposés sur le substrat pour former la couche.

L'énergie et l'angle d'incidence du faisceau d'ions sont des paramètres importants pour un bon contrôle de la couche déposée. L'hydrogénation se fait lors de la pulvérisation par l'injection de l'hydrogène moléculaire avec l'argon dans le canon à ions. L'obtention d'un matériau de bonne qualité du point de vue des propriétés électroniques nécessite sa préparation à faible vitesse ($< 2 \text{ \AA}/\text{sec}$) [49].

2) Pulvérisation par Plasma [12,6]

Dans cette technique les ions sont produits dans un plasma par application d'une décharge électrique en continue (**DC**) ou en radio-fréquence (**RF**).

Le procédé DC : sous l'effet de la polarisation négative de la cible, les ions formés dans le plasma (Ar^+) sont accélérés et entrent en collision avec la surface de la cible, ce procédé a été mis en oeuvre pour les matériaux conducteurs qui sont capables d'écouler les charges qui s'accumulent en surface. Il est très rare de rencontrer des travaux sur les semi-conducteurs car ce procédé est très lent pour ce genre de matériau.

Le procédé RF : est utilisé surtout pour pulvériser les matériaux diélectriques, qui ne peuvent pas écouler les charges électriques apportées par les ions : pendant l'alternance négative, les ions sont attirés pour pulvériser la cible alors que pendant l'alternance positive les électrons vont la décharger.

Une hydrogénation du matériau peut se faire grâce à une dilution de H_2 dans le gaz de pulvérisation. Cette technique est intéressante car elle permet de déposer quasiment tous les matériaux. Elle produit des couches à faibles vitesses de dépôt (de $1 \text{ \AA}/\text{sec}$ à $3 \text{ \AA}/\text{sec}$).

II.1.4b Pulvérisation plasma assistée d'un champ magnétique

Une amélioration conséquente a été apportée aux techniques de pulvérisation plasma. Cette amélioration consiste en une superposition d'un champ magnétique perpendiculairement au champ électrique déjà appliqué. Dans cette configuration, la trajectoire des électrons secondaires s'enroule autour des lignes de champ magnétique, ce qui allonge considérablement leur parcours au voisinage de la surface de la cible. Ainsi le taux d'ionisation dans cette région augmente entraînant l'augmentation du nombre d'atomes pulvérisés. Ceci a augmenté considérablement l'utilisation de ces procédés dans le domaine des semi-conducteurs.

Les conséquences importantes de cette technique sont l'abaissement de la pression de travail d'un côté, et l'augmentation de la vitesse de dépôt d'un autre côté. Selon le régime du champ électrique appliqué (continu ou radiofréquence) on trouve deux variantes :

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

Les techniques de pulvérisation offrent des avantages que l'on peut citer succinctement ci-après :

- la simplicité de mise en œuvre ;
- l'obtention des vitesses de dépôts importantes, jusqu'à 30 Å/sec pour le procédé *DC magnetron* sous certaines conditions de préparation;
- le contrôle de la teneur en hydrogène dans la couche en contrôlant la pression partielle d'hydrogène injecté, indépendamment des autres paramètres ;
- le caractère mécanique du processus de pulvérisation offre la possibilité de pulvériser aussi bien, des cibles composées de plusieurs éléments que des cibles monoatomiques ;
- la diversité des moyens de dopage in-situ : en injectant des gaz dopants, en pulvérisant une cible solide de dopants en même temps que la cible intrinsèque (co-pulvérisation) ou encore en pulvérisant des cibles dopées ;
- la possibilité de dépôt en grandes surfaces dans le cas de l'industrialisation de la technique.

Cependant la couche déposée par le procédé *RF magnetron sputtering* subit, lors du processus de dépôt, un bombardement alternatif par les électrons et les ions positifs (repulvérisation). Cela entraîne des défauts structuraux supplémentaires dans le matériau (matériau rugueux) [50]. Un matériau de bonne qualité ne peut être obtenu qu'en réduisant le phénomène de repulvérisation, ce qui nécessite la réduction de la puissance fournie et rend cette technique relativement lente (3 Å/sec à 5 Å/sec).

Dans le procédé *DC magnetron sputtering* le phénomène de repulvérisation est évité, l'addition du champ magnétique au champ électrique permet d'augmenter considérablement la vitesse de dépôt.

La pulvérisation plasma en continu assistée par magnétron est la technique que nous utilisons pour la préparation de couches de silicium hydrogéné dopé au bore. Dans ce qui suit, nous décrivons succinctement les phénomènes qui rentrent en jeu dans ce processus de dépôt.

II-2 Pulvérisation DC assistée d'un magnétron

II.2.1 Rappels sur les décharges luminescentes

On appelle plasma, l'état de la matière caractérisé par une ionisation relativement élevée, voire même complète, de ses particules. Les plasmas utilisés pour le dépôt de couches minces sont des gaz faiblement ionisés (plasmas froids) dans lesquels la densité de charge n_q est très faible par rapport à la densité total du gaz N . Ce sont généralement des systèmes hors équilibre thermodynamique, car l'énergie des électrons est à peu près cent fois plus importantes que celle des ions. Il faut donc un apport d'énergie permanent pour les maintenir. Ce qui se fait généralement par l'application d'un champ électrique.

Pour enclencher un plasma, nous devons assurer une densité minimale d'électrons libres dans le plasma, ces électrons libres proviennent d'ionisations engendrées par des facteurs externes (tels que les UV etc...). Lorsqu'un gaz est soumis à une décharge électrique, les collisions inélastiques entre les électrons libres et les atomes du gaz provoquent l'ionisation de ces derniers. Les ions ainsi formés sont accélérés sous l'effet du champ électrique, vers la cathode. Si le potentiel appliqué est suffisant, une partie de ces ions bombardent la surface de la cathode et éjectent les électrons de celle-ci. Ces électrons, appelés électrons secondaires,

sont accélérés à leur tour vers le gaz pour devenir une nouvelle source d'ionisation. Si le nombre d'électrons est suffisant, on dit que la décharge s'auto entretient.

Dans la configuration la plus utilisée, la décharge est appliquée entre deux électrodes planes séparées d'une distance D . Dans l'espace inter-électrodes, on distingue généralement trois zones (**Fig. II.2**) :

- Deux zones de charges d'espace au voisinage des électrodes : gaine anodique, et espace sombre cathodique
- Une zone centrale qui constitue le plasma (lueur négative).

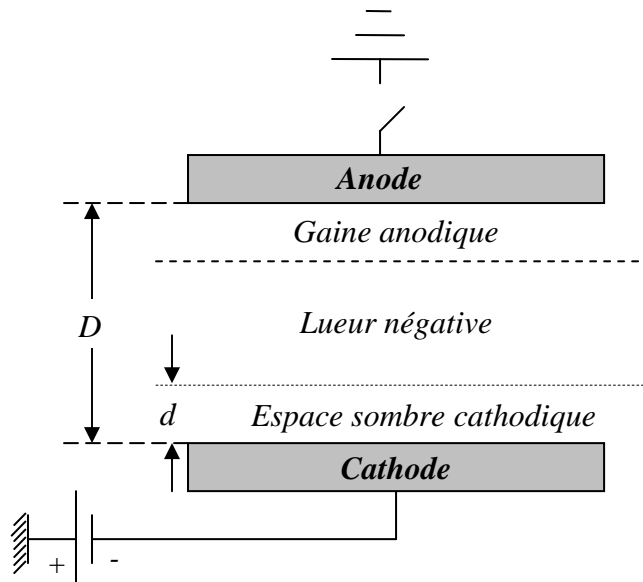


Figure II.2 Les différentes zones d'une décharge lumineuse.

1) Gaine cathodique ou espace sombre cathodique :

La chute de potentiel se répartit principalement dans cette espace cathodique d'épaisseur d . L'épaisseur de cette zone est pratiquement la distance traversée par les électrons secondaires, avant de subir une collision inélastique ionisante avec les atomes de gaz. Dans le cas des basses pressions, la distance d est donnée par l'équation II.1 de Child-Langmuir [50] :

$$d^2 = \frac{4 \epsilon_0}{9j} \left(\frac{2q}{m} \right)^{1/2} V^{3/2} \quad \text{II-1}$$

Où ϵ_0 : permittivité du vide.

j : densité de courant due aux ions, elle est liée aux pressions de gaz injectés.

m : masse des ions incidents.

V : le potentiel appliqué à la cathode.

q : charge électrique élémentaire.

2) La lueur négative :

C'est la zone centrale de la décharge dans laquelle les électrons secondaires émis de la cathode subissent des collisions ionisantes avec les atomes du gaz. Cette zone est très lumineuse, les photons sont générés lors de la désexcitation de certaines espèces du plasma.

3) Gaine anodique:

C'est une zone de charge d'espace proche de l'anode (porte-substrats), elle dépend beaucoup des conditions de travail. Si l'anode est électriquement isolée, elle subit un bombardement par les électrons et les ions. La mobilité des électrons étant très supérieure à celle des ions, l'électrode se charge négativement et acquiert un potentiel négatif. Puis les électrons seront repoussés et les ions attirés de façon à équilibrer les charges ioniques et électroniques. Le potentiel de l'anode pour lequel cet équilibre est atteint s'appelle "potentiel flottant".

Par contre, si l'anode est reliée à la masse, la nature des substrats est importante. Un substrat conducteur se trouvera à la masse alors qu'un substrat isolant sera porté au potentiel flottant.

Dans notre travail, le porte-substrat est électriquement isolé et tous les échantillons sont préparés en le laissant au potentiel flottant.

II.3 Méthodes de dopage du a-Si :H

Le dopage d'un semi-conducteur, se fait par l'ajout du dopant pendant la croissance de la couche ou après. Il existe trois grands types de sources qui permettent de fournir les éléments dopants. Ces sources sont gazeuses, liquides ou solides.

II.3.1 Dopage du a-Si :H à partir d'une source gazeuse

Les sources gazeuses sont les gaz tels que l'Arsine, AsH_3 , et la phosphine, PH_3 , pour le dopage type N ou le diborane, B_2H_6 , pour le dopage de type P. Le trifluor de bore, BF_3 , est utilisé comme une autre source alternative pour ce type de dopage, *Takuya Matsui et al* [51] ont montré une efficacité de dopage supérieure à celle obtenu par le diborane.

II.3.2 Dopage du a-Si :H à partir d'une source liquide

Bien qu'a priori les sources gazeuses soient simples à mettre en œuvre, elles sont par contre dangereuses pour l'homme à quelques ppm de concentration. Généralement ces sources gazeuses sont évitées pour les raisons de sécurité. Elles sont remplacées par des sources liquides telles que le phosphoroxidchloride, POCl_3 , ou le triméthylphosphine, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, pour le dopage N, et le boron-bromide, BBr_3 , ou le triméthylbororate, $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, pour le dopage P.

II.3.3 Dopage du a-Si :H à partir d'une source solide

Appelé aussi dopage en phase solide, ce procédé consiste, pour le dopage du silicium amorphe hydrogéné, à pulvériser des cibles de silicium dopé dont la concentration du dopant est connue, se qui donne un ordre de grandeur de la concentration du dopant dans les couches déposées.

Le dopage se fait aussi par la pulvérisation d'une cible de silicium non dopé sur laquelle on dispose des grains du dopant (co-pulvérisation) [23]. Cette méthode permet de moduler la concentration du dopage par le simple fait d'augmenter ou de diminuer la quantité de grains disposés. Elle est utilisée dans le présent travail.

CHAPITRE III

**TECHNIQUES
EXPERIMENTALES**

III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes composantes du groupe utilisé au sein de notre laboratoire pour déposer le a-Si, les étapes de préparation des échantillons ainsi que les différentes méthodes utilisées pour les caractériser.

III.1. Groupe de dépôt

Le a-Si est déposé dans un groupe de pulvérisation en DC assistée d'un magnétron composé essentiellement des éléments suivants (**Fig. III.1**) :

- une chambre à vide ou chambre de dépôt.
- un système de chauffage et de mesure de la température du porte-substrats.
- un générateur de tension continue.
- les bouteilles de gaz.
- un groupe de pompage.

III.1.1 La chambre de dépôt

La chambre de dépôt est représentée en détail dans la figure.III.2. Elle est de symétrie cylindrique et elle est composée principalement des éléments suivants :

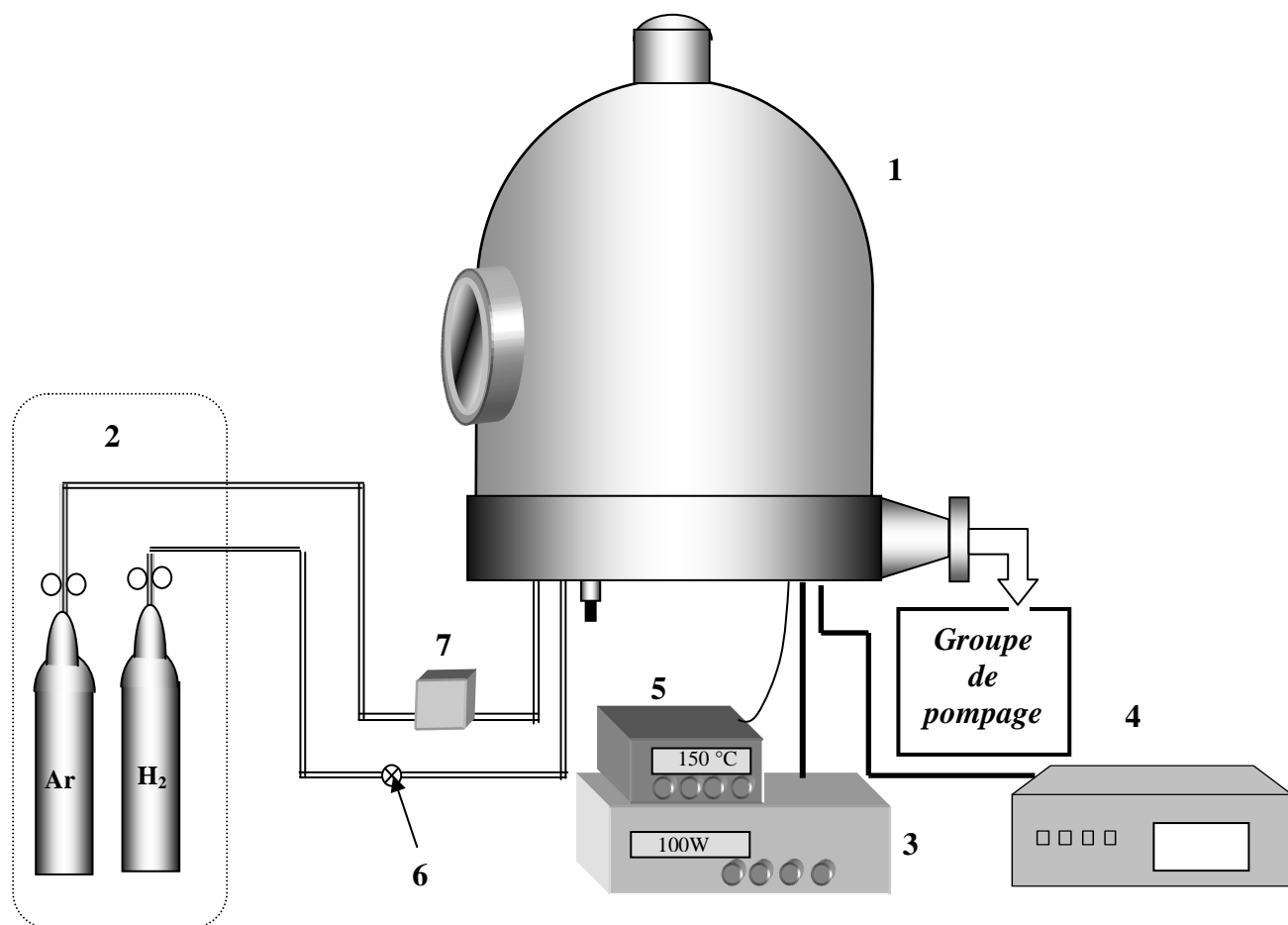
- 1- le porte-cible ;
- 2- le porte-substrats ;
- 3- la cloche.

-la cible à pulvériser est en silicium monocristallin de pureté supérieure à 99.9999 %, de 7.5 cm de diamètre et de 6 mm d'épaisseur. Elle est collée à la surface d'une plaque de cuivre laquelle est en contact avec un magnétron permettant de produire le champ magnétique.

L'ensemble, la cible de silicium cristallin et la plaque de cuivre, représente la cathode. Elle est refroidie par une circulation d'eau et emboîtée dans un bloc de téflon qui assure une isolation électrique.

- le porte-substrats est une plaque de cuivre de 5 cm de diamètre. Il peut être chauffé jusqu'à une température de 660°C par le biais d'un élément chauffant fixé à l'intérieur de la plaque de cuivre. La température du porte substrats est mesurée à l'aide d'un thermocouple Chromel-Alumel (type K) placé sur la face arrière du porte-substrats. Le porte-substrats est fixé sur un support d'acier inoxydable à une distance de 3.3 cm de la cible. A cette distance, le dépôt est uniforme sur une grande surface [12].

-la cloche est un couvercle renfermant tous les éléments de la chambre.



- 1- Chambre à vide
- 2- Bouteilles de gaz
- 3- Générateur de tension continue
- 4- Système de chauffag.
- 5- Thermomètre
- 6- Micro-vanne
- 7- Débitmètre massique

Figure III.1 Schéma simplifié du groupe de dépôt utilisé.

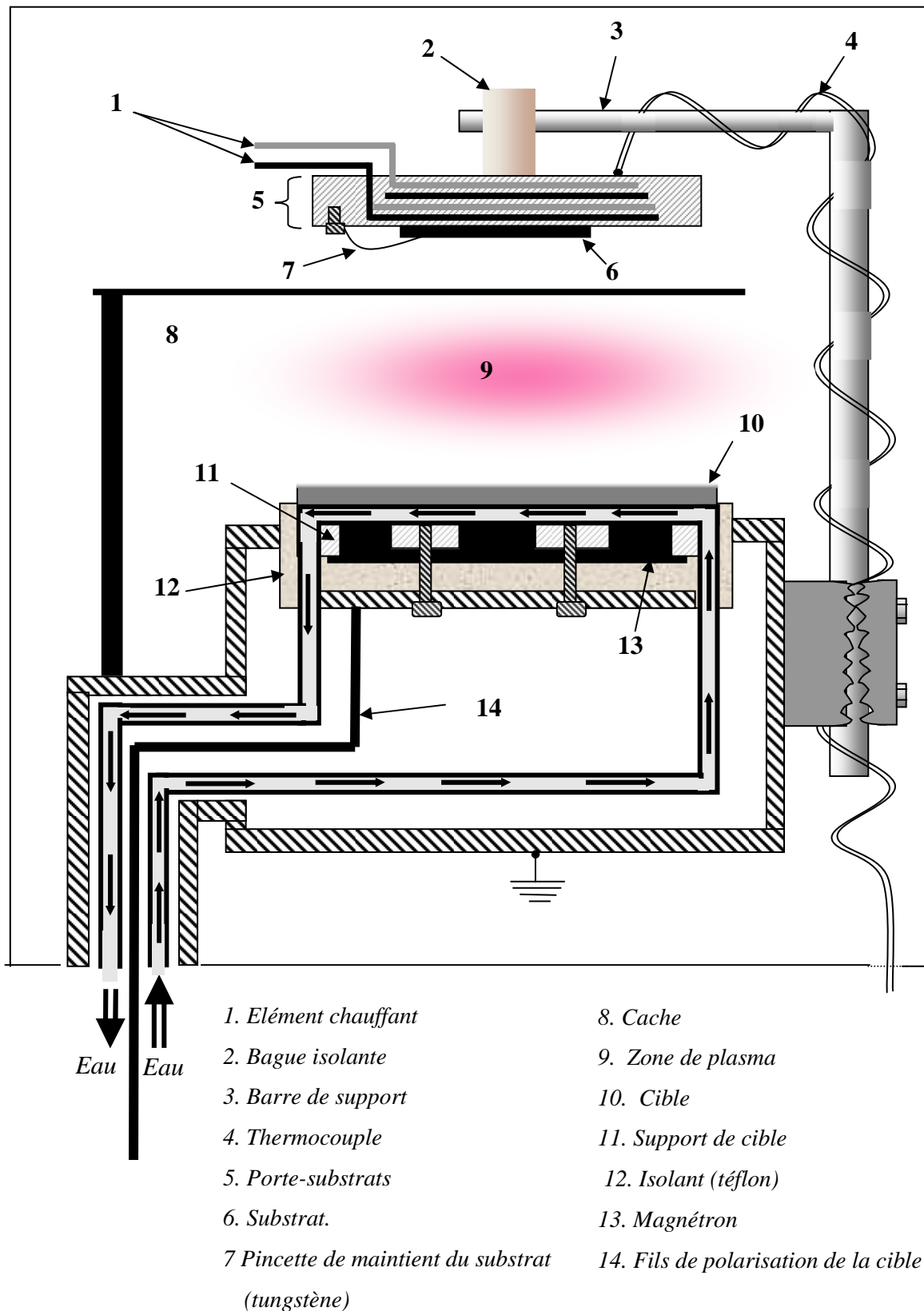


Figure III.2 Détails de la chambre de dépôt

III.1.3 Générateur de tension

Nous disposons d'un générateur de courant continu, muni d'un système d'asservissement en puissance W (la puissance W est le produit de la tension cible par le courant dans le plasma) permettant de contrôler non seulement la tension et le courant mais aussi la puissance du plasma.

Ce générateur peut délivrer une puissance maximale de 1.8 kilowatts tout en ne dépassant pas la tension maximale de 1200 Volts. Notons aussi que la tension et le courant peuvent être suivis et contrôlés manuellement.

III.1.1 Les gaz

Les gaz utilisés dans ce travail sont

- l'argon de pureté N55 ;
- l'hydrogène de pureté N55.

Les bouteilles de gaz sont munies d'un détendeur pour contrôler la pression des gaz. A la sortie des bouteilles, les gaz sont acheminés vers l'enceinte par un circuit de tuyaux en acier inoxydable. Nous disposons d'une micro-vanne de dosage sur le circuit d'hydrogène et d'un débitmètre massique sur le circuit d'argon, ce qui nous permet de contrôler les pressions partielles des gaz.

III.1.2 Groupe de pompage

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

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

Les pressions sont mesurées à l'aide d'un jeu de jauges à membrane.

III.2 Préparation des échantillons

III.2.1 Nature et préparation des substrats

Le dépôt de couches minces ne peut être effectué que sur un support dont le choix est imposé par le type de caractérisation et de traitement que subira l'échantillon.

Les types de substrats que nous utilisons sont :

- Verre de type corning glass 9075 pour les mesures électriques en coplanaire, et les mesures de transmission optique.
- Silicium monocristallin intrinsèque polis des deux faces (de résistivité entre 5 et 10 ohms.cm) utilisé pour les mesures d'absorption infrarouge.
- Silicium monocristallin dopé N ou N⁺ utilisé pour les mesures électriques dans les structures PN ou PN⁺.

Un nettoyage adéquat est réalisé sur chaque substrat avant de l'introduire dans l'enceinte de dépôt. La procédure de nettoyage consiste en :

- un lavage à l'alcool pur pour un dégraissage, suivi d'un séchage par papier absorbant pour le verre et les substrats de silicium.
- un passage à l'acide Fluorhydrique très dilué pour enlever toute trace d'oxyde natif sur la surface des substrats de silicium.
- un dernier lavage à l'alcool pur.
- un séchage avec du papier absorbant.

Les substrats ainsi préparés sont introduits tout de suite après nettoyage dans l'enceinte de dépôt.

III.2.2 Procédure de dépôt

Le pompage primaire est lancé juste après l'introduction des substrats dans l'enceinte. Dans cette phase, la pression résiduelle atteint une valeur comprise entre 10^{-2} et 10^{-3} mbar. Après avoir atteint cette pression, le pompage secondaire est lancé.

Quand la pression résiduelle atteint 10^{-4} mbar, nous lançons le chauffage du porte substrats afin de dégazer le porte-substrats et (les substrats). Pour faire ceci d'une manière efficace, la température atteinte dans cette phase est supérieure à la température de dépôt. Ceci, pour éviter l'évaporation de molécules adsorbées sur le porte-substrats pendant le dépôt.

Lorsque la pression résiduelle atteint une valeur comprise entre 4.10^{-5} mbar et 2.10^{-5} mbar, nous injectons les gaz (argon et hydrogène) dans l'enceinte. Cette opération nous permet, d'une part, d'effectuer un nettoyage des parois internes du couvercle ainsi que toutes

les composantes de la chambre. Ce nettoyage consiste en l'enlèvement et le drainage des particules qui restent adsorbées.

D'autre part, l'introduction des gaz quinze minutes avant le lancement du plasma permet de stabiliser la température. En effet l'introduction des gaz favorise les échanges thermiques entre toutes les composantes de la chambre, ce qui peut perturber la température du substrat.

Dans cette phase de l'opération, nous procédons aux réglages définitifs des paramètres de dépôt, à savoir, lecture et stabilisation du débit d'argon et des pressions partielles des différents gaz ainsi que de la pression totale.

Après le réglage des pressions partielles des gaz, nous rabaissons la température du porte- substrats jusqu'à la température de dépôt.

Après stabilisation de cette dernière, le plasma est lancé pour une phase de "pré-pulvérisation" en gardant les substrats cachés (**Fig. III.2**). Ceci nous permet de nettoyer la surface de la cible.

Après cinq minutes de pré-pulvérisation, nous retirons le cache pour découvrir les substrats et entamer le dépôt proprement dit.

La durée du dépôt est fixée au départ conformément à l'estimation de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur désirée. En effet, les différentes expériences réalisées auparavant ont permis d'évaluer la vitesse de dépôt en fonction des paramètres de dépôt.

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

- arrêt du plasma et du chauffage du porte-substrats.
- coupure des gaz séparément et vérification des pressions partielles et de la pression totale après le dépôt.
- réintroduction du gaz d'hydrogène pour laisser refroidir les échantillons sous flux d'Hydrogène.
- coupure du gaz d'hydrogène après rabaissement de la température jusqu'aux environs de 200 °C. L'enceinte est gardée sous pompage secondaire.
- arrêt du pompage secondaire quand la température du porte-substrats revient à l'ambiante. L'enceinte est gardée sous pompage primaire.

Les échantillons ne sont enlevés de l'enceinte que le lendemain. Nous plaçons alors une nouvelle série de substrats. Cela nous permet d'ouvrir la chambre que pendant un temps limité afin de minimiser sa contamination pendant son ouverture.

III.2.3 Le dopage

Le dopage est assuré par des brins de bore disposés sur la cible. Pour une meilleure pulvérisation, les brins sont mis sur la zone de forte érosion (**Fig. III.3**).

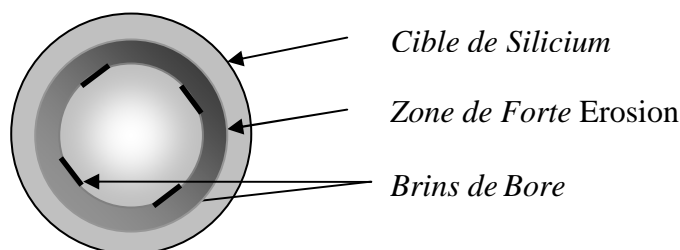


Figure III.3 Co-pulvérisation du silicium et du bore

III.2.4 Procédure de recuits successifs

Nous avons recuit les couches déposées sur les substrats de silicium et sur des substrats en verre Corning destinés à la caractérisation FTIR et aux mesures électriques respectivement. Ici nous présentons seulement la procédure de recuit pour les échantillons destinés à la caractérisation FTIR.

Nous avons effectué des recuits successifs de vingt minutes dans une enceinte sous vide secondaire de l'ordre de 10^{-5} mbar, pour les échantillons dont le substrat est en silicium monocristallin polis des deux faces destinés à la caractérisation FTIR. Le recuit est assuré par l'application d'une différence de potentiel aux bornes du porte-échantillon, qui est ainsi chauffé par effet joule. Nous avons varié la température de recuit de 150°C jusqu'à 350°C avec un pas régulier de 50°C, lequel est réduit à 25°C dans la gamme qui varie entre 350°C à 450°C pour mieux suivre l'évolution de la structure dans cette zone. Finalement nous avons recuit les échantillons à 600°C et à 640°C. Une caractérisation FTIR est effectuée après chaque recuit.

Un schéma descriptif de la procédure de recuit est représenté sur la figure.III.4.

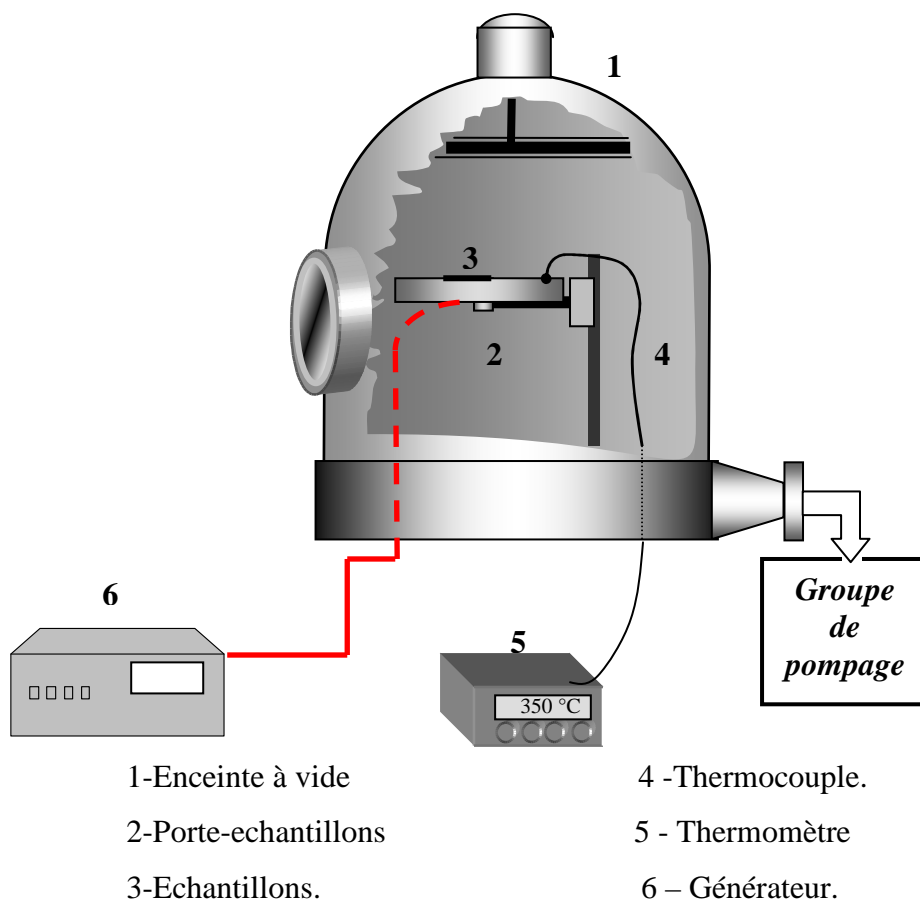


Figure III.4 Recuit sous vide par effet joule.

III.2.5 Dépôt des électrodes

Pour effectuer les mesures électriques, nous déposons des électrodes en aluminium dans la configuration coplanaire que nous décrirons par la suite. Ces électrodes sont déposées par évaporation de l'aluminium sous vide secondaire, en chauffant la source à évaporer par effet Joule.

III.3 Techniques de caractérisation

Dans cette section, nous présentons les techniques utilisées pour caractériser les échantillons obtenus. Ces techniques sont :

- la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) ;
- la spectroscopie de masse d'ions secondaire (SIMS) ;
- la transmission optique ;
- les mesures électriques.

Les mesures électriques et la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier ont été faites dans notre laboratoire, ce qui nous a permis de faire sur place une grande partie de mesures juste après le dépôt et après recuits.

La transmission optique est effectuée avec la collaboration du laboratoire de l'Institut d'Électronique et de Télécommunications de Rennes (IETR) de l'Université de Rennes I France. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) a été effectuée à l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS) du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CNRA)

III.3.1 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une technique d'étude très intéressante pour identifier le type de liaisons moléculaires présentes dans le matériau (Si-H, Si-B, B-H).

Cette étude nous permet l'identification des configurations possibles de ces liaisons en fonction des paramètres de dépôt et en fonction du recuit thermique après dépôt. Ceci dans le but de trouver une éventuelle corrélation entre ces modes de liaison et les propriétés électriques du matériau.

Par ailleurs, il est possible, moyennant certaines hypothèses relatives à la structure du matériau, d'évaluer la quantité d'hydrogène lié au silicium dans les couches. Toutefois cette méthode est très délicate elle dépend beaucoup de la qualité des spectres de transmission obtenus.

III.3.1a Principe de la technique

Considérons le cas simple d'une molécule linéaire formée de deux atomes A et B de masse respectives m_A et m_B . Lorsque cette molécule vibre, elle peut être assimilée à un système masse-ressort en mouvement obéissant à la loi de Hooke. Elle constitue en fait un dipôle linéaire oscillant dont la fréquence d'élongation est donnée par :

$$\omega_0 (cm^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} \left[k \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} \quad (III.1)$$

Où c est la vitesse de la lumière et k la constante de force de l'oscillateur.

La Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (FT-IR, “Fourier Transform InfraRed Spectroscopy”) est basée sur l’absorption d’un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet l’identification de molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibrations (déformations, élongations) spécifiques de liaisons chimiques. Lorsque une fréquence de l’onde incidente est voisine de la fréquence de vibration de la molécule ω_0 , cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l’intensité réfléchié ou transmise.

Le signal enregistré est obtenu à l’aide d’un interféromètre de Michelson. Un traitement par transformée de Fourier permet de mesurer les longueurs d’onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l’absorption.

III.3.1b Instrumentation

La caractérisation des modes de vibration par spectroscopie infrarouge est réalisée dans notre laboratoire, au moyen d’un spectromètre à transformée de Fourier Perkin-Elmer, sur une gamme de nombre d’onde comprise entre 400 cm^{-1} et 7000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Un schéma de principe est représenté sur la figure.III.5.

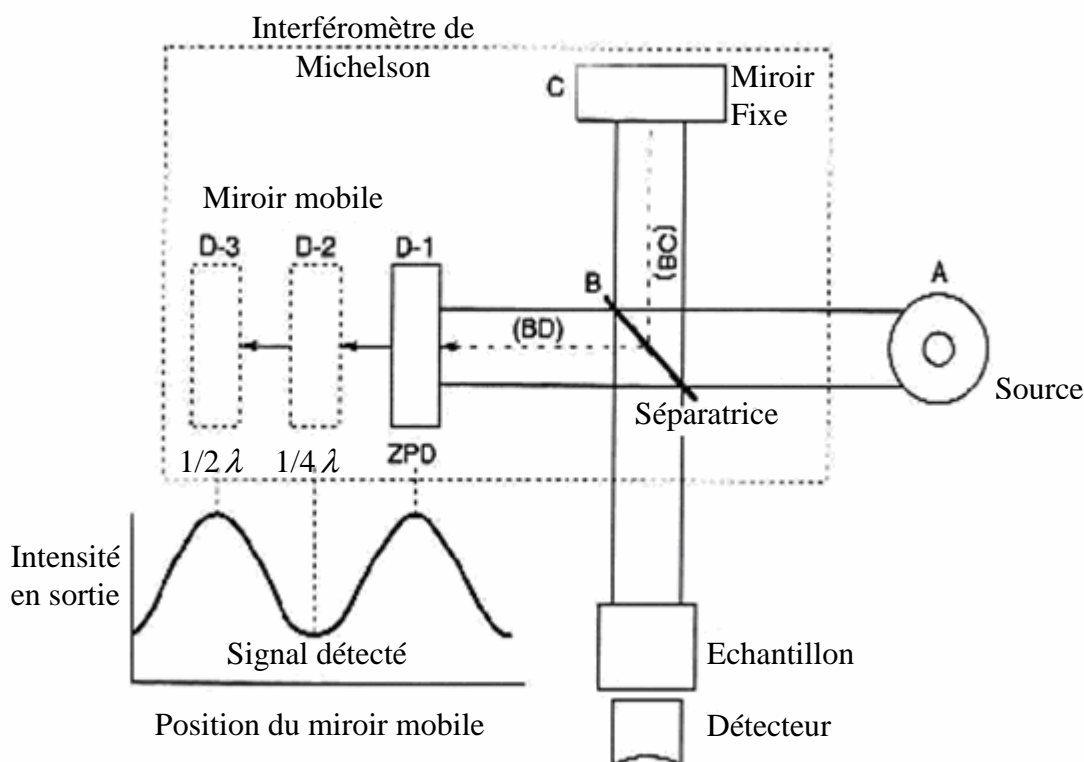


Figure III.5 Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le relevé des spectres de transmission infrarouge est effectué sur les échantillons déposés sur des substrats de silicium monocristallin résistif poli des deux faces. La mesure se fait initialement sur le substrat vierge, pris comme référence, puis sur l'échantillon.

III.3.1c Traitement du spectre

Les différentes étapes suivies pour le traitement du spectre IR sont montrées sur la figure.III.6.

Le traitement des spectres enregistrés se fait selon la procédure suivante :

- lissage des spectres.
- normalisation du spectre de transmission de l'échantillon par division sur celui du substrat.
- élimination des franges d'interférence dues aux réflexions multiples aux interfaces (couche-air et couche-substrat), par la division du spectre de transmission normalisé sur une fonction périodique de la forme :

$$BL = Ax + B + C \cos[\beta(x - x_0)] \quad (\text{III.2})$$

avec :

A, B, C, β et x_0 sont des paramètres caractéristiques de la ligne de base tirée du spectre normalisé.

calcul de l'absorption du film à partir de la formule de Beer-Lambert telle que :

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \log \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{III.3})$$

où :

α : est le coefficient d'absorption infrarouge.

d : l'épaisseur de la couche.

T : la transmission normalisée et corrigée des franges d'interférences (transmission de la couche).

Le résultat dépend beaucoup de la qualité des spectres (possibilité de déconvolution) mais aussi de l'utilisateur. Pour cette raison nous nous limitons souvent à des interprétations qualitatives. Toutefois pour évaluer la concentration de l'hydrogène dans les couches déposées, nous exploitons plus particulièrement le mode stretching à $2000-2090\text{ cm}^{-1}$ qui apparaît sous forme d'un pic large et isolé.

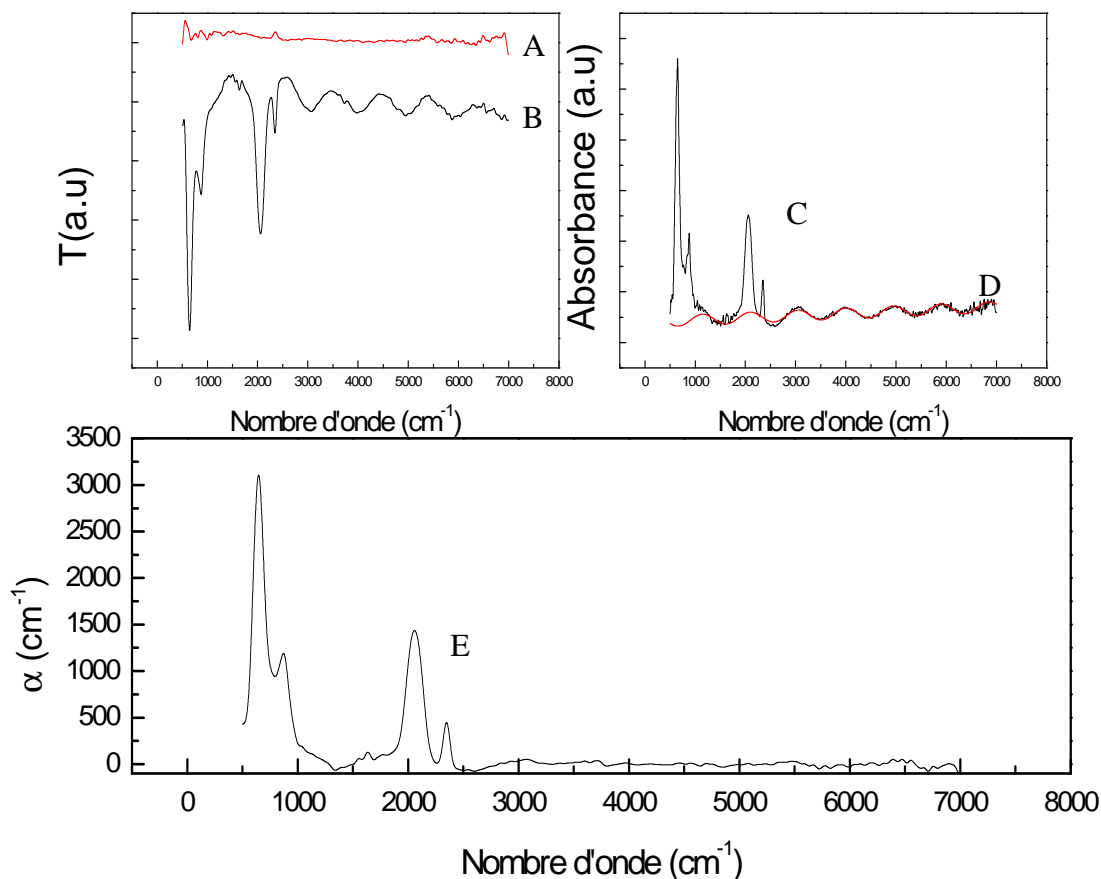


Figure III.6 Traitement d'un spectre d'absorption infrarouge.

- (A) : spectre de transmission de la référence « substrat vierge ».
- (B) : spectre de transmission de l'échantillon « substrat+couche ».
- (C) : spectre d'absorbance de la couche.
- (D) : ligne de base.
- (E) : spectre du coefficient d'absorption de la couche.

III.3.1d Exploitation des spectres**A- Etude qualitative**

L'étude qualitative des spectres d'absorption infrarouge consiste à identifier les bandes d'absorption et à attribuer à chaque bande un mode de vibration.

L'absorption infrarouge est un moyen pour connaître la structure physico-chimique du matériau par l'identification des différents types de liaisons.

B- Etude quantitative

En plus de la caractérisation des espèces par leurs modes de vibrations, la spectroscopie infrarouge permet aussi d'accéder au nombre de liaisons vibrantes. La densité de liaisons vibrantes N est proportionnelle à l'absorption intégrée sous la bande d'absorption qui correspond au mode de vibration des liaisons en question [52] :

$$N \text{ (cm}^{-3}\text{)} = K (\omega_0) I \quad \text{(III.4)}$$

avec :

$$K (\omega_0) = \frac{2\mu\varepsilon_0 n c \omega_0}{\pi (e^*)^2} \quad \text{et} \quad I = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

I : l'absorption intégrée.

$K (\omega_0)$: constante qui dépend de la bande d'absorption (constante de calibration).

N : le nombre de liaisons par unité de volume exprimé en cm^{-3} ;

μ : la masse réduite du dipôle dans le solide ;

n : l'indice de réfraction ;

ε_0 : la permittivité du vide ;

c : la vitesse de la lumière ;

ω_0 : la fréquence d'excitation ;

e^* : la charge effective du dipôle dans le solide ;

α : le coefficient d'absorption ;

ω_1 : limite inférieure de la bande d'absorption ;

ω_2 : limite supérieure de la bande d'absorption.

Les constantes de calibration ($K(\omega_0)$) peuvent être déterminées par des techniques d'analyse nucléaire comme la Détection des Atomes de Recul (ERDA). Dans le présent travail, nous utilisons celles proposées par *Langford et al* [52] : $K(640) = (2.1 \pm 0.2) \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, $K(2000) = (9.0 \pm 1.0) \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, $K(2100) = (2.2 \pm 0.2) \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$.

La procédure de décomposition utilisée consiste en une déconvolution du spectre d'absorption expérimental par une somme de gaussiennes. Un exemple de déconvolution de la bande autour de 2000 cm^{-1} du spectre d'absorption est représenté sur la figure.III.7.

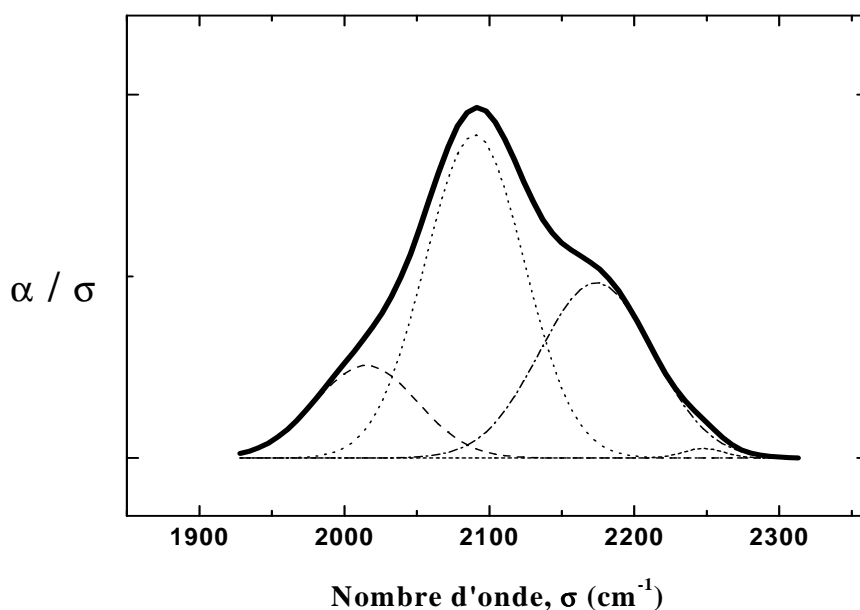


Figure III.7 Exemple d'une déconvolution de la bande (2000-2200) cm^{-1} d'un spectre d'absorption infrarouge.

III.3.2 Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires

III.3.2a Principe de la technique

La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse physico-chimique de la surface (10^{-4} monocouche). Elle est basée sur la détection des particules chargées (ions secondaires) produits sous l'effet d'un bombardement d'ions incidents (ions primaires). L'impact d'un ion possédant une énergie de quelques keV produit

l'abrasion de la surface et l'émission de rayonnement et de particules de différentes natures : des photons, des électrons secondaires, des particules neutres (atomes et molécules), des ions secondaires positifs et négatifs caractéristiques de l'échantillon. Ces ions secondaires sont extraits et analysés. Ils ne représentent qu'une fraction des particules émises. Les particules neutres produites sont étudiées dans d'autres techniques par post ionisation, Secondury Neutral Mass Spectrometry (SNMS). Un schéma de principe de la technique est représenté sur la figure.III.8.

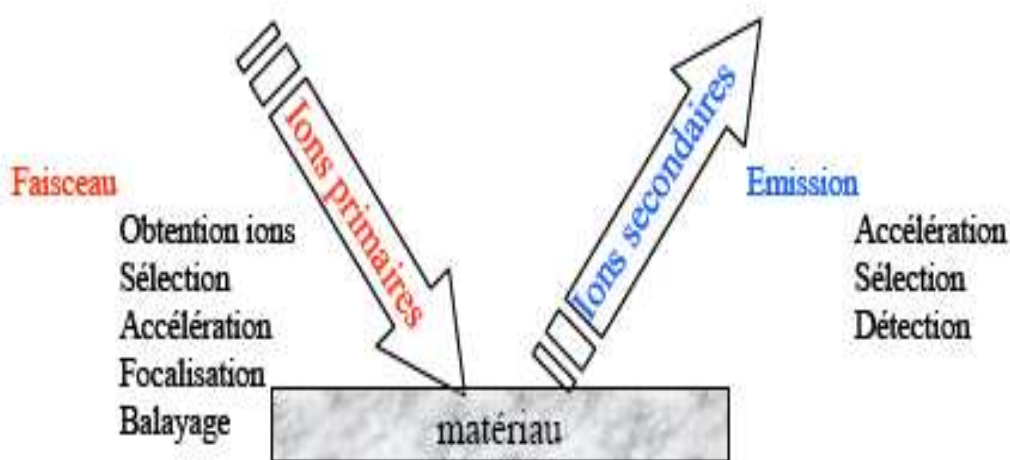


Figure III.8 Schéma simplifié du principe de la technique SIMS

III.3.2b Régime statique et régime dynamique

L'intensité du faisceau d'ions primaires définit deux types d'analyses SIMS :

- * Le SIMS "statique" utilisant des intensités primaires faibles ($I_p < 1 \text{ nA/cm}^2$), la pulvérisation de l'échantillon est très faible (1 \AA/h). Une fraction seulement de la première couche moléculaire (ou atomique) est pulvérisée au cours d'une analyse.
- * Le SIMS "dynamique" utilisant des intensités de courant primaire élevées ($I_p > 1 \text{ mA/cm}^2$), l'abrasion de l'échantillon par pulvérisation est alors importante ($> 10 \text{ \mu m/h}$). Au cours d'une

analyse, l'évolution du signal est suivie en fonction de la pénétration dans la couche. On trace alors pour chaque espèce détectée un profil en profondeur qui donne l'évolution des concentrations des espèces en fonction de la profondeur de la couche.

Dans notre étude nous nous sommes intéressé au profil en profondeur du bore dans les couches de a-Si :H dopé, l'analyse est réalisée en régime dynamique.

III.3.3 Transmission optique

Cette méthode de caractérisation est utilisée pour la détermination de l'épaisseur, d , de l'indice de réfraction, n , et du coefficient d'absorption optique, $\alpha(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde dans le domaine spectral étudié. La connaissance de ces valeurs nous permet d'accéder à :

- la vitesse de dépôt définie par le rapport de l'épaisseur d sur le temps de dépôt ;
- la détermination du gap optique E_g .

Nous mesurons la transmission optique des échantillons de silicium amorphe hydrogéné dopé au bore déposé sur du verre corning. Ce substrat est transparent dans le domaine des longueurs d'onde allant de 350 nm à 2500 nm.

La mesure de la transmission optique est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 500 à doubles faisceaux, elle est relevée à température ambiante et à l'air libre en fonction de la longueur d'onde allant de 300 nm à 2500 nm.

La transmission est définie comme le rapport entre l'intensité du faisceau transmis par la couche mince absorbante et l'intensité du faisceau incident.

L'expression générale et rigoureuse de la transmission optique d'une couche mince déposée sur un support épais est donnée par la relation (III.5) [34]:

$$T(\lambda) = \frac{A \exp(-\alpha d)}{B + 2C \exp(-\alpha d) + D \exp(-2\alpha d)} \quad (\text{III.5})$$

avec :

T, la transmission ;

λ , la longueur d'onde du faisceau incident ;

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

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

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

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

d , épaisseur de la couche ;

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

n , indice de réfraction de la couche ;

N , l'indice de réfraction du support ;

le déphasage dû à la différence de marche optique $\Phi = \frac{2\pi nd}{\lambda}$.

Un spectre de transmission optique typique d'une couche mince de silicium amorphe hydrogéné est présenté sur la figure.III.9. Ce spectre présente généralement trois zones :

- Zone I : correspondant à la **zone de transparence** où l'absorption est négligeable. Dans cette zone nous observons des interférences dues à la lumière incidente réfléchie aux interfaces air/couche et couche/substrat, les interférences constructives (maxima) et destructives (minima) se produisent à des longueurs d'onde dont le nombre est lié à l'épaisseur de la couche. L'étude de cette zone nous permet ainsi d'estimer l'épaisseur de la couche, d , et l'indice de réfraction statique, n_s .
- Zone II : correspondant à la **zone de faible absorption**. Dans cette zone l'intensité des maxima et les minima varie avec la longueur d'onde des photons incidents. L'étude de cette zone permet la détermination de l'indice de réfraction n en fonction de la longueur d'onde λ .
- Zone III : correspondant à la **zone de forte absorption**, dans laquelle l'étude quantitative de la transmission permet le calcul du coefficient d'absorption, α , et du

gap optique. Ceci nécessite la connaissance de l'épaisseur et de l'indice de réfraction. Notons cependant, que cette zone est caractérisée par la disparition des franges d'interférences ce qui ne permet pas la détermination de l'indice de réfraction, nous utilisons alors l'extrapolation de l'indice de réfraction à partir des valeurs obtenues dans la zone de faible absorption.

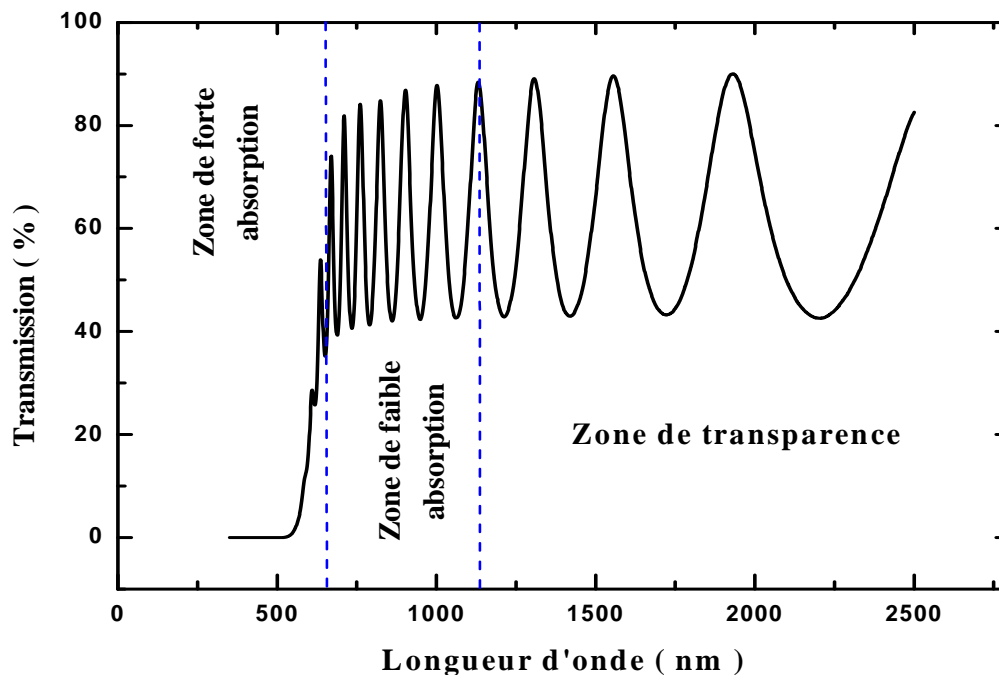


Figure III.9 Spectre de transmission typique pour une couche de silicium amorphe hydrogéné.

La procédure du traitement des spectres de transmission optique pour déterminer les paramètres caractéristiques des couches d , n_s , et α sont présentés en détail dans la référence [28]

Un programme en visuel basic est conçu dans notre laboratoire pour calculé d , n_s , $n = f(h\nu)$ et de tracer $\alpha = f(h\nu)$.

Nous évaluons le gap optique E_g à partir de la relation de Tauc qui est donnée comme suit :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = \beta (h\nu - E_g) \quad (\text{III-6})$$

III.3.4 Mesures électriques

La détermination des paramètres électriques qui caractérisent la couche est effectuée selon la configuration coplanaire montrée sur la figure.III.10. Les contacts électriques consistent en deux barrettes en aluminium déposées par évaporation thermique (*effet Joule*) sous vide secondaire.

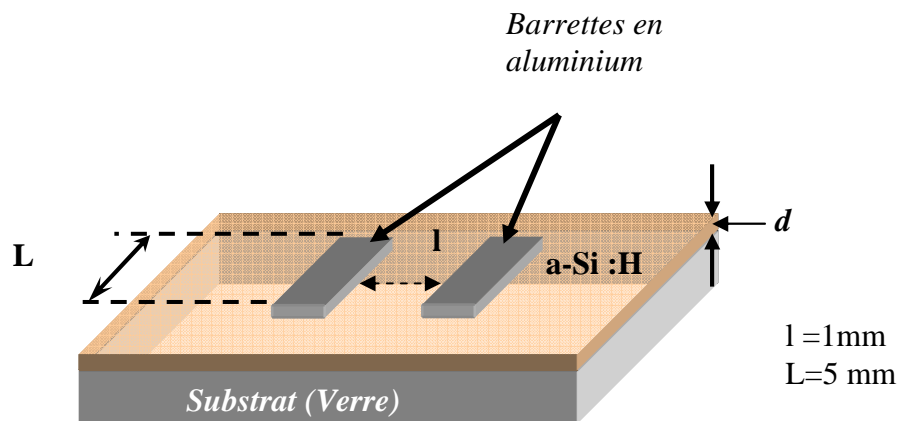


Figure III.10 Géométrie des électrodes dans la configuration coplanaire.

Les mesures de conductivité électrique et de la photoconductivité sont effectuées sur des échantillons suffisamment épais ($d > 1 \mu\text{m}$) pour négliger l'effet possible de l'interface arrière avec le substrat en verre corning.

Nous supposons que le champ électrique est uniforme entre les électrodes et les lignes de champ sont parallèles. Ceci est largement admis puisque l'épaisseur des couches est très faible ($\approx 1 \mu\text{m}$) comparée à la distance entre les électrodes (1mm). La conductivité, σ , se déduit directement du courant mesuré, par la relation (III-7) :

$$\sigma = \frac{l}{L \cdot d} \cdot \frac{I}{V} \quad (\text{III.7})$$

où :

l : distance entre les électrodes ;

L : longueur des électrodes ;

d : épaisseur de la couche ;

I : est le courant ;

V : la tension appliquée entre les électrodes.

Ces mesures sont effectuées en fonction de la température sous vide secondaire dans un banc de mesure que nous allons décrire avec la procédure de mesure.

III.3.4a Dispositif expérimental

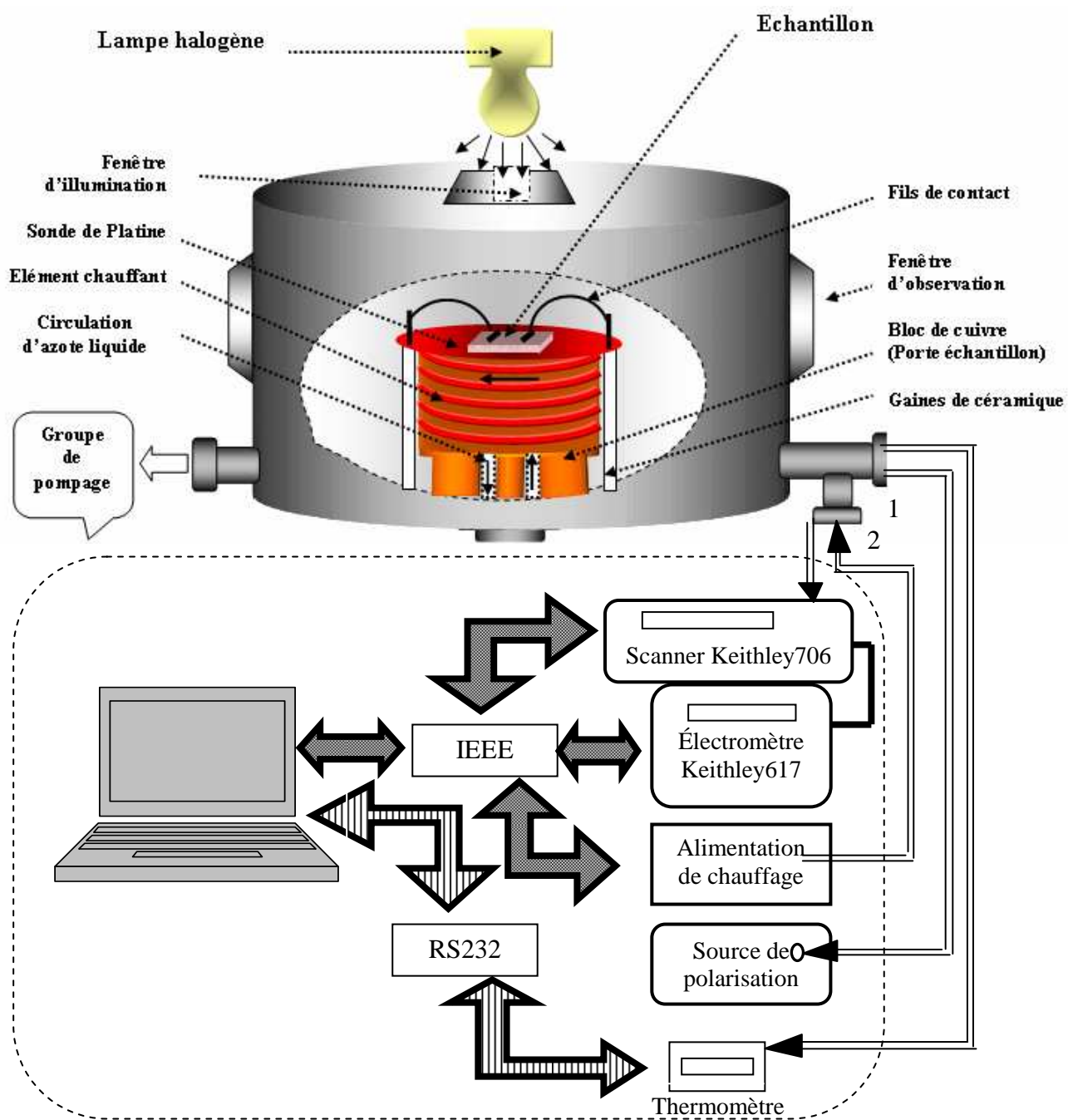
La figure.III.11 représente le montage expérimental utilisé lors des mesures électriques. Les différentes composantes de ce dispositif sont les suivantes :

- une chambre de mesure (cryostat) où l'on peut mettre six échantillons à la fois ;
- un groupe de pompage (primaire et secondaire) ;
- une source de tension type Keithley 230 pour la polarisation des échantillons ;
- une alimentation de puissance pour le chauffage des échantillons ;
- un thermomètre digital pour la lecture de la température ;
- un scanner Keithley 706, pour gérer la mesure sur plusieurs échantillons ;
- un électromètre de très haute précision (10^{-15} A) Keithley 617, pour la mesure du courant ;
- une lampe halogène.

Ces mesures sont entièrement automatisées à l'aide d'un programme de contrôle et d'acquisition conçu au sein de notre laboratoire.

Notons que tous les fils électriques : les fils de polarisation des échantillons, les fils de mesure du courant et de la température et les fils d'alimentation de la résistance chauffante, passent à travers des passages électriques étanches de haute impédance (**Fig. III.11**).

La mesure du courant en fonction de la température est effectuée dans le cryostat sous vide secondaire autour de 10^{-5} mbar à tension constante. Les échantillons sont fixés sur un bloc cylindrique en cuivre à l'aide d'une pâte d'argent, qui assure un bon transfert de chaleur entre l'échantillon et le support. La laque d'argent est également utilisée pour coller les fils sur les électrodes.



1 et 2. Passages électriques étanches de haute impédance.

Figure III.11 Descriptif du banc de mesure électrique

Le chauffage des échantillons se fait à travers un filament thermocoaxial enroulé sur le porte échantillons. La température est mesurée grâce à une thermosonde en platine (Pt100) placée tout près des échantillons.

Lors des mesures sous illumination nous utilisons une lampe halogène qui délivre une puissance de 100 mWatts/cm^2 et éclaire la face avant des échantillons à travers une fenêtre en quartz.

III.3.4b Procédure de mesure

Sur la figure.III.12 nous représentons les étapes suivies pour faire les mesures électriques

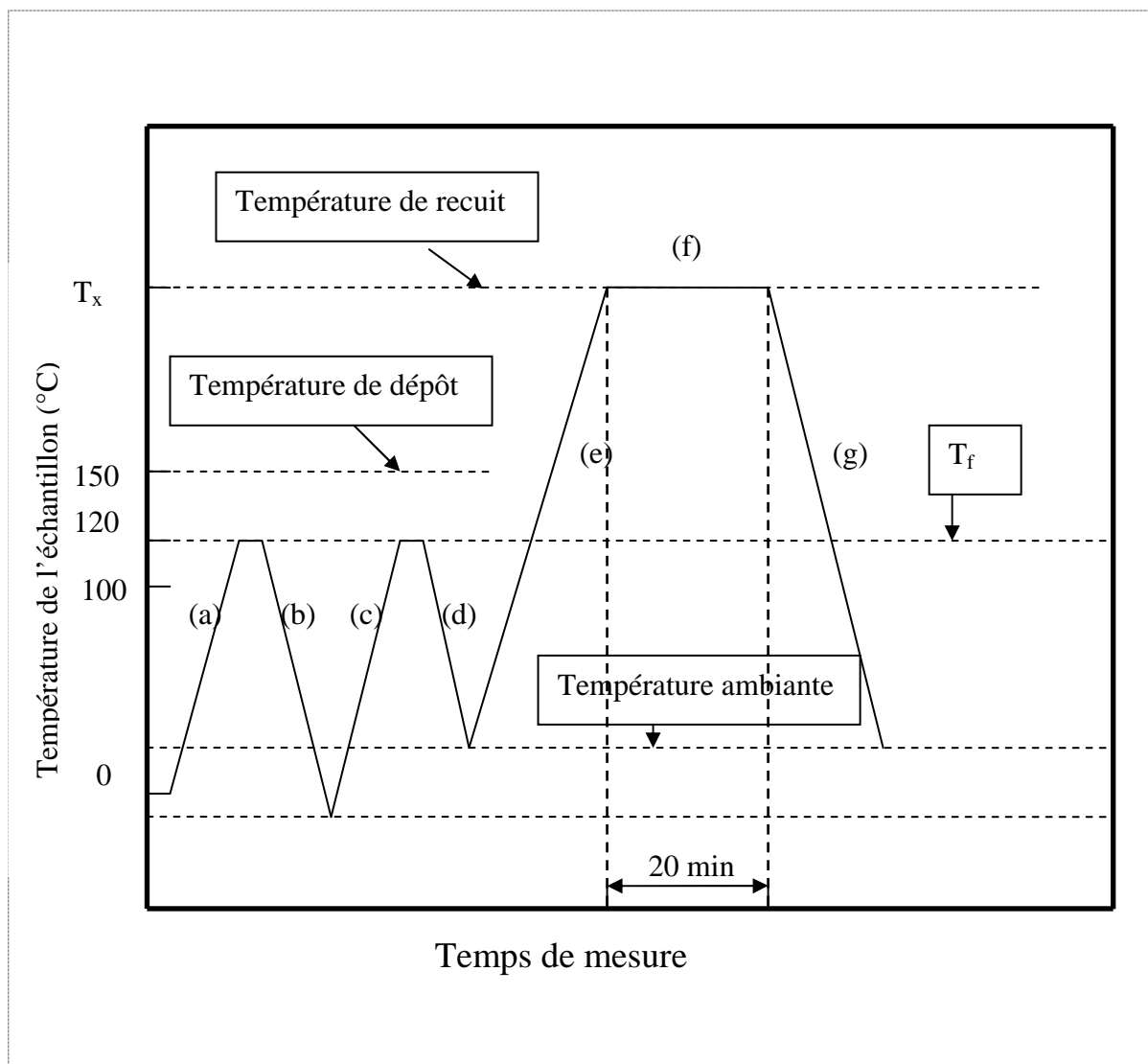


Figure III.12 Evolution de la température des échantillons pendant la procédure de la mesure de la conductivité électrique et de la photoconductivité.

Ces différentes étapes sont résumées comme suite :

Mesures avant recuit :

- (a) Un chauffage de 0°C jusqu'à la température T_f avec une vitesse de chauffage de 5 °C/minute. Nous mesurons durant cette étape la conductivité sous obscurité. Notons que ce recuit à 120°C permet aussi :
 - de dégazer les échantillons et leur support ;
 - de durcir la pâte d'argent.
- (b) Un refroidissement des échantillons de la température T_f jusqu'à une température $< 0^\circ\text{C}$. Notons que les températures au dessous de l'ambiante sont atteintes par la circulation de l'azote liquide sur le porte échantillons.
- (c) Un chauffage de 0°C jusqu'à la température T_f avec la même vitesse de chauffage utilisée dans l'étape (a). Cette montée en température se fait sous éclairage des échantillons par lumière blanche de 100 milliwatts/cm². Nous mesurons durant cette étape la photoconductivité.
- (d) Un refroidissement des échantillons de T_f jusqu'à la température ambiante.

Mesure après recuit :

- (e) Un chauffage des échantillons de la température ambiante jusqu'à une température de recuit T_x .
- (f) Un recuit de vingt minutes à la température T_x .
- (g) Un refroidissement des échantillons de la température T_x jusqu'à la température ambiante. Ceci se fait par une circulation d'air à travers une conduite creusée dans le porte échantillons jusqu'à la température ambiante, et avec la circulation d'azote liquide de l'ambiante jusqu'à une température $< 0^\circ\text{C}$.

La température de recuit T_x , est supérieure à la température de dépôt T_d . La température de recuit est choisie entre 150 °C et 450°C.

Les recuits successifs permettent l'amélioration des propriétés électriques des échantillons. Il permet aussi d'effacer tout effet de mémoire (effet Staebler-Wronski [53]) dû à l'exposition de la couche à la lumière. La conductivité sous obscurité, σ_{obs} , et la photoconductivité, σ_{ph} , nous permettent d'évaluer la sensibilité de l'échantillon à la lumière par le rapport suivant :

$$S = \frac{\sigma_{ph} - \sigma_{obs}}{\sigma_{obs}} \quad (\text{III-8})$$

Chapitre IV

**RESULTATS
EXPERIMENTAUX
ET DISCUSSIONS**

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux constitués essentiellement de deux parties. Dans la première partie nous présentons l'effet de la pression partielle d'hydrogène sur les caractéristiques physico-chimiques, optiques et électriques du silicium amorphe hydrogéné dopé au bore. La deuxième partie sera consacrée à la présentation de l'effet de recuit sur ses mêmes caractéristiques.

Le matériau est étudié à partir des mesures optiques la spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (FTIR) et la spectroscopie UV-Visible. Nous avons également étudié les échantillons par des mesures électriques.

Rappelons que les échantillons étudiés consistent en des couches minces de a-Si :H (B) préparés par co-pulvérisation DC magnétron du silicium et du bore sur des substrats de silicium monocristallin polis des deux faces pour les mesures d'absorption infrarouge, et sur des substrats de verre corning pour les caractérisations électriques. Les plots métalliques servant de contacts électriques sont déposés par évaporation sous vide.

IV.1. Effet de la pression partielle d'hydrogène

Nous avons étudiés une série d'échantillons obtenus à différentes pressions d'hydrogène allant de 1.8×10^{-4} à 1.5×10^{-3} mbar, tandis que les autres paramètres sont maintenus constants : la température de dépôt est de 150°C , la pression d'argon est de 2×10^{-4} mbar et la puissance du plasma est de 100 W. Les conditions de préparation des échantillons sont résumées dans le tableau IV.1

Tableau IV.1 Conditions expérimentales de préparation des échantillons

Echantillons	Température de dépôt T_d ($^\circ\text{C}$)	Pression partielle d'argon P_{Ar} (mbar)	Puissance du plasma (W)	Pression partielle d'hydrogène P_{H_2} (mbar)
E01	150	2×10^{-4}	100	1.8×10^{-4}
E02	150	2×10^{-4}	100	2.0×10^{-4}
E03	150	2×10^{-4}	100	3.8×10^{-4}
E04	150	2×10^{-4}	100	4.0×10^{-4}
E05	150	2×10^{-4}	100	1.5×10^{-3}

IV.1.1 Propriétés physico-chimiques

La principale méthode d'investigation de la physico-chimie que nous avons utilisée pour caractériser les couches déposées est la mesure de l'absorption infrarouge. Nous avons également utilisé la spectrométrie de masse d'ions secondaires pour confirmer la présence du bore.

IV.1.1a Absorption infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge des échantillons préparés à différentes pressions partielles d'hydrogène sont présentés sur la figure.IV.1. Des pics d'absorption correspondant aux vibrations caractéristiques du a-Si :H (B) sont observés.

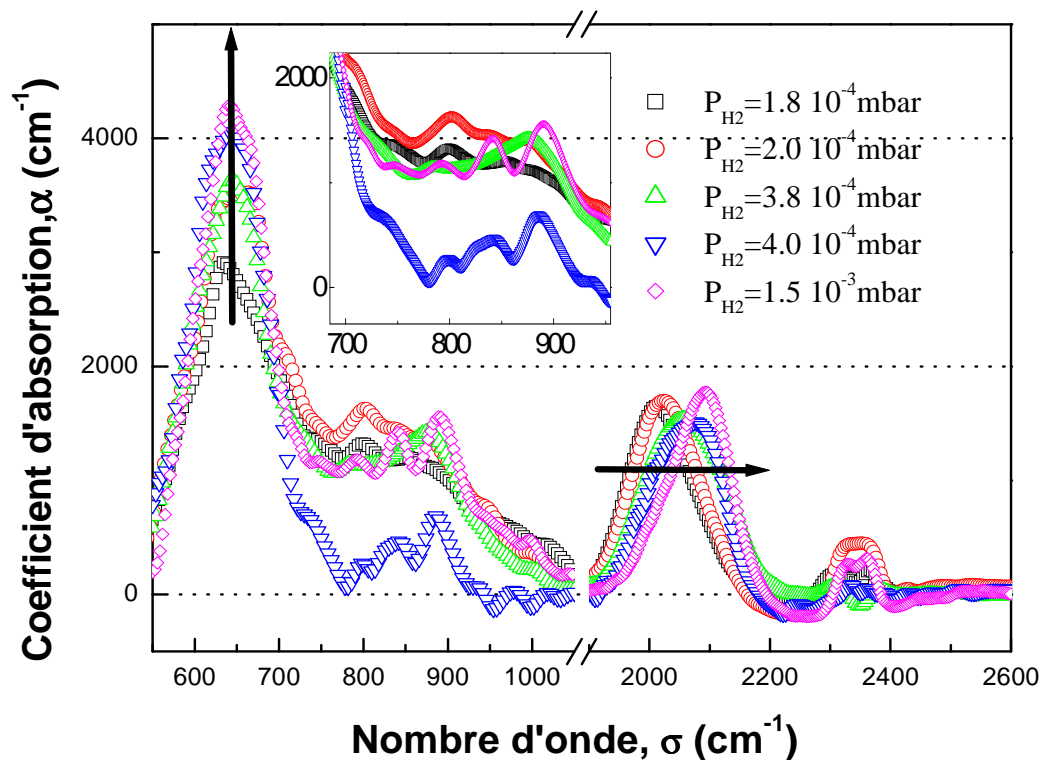


Figure IV.1 Analyse FTIR montrant l'évolution des pics d'absorption en fonction de la pression d'hydrogène.

Les modes de vibration pouvant être identifiés sur ces spectres sont les suivants :

- L'absorption à 640 cm^{-1} attribuée au mode de balancement des liaisons Si-H sous ses différentes configurations SiH, SiH₂ ou SiH₃.
- L'absorption autour de 800 cm^{-1} peut être attribuée au mode de vibration de la liaison Si-B [29].
- Les pics à 845 cm^{-1} et 890 cm^{-1} attribués au mode de cisaillement des chaînes (SiH₂)_n.
- La bande $875\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ attribuée au mode de flexion (bending) de groupes de liaison Si-H dans des sites SiH₂. cette bande est peut être le début de l'apparition de la bande centrée à 890 cm^{-1} , elle apparaît dans le spectre de la couche déposée à $P_{\text{H}_2}=3.8 \cdot 10^{-4}$ mbar.
- L'absorption autour de 2000 cm^{-1} attribuée au mouvements d'étirement des liaison Si-H dans les sites SiH (2000 cm^{-1}) et SiH₂ (2090 cm^{-1}) ou (SiH₂)_n (2100 cm^{-1}).
- L'absorption autour de 2368 cm^{-1} peut être attribuée au mouvement d'étirement de la liaison B-H [29].

Sur la figure IV.1, nous remarquons une augmentation de la bande d'absorption à 640 cm^{-1} attribuée au mode de balancement de toutes les liaisons silicium hydrogéné lorsque la pression partielle d'hydrogène augmente. Nous remarquons aussi un déplacement de la bande d'absorption autour de 2000 cm^{-1} , attribuées au mode étirement des monohydrides Si-H et des polyhydrides Si-H₂ et les chaînes polyhydrides (SiH₂)_n, vers les hautes fréquences indiquant la prédominance des polyhydrides. Notons aussi que le pic d'absorption autour de 800 cm^{-1} apparaît dans tous les spectres, sauf dans le spectre de l'échantillon déposé à $P_{\text{H}_2} = 3.8 \times 10^{-4}$ mbar.

L'augmentation de l'absorption à 640 cm^{-1} ainsi que le déplacement de la bande d'absorption autour de 2000 cm^{-1} vers les hautes fréquences attestent de l'augmentation de la teneur en hydrogène dans les couches déposées lorsque la pression d'hydrogène augmente [52].

Quant à l'absence du pic à 800 cm^{-1} de l'échantillon déposé à $P_{\text{H}_2} = 3.8 \times 10^{-4}$ mbar peut s'expliquer comme suit : l'augmentation de la pression d'hydrogène favorise la passivation des atomes de bore ce qui empêche la formation des liaisons Si-B [24,54]. A partir de $P_{\text{H}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar, il y a formation des chaînes (SiH₂)_n, ce qui est confirmé par la présence des pics à 845 cm^{-1} et à 890 cm^{-1} . La réapparition du pic à 800 cm^{-1} à partir de $P_{\text{H}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar est,

peut être, due à la formation de ces chaînes qui contrecarre la passivation du bore par les atomes d'hydrogène.

La variation de la teneur du matériau en hydrogène lié en fonction de la pression partielle d'hydrogène, P_{H_2} , est illustrée sur la **figure.IV.2**. Elle a été estimée à partir de l'aire sous la bande d'absorption (2000-2090) cm^{-1} à l'aide de la relation suivante :

$$N_H (\%) = 100N_H / (N_{Si} + N_H) \quad (\text{IV-1})$$

L'estimation de N_H en (cm^{-3}) est décrite en détail dans le chapitre III (§ III-3.1.4).

Avec $N_{Si} + N_H$ peut être pris égale à la densité atomique du silicium cristallin qui vaut $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [52].

Le contenu en hydrogène augmente de 20.7 % à 33.4 % quand la pression d'hydrogène varie de $1.8 \cdot 10^{-4}$ à $1.5 \cdot 10^{-3}$ mbar et atteint une saturation à partir de $9 \cdot 10^{-4}$ mbar.

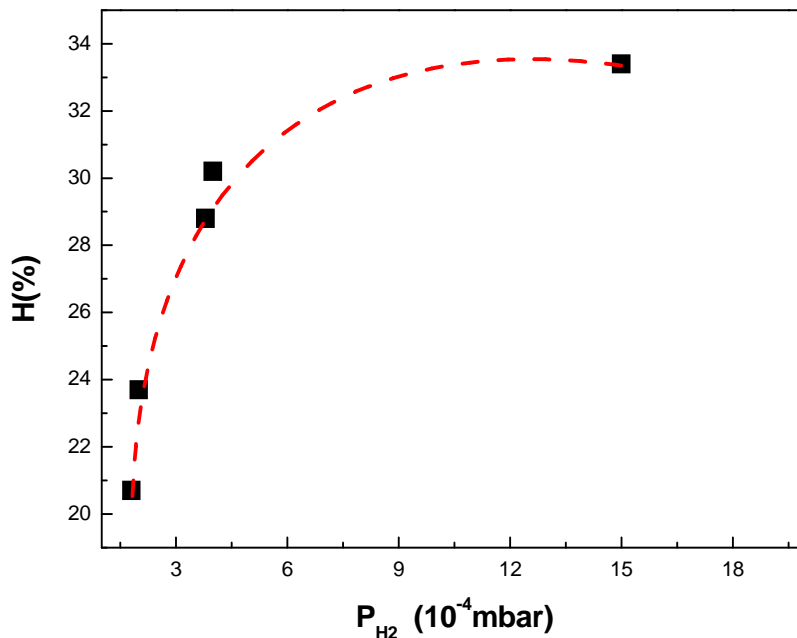


Figure IV.2 Variation de la teneur en hydrogène H lié, estimée à partir de l'aire sous la bande d'absorption (2000-2090) cm^{-1} en fonction de la pression partielle d'hydrogène.

Ces analyses peuvent également nous renseigner sur le degré de désordre du matériau. En effet le paramètre indiquant le désordre est défini par le rapport R :

$$R = \frac{[2090]}{[2000] + [2090]} \quad (\text{IV-2})$$

Où [2000] et [2090] représentent les aires sous les pics concernés.

L'évolution du rapport R avec la teneur en hydrogène est montrée sur la figure.IV.3, où l'on peut constater que R augmente quand la teneur en hydrogène augmente. Nous avons déjà souligné que l'augmentation de la teneur en hydrogène se traduit par le passage du surplus en atomes d'hydrogène à des sites SiH_2 . Le passage en sites SiH_2 est caractéristique d'une augmentation du désordre [55].

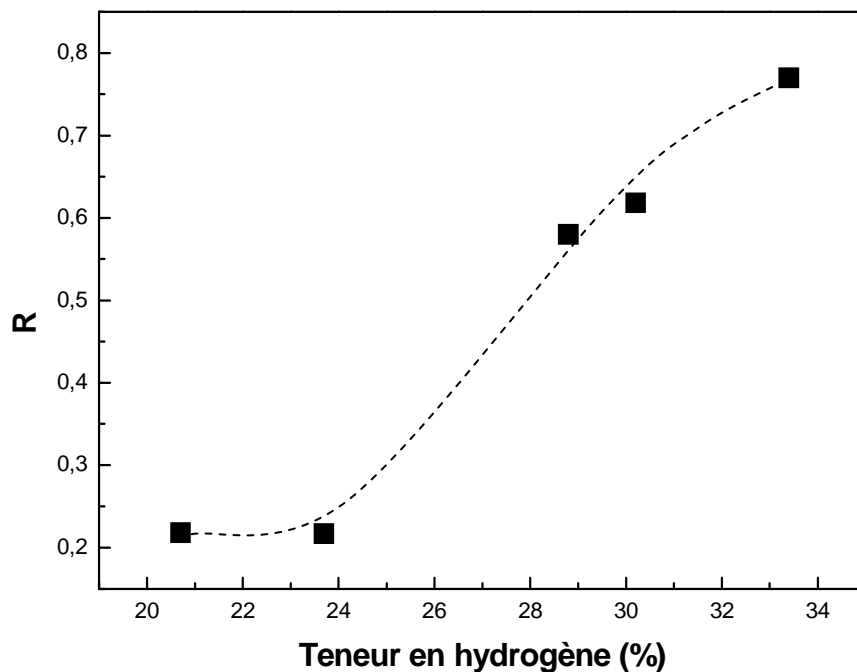


Figure IV.3 Variation du rapport R avec la teneur en d'hydrogène.

IV.1.1b Micro-analyse SIMS

Sur la figure.IV.4, nous représentons pour l'échantillon déposé à $P_{H_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ mbar le profil en profondeur des éléments présents dans la couche déposée sur du verre. Ce profil est effectué par la spectrométrie de masse d'ions secondaire (SIMS).

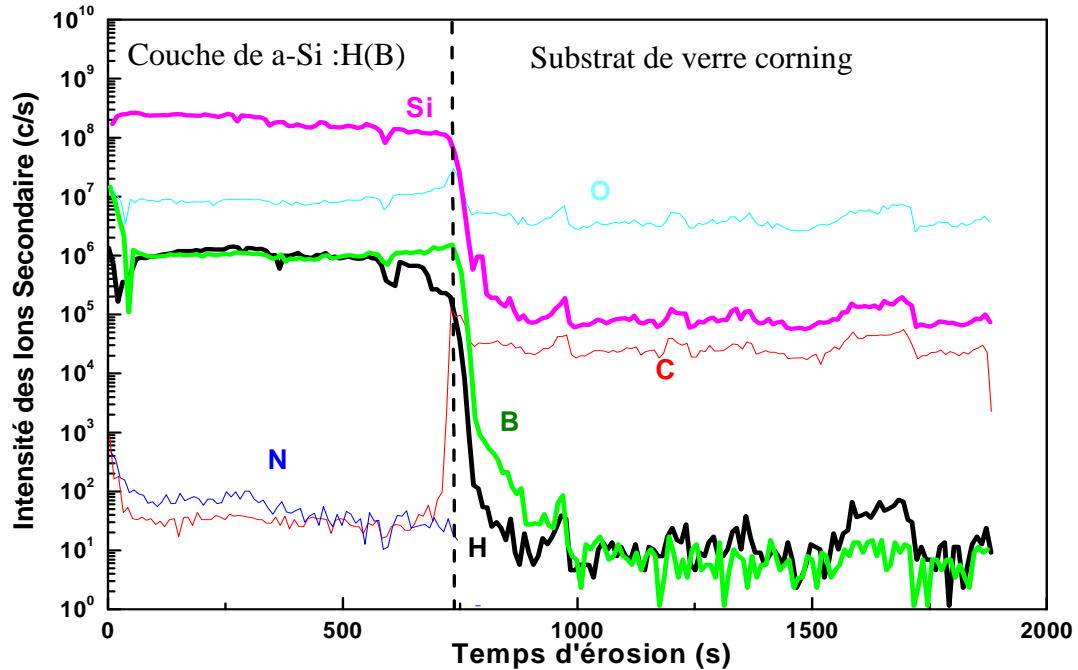


Figure IV.4 Profil SIMS du a-Si:H(B) déposé sur le verre corning à $P_{H_2}=4 \times 10^{-4}$ mbar.

Nous remarquons sur le profil SIMS, la présence du bore, du silicium et de l'hydrogène. Les résultats de cette analyse confirment ceux obtenus par la FTIR. Ils montrent en plus que l'hydrogène et le bore sont uniformément répartis dans la couche de silicium déposée et que celle-ci renferme quelques contaminations telles que l'oxygène, le carbone et l'azote.

IV.1.2 Caractéristiques optiques

Dans cette partie nous étudions la variation des paramètres optiques avec la pression partielle d'hydrogène : le coefficient d'absorption, α , l'indice de réfraction statique, n_s et l'épaisseur, d . Ces paramètres sont obtenus à partir du traitement des spectres de transmission optique.

Sur la figure.IV.5, nous représentons le coefficient d'absorption des couches déposées à différentes pressions d'hydrogène, en fonction de l'énergie des photons : représentation direct (a) et représentation de Tauc $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (b).

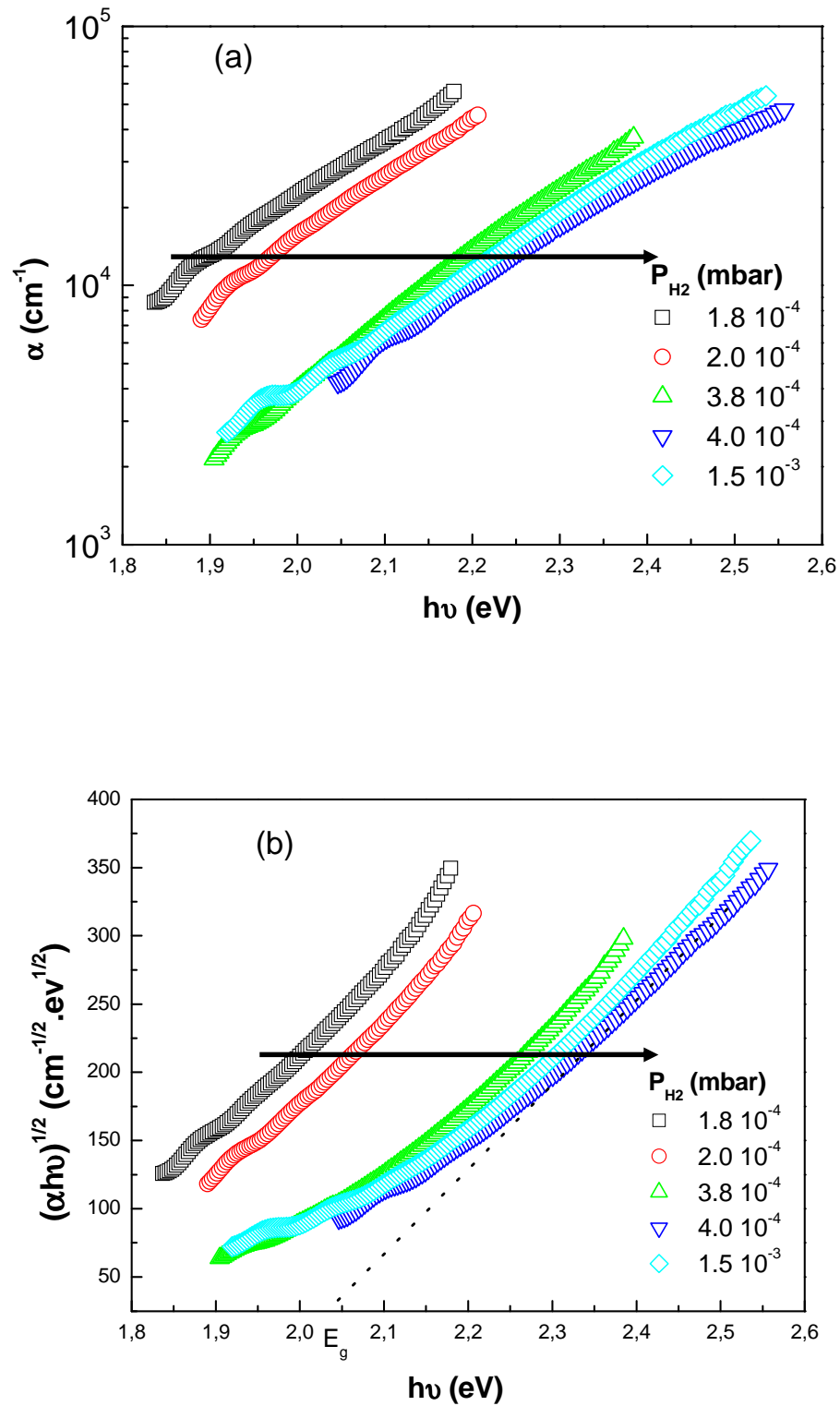


Figure IV.5 Evolution du coefficient d'absorption (a) et de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (b) en fonction de $h\nu$ pour les couches de $a\text{-Si:H}$ (B) déposées à différentes pressions d'hydrogène.

Sur la figure IV.5, nous remarquons un déplacement du front d'absorption vers les énergies élevées quand la pression d'hydrogène augmente. Le déplacement du front traduit l'élargissement du gap. La représentation de Tauc est utilisée pour évaluer le gap optique E_g , celui-ci est estimé par l'intersection de la droite extrapolée de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ avec l'axe des énergies.

En effet, les transitions ayant lieu dans la gamme d'énergie considérée dans les mesures de transmission optique, se font entre la bande de valence et la bande de conduction, par conséquent l'intersection de cette droite avec l'axe des énergies représente le gap optique.

Nous représentons sur la figure.IV.6 la variation du gap optique et de l'indice de réfraction en fonction de la teneur en hydrogène.

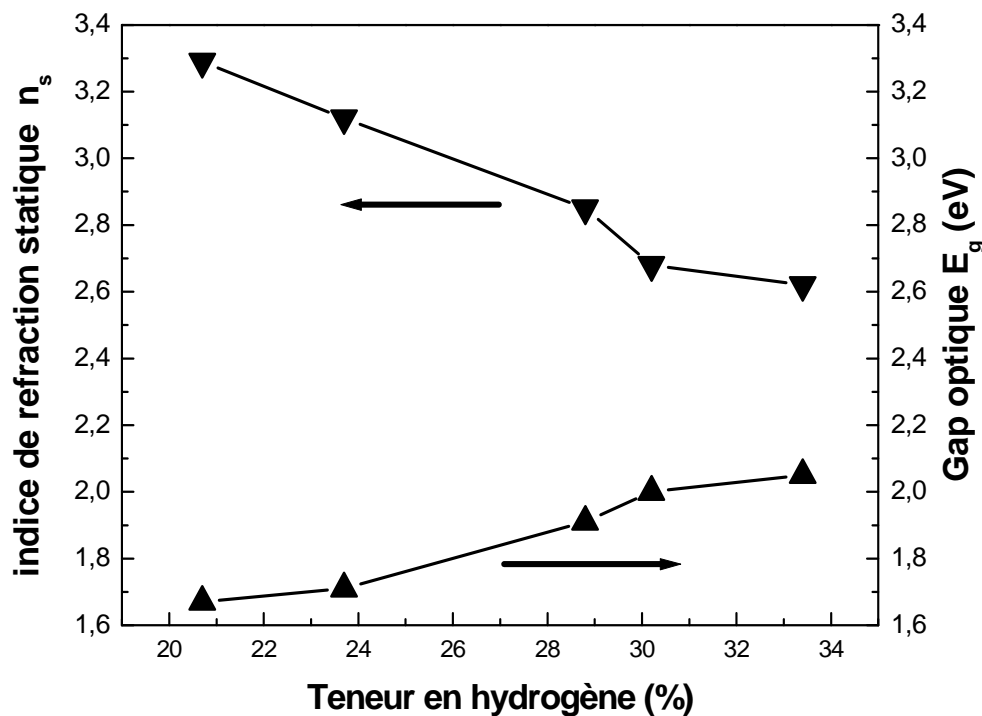


Figure IV.6 Variation de l'indice de réfraction statique et du gap optique en fonction de la pression partielle d'hydrogène.

Nous remarquons que le gap optique E_g augmente de 1.69 eV à 2.05 eV quand la teneur en hydrogène passe de 20.7 à 33.4 %, tandis que l'indice de réfraction statique diminue. Ces résultats sont en accord avec les études antérieures [6,33]. La diminution de n_s est souvent

attribuée à une diminution de la compacité du matériau [34]. Quant à l'augmentation du gap optique en fonction de la teneur hydrogène, elle peut s'interpréter de la manière suivante.

Il y a d'abord compensation des liaisons pendantes. Comme la liaison Si-H est fortement énergétique, 3.3 eV contre 3.2 eV pour la liaison Si-Si distordues, cette satisfaction fait passer les états d'énergie dus aux liaisons pendantes dans la bande de valence. L'augmentation de E_g est essentiellement due à un remaniement de la densité d'états dans le gap, notamment près des bords des bandes dont les limites peuvent être modifiées par l'incorporation de l'hydrogène [6].

Par ailleurs les différentes configurations de liaison entre le silicium et l'hydrogène (SiH, SiH₂, (SiH₂)_n et SiH₃) influent également sur la valeur du gap optique. En effet, il a déjà été observé que pour un même taux d'hydrogène, différentes valeurs de E_g peuvent être obtenues selon la manière dont l'hydrogène se lie au silicium [6].

IV.1.3 Caractéristiques électriques

D'un point de vu technologique, le dopant est introduit dans un semi-conducteur dans le but de modifier et d'améliorer les performances des composants optoélectroniques. Nous décrirons dans les paragraphes qui suivent la variation des grandeurs optoélectronique dans le cas du a-Si :H dopé au bore, pour différentes valeurs de la pression partielle d'hydrogène.

Nous représentons sur la figure.IV.7, les variations de la conductivité électrique sous obscurité, σ_{obs} , et de la photoconductivité, σ_{ph} , en fonction de la température dans la représentation d'Arrhenius, à différentes pressions partielles d'hydrogène.

Sur cette figure, nous constatons que la conductivité augmente avec la température. Sous obscurité, elle présente, pour tous les échantillons étudiés, une linéarité avec l'inverse de la température notamment à haute température de mesure. Cette linéarité correspond à un régime de conduction thermiquement activée que l'on peut décrire par l'expression suivante :

$$\sigma_{obs} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (IV-3)$$

σ_0 , représente la conductivité à température ambiante ;

E_a , représente l'énergie d'activation thermique de la conductivité électrique ;

K_B , est la constante de Boltzmann.

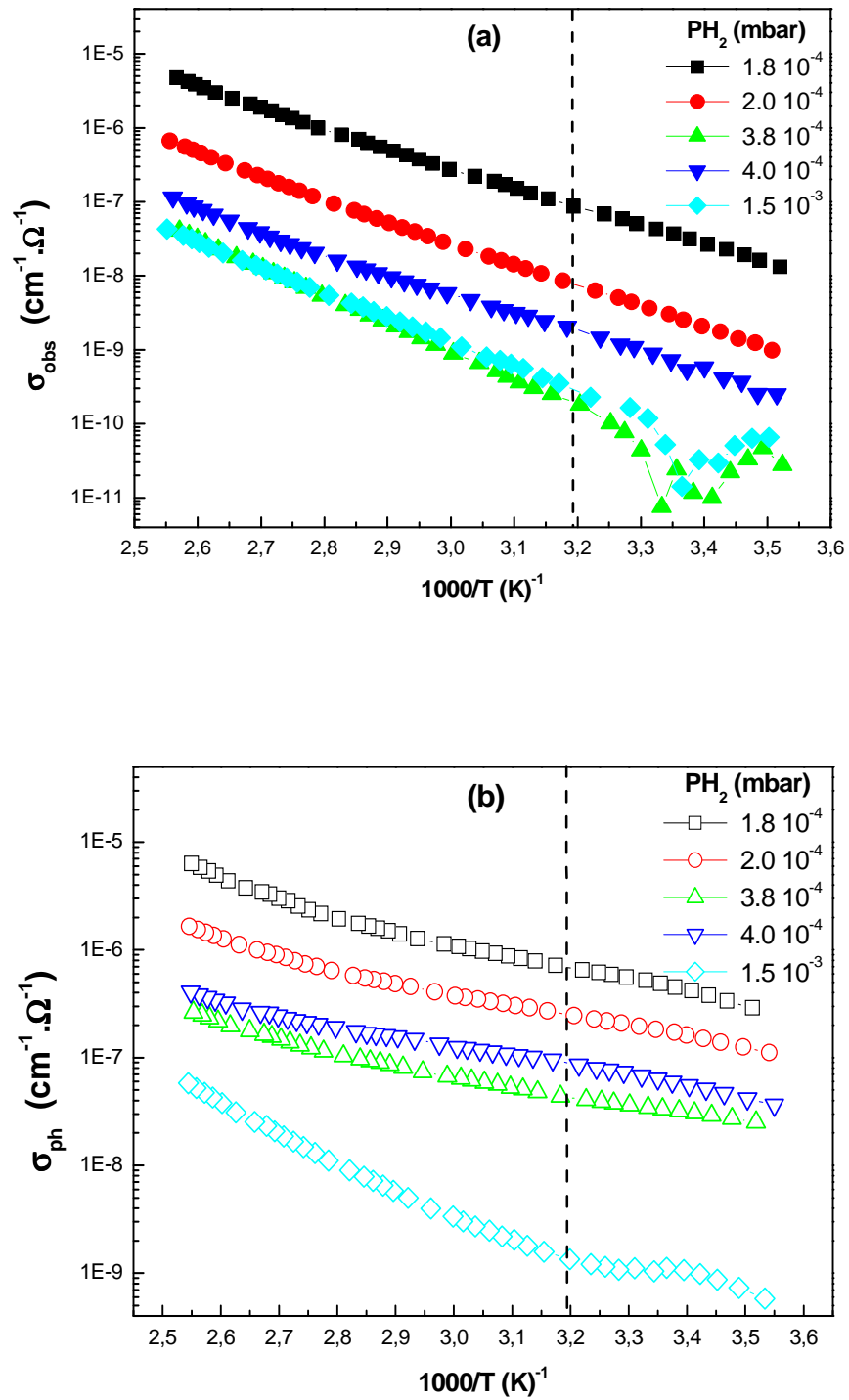


Figure IV.7 Evolution de σ_{obs} (a) et σ_{ph} (b) dans la représentation d'Arrhenius en fonction de la température à différentes pressions d'hydrogène.

La figure.IV.8 représente les variations de la conductivité sous obscurité mesurée à température égale 40°C (a) et de son énergie d'activation (b). Nous avons relevé la conductivité à T=40°C, puisque l'allure de la courbe de la conductivité en fonction de 1000/T change au dessous de cette température pour les échantillons déposés à forte pression d'hydrogène.

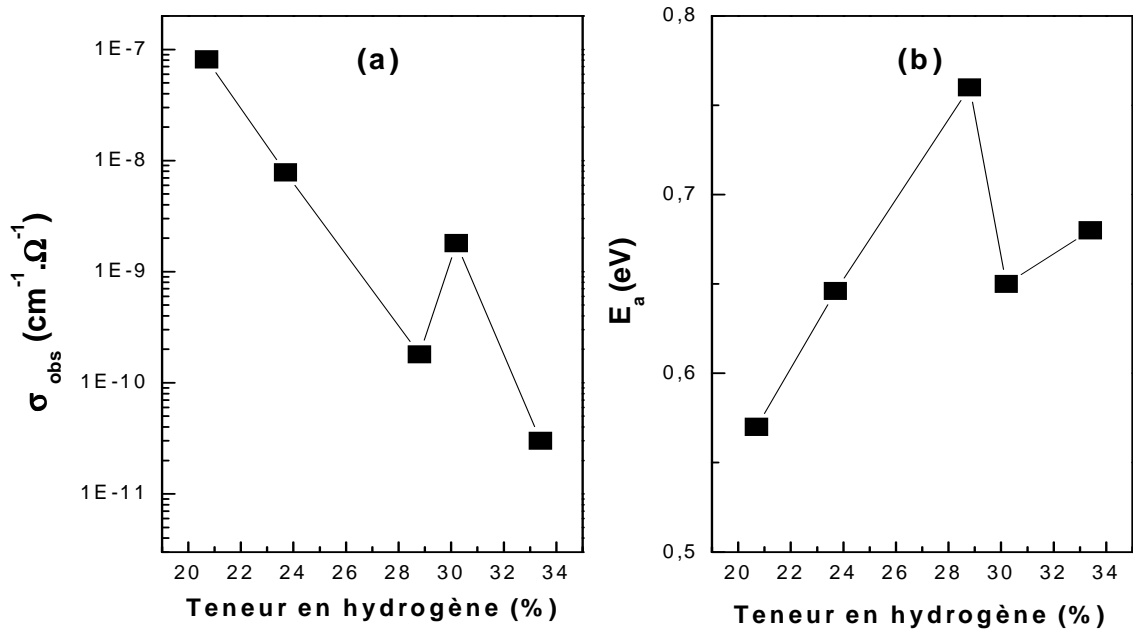


Figure IV.8 Variation de σ_{obs} mesurée à T=40°C (a) et de l'énergie d'activation thermique de σ_{obs} (b) en fonction de la teneur en hydrogène.

Nous remarquons sur la figure IV.8 que l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène entraîne une diminution importante de 3 ordres de grandeur de la conductivité qui tend vers une valeur de $10^{-11} cm^{-1}\Omega^{-1}$ à pression élevée.

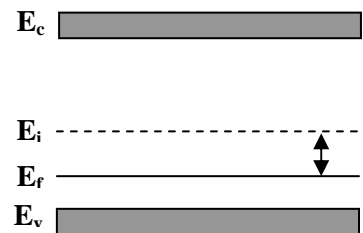
Nous remarquons aussi sur cette figure que l'énergie d'activation thermique augmente jusqu'à une valeur maximale de 0.76 eV, puis elle diminue à pression élevée.

Comme dans le a-Si:H la conductivité sous obscurité augmente quand la pression partielle d'hydrogène augmente [6]. Nous pensons que la diminution de la conductivité et l'augmentation de son énergie d'activation quand la teneur en hydrogène passe de 20.7 à 33.4 % peuvent être attribuées à la passivation du bore par les atomes d'hydrogène [30].

Cependant, nous avons montré précédemment que le gap optique augmente avec la teneur en hydrogène, par conséquent l'augmentation de l'énergie d'activation est peut-être due à l'augmentation de l'énergie d'ionisation du dopant dans le matériau. L'interprétation de ce résultat nécessite l'étude de la concentration de bore en fonction de la pression partielle d'hydrogène ainsi qu'une quantification rigoureuse de la densité de ses liaisons avec l'hydrogène.

Nous représentons sur la figure.IV.9 l'évolution du paramètre $E_i - E_f$, qui représente la position du niveau de Fermi par rapport au milieu du gap, en fonction de la teneur en hydrogène.

Nous avons calculé ce paramètre par la relation suivante :



$$E_i - E_f = \frac{E_g}{2} - E_a \tag{VI-4}$$

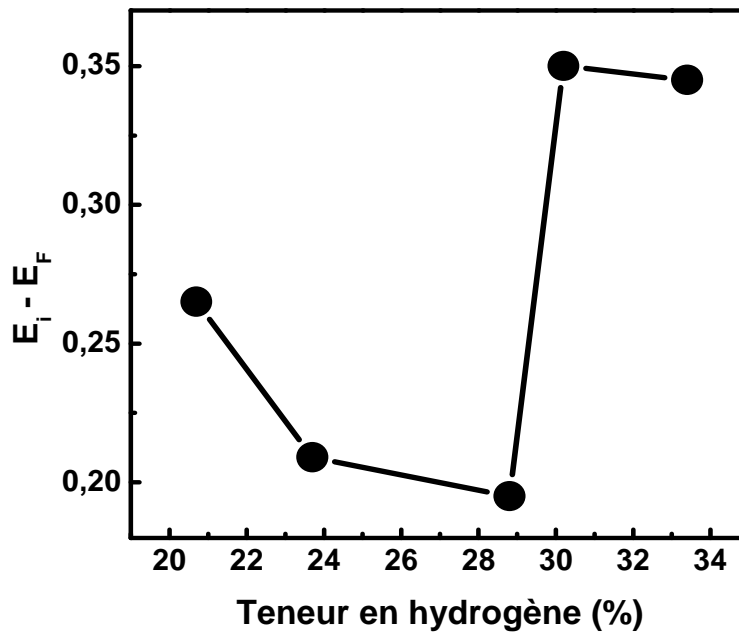


Figure IV.9 Evolution du paramètre $E_i - E_f$ en fonction de la teneur en hydrogène

Nous constatons sur cette figure qu'il y a deux domaines d'évolution :

Dans le premier domaine, il y a une diminution du paramètre $E_i - E_f$ quand la teneur en hydrogène augmente. Comme

$$E_i - E_f = kT \log\left(\frac{p}{n_i}\right) \quad (IV-5)$$

avec p la concentration en trous du semi-conducteur dopé et n_i la concentration intrinsèque telle que :

$$n_i \propto e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (IV-6)$$

nous pensons que la diminution de ce paramètre quand la teneur en hydrogène augmente peut être attribuée à la diminution de la concentration en trous due à la passivation du bore par les atomes d'hydrogène.

Dans le deuxième domaine nous remarquons une augmentation du paramètre $E_i - E_f$ ce qui est attribuée à la diminution de la concentration intrinsèque suite à l'augmentation du gap optique.

Sur la figure.IV.10 nous comparons la photoconductivité σ_{ph} avec σ_{obs} , dans le but de vérifier si le matériau est photoconducteur.

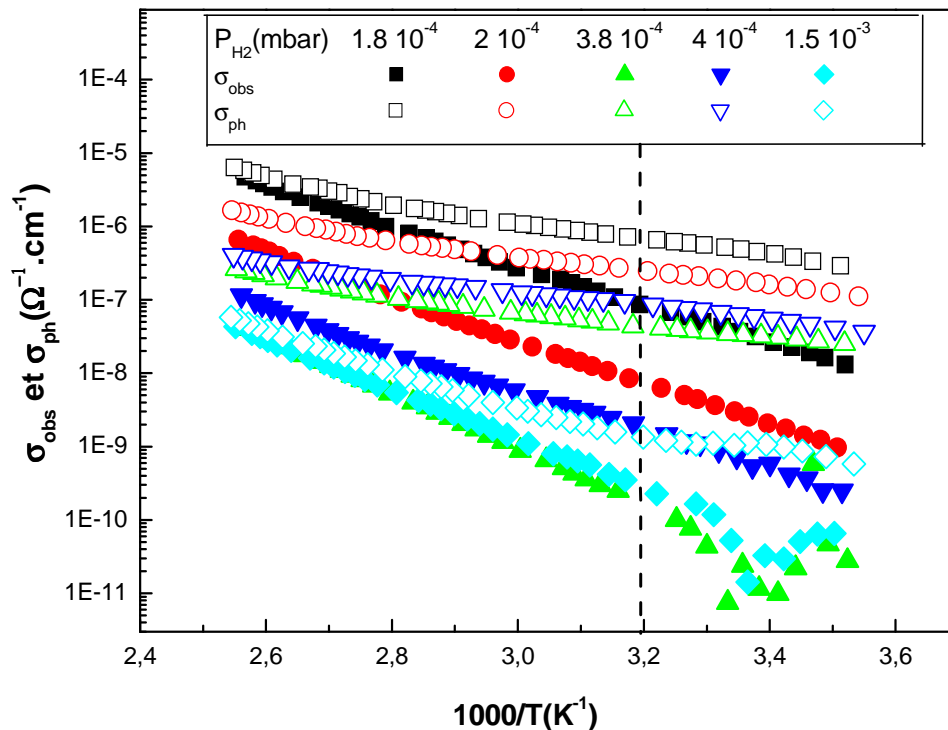


Figure IV.10 Comparaison entre l'évolution de σ_{obs} et σ_{ph} avec la température dans la représentation d'Arrhenius en fonction de la pression d'hydrogène.

Nous remarquons que, pour tous les échantillons, les courbes de σ_{ph} sont situées au dessus de celles de σ_{obs} et que l'écart entre ces grandeurs est plus prononcé au voisinage de la température ambiante et qu'il dépend de la pression partielle d'hydrogène. Ainsi, contrairement au résultat concernant le silicium amorphe hydrogéné dopé au bore déposé en milieu faiblement hydrogéné [5], la présente étude montre que ce matériau devient photoconducteur à forte pression d'hydrogène. Cependant, nous constatons sur la figure IV-9 que la photoconductivité des couches déposées diminue de 3 décades à température ambiante lorsque la pression partielle d'hydrogène passe de $1.8 \cdot 10^{-4}$ à $1.5 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Nous représentons sur la figure.IV.11 la sensibilité du matériau à la lumière à température ambiante (40°C) en fonction de sa teneur en hydrogène.

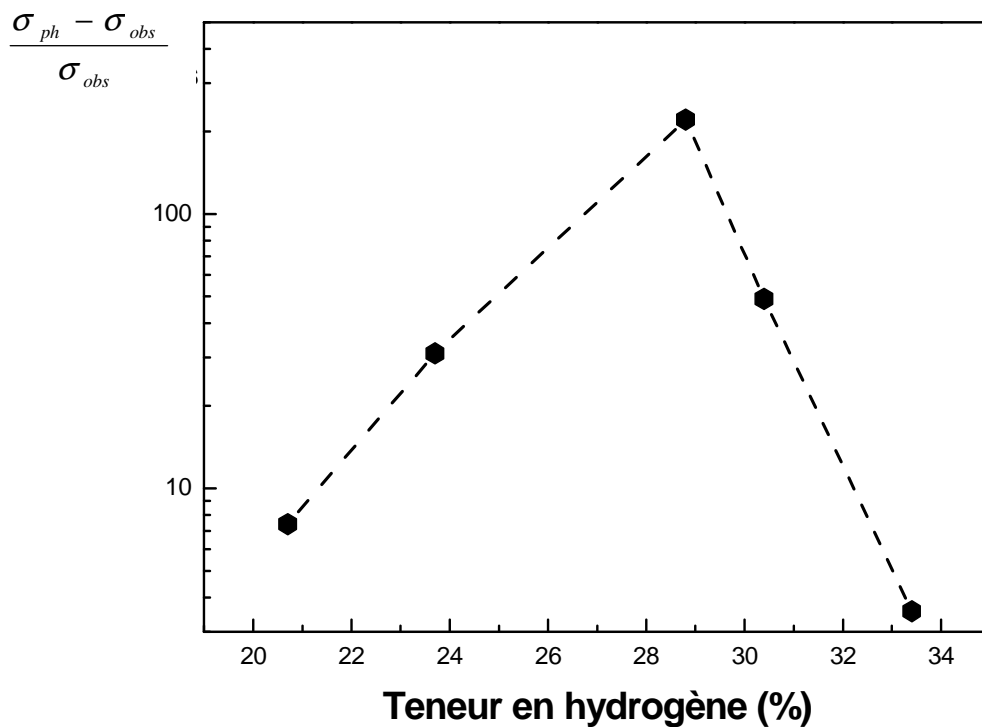


Figure IV.11 Evolution de la sensibilité à la lumière à $T=40^\circ\text{C}$ du silicium amorphe hydrogéné dopé au bore en fonction de la pression partielle d'hydrogène.

Il apparaît clairement sur cette figure que l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène améliore les propriétés photoconductrices des couches déposées. Mais la sensibilité atteint son

maximum à une pression de $P_{H_2} = 3.8 \times 10^{-4}$ mbar au delà de laquelle la photoconductivité se dégrade de nouveau.

L'augmentation de la sensibilité quand P_{H_2} augmente est due à deux effets différents. L'augmentation de la teneur en hydrogène se traduit, d'une part, par la satisfaction des liaisons pendantes, ce qui permet de réduire la densité des états profonds qui jouent le rôle de centres de recombinaison. Et d'autre part, par la passivation des atomes de bore par l'hydrogène. En effet, l'incorporation du bore dans un état activé dans le a-Si :H, dégrade les propriétés photoconductrice du matériaux [56].

Concernant la diminution de la sensibilité à la lumière quand P_{H_2} dépasse une certaine valeur, elle est probablement due à l'augmentation des liaisons polyhydrides et à la formation des chaînes $(SiH_2)_n$. En effet, nous avons montré que l'augmentation de P_{H_2} engendre une augmentation de la présence des liaisons $(SiH_2, (SiH_2)_n \dots)$. La présence de ces liaisons engendre une dégradation des qualités optoélectroniques du matériau, en général, et de ses qualités photoconductrices en particulier [6].

IV.2 Effet du recuit thermique sur les propriétés du a-Si :H dopé au bore

Pour améliorer les propriétés structurales et électriques nous avons procédé à un recuit thermique.

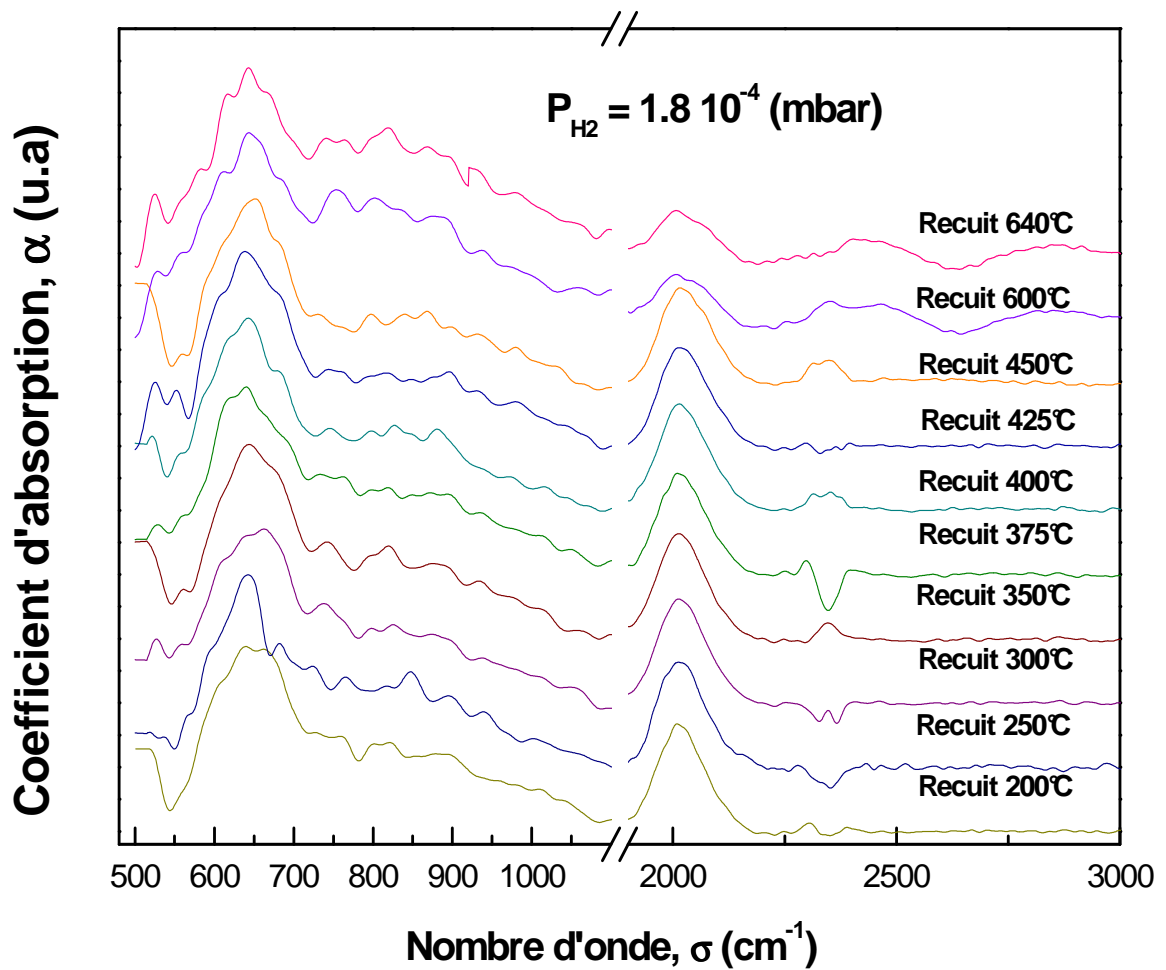
Dans le silicium cristallin, la passivation des accepteurs par l'hydrogène a été étudiée par des méthodes expérimentales et théoriques [57,58]. Nous savons que le recuit du silicium cristallin hydrogéné dopé au bore mène à la réactivation des accepteurs passivés par l'hydrogène [1], et par conséquent à l'augmentation de la conductivité électrique. Cette augmentation de la conductivité est liée à un changement structural, dû à la diffusion de l'hydrogène dans le silicium.

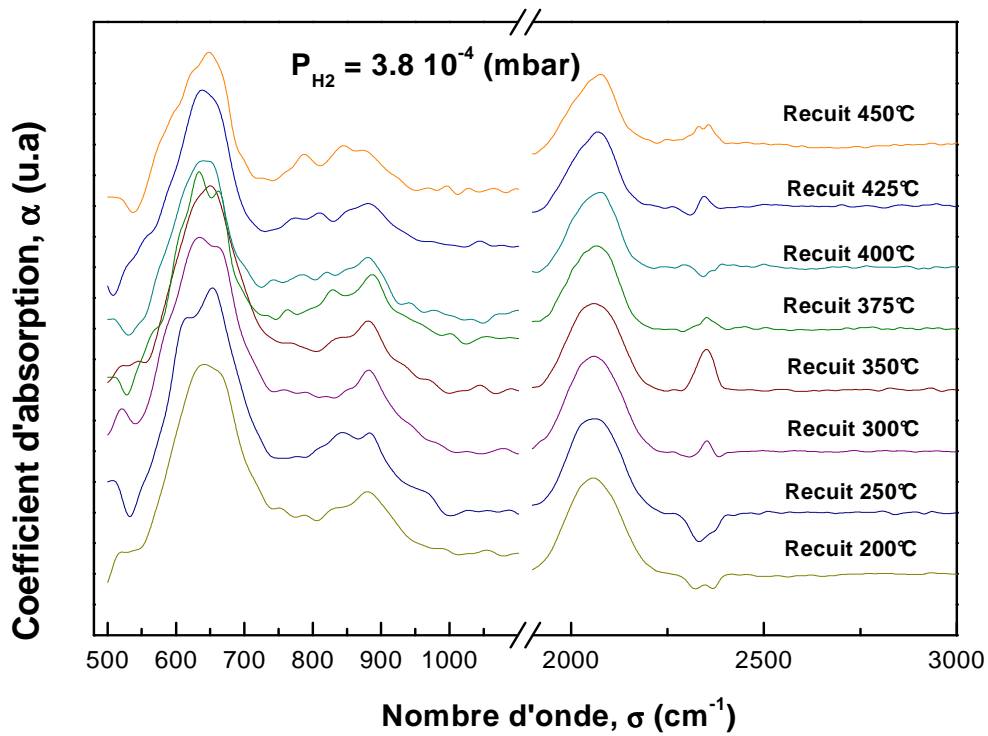
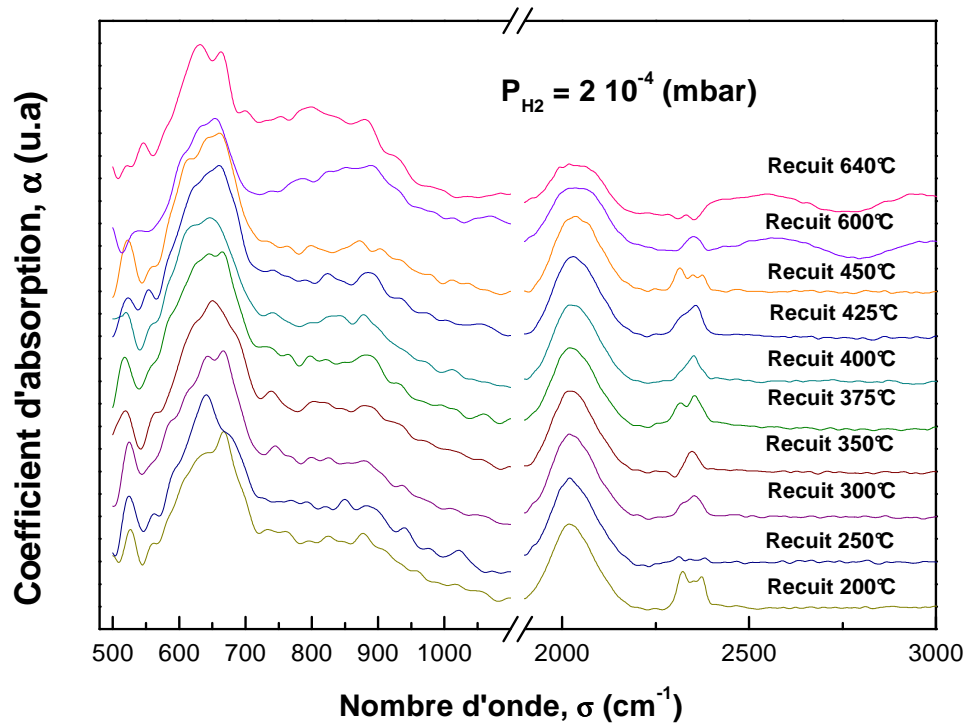
Dans cette partie nous étudions les effets du recuit thermique sur les caractéristiques physico-chimiques, optiques et électriques du a-Si :H dopé au bore. Pour cela, nous avons fait subir aux couches déposées des recuits thermiques successifs de vingt minutes à des paliers de température allant de 200°C à 450°C pour les propriétés électriques, de 200°C à 400°C pour les propriétés optiques et de 200°C à 640°C pour les propriétés physico-chimiques. Nous avons utilisé l'absorption FTIR, la transmission optique et les mesures de conductivité électrique pour caractériser ces couches après recuit.

IV.2.1 Effet du recuit sur les propriétés physico-chimiques

Nous représentons sur la figure.IV.12 les spectres d'absorption infrarouge des couches déposées à différentes pressions partielles d'hydrogène recuites pendant 20 minutes à des paliers de température allant de 200 à 450 °C. Des recuits à 600 et 640 °C sont également effectués pour confirmer la présence du pic caractéristique de la vibration Si-B à environ 800 cm^{-1} , car à ces températures, les liaisons Si-H₂ et les chaînes (SiH₂)_n, dont les bandes de vibration masquent le pic à 800 cm^{-1} , diminuent considérablement.

Notons que les échantillons déposés à pression élevée ($P_{\text{H}_2} = 4 \times 10^{-4}$ et $P_{\text{H}_2} = 1.5 \times 10^{-3}$ mbar) ne sont recuits que jusqu'à $T=375^\circ\text{C}$, car les couches déposées à ces pressions et recuites à des températures plus élevées se détachent du substrat.





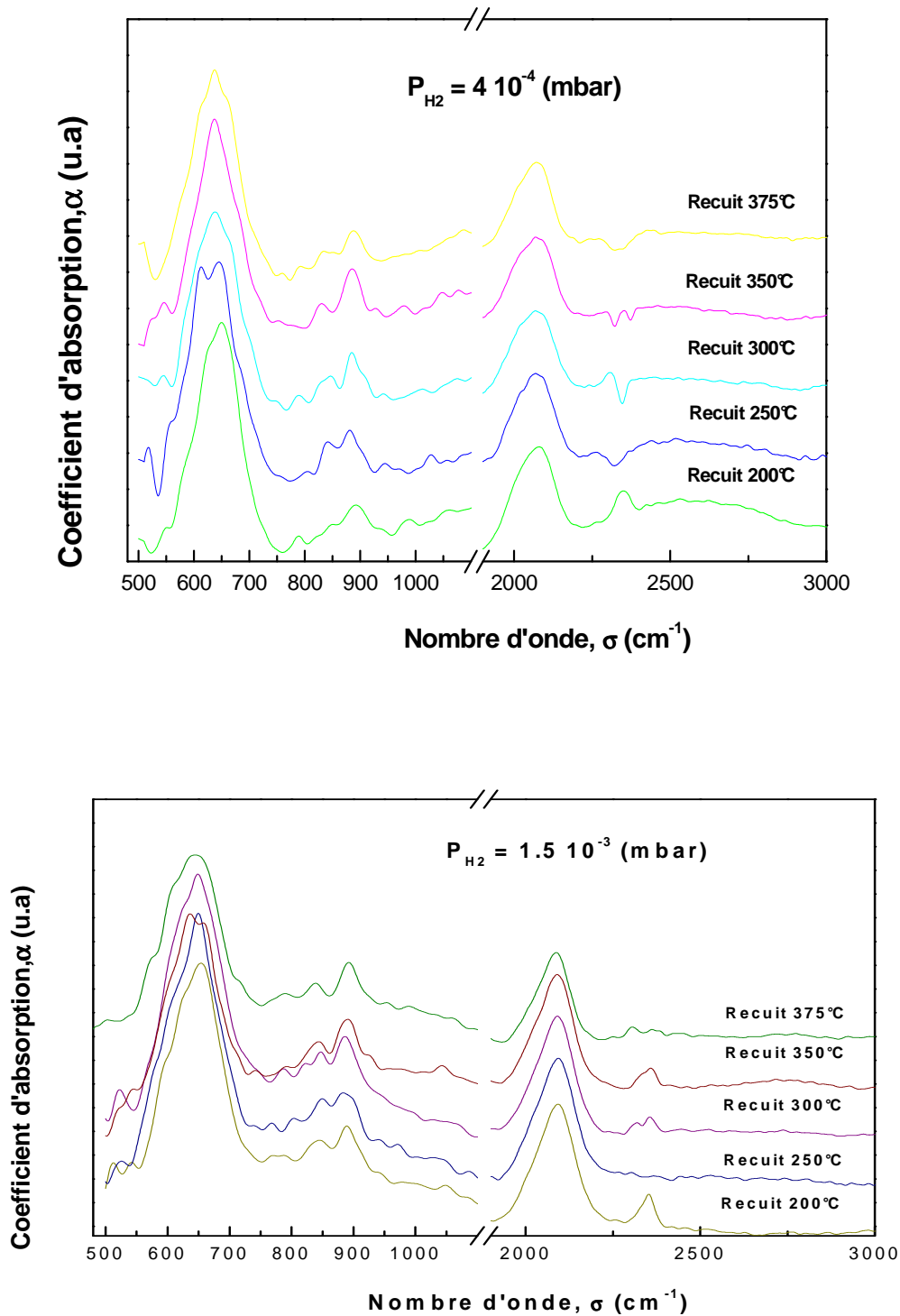


Figure IV.12 Evolution de l'absorption FTIR avec les recuits successifs de 20 min sous vide secondaire pour les échantillons déposés à différentes pressions d'hydrogène.

Nous observons sur ces figures la présence des principales bandes d'absorption qui caractérisent la couche de a-Si :H dopé au bore données précédemment (§ IV.1.1).

Ces analyses révèlent l'apparition à 800 cm^{-1} du pic caractéristique des liaisons Si-B, dans les spectres des échantillons recuits à des températures supérieures à 450 °C . Quelques modifications dans le pic caractéristique de la liaison B-H (2370 cm^{-1}) sont observées, mais elles sont difficiles à caractériser.

Par ailleurs, nous remarquons sur ces spectres, que la bande ($2000\text{-}2090\text{ cm}^{-1}$) des échantillons déposés à basses pressions ($P_{\text{H}_2} = 1.8 \times 10^{-4}$ et $P_{\text{H}_2} = 2 \times 10^{-4}$ mbar), ne varie de façon significative que quand le matériau est recuit à des température supérieures à 450 °C . A plus basses températures de recuit, cette bande montre de légères modifications dans les échantillons préparés à pression partielle d'hydrogène élevée, que nous pouvons quantifier en calculant la teneur des échantillons en hydrogène.

L'évolution de la teneur en hydrogène des différents échantillons avec la température de recuit, est donnée dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 Evolution de la teneur d'hydrogène en % en fonction la température de recuit pour les échantillons préparés à différentes pressions d'hydrogène.

P_{H_2} T recuit	1.8×10^{-4} mbar	2.0×10^{-4} mbar	3.8×10^{-4} mbar	4.0×10^{-4} mbar	1.5×10^{-3} mbar
Avant recuit	20.7	23.7	28.8	30.2	33.4
200°C	19.4	23.1	29.1	30.6	31.8
250°C	16.2	23.3	26.7	29	35.4
300°C	18.1	21.8	28	26.3	32.5
350°C	17.3	23.3	22.8	25.7	30.5
375°C	18.4	23.6	21.8	25	22
400°C	18.1	23.7	23.1		
425°C	20.4	24.3	22.2		
450°C	21.3	22.2	24.7		

Ce tableau montre que la teneur en hydrogène reste autour de 20% et 23% dans les échantillons préparés à $P_{H_2} = 1.8 \times 10^{-4}$ mbar et $P_{H_2} = 3.8 \times 10^{-4}$ mbar, respectivement. La variation de la teneur en hydrogène en fonction de la température de recuit, devient de plus en plus importante quand la pression partielle d'hydrogène augmente :

- la teneur en hydrogène passe de 29 % à une valeur moyenne de 23 % quand la température de recuit passe de 200°C jusqu'à 450 °C dans l'échantillon déposé à $P_{H_2} = 3.8 \times 10^{-4}$ mbar.
- elle passe de 31 à 25 % et de 32 à 22 % quand la température de recuit passe de 200°C à 375 °C dans les échantillons déposés à $P_{H_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar et $P_{H_2} = 1.5 \times 10^{-3}$ mbar respectivement.

Ces changements peuvent être interprétés de la manière suivante :

- 1) les modifications du pic B-H sont, peut être, dues à la diffusion de l'hydrogène dans les couches déposées ;
- 2) avant recuit, le pic caractéristique de la liaison Si-B est masqué par les bandes d'absorption des liaisons di-hydrures et/ou des chaînes $(SiH_2)_n$, tout dépend de la pression partielle d'hydrogène. Son apparition dans les spectres des échantillons déposés à faible pression d'hydrogène et recuits à hautes températures (600 et 640°C) est due à l'exodiffusion de l'hydrogène qui se traduit par la diminution de la teneur en hydrogène.

IV.2.2 Effet du recuit sur les propriétés optiques

L'effet du recuit sur les propriétés optiques est étudié en comparant les spectres de transmission avant et après recuit. L'évolution de ces propriétés dépend de la pression partielle de l'hydrogène. Par conséquent, nous commentons les spectres par catégorie d'échantillons.

Sur les figures.IV.13 et IV.14, nous présentons l'évolution du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie des photons, pour les échantillons déposés à basses pressions ($P_{H_2} = 1.8 \times 10^{-4}$ mbar et $P_{H_2} = 2 \times 10^{-4}$ mbar) et recuits à différentes températures.

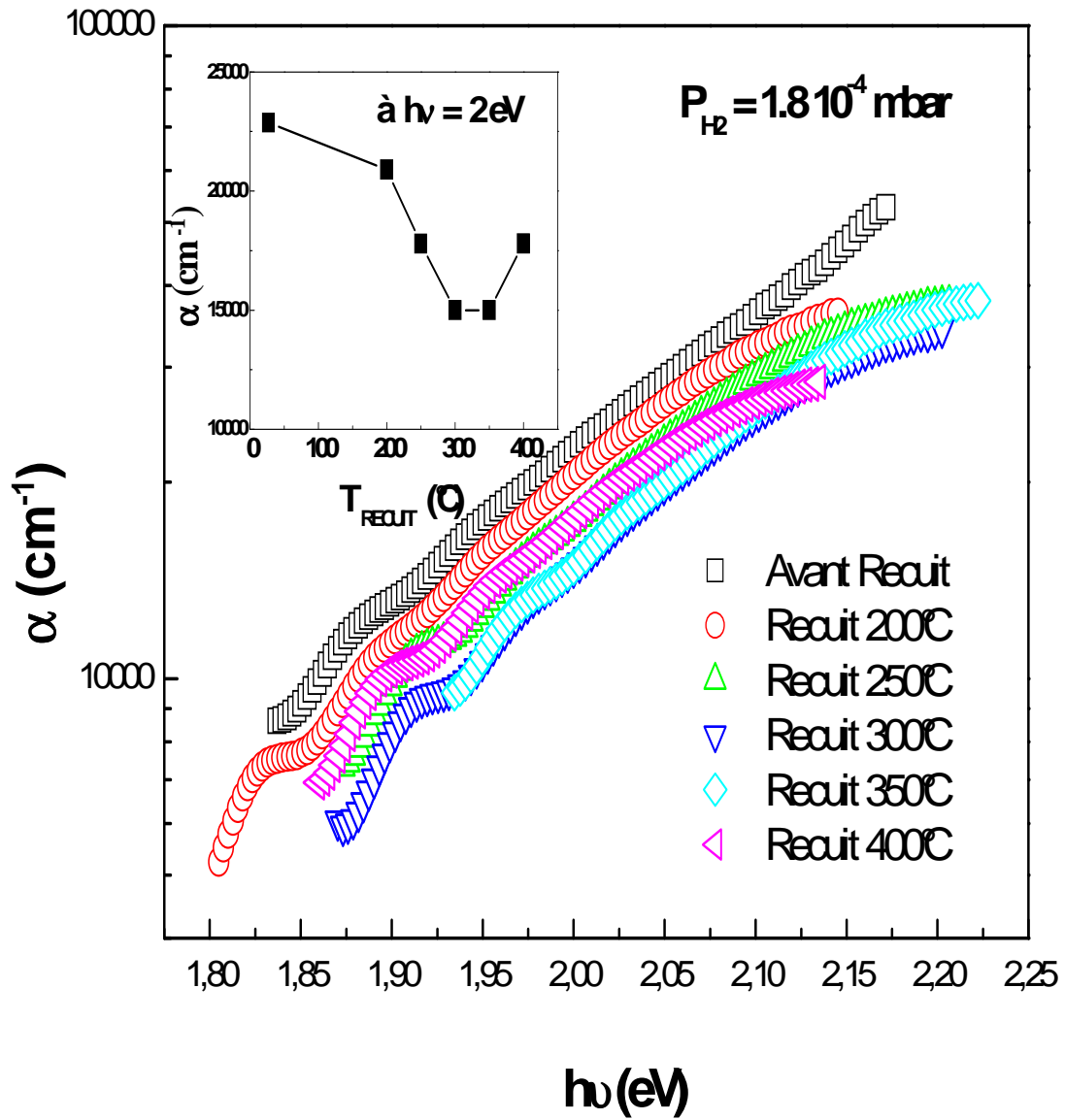


Figure IV.13 Evolution du coefficient d'absorption en fonction de $h\nu$ avec le recuit de 20 min pour l'échantillon déposé à $P_{\text{H}_2} = 1.8 \times 10^{-4}$ mbar.

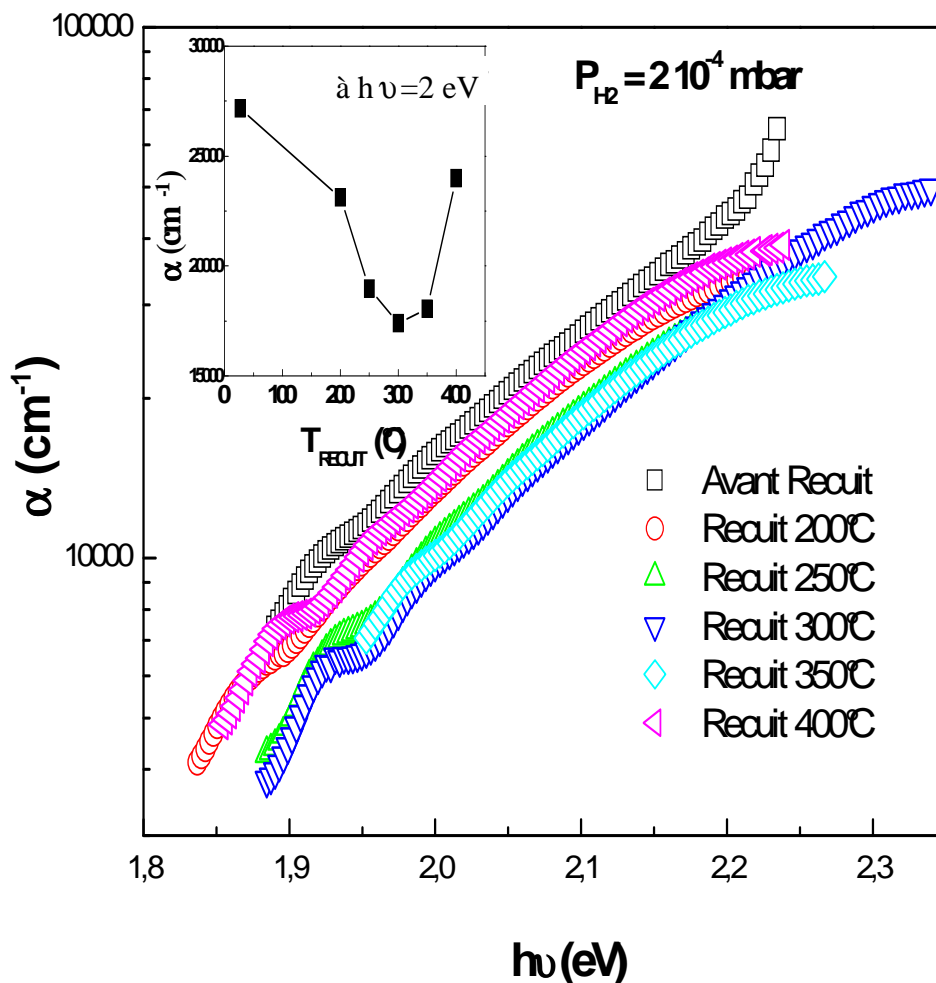


Figure IV.14 Evolution du coefficient d'absorption en fonction de $h\nu$ avec le recuit de 20 min pour l'échantillon déposé à $P_{H_2} = 2 \times 10^{-4}$ mbar.

Pour ces deux pressions, l'effet du recuit thermique ne modifie pas l'allure générale des spectres indiquant la conservation des processus d'absorption. Nous relevons cependant que pour une énergie donnée (voir l'encart), le coefficient d'absorption diminue après recuit, il présente un minimum à une température de 300°C puis il augmente après recuit à température élevée. Ceci est valable pratiquement sur toute la gamme d'énergie considérée.

Sur les figures IV.15 et IV.16, nous présentons l'évolution du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie des photons, pour les échantillons déposés à pression partielle

d'hydrogène élevée ($P_{H_2}=3.8 \times 10^{-4}$ mbar et $P_{H_2}=4 \times 10^{-4}$ mbar) recuits à différentes températures.

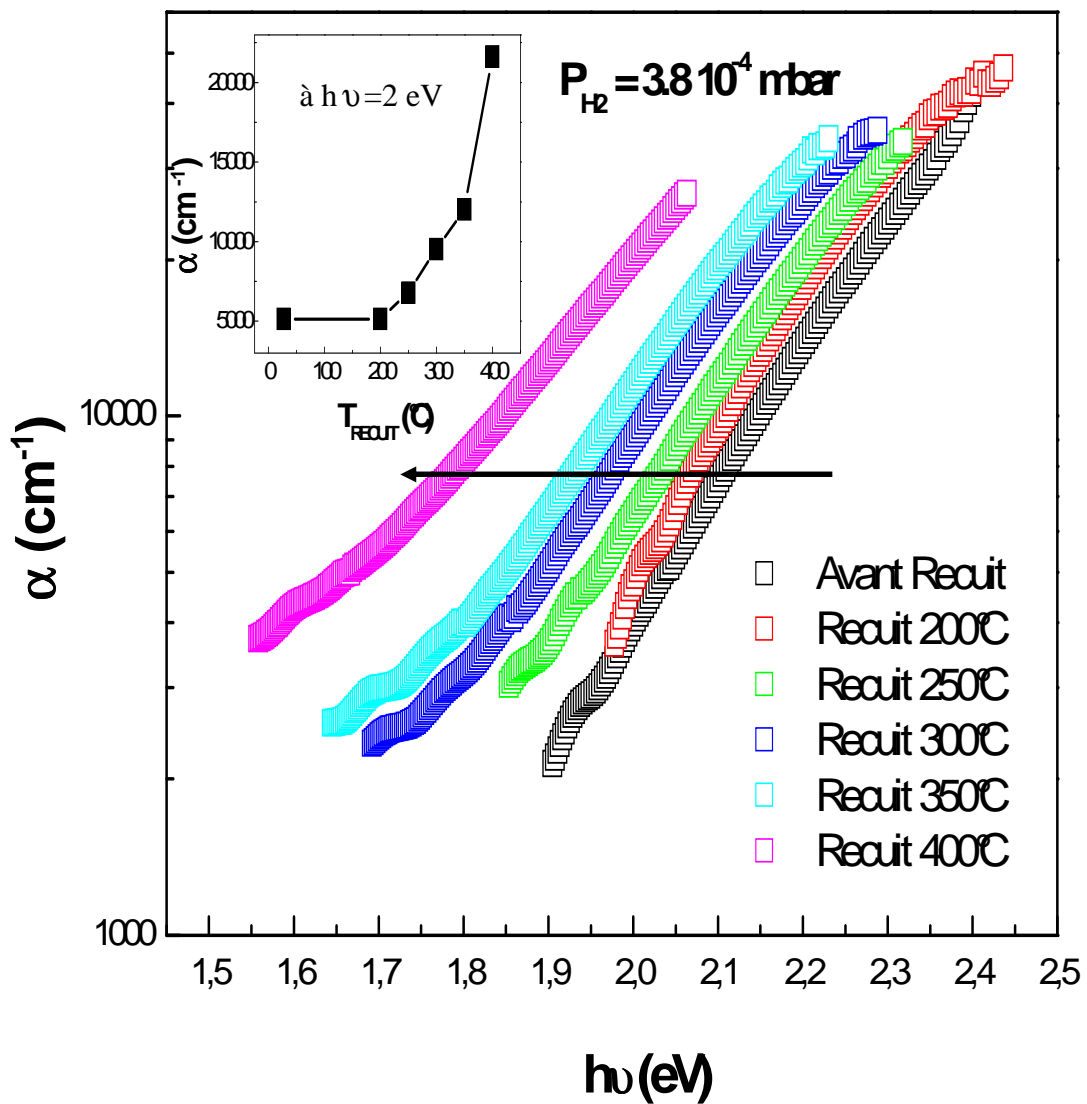


Figure IV.15 Evolution du coefficient d'absorption en fonction de $h\nu$ avec le recuit de 20 min pour l'échantillon déposé à $P_{H_2} = 3.8 \times 10^{-4}$ mbar.

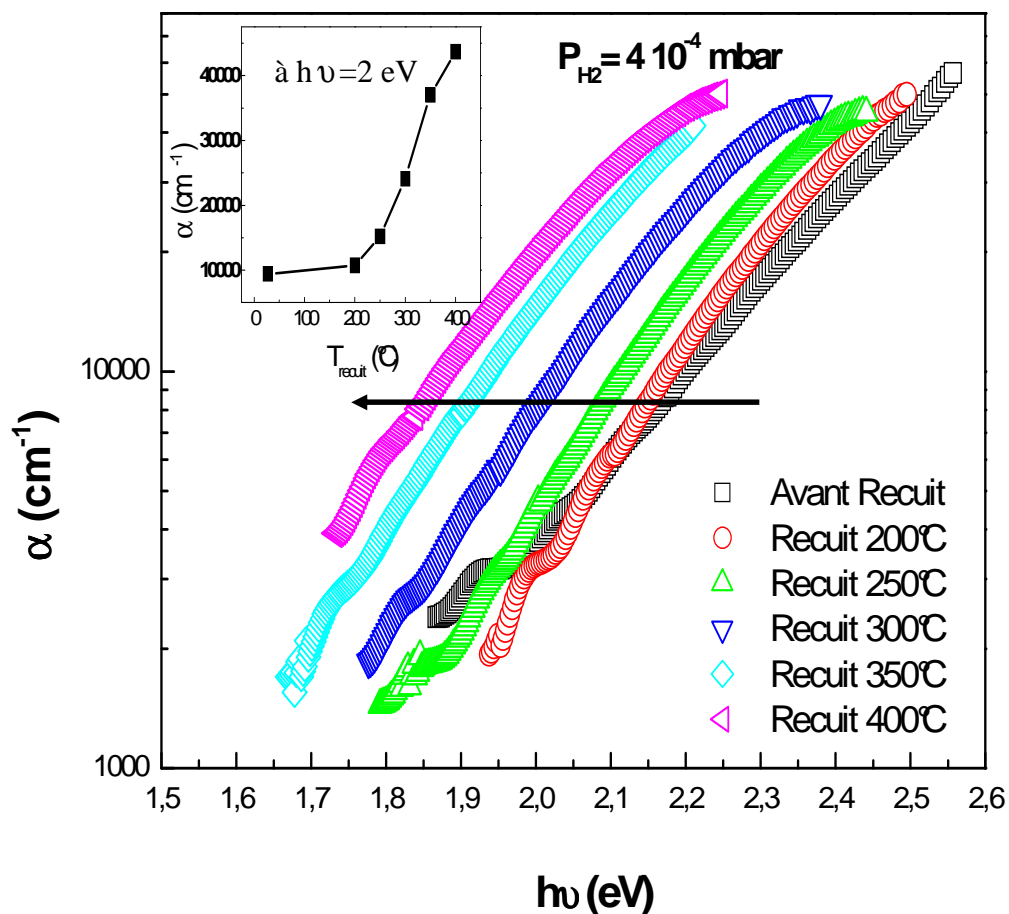


Figure IV.16 Evolution du coefficient d'absorption en fonction de $h\nu$ avec le recuit de 20 min pour l'échantillon déposé à $P_{\text{H}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar.

Pour ces deux échantillons déposés à pression d'hydrogène élevée, nous remarquons également que le recuit n'affecte pas le comportement du coefficient d'absorption dans la gamme d'énergie considérée. Mais nous observons un déplacement du front d'absorption vers les basses énergies. Et contrairement aux échantillons déposés à basse pression, nous remarquons que pour une énergie donnée (voir l'encart), le coefficient d'absorption ne fait qu'augmenter après recuit.

A partir de tous ces spectres nous avons extrait les valeurs du gap optique, E_g , pour les échantillons déposés à différentes pressions d'hydrogène. L'évolution de E_g et de n_s avec la température de recuit est donnée dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 Evolution des paramètres optiques en fonction de la température de recuit pour les échantillons déposés à différentes pressions d'hydrogène.

P _{H2} \ T recuit	1.8 10 ⁻⁴ mbar		2.0 10 ⁻⁴ mbar		3.8 10 ⁻⁴ mbar		4.0 10 ⁻⁴ mbar		1.5 10 ⁻³ mbar	
	E _g	n _s	E _g	n _s	E _g	n _s	E _g	n _s	E _g	n _s
Avant recuit	1.66	3.29	1.71	3.17	1.91	2.85	2	2.68	2.02	2.62
200°C	1.67	3.21	1.71	3.02	1.9	2.88	1.98	2.79	1.79	2.65
250°C	1.68	3.24	1.74	3.04	1.84	2.78	1.90	2.75	1.67	1.67
300°C	1.70	3.23	1.82	3.11	1.79	2.78	1.83	2.78	1.48	2.83
350°C	1.71	3.29	1.75	3.10	1.74	2.81	1.75	2.89	1.61	2.82
400°C	1.64	3.36	1.73	3.16	1.59	2.95	1.67	3.15	1.57	2.68

Ces observations peuvent être interprétées de la manière suivante :

Pour les deux échantillons préparés à basse pression d'hydrogène, l'augmentation de l'absorption à partir du recuit à 350 °C est peut être due à la diffusion de l'hydrogène dans les couches. Pour ces deux échantillons la tendance générale lors du recuit thermique est que le gap optique augmente avec la température de recuit. En effet, Le gap optique de l'échantillon déposé à P_{H2} = 1.8 × 10⁻⁴ mbar augmente de 1.66 eV jusqu'à 1.71 eV quand le matériau est recuit jusqu'à 350°C, puis il diminue à 1.64 eV après recuit de 400°C. Pour l'échantillon déposé à P_{H2} = 2.0 × 10⁻⁴ mbar le gap augmente de 1.71 eV jusqu'à 1.82 eV quand le matériau est recuit jusqu'à 300°C, puis il diminue de 1.82 eV à 1.73 eV quand il est recuit de 300°C à 400°C. Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres auteurs pour le a-Si :H [59], et pour le a-Si obtenu par pulvérisation par faisceau d'électrons [36]. L'augmentation du gap optique des couches minces amorphes observées sous l'effet du recuit thermique résulte d'une progression de la structure amorphe vers un état qualifié d'amorphe idéal (silicium amorphe avec moins de liaisons pendantes) [16].

Nous observons pour les échantillons déposés à pression élevée (P_{H2} = 3.8 × 10⁻⁴ mbar et à P_{H2} = 4 × 10⁻⁴ mbar) un déplacement du front d'absorption vers les basses énergies, qui se traduit par une diminution du gap optique. En effet, le gap optique diminue de 1.91 eV à 1.59 eV pour l'échantillon déposé à P_{H2} = 3.8 × 10⁻⁴ mbar est recuit de 200°C jusqu'à 350°C, et il diminue de 2 eV à 1.67 eV pour l'échantillon déposé à P_{H2} = 4.0 × 10⁻⁴ mbar et recuit de

200°C jusqu'à 400°C. Il en est de même pour l'échantillon préparé à pression d'hydrogène la plus élevée. Cette évolution est peut être liée à la diffusion, voire à l'exo-diffusion de l'hydrogène dans les couches.

IV.2.3 Propriétés électriques

L'évolution de la conductivité électrique du a-Si :H (B) avec la température de recuit est similaire pour les différentes couches déposées à différentes pression partielle d'hydrogène, donc nous nous contentons de présenter les résultats relatifs à l'échantillon obtenu à $P_{H_2} = 1.8 \times 10^{-4}$ mbar. Les variations de la conductivité de cet échantillon avec la température de mesure dans la représentation d'Arrhenius et son évolution avec la température de recuit sont présentées sur la figure.IV.17.

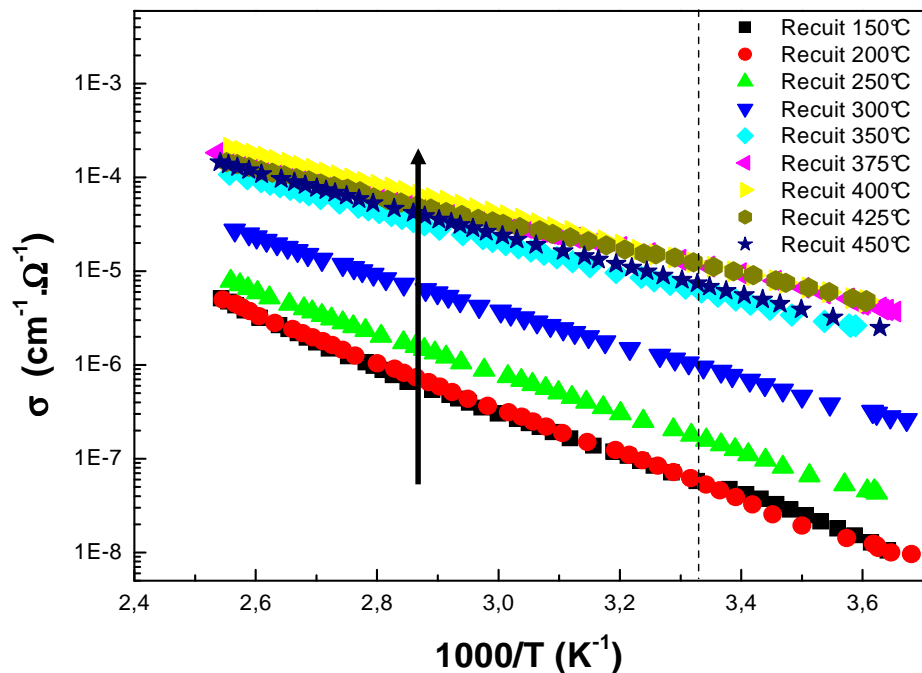


Figure IV.17 Evolution de σ_{obs} dans la représentation d'Arrhenius en fonction des recuits successifs de 20 min pour l'échantillon préparé à $P_{H_2} = 1.8 \times 10^{-4}$ mbar.

Nous remarquons sur cette figure que la conductivité électrique augmente avec la température de recuit :

- 1) σ_{obs} augmente légèrement pour $T_{recuit} < 250^\circ\text{C}$;
- 2) elle augmente de façon prononcée entre 250°C et 350°C ;
- 3) elle se stabilise au-delà de 350°C .

En particulier, la conductivité mesurée à température ambiante augmente de $3.6 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à $6.7 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ quand les couches sont recuites de 150°C jusqu'à 450°C .

Le comportement de la conductivité sous obscurité et celui de son énergie d'activation en fonction de la température de recuit, dépendent de la pression partielle d'hydrogène. Ces différents comportements sont illustrés sur la figure.IV.18A pour la conductivité et sur la figure.IV.18B pour l'énergie d'activation.

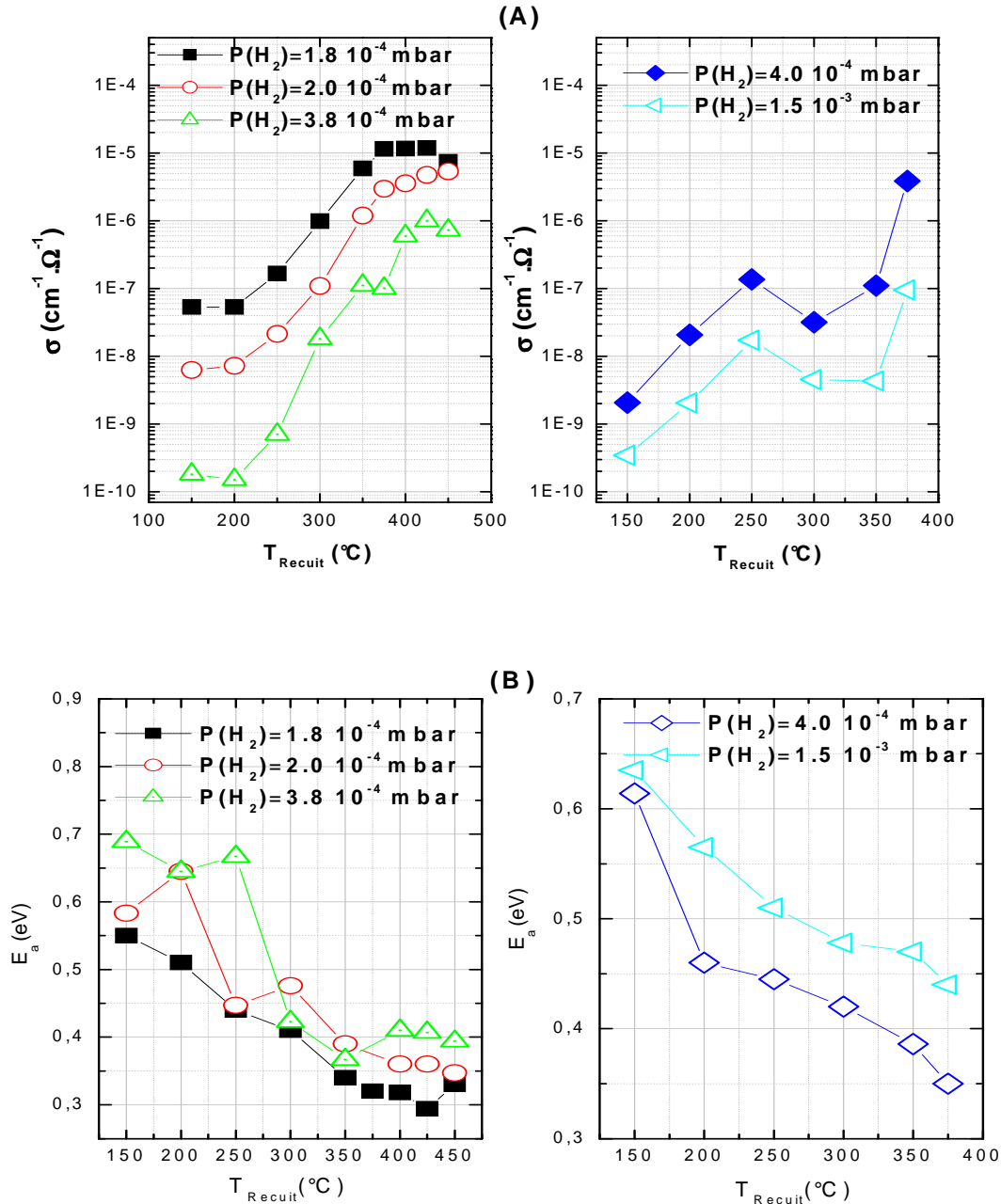


Figure IV.18 Evolution de la conductivité sous obscurité mesurée à 27°C (a) et de son énergie d'activation (b) en fonction de la température de recuit pour des échantillons déposés à différentes pressions d'hydrogène.

Nous observons sur la figure IV.18 que la tendance générale de l'évolution des paramètres électriques des couches déposées à différentes pressions d'hydrogène, après les recuits successifs, est caractérisée par une augmentation de la conductivité et une diminution de son énergie d'activation. L'augmentation devient de plus en plus grande quand la teneur en hydrogène augmente dans les couches déposées. La conductivité augmente de 4 décades pour les couches déposées à $P_{H_2} = 3.8 \times 10^{-4}$ mbar, tandis qu'elle augmente seulement de 2 décades pour les couches déposées à $P_{H_2} = 1.8 \times 10^{-4}$ mbar, lorsque le matériau est recuit de 150 °C à 450°C.

Nous constatons que l'augmentation de la conductivité se fait à partir d'une température d'environ 200 °C, pour les échantillons préparés à des pressions d'hydrogène relativement faibles. Pour les échantillons préparés à pressions d'hydrogène élevées, l'augmentation de la conductivité se fait à partir de 150 °C environ. Ces résultats sont en accord avec les études récentes effectuées sur l'évolution avec le recuit de la conductivité du silicium cristallin et microcristallin hydrogéné dopé au bore [60,34].

Nous constatons aussi que les couches déposées à faible pression d'hydrogène sont plus stable thermiquement et que leurs caractéristiques électriques se stabilisent après recuit à partir de $T=400^\circ\text{C}$.

Si l'on considère que l'évolution de la conductivité sous obscurité avec la température de recuit est directement liée à celle de son énergie d'activation, elle peut être interprétée de la manière suivante :

- l'hydrogène joue le rôle de passivant pour le dopant. Nous pensons que le mécanisme responsable de l'augmentation de la conductivité du matériau recuit est la diffusion et l'exo-diffusion de l'hydrogène dans les couches. En particulier, la rupture des liaisons pontées de type B--H-Si, permet l'activation du bore [5,61], et donc l'amélioration des caractéristiques électriques du matériau.
- la température critique à partir de laquelle la conductivité électrique augmente, est probablement liée à la température de dissociation de la liaison pontée faible B--H-Si [61].

La figure IV.19 représente pour l'échantillon déposé à $P_{H_2}=3.8 \cdot 10^{-4}$ mbar l'évolution du paramètre $E_i - E_f$ en fonction de la température de recuit. Nous rappelons que ce paramètre est lié au gap optique et à l'énergie d'activation électrique défini par l'équation (IV-4).

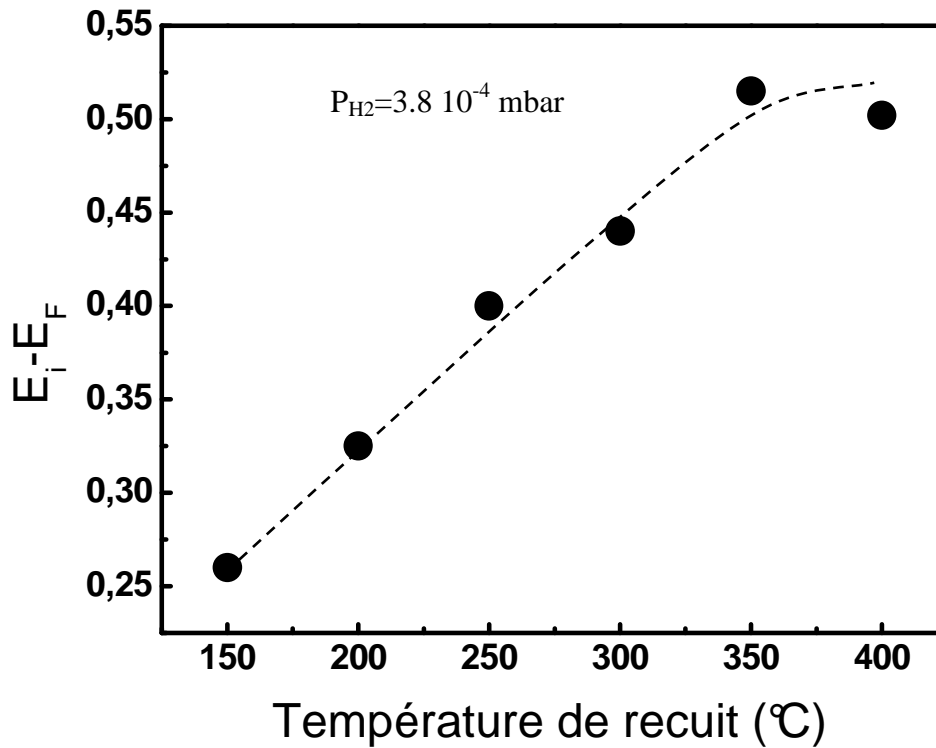


Figure IV.19 Evolution du paramètre $E_i - E_f$ en fonction de la température de recuit.

Nous constatons que le paramètre $E_i - E_f$ augmente lorsque la température de recuit augmente. Cette augmentation signifie un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de valence et indique qu'il y a une activation du bore lorsque la température de recuit augmente.

Sur les figures IV.20 et IV.21 nous présentons l'évolution de la photoconductivité et de la sensibilité à la lumière des échantillons obtenus à différentes pressions d'hydrogène, en fonction de la température de recuit.

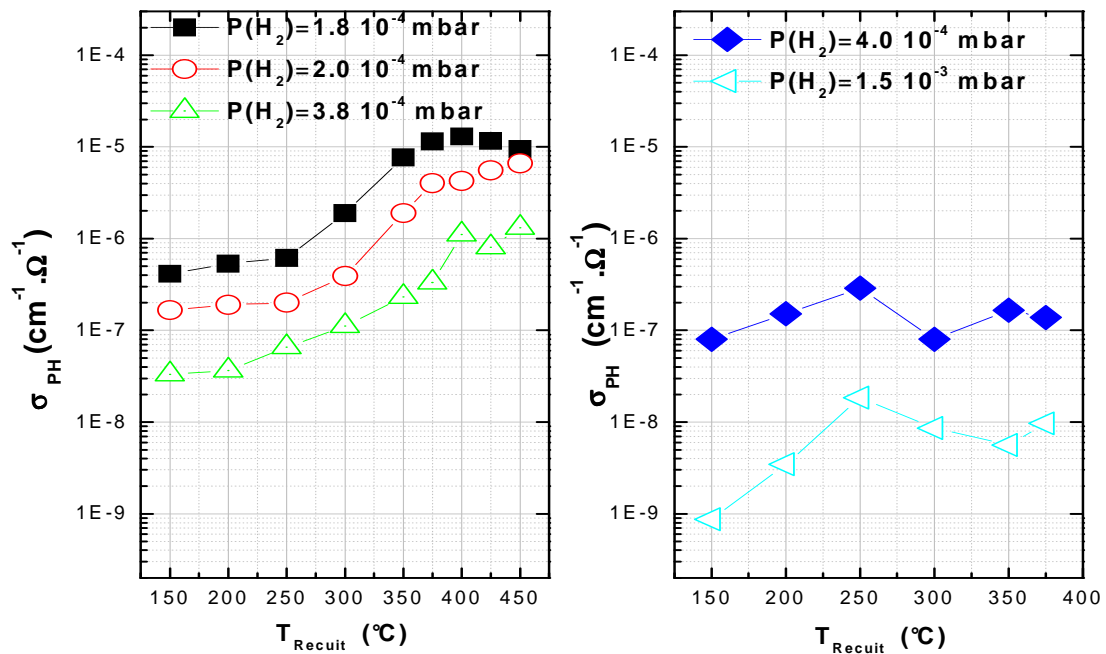


Figure IV.20 Evolution de la photoconductivité mesurée à 27°C en fonction de la température de recuit pour les échantillons déposés à différentes pressions d'hydrogène.

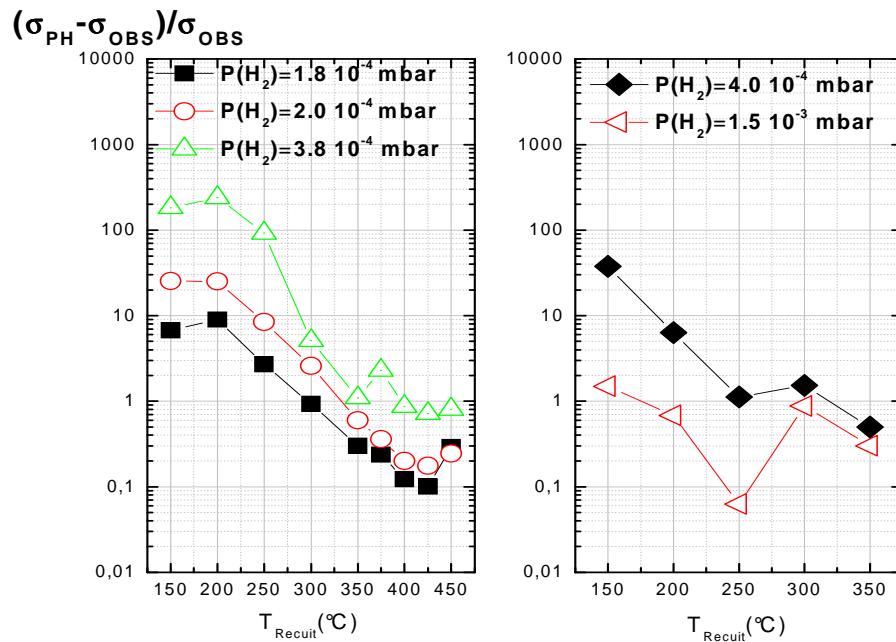


Figure IV.21 Evolution de la sensibilité du matériau à la lumière en fonction de la température de recuit pour les échantillons déposés à différentes pressions d'hydrogène.

Nous constatons que la sensibilité à la lumière se dégrade avec le recuit thermique, elle atteint une valeur pratiquement nulle pour les échantillons déposés à faible pression d'hydrogène quand le matériau est recuit jusqu'à 450°C et pour les échantillons préparés à forte pression d'hydrogène quand ils sont recuits jusqu'à 375°C.

IV.3 Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié l'évolution des propriétés physico-chimiques, optiques et optoélectroniques du silicium amorphe hydrogéné dopé au bore (a-Si:H(B)) obtenu par « pulvérisation DC magnétron ». Nous nous sommes intéressés au matériau à forte teneur en hydrogène déposé à basse température (150°C) et à pression d'hydrogène élevée (de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-3} mbar).

Dans la première partie de ce travail, nous avons suivi l'évolution des propriétés de ce matériau en fonction de la pression partielle d'hydrogène en maintenant la quantité de bore pulvérisée constante (environ 10^{21} cm⁻³).

Nous avons montré par les mesures d'absorption FTIR, que l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène entraîne l'élévation de l'absorption à 640 cm⁻¹ et le déplacement de la bande à 2000 cm⁻¹ vers les hautes fréquences. Ceci atteste de l'accroissement de la teneur en hydrogène lié dans le matériau et de la formation des liaisons polyhydrides. L'augmentation de la pression partielle d'hydrogène au delà d'une valeur critique ($3.8 \cdot 10^{-4}$ mbar) favorise la formation des chaînes (SiH₂)_n, dont certaines bandes d'absorption masquent celles dues aux liaisons Si-B et rend difficile l'étude de leur évolution. En outre, ces mesures permettent de montrer que le désordre augmente lorsque la teneur en hydrogène augmente dans les couches déposées.

Par ailleurs, les mesures de transmission optique nous ont permis de voir que le gap optique s'élargit de 1.69 eV à 2.05 eV lorsque la pression partielle d'hydrogène passe de $1.8 \cdot 10^{-4}$ mbar à $1.5 \cdot 10^{-3}$ mbar, tandis que l'indice de réfraction diminue de 3.29 à 2.26. L'élargissement du gap est attribué à la compensation des liaisons pendantes et à la relaxation du matériau ; quant à la chute de l'indice de réfraction, elle indique la diminution de la compacité dans le matériau fortement hydrogéné.

Du point de vue propriétés optoélectroniques, nous avons montré que la conductivité sous obscurité chute de 4 décades et la photoconductivité de 3 décades, lorsque la pression partielle

d'hydrogène augmente dans la gamme considérée. Par contre, nous avons montré que la sensibilité du matériau à la lumière augmente avec la pression d'hydrogène et atteint une valeur maximale de 200 à 3.8×10^{-4} mbar. La diminution de la conductivité sous obscurité s'accompagne de l'accroissement de l'énergie d'activation de 0.57 eV à 0.76 eV, elle peut être attribuée à l'effet de passivation du dopant par l'hydrogène.

La deuxième partie de notre travail concerne l'étude de l'effet du recuit thermique sous vide sur les différentes propriétés du matériau. Nous avons constaté que ces propriétés évoluent différemment selon que le matériau est déposé en milieu faiblement ou fortement hydrogéné.

Couches déposées à faibles pressions d'hydrogène (inférieures à $3.8 \cdot 10^{-4}$ mbar) :

Pour ces échantillons, nous avons constaté que la teneur en hydrogène reste pratiquement constante jusqu'à une température de recuit de 450 °C : l'exodiffusion de l'hydrogène intervient à température de recuit plus élevée. Le gap optique s'élargit davantage et atteint sa valeur maximale à 300°C. Cet élargissement du gap peut être attribué à l'amélioration, après recuit, de la structure des couches déposées. Quant à son rétrécissement à partir de 300°C, elle est probablement due à la diffusion de l'hydrogène.

Les propriétés électriques de ces couches s'améliorent aussi après recuit et se stabilisent à partir de la température de recuit de 375 °C. Une augmentation importante de la conductivité sous obscurité allant de 2 à 4 décades est observée entre 200°C et 375 °C. Elle est certainement due à la diminution de l'énergie d'activation qui peut être lié à la réactivation du dopant suite à la diffusion de l'hydrogène. De même, La photoconductivité augmente de 1 à 2 décades. Cependant, la sensibilité à la lumière se détériore de manière considérable après recuit et s'annule à partir de 375 °C.

Couches déposées à pressions d'hydrogène élevées (supérieures à $3.8 \cdot 10^{-4}$ mbar) :

Le principal effet du recuit sur les couches déposées à pression d'hydrogène élevée est l'exodiffusion de l'hydrogène qui se traduit par une diminution de leur teneur en hydrogène. Ce mécanisme entraîne le rétrécissement du gap optique et réduit la stabilité des propriétés optoélectroniques des couches à forte teneur en hydrogène.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous nous sommes proposé d'étudier l'influence de l'hydrogène sur les différentes propriétés du silicium amorphe hydrogéné dopé au bore (a-Si :H (B)) déposé en couches minces. L'élaboration de ce matériau est réalisée au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux (équipe Couches Minces et Semi-conducteurs) par la technique de "pulvérisation en continu assistée d'un magnétron".

Les conditions de dépôt sont choisies conformément aux résultats des études antérieures réalisées par notre équipe de recherche. La cible à pulvériser est un bloc de silicium cristallin de très haute pureté. Le dépôt des couches minces de a-Si :H (B) est effectué à une température de 150°C par la pulvérisation de la cible de silicium à l'aide d'un plasma d'un mélange de gaz d'argon et d'hydrogène. Le dopant est introduit in situ par pulvérisation de brins de bore disposés sur la cible de silicium. Dans cette étude, le nombre de brins de bore est maintenu constant.

L'avantage majeur de cette technique réside dans le fait que les sources du matériau (silicium, hydrogène et bore) sont découplées, ce qui permet le contrôle des constituants du dépôt indépendamment les uns des autres. Le taux d'hydrogène dans l'enceinte est directement lié à la pression d'hydrogène injecté, ce qui n'est pas le cas dans les techniques utilisant la décomposition de gaz. Et le dopage est effectué en phase solide sans utilisation des gaz dangereux toxiques comme le diborane (B_2H_6).

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à l'effet de la pression partielle d'hydrogène sur les propriétés physico-chimiques, optiques et électriques du matériau, en ayant comme objectif l'étude de ses propriétés optoélectroniques en fonction de sa teneur en hydrogène. Ces mêmes caractéristiques sont également étudiées en fonction du recuit thermique qui a un effet sur la teneur en hydrogène et sur l'activation du dopant.

Pour caractériser les couches de a-Si :H(B) obtenues, nous avons utilisé différentes techniques d'analyse :

- 1) spectrométrie de masse d'ions secondaire (SIMS) : utilisée pour confirmer l'incorporation du bore dans les couches et déterminer le profil des concentrations des éléments présents dans les couches déposées ;

- 2) absorption infrarouge à transformées de Fourier (FTIR) : elle permet l'identification des liaisons entre le silicium, l'hydrogène et le bore ainsi que l'estimation de la teneur en hydrogène lié ;
- 3) transmission optique : elle permet la détermination du coefficient d'absorption, de l'épaisseur des couches déposées, de l'indice de réfraction statique et du gap optique ;
- 4) mesures de la conductivité électrique : elles nous permettent de suivre l'évolution de la conductivité sous obscurité et de la photoconductivité en fonction de la température et de déterminer l'énergie d'activation ainsi que la sensibilité du matériau à la lumière.

L'étude de l'effet de la pression partielle d'hydrogène montre, pour les faibles pressions d'hydrogène, que la conductivité électrique du matériau déposé diminue quand sa teneur en hydrogène augmente. Cette diminution est due aux variations du gap, qui augmente avec la teneur en hydrogène, et à l'énergie d'activation, qui augmente à faible pression d'hydrogène et diminue à pression élevée. Elle peut être attribuée en partie à la passivation du dopant par l'hydrogène. L'augmentation du gap optique quand la teneur en hydrogène augmente est attribuée à la compensation des liaisons pendantes par l'hydrogène. Elle est accompagnée de la chute de l'indice de réfraction statique indiquant la diminution de la compacité du matériau à forte teneur en hydrogène. Nous avons également montré que le a-Si:H dopé au bore déposé en milieu fortement hydrogéné est photoconducteur, mais sa photoconductivité diminue lorsque la pression d'hydrogène augmente et sa sensibilité à la lumière présente un maximum à $P_{H_2} = 3.8 \times 10^{-4}$ mbar.

L'étude de l'effet du recuit a montré une nette amélioration de la conductivité des couches déposées, qui augmente de 4 décades pour les échantillons déposés à forte pression d'hydrogène. Néanmoins, nous avons constaté que le matériau déposé à basse pression présente une meilleure structure et une plus grande stabilité des propriétés. Nous avons également montré que la photoconductivité du matériau augmente après recuit. Cependant, sa sensibilité à la lumière se détériore de manière considérable après recuit, ce qui peut être lié à la réactivation du dopant suite à la diffusion de l'hydrogène.

Ces résultats doivent être complétés par l'étude de l'évolution de la concentration de dopant en fonction de la pression partielle d'hydrogène. Dans le but d'avoir un matériau avec de meilleures propriétés photoconductrices, nous devons mettre en œuvre une technique pour l'investigation de défauts engendrés par le dopage, et étudier la possibilité de réduire leur densité par l'insertion de l'hydrogène.

REFERENCES

- [1] T.Zundel and J.Weber, *Phy.Rev. B* **39**, 13549 (1989).
- [2] P. Santos, N. M. Jonhson and R. A. Street, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2686 (1991).
- [3] W.B. Jackson and J. Kakalios, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1020 (1988).
- [4] J. Kakalios, R. A. Street and W.B. Jackson, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1037 (1987).
- [5] N. Khelifati, Thèse de Magister, USTHB, Alger (2008).
- [6] R. Cherfi, Thèse de Magister, USTHB, Alger (2002).
- [7] S.C. Moss and J. F. Graczyk, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 581 (1969).
- [8] M. Gandais, M.L. Theye, S. Fisson and J. Boisonade, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **58**, 601 (1973).
- [9] J. Tauc, *J. Amorphous& liquid S.C.*, J. Tauc Ed., P. 175 (1974).
- [10] A. Rahal, Thèse de Doctorat, USTHB, Alger (2001).
- [11] M. H. Brodsky, R.S Tittle, K. Weiser and G.D. Petit, *Phys. Rev.* **B1**, 2632 (1970).
- [12] N.Beldi, Thèse de Magister, USTHB, Alger (1993).
- [13] T.D. Moustakas and J Electron. Materials. **8**, 391 (1979).
- [14] N.F. Mott and E.A. Davis, *Phil. Mag.* **22** 903 (1970).
- [15] N.F Mott, *phil. Mag.* **19**, 835, (1969).
- [16] J. Tauc, *Mat. Res. Bul.* **5**, 720-730 (1970)
- [17] N. F. Mott, *adv. Phy.* **16**, 49 (1967).
- [18] W. E. Spear and LeComber, *Solide State Commun.* **17**, 1193 (1975).
- [19] R. A. Street, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1187 (1982).
- [20] R. A. Street, D. K. Bieltgelsen, W. B. Jackson, N. M. Johnson, and M. Stutzmann, *Philos. Mag.* **B52**, 235 (1985).
- [21] W. Paul, A. J. Lewis, G. A. N. Connell and T. D. Moustakas, *Solide State Commun.* **20**, 969 (1976).
- [22] D. Jousse, E. Bustarret, A. Beneuville and J.P. Stoquert, *Phys. Rev. B* (1986).
- [23] M.M. de Lima and F.C. Marques *Journal of Non-Crystalline Solids* 299-302, 605-609 (2002).
- [24] W.B Jackson, *Phys.Rev.B* **41**, 17 (1990).
- [25] Isomura, Tanaka and Tsuda, *App. Phys. Lett.* **69**, 10 (1996).
- [26] M.H. Brodsky, M. Cardona and J.J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **16**, 3556 (1977).
- [27] S. C. Shen and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B23**, 5322 (1981).
- [28] C. C. Tsai, *Phys. Rev.* **B19**, 2041 (1979).
- [29] S.C. Shen and Q.L. Jue, *Physica* 117B & 118B, 868.870 (1983).
- [30] S. M. Pietruszko and J. Jang, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **71**, 459-464 (2002).
- [31] J. Magarino, D. Kaplan, A. Friederich and A. Deneuville, *Phil. Mag. B* **45**, 285 (1982).

- [32] J. K. Rath and R. E. I. Schropp, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **53**, 189-203 (1998).
- [33] N. M. Johnson, *Phys. Rev.* **B31**, 5525 (1985).
- [34] H.Chen, M.H.Gullanar and W.Z.Shen, *Journal of Crystal Growth* **260**, 91–101 (2004).
- [35] M. Yamaguchi and K. Morigaki, *Philos. Mag.* **B79**, 387 (1999).
- [36] M. Aoucher, Thèse de Magister, USTHB, Alger (1983).
- [37] M. Hanabusa, N. Namiki and K Yoshihara, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 626 (1979)
- [38] R.Rogel, M. Sarret, T. Mohamed-Brahim, O. Bonnaud and J. P. Kleider, *Journal of Non-Crystalline Solids* **141**, 266-269 (2000).
- [39] P. Münster, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France (2001).
- [40] B. Stannowski, *Silicon-base thin-film transistors with high stability*, University Utrecht (2002).
- [41] R. O. Dusane, S. R. Dusan, V. G. Bhide and S. T. Kshirsagar, *Appl. Phys Lett* **63** No. 16, 2201-2203 (1993).
- [42] J. Guillet, Q. R. Middyam, J. Huc, J. Perrin, B. Equer and J. E Bourée, 14 th European Photovoltaic Solar Energy, Spain, 1475-1478 (1997).
- [43] D. E. Carlson and C. W. Magee, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 81 (1978).
- [44] R.C.Chittick, J. H. Alexander and H. F. Sterling, *J. Electrochem. Soc.* **116**,77 (1967).
- [45] J. C. Knight, *phil. Mag.* **34**, 663 (1976).
- [46] P. E. Vanier, F. J. Kampas, R. R. Coderman and G. Rajeswaran, *J.Appl. Phys.* 56, 1812 (1984).
- [47] P. Roca i cabarocas, R. Vanderhagen, M. L. Thèye, Y. Boizem, D. Mencaraglia, Z. Djebour, J. Sib, J. P. Kleider and C. lengeau, *Proc. Of 10th european Photovoltaic Solar Energy Conference*, Lisbon (1991).
- [48] Debabrata Das, S. N. Sharma and Ratnabali Banerjee, *Journal of Non-Crystalline solids* **211**, 229 (1997).
- [49] R. W. Collins and J. M. Cavese *J. Appl. Phys. Lett.* **62**, 10 (1987).
- [50] L. Maissel, *Hand book of thin films technology*, édité par: L Maissel and R. Glang, Mac Graw Hill Book Company (1970).
- [51] T. Matsui, M. Kondo and A. Matsuda, *Journal of Non-Crystalline solids* 338-340, 646-650 (2004.)
- [52] A.A. Langford, M. L Fleet, B.P. Nelson, W.A. Lanford and N. Maley, *Phys. Rev* **B45**, 13367 (1992).

- [53] D. Staebler and C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. vol. **31**, 292 (1977).
- [54] P.A. Fedders and D.A. Drabold, Phys.Rev **B56**,1864 (1997).
- [55] F. Vaillant, Thèse de Doctorat, Université Médicale et Technologique, Grenoble (1987).
- [56] M. Isomura, T. Kinoshita and S. Tsuda, Appl Phys. Lett. **68**,09 (1996).
- [57] J.I.Pankove, D.E.Carlson, J.E.Berkeyheiser R.O.Wance, Phys. Rev.Lett.**51**, 2224 (1983).
- [58] N.M.Johnson, C.Herring and D.J.Chadi Phys.Rev.Lett. **56** ,769 (1986).
- [59] H. Fritzche, C.C. Tsai and J. Persans, Sol. Sta. Tech. , **21**, 55 (1978).
- [60] S. Miyazaki, J. Schäfer, J. Ristein and L. Ley, Applied. Surface. Science. 117-118, 32-36 (1997).
- [61] Z.Y.WU and B. EQUER, Journal of Non-Crystalline Solids 137&138, 179-182 (1991).