

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 : Abdelmadjid BENABDELMOUMEN

Thème

Dépôt couche par couche et caractérisation du silicium amorphe
Effet de la température de dépôt et effet de la polarisation du porte-substrat

Devant le jury composé de :

MM

A. TALEB	Professeur	U.S.T.H.B	Président
M. KECHOUANE	Professeur	U.S.T.H.B	Examineur
N. BEN REKAA	Docteur	U.S.T.H.B	Examineur
M. AOUCHER	Professeur	U.S.T.H.B	Directeur de Thèse

Remerciements

Ce travail a été effectué 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. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de ma reconnaissance 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, d'approfondir et de finaliser ce travail.

Professeur MOUSSA AOUCHER qui nous a brusquement quitté au moment où nous allions entamer l'année universitaire. La disparition du Pr Aoucher constitue, pour nous, une énorme perte car sa bonne humeur, son entrain, son dynamisme ne laissaient indifférent aucun de ceux qui l'ont connu. Après vous monsieur Aoucher, le travail nous continuions et la continuité nous assurons. A Dieu nous appartenons et à lui nous retournons. Repose en paix cher monsieur et que Dieu ait ton âme et t'accueille en son vaste paradis.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur TALEB, professeur à l'U.S.T.H.B, pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté la présidence du jury.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur KECHOUANE, professeur à l'U.S.T.H.B, et Monsieur BEN REKAA, maître de conférence à l'U.S.T.H.B, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail et en participant à ce jury en tant qu'examineurs.

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 RABAH CHERFI, ABLA RAHAL, HAMADECHE FARIDA

ABDEKRIM FEDALA, KAMEL MOKADEM, NABIL KHALIFATI et à toute l'équipe pour leur aide dans les moments difficiles.

Je ne saurais oublier mes parents qui ont toujours respecté et soutenu mes choix. Qu'ils trouvent dans ce travail le résultat de leur confiance et bienveillance.

*Je ne saurais oublier les inoubliables : Mes amis. Ils ont été là à tous les moments, ils m'ont écouté, encouragé et ne m'ont pas permis de douter de moi. Je leur dis tout simplement :
Merci NADIR ; Merci RAFIK ; Merci TAREK ; Merci HACEN ; Merci RACHID ;
Merci FAYÇAL ; Merci ABDERAZEK ; Merci ABDELGHAN ;
Merci AMER ; Merci YAHYA ; Merci L'YES ; Merci MOUNESSE...*

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPIRE I : LE MATERIAU	4
I PRESENTATION DU MATERIAU	5
I.1 Propriétés structurales	5
I.1.1. Matériau cristallin	5
I.1.2. Matériaux amorphes	6
I.1.3. Matériaux polycristallins	8
I.1.4. Matériau protocristallin	8
I.2 Propriétés du transport dans les semiconducteurs	10
I.2.1. Structure des bandes	10
I.2.2. Processus de conduction électrique	12
I.2.3. Propriétés optiques	13
I.3 Le silicium amorphe hydrogéné	15
I.3.1. Modes de vibration des liaisons Si-H	16
I.3.2. Effet des impuretés et influence de l'oxygène	19
CHAPIRE II : TECHNIQUES DE DEPOT	20
II LES METHODES DE DEPOT DE COUCHE MINCES	21
II.1 Rappels sur les méthodes de dépôt.....	21
II.1.1 Décomposition chimique en phase gazeuse	21
II.1.2 L'évaporation thermique sous vide	23
II.1.3 Les techniques de pulvérisation	23
II.2 Processus de pulvérisation.....	27
II.2.1 Rappels sur la décharge luminescente.....	27
II.2.2 Formation d'une gaine.....	27
CHAPIRE III : PROCEDURE EXPERIMENTALE	30
III PROCEDURE EXPERIMENTALE	31
III.1 Groupe de dépôt	31
III.2 Le dépôt	36
III.2.1 Les paramètres de dépôt	36
III.2.2 Les substrats	38
III.2.3 Préparation des substrats	37
III.2.4 La procédure de dépôt	37

III.3	Techniques de caractérisation	39
III.3.1	Transmission optique.....	39
III.3.2	Mesures électriques	42
III.3.3	Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)	47
III.3.4	Spectroscopie Raman	50
III.4	Protocole de dépôt.....	51
CHAPIRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.....		53
IV .	RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION	54
IV.1	Effet de la température de dépôt	55
IV.1.1	Spectroscopie Raman	56
IV.1.2	Spectroscopie infrarouge.....	58
IV.1.3	Caractéristiques optiques	63
IV.1.4	Conductivité électrique en fonction de la température	66
IV.1.5	Discussion.....	69
IV.2	Effet de la polarisation du porte-substrat sur les propriétés du matériau	73
IV.2.1	Spectroscopie infrarouge	73
IV.2.2	Caractéristiques optiques	83
IV.2.3	Conductivité électrique en fonction de la température	85
IV.2.4	Discussion.....	89
CONCLUSION.....		91
REFERENCES.....		94

INTRODUCTION

INTRODUCTION

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

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

Différentes techniques d'élaboration ont été mises en œuvre pour déposer le silicium en couches minces à l'exemple des techniques chimiques (PECVD, LPCVD...), et les techniques physiques (MBE, pulvérisation cathodique...). Chacune ayant ses avantages et ses inconvénients, la compréhension et la maîtrise de l'influence des paramètres de préparation, sont donc nécessaires pour l'obtention d'un matériau de qualité. Cette dernière dépend essentiellement des propriétés structurales des premières monocouches déposées d'où la nécessité de les caractériser.

Dans le présent travail nous avons élaboré nos échantillons en utilisant la technique de « pulvérisation plasma en continu, assistée d'un champ magnétique ». L'avantage majeur de cette technique réside dans le découplage des différentes sources du matériau (silicium et hydrogène). Ceci est possible en contrôlant, indépendamment, les pressions des différents gaz présents. Nous nous sommes proposés d'étudier le silicium en couches minces déposées par cette technique en adoptant un nouveau protocole de dépôt qui nous permet de le déposer couche par couche et d'obtenir une épaisseur totale suffisante pour caractériser ces propriétés. Pour cette étude nous avons suivi l'effet de la température de dépôt ainsi que l'effet de la polarisation du porte-substrat sur les propriétés de ces multicouches.

La présente thèse est divisée en quatre chapitres, dont nous présentons le contenu dans ce qui suit :

Dans le chapitre I, nous présentons les différentes propriétés structurale, électrique et optique du silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H).

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.

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

Dans le chapitre IV, nous présentons en les discutant les différents résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ce travail.

Chapitre I

LE MATERIAU

I PRESENTATION DU MATERIAU

Dans cette première partie nous donnerons un aperçu général et comparatif des différentes propriétés du matériau. Nous commencerons par la présentation des propriétés structurales, ainsi que leur influence sur la structure de bande. Nous citerons par la suite quelques propriétés de transport dans les semiconducteurs, en particulier le silicium non cristallin (amorphe). Nous finirons par une présentation du silicium amorphe hydrogéné.

I. 1 Propriétés structurales

Selon leurs structures géométriques, les matériaux sont identifiés en deux classes : ordonnée et désordonnée.

Cette classification des matériaux tient compte de la géométrie suivant laquelle les atomes sont disposés (arrangement atomique), elle permet donc de comprendre une partie de leurs propriétés.

I. 1. 1 Matériau cristallin

Un matériau cristallin est caractérisé par la forme la plus ordonnée de la matière solide. Il correspond à une disposition régulière et périodique des atomes. Cette périodicité nous permet donc de définir un ordre à grande distance que l'on note « **OGD** ». Les différentes structures atomiques du matériau cristallin existant sont différenciées par la manière dans laquelle les atomes sont arrangés au sein du cristal (empilement 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 selon un tétraèdre de base qui se répète régulièrement. La répétition périodique à longue distance de ce tétraèdre (**figure I.1**) donne un cristal semiconducteur dans la structure diamant.

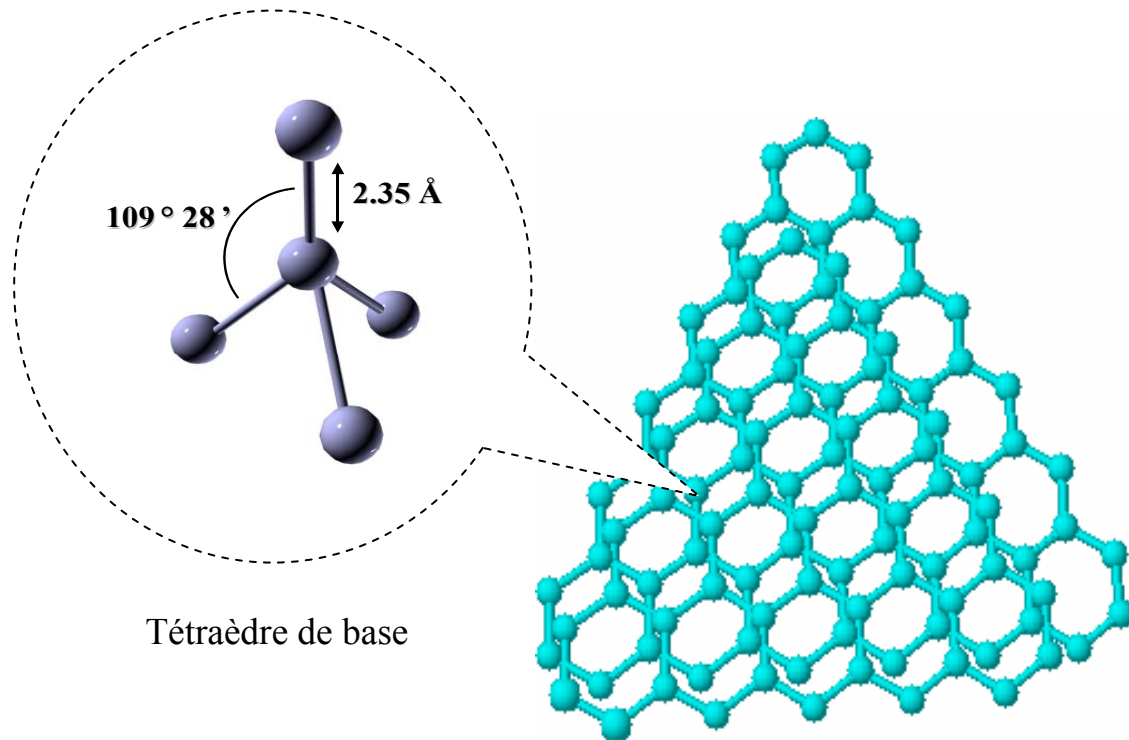


Figure.(I.1) : *Silicium monocristallin*

I. 1. 2 Matériaux amorphes

Un matériau amorphe, est un matériau où l'on perd la notion d'ordre à grande distance. Néanmoins, des mesures de diffraction électronique effectuées pour la première fois sur le silicium par Moss et Graczyk [1,2], ont montré qu'un ordre portant sur les plus proches voisins est présent; ce qui signifie que le tétraèdre de base est préservé et définit ce qu'on appelle un ordre à courte distance noté "**OCD**". Au-delà des plus proches voisins l'ordre n'est plus préservé à cause de l'apparition de distorsions des angles de liaisons et de leurs longueurs, ainsi que des liaisons non satisfaites (pendantes).

Un schéma représentatif de la disposition atomique dans un matériau de silicium amorphe est donné sur la **figure I.2**.

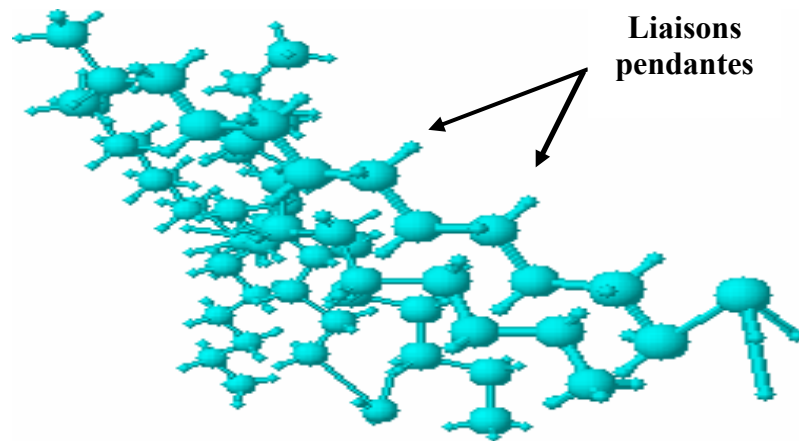


Figure.(I.2) : Schématisation d'une disposition atomique réelle du silicium amorphe

Dans le but d'approcher et de comprendre la structure dans laquelle sont disposés les atomes dans les matériaux amorphes, des modèles ont été proposés. Ces derniers doivent reproduire les résultats expérimentaux obtenus par les techniques de caractérisation. Et le point commun de tous ces modèles est la cellule tétraédrique de base

Parmi ces modèles, nous pouvons citer celui du Réseau Aléatoire Continu (CRN) proposé par Zachariasen [3]. Dans son modèle, Zachariasen introduit la notion de rotation libre du tétraèdre de base, mais ne tient pas compte des liaisons pendantes. Néanmoins, son modèle permet d'avoir des diagrammes de diffraction compatibles avec ceux obtenus expérimentalement.

Ces différents modèles proposés, restent insuffisants pour identifier de façon définitive la répartition atomique de ce genre de matériau car ils ne tiennent compte que des variations des paramètres géométriques. D'autres défauts peuvent apparaître lors de la formation ou du traitement du matériau. Parmi ceux-là, nous pouvons citer : les lacunes, les cavités, les impuretés...etc.

D'autres modèles ont été proposés dans ce cadre (modèle des microcristallites, modèle des amorphons), mais ils se sont avérés incapables de confirmer les résultats expérimentaux.

I. 1. 3 Matériaux polycristallins

Un matériau polycristallin est un matériau qui est caractérisé par la présence de deux phases :

- Une phase cristalline constituée de monocristaux orientés de façon aléatoire appelés grains.
- Une phase amorphe qui est un matériau amorphe jointif aux grains constituant les joints de grains.

La présence de grains dans la structure est une caractéristique essentielle des matériaux polycristallins, elle rend plus facile l'identification de la structure par les techniques de caractérisation spectroscopique (diffraction X, diffusion Raman, microscope électronique). Selon la taille moyenne « D » des cristallites (grains), on peut envisager plusieurs types de structures :

- Structure nanocristalline : la taille des cristallites est comprise entre 50 Å à 200 Å.
- Structure microcristalline : la taille des cristallites est comprise entre 200 Å à 400 Å.
- Structure polycristalline : la taille des grains dépasse 400 Å (à ne pas confondre avec le matériau polycristallin).

Le rapport entre le volume de la phase cristalline et celui de la phase amorphe est aussi une caractéristique importante de ce type matériau.

I. 1. 4 Matériau paracristallin

Le développement et la maîtrise des techniques d'élaboration et de caractérisation ont permis aux chercheurs d'obtenir d'autres types de matériau, dont la structure s'est avérée être une phase intermédiaire entre l'amorphe et le polycristallin.

Ce genre de matériau ne peut être classé ni parmi les matériaux amorphes, puisque il est caractérisé par un ordre à moyenne distance où des zones ordonnées de petites tailles de l'ordre de 30 Å sont identifiées, ni parmi les matériaux polycristallins, car le passage entre les zones ordonnées ne se fait pas d'une manière brutale, mais graduelle [4]. De plus l'ordre à moyenne distance n'est pas idéal, il apparaît des déformations au sein même des cristallites.

L'arrangement atomique de ce genre de matériau est très difficile à identifier par la spectroscopie Raman, cette technique étant limitée en sensibilité. Yamamoto [5] rapporte que les spectres Raman d'un matériau amorphe et d'un matériau polycristallin dont la taille des grains « D » est inférieure à 50 Å, sont indiscernables. Par ailleurs, l'équipe de Treacy [4, 6] montre qu'un tel arrangement atomique est le seul à pouvoir prédire les taches observées par Microscopie Electronique à Transmission (TEM).

Sur la **figure I.3** nous présentons la structure d'un matériau protocristallin simulée par Treacy et al [4] pour le silicium.

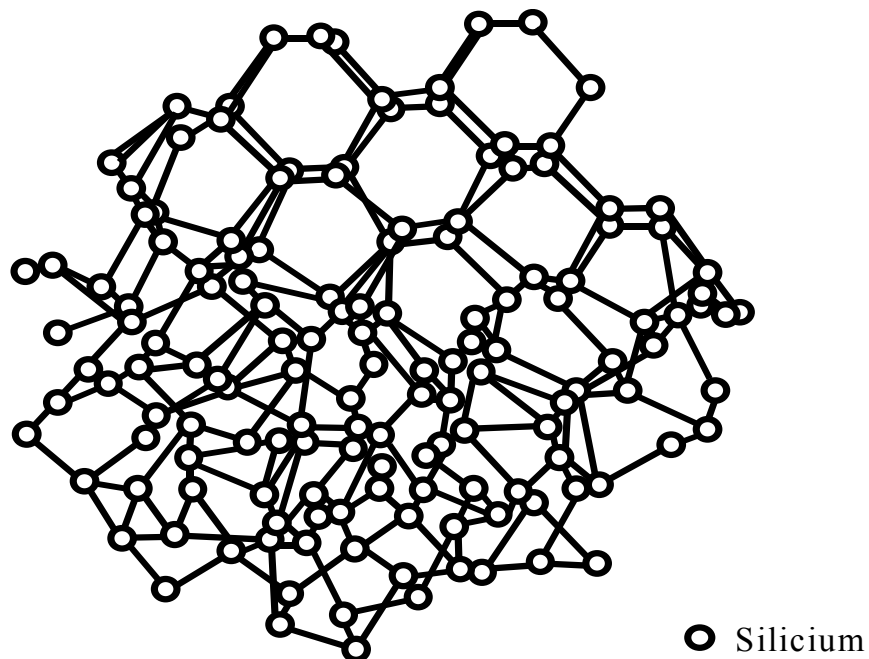


Figure.(I.3) : Schématisation d'une structure de silicium paracristallin simulée par Treacy et al [4]

I. 2 Propriétés de transport dans les semiconducteurs

I. 2. 1 Structure des bandes

Le théorème de Bloch est un outil très puissant pour décrire la structure électronique (énergétique) des matériaux cristallins, il considère la périodicité de la structure. De cette périodicité résulte la notion des bandes d'énergie pour les matériaux cristallins. L'application de cette théorie pour les semiconducteurs permet de déterminer la structure de bande dont les deux dernières bandes consiste en :

- Une **bande de valence (BV)** dans laquelle se trouvent les électrons liés.
- Une **bande de conduction (BC)** où se trouvent les électrons libres.

Séparées par une **bande interdite** appelée **gap**. Pour un cristal parfait elle ne contient pas de niveaux permis.

Une illustration de cette structure énergétique est représentée sur la **figure I.4**.

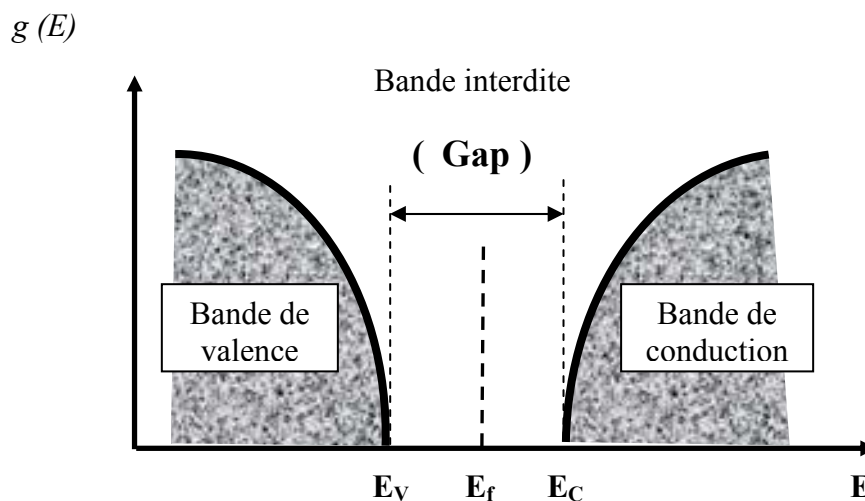


Figure.(I.4) : Structure de bande du silicium monocristallin

Où

$g(E)$: densité d'états et E : l'énergie.

La perte de l'ordre à grande distance pour les matériaux amorphes ne permet pas l'utilisation du théorème de Bloch pour déterminer la structure énergétique. En revanche l'emploi de *l'approximation des liaisons fortes* dans les semiconducteurs amorphes permet de définir des

bandes étendues. Mais la présence des différents défauts dans ce genre de matériau entraîne une création d'un continuum d'états localisés dans la bande interdite. Il est donc difficile de définir une bande interdite.

Par ailleurs, Mott [7] et Cohen [8] ont observé indépendamment que la mobilité des porteurs augmente de plusieurs décades, lorsqu'on passe des états localisés aux états étendus. Ceci permet donc de définir un « *gap de mobilité* » dont les frontières sont E_v pour les trous et E_c pour les électrons.

A partir de ces mesures expérimentales, Mott et Davis [9] ont proposé un modèle où la distribution des états localisés dans le gap est définie comme suit :

- les états profonds situés vers le milieu du gap au voisinage de E_f : ils sont essentiellement dus aux liaisons pendantes;
- les états proches des états étendus : ils sont dus aux distorsions des angles et de longueurs de liaisons. Ils créent ainsi un prolongement des bandes étendues dans le gap. Ils sont nommés queues de bandes de valence (**QBV**) et de conduction (**QBC**).

Un exemple de densité d'états est donné sur la **figure I.5**.

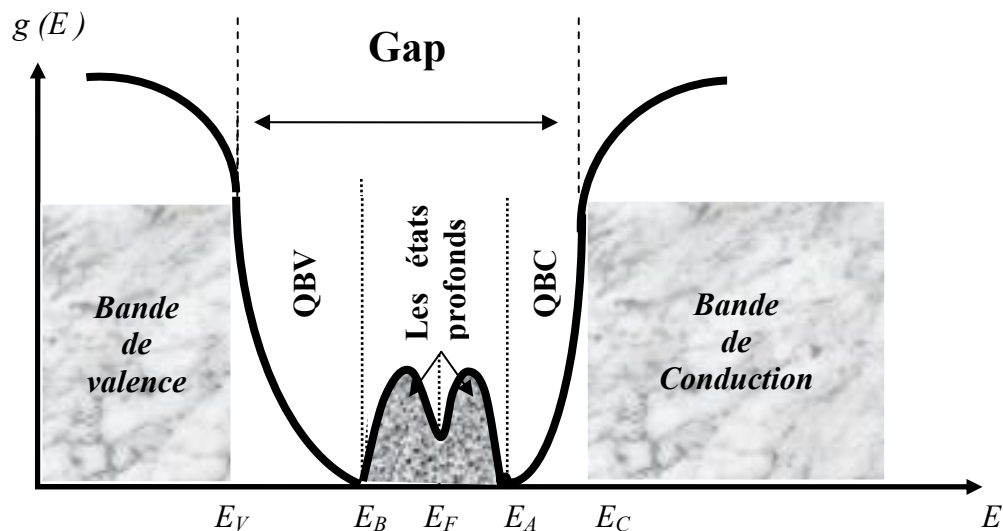


Figure.(I.5) : Structure de bande du silicium amorphe.

Rappelons que la densité d'états est définie par le nombre d'états occupés par les électrons par unité de volume et dans l'intervalle $[E, E+dE]$ par l'expression suivante :

$$g(E) f(E) dE$$

où

$g(E)$ est la densité d'états.

$f(E)$ est la fonction de distribution des électrons.

I. 2. 2 Processus de conduction électrique

Les processus de conduction dans les semiconducteurs amorphes sont dus aux deux types de porteurs (électrons, trous), la conduction électrique des électrons étant similaire à celle des trous. Nous décrirons dans la suite les processus de conduction des électrons.

Dans un semiconducteur, la conductivité est exprimée par :

$$\sigma = q \int \mu(E) \cdot g(E) \cdot f(E) dE$$

où :

E : l'énergie.

q : le type de charge considérés.

$\mu(E)$: la mobilité des porteurs.

$g(E)$: la densité d'états.

$f(E)$: la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

La conduction des électrons dépend de l'état énergétique qu'ils occupent. Dans un semiconducteur amorphe, un électron peut se trouver dans les trois domaines d'énergie. Trois modes de conduction peuvent donc être décrits. Ces modes sont les suivants :

- **Conduction dans les états localisés près de niveau de Fermi**: Ce processus de conduction est spécifique aux semiconducteurs et prédomine à très basse température. Les électrons se déplacent par sauts assistés par phonon entre les états localisés près du niveau de Fermi.

- **Conduction dans les états de queues de bande** : A moyenne température ce processus de conduction est décrit comme étant un saut par effet tunnel assisté par phonon. La conductivité est thermiquement activée.
- **Conduction dans les états étendus** : le processus de la conduction est assuré par le saut dans les états d'énergie des bandes étendues. Elle prédomine aux hautes températures. Dans le modèle de Mott l'expression de la conductivité est définie comme suit :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{K_b T}\right)$$

Où :

σ_0 est une constante indépendante de la température.

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 ($E_a = E_c - E_f$).

La représentation d'Arrhenius de la conductivité définie par : $\log(\sigma)$ en fonction de $1/T$ donne accès à la grandeur E_a .

I. 2. 3 Propriétés optiques :

L'absorption d'un photon par un semiconducteur fait intervenir des transitions électroniques par excitation des électrons entre deux états permis. Dans le cas d'un semiconducteur amorphe, en plus des transitions entre les états des bandes étendues, des transitions faisant intervenir les états des queues de bandes ainsi que les états profonds sont possible. Ceci se traduit par une variation de comportement de l'absorption. L'absorption est quantifiée par le coefficient d'absorption α .

Rappelons que la grandeur α est définie d'après la loi de Lambert-Bouguert comme la probabilité de l'absorption d'un photon sous la forme d'épaisseur unité. On l'exprime généralement en cm^{-1} .

On représente sur la **figure I.6** la variation typique du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie des photons.

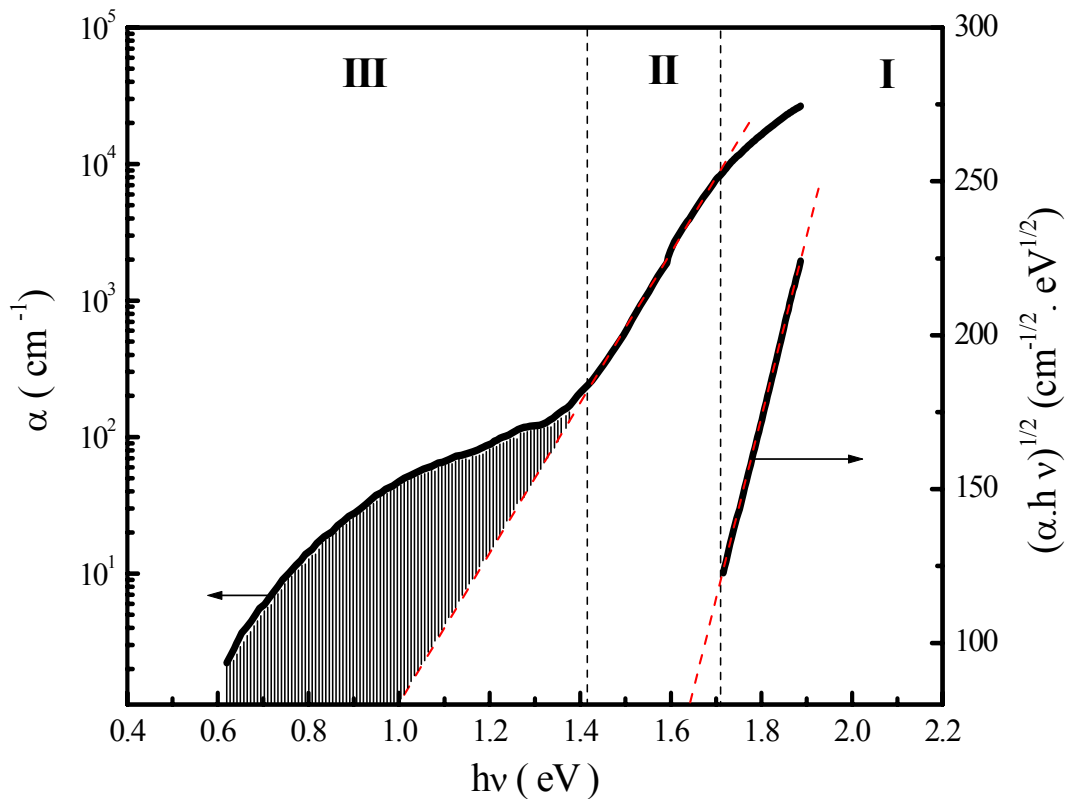


Figure.(I.6) : Coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie des photons, $h\nu$, pour le silicium amorphe hydrogéné.

Sur cette figure on distingue trois régions :

- **Région de forte absorption (Zone I)** : Cette région correspond essentiellement aux transitions des états étendus de la bande de valence à ceux de la bande de conduction. Dans cette région le coefficient d'absorption optique est donné par l'équation de Tauc [10] :

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

Où :

E_g : le gap optique introduit par Tauc.

β : constante caractéristique du matériau.

L'extrapolation de la droite de corrélation dans la représentation de Tauc, $(\alpha h \nu)^{1/2} = f(h\nu)$, permet d'extraire la valeur du gap E_g .

- **Région exponentielle (Zone II)** : L'absorption dans cette région correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états de la **QBC**, d'une part, et entre les états de la **QBV** et les états de la bande de conduction, d'autre part. L'expression du coefficient d'absorption dans cette zone est donnée par Tauc [10] :

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

Où E_0 est l'énergie d'Urbach, elle est liée au degré de désordre dans le matériau. C'est une approche de la pente de la **QBV**.

- **Région de faible absorption (Zone III)** : Dans cette région 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 (voir figure I.7) renseigne sur la densité des défauts N_d .

I. 3 Le silicium amorphe hydrogéné

Le silicium amorphe contient plusieurs types de défauts. Des mesures effectuées sur ce type de matériau par résonance paramagnétique électronique (RPE), ont montré l'existence d'une importante densité de liaisons pendantes. Cette importante densité de défauts rend ce matériau impropre à des applications en électronique.

A la fin des années soixante Chittick et al [11] ont rapporté la possibilité de diminuer cette densité des liaisons pendantes en incorporant de l'hydrogène dans la couche de silicium amorphe (a-Si). Ces travaux ont été complétés par Spear et LeComber [12] et par Carlson et Wronski [13], qui ont démontré que le silicium amorphe hydrogéné contenait une densité de défaut plus faible. Effectivement, en 1979 Moustakas [14] mesura une densité d'états de $10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ pour le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) préparé par pulvérisation plasma, contrairement à la densité d'état du silicium amorphe qui est de l'ordre de $10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. L'incorporation de l'hydrogène a été effectuée in-situ en injectant le gaz (H_2) durant le dépôt. D'autres chercheurs ont montré la possibilité d'incorporer de l'hydrogène dans le matériau après le dépôt.

A la suite de ces expériences le a-Si:H est devenu un matériau très prometteur pour d'éventuelles utilisations en électronique.

En effet, la réduction de la densité d'états permet un dopage plus efficace. L'incorporation de l'hydrogène provoque également des effets importants dans la couche de silicium (le désordre se trouve diminué et le gap optique élargi...), l'étude de ces effets fait partie de plusieurs études de recherche. Ceci a donc permis à ce matériau de s'étendre vers d'autres domaines d'application : micromécanique, cellule solaire, écrans plats, détecteurs...

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

I.3.1 Modes de vibration des liaisons Si-H

Les liaisons de l'hydrogène avec le silicium dans le a-Si:H sont étudiées par la spectroscopie vibrationnelle infrarouge. Ainsi, en vue d'étudier l'influence de l'incorporation de l'hydrogène sur les propriétés optoélectronique et structurale, il est d'usage d'identifier et de 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.

La présence de l'hydrogène fut détectée par spectroscopie infrarouge, vers le milieu des années 1970, dans des couches de a-Si:H préparées par décomposition de silane sous décharge luminescente [15]. Cette technique de caractérisation est une méthode d'étude intéressante, elle permet de se renseigner sur l'environnement local de l'atome de silicium et par conséquent d'avoir des informations précises sur les modes vibratoires de ces liaisons avec l'hydrogène. Par la suite, une détermination de la concentration des différentes configurations des liaisons Si-H est aussi possible moyennant un certain nombre d'hypothèses qui sont bien détaillées dans les références [16-18].

Plusieurs études effectuées sur des couches de a-Si:H déposées par plusieurs techniques [19-22], ont permis de déterminer le nombre et la nature des liaisons silicium-hydrogène.

Les liaisons dans a-Si:H ont plusieurs modes de vibration. Ces modes constituent généralement trois bandes [19; 20; 23]. La **figure I.8** résume tous les modes de vibration discutés pour le silicium amorphe hydrogéné.

a) Modes d'élongation (stretching) autour de 1900-2250 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 à 2000 cm^{-1} . La présence de groupes dihydrides isolés (SiH_2), des chaînes dihydrides ($(\text{SiH}_2)_n$) et des groupements trihydrides (SiH_3) dans la couche amorphe est signalée par des déplacements des modes d'élongation vers 2090 cm^{-1} , 2100 cm^{-1} et 2145 cm^{-1} respectivement.

b) Modes de flexion (bending) autour de 800-1000 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 SiH_2 , 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 vers 875 cm^{-1} , attribuée au groupe SiH_2 , à laquelle est associée une bande de modes d'élongation centrée vers 2090 cm^{-1} .
- un doublet dont les composantes sont centrées respectivement vers 845 et 890 cm^{-1} , attribué à des groupes polyhydrides $(\text{SiH}_2)_n$, auquel est associée une bande de modes d'élongation centré vers 2100 cm^{-1} .

c) Modes de balancement (Wagging, rocking, twisting) autour de 600-700 cm^{-1} : ce mode apparaît généralement autour de 630-640 cm^{-1} ; il concerne tous les types de liaisons silicium-hydrogène qui peuvent se trouver dans la couche de a-Si:H.

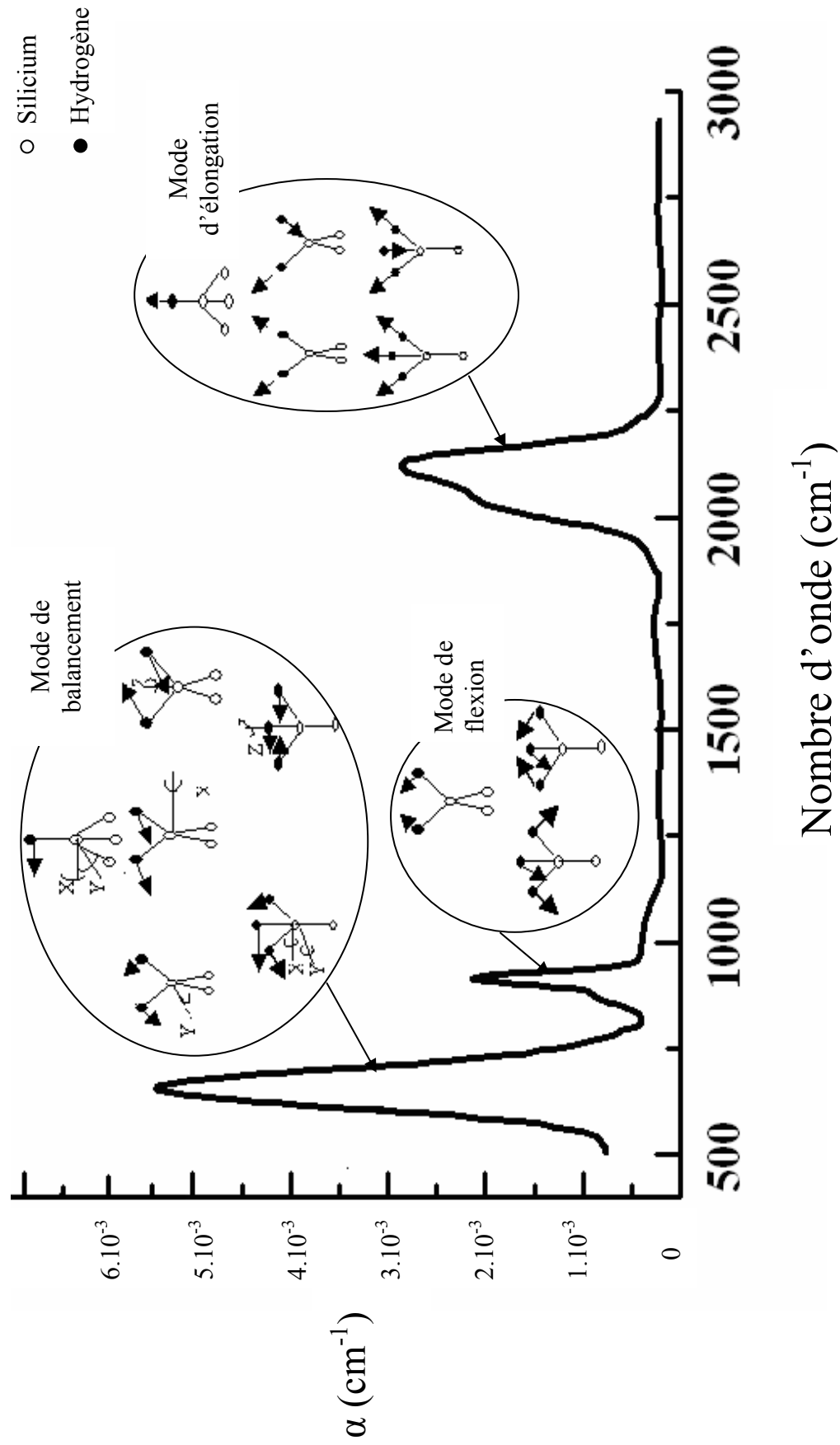


Figure.I.8 : Spectre d'absorption IR typique pour un matériau de a-Si:H [43]

I.3.2 Effet des impuretés et influence de l'oxygène

L'incorporation involontaire d'atomes étrangers telles que les impuretés de C, O, et N dans la couche de silicium amorphe, durant ou bien après le dépôt, provoque également des effets importants sur la structure du matériau. Il est maintenant bien établi qu'une forte concentration d'impuretés entraîne une augmentation de la densité de défauts comme elle rend le matériau métastable. En effet, des études ont également été consacrées au rôle possible des impuretés. L'étude de spectres d'absorption infrarouge permet d'avoir des renseignements sur les effets induits par la présence de ces impuretés.

La modification importante apportée aux spectres d'absorption infrarouge se traduit par le déplacement des fréquences d'élongation des liaisons Si-H dans les divers groupes moléculaires SiH, SiH₂ et SiH₃. Ce déplacement des bandes d'absorptions est une conséquence directe de la modification de l'environnement chimique local. Lorsqu'il s'agit d'atomes plus électronégatifs que l'atome de silicium (C, O ou N) les déplacements des fréquences d'élongation sont augmentés d'environ 200 à 300 cm⁻¹ [24]. Dans le cas d'atome d'oxygène les modifications notées sont:

- l'apparition d'une bande d'absorption assez intense positionnée autour de 1050 cm⁻¹, attribuée aux modes d'élongation des liaisons Si-O-Si.
- l'apparition large bande qui comporte quelques structures particulières vers 800, 850, 890 et 980 cm⁻¹.
- l'apparition d'une bande due au déplacement du mode d'élongation à 2180 et 2245 cm⁻¹.

Chapitre II

TECHNIQUES DE DEPÔT

II LES METHODES DE DEPÔT DE COUCHE MINCES

II. 1 Rappels sur les méthodes de dépôt

Tout développement et toute modification apporté aux techniques de dépôt du silicium en couches minces ont été opérés afin de satisfaire une demande industrielle, qui nécessite non seulement l'amélioration de la qualité du matériau mais la réduction de coût de réalisation.

Chacune de ces techniques offre en même temps des avantages et des inconvénients, tout dépend des propriétés obtenues de la couche et de l'utilisation souhaitée. Il est possible de classer ces méthodes selon différents paramètres qui sont: la vitesse de croissance, la façon de la décomposition des substances porteuses de silicium...etc.

Parmi ces méthodes, nous pouvons citer la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et ces variantes, qui sont certainement les plus utilisées, l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique.

Nous allons décrire brièvement le principe de ces méthodes et nous nous intéresserons particulièrement à la technique de pulvérisation cathodique que nous avons utilisée pour élaborer nos échantillons.

II. 1. 1 Décomposition chimique en phase gazeuse (CVD) [25]

La " CVD " regroupe toutes les techniques de dépôt de films minces à partir de précurseurs en phase gazeuse. Cette technique consiste à décomposer le précurseur via des réactions chimiques qui produisent des espèces pouvant se déposer sur le substrat et y former la couche mince. La CVD offre une large gamme de possibilités non seulement les types de gaz initiaux peuvent être très différents, mais les paramètres comme la pression ou la température dans le réacteur peuvent également changer.

Les espèces qui se déposent sur le substrat sont contenues dans le gaz précurseur utilisé. Pour la couche de silicium les gaz les plus couramment utilisés sont le silane (SiH_4) et à un degré moindre le disilane (Si_2H_6) et le trisilane (Si_3H_8). Pour le dopage il suffit d'introduire des gaz porteurs d'atome dopant.

La décomposition chimique de gaz réactif peut être obtenue, soit par voie thermique soit par formation d'un plasma.

II. 1. 1. 1 Décomposition thermique

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

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

- **La CVD à basse pression (LPCVD) :**

Elle est nommée *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*. Les espèces formées par des réactions de dissociation ou de formation sont effectuées 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, qui ne dépasse pas 3 Å/sec.
- l'énergie fournie thermiquement très élevée.
- l'obtention d'un matériau de faible teneur en hydrogène et de conductivité électrique importante.

- **La CVD à pression élevée (SAPCVD) :**

Elle est nommée *Sub Atmospheric Pressure CVD*. Contrairement à la LPCVD, cette technique possède une vitesse particulièrement élevée dépassant les 40 Å/sec sous certaines conditions de préparation. La décomposition des gaz se fait thermiquement à des pressions élevées allant jusqu'à 600 mbar [25].

- **La CVD par filament chaud (HWCVD) [26]:**

Cette technique est appelée *Hot Wire CVD*. Elle consiste à décomposer des gaz à l'aide d'un filament (généralement de tungstène) porté à une température très élevée. 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 pulvérulence qui rend le processus lent (la vitesse ne dépasse pas

3Å/sec) [27]. 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 [28].

II. 1. 1. 2 Décomposition plasma

Avec cette technique, la décomposition du gaz s'effectue par formation d'un plasma généré par l'application d'un champ électrique. Le plasma peut être en continu [31] ou en alternatif (inductif [29] ou à couplage capacitif [30]). Pour la technique nommée *Plasma Enhanced.C.V.D* ou *Glow Discharge.C.V.D* le champ électrique appliqué est alternatif de fréquence de 13.56 MHz, Ce procédé se distingue par une faible vitesse de dépôt.

II. 1. 2 L'évaporation thermique sous vide

C'est la méthode la plus ancienne et la plus simple à mettre en œuvre. Cette technique consiste à évaporer du silicium par effet Joule, par faisceau d'électrons (bombardement électronique) [32] ou par faisceau laser de grande puissance focalisé sur une très petite zone (ablation laser) [33].

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. 3 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.

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. Lorsque cette dernière est soumise à ce bombardement les phénomènes suivants peuvent avoir lieu (**figure 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).

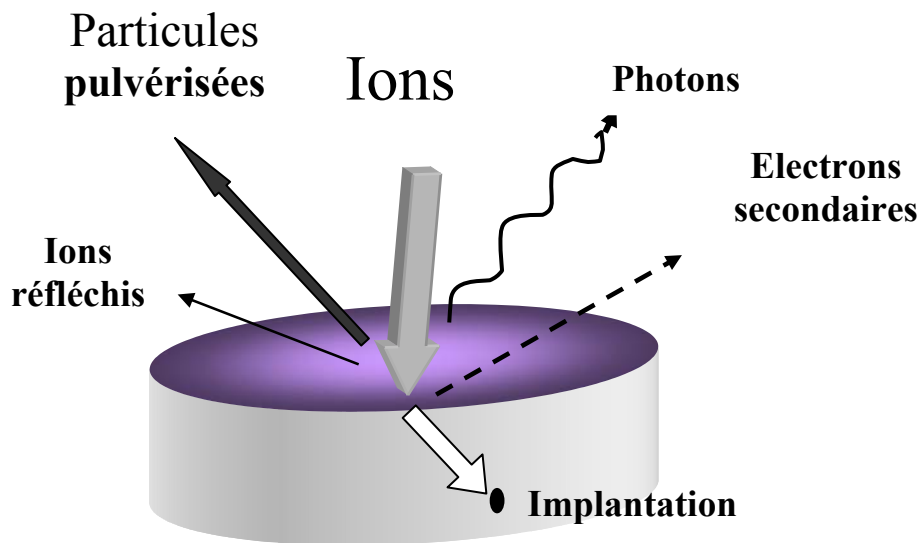


Figure II.1: Phénomènes pouvant avoir lieu lors de l'interaction d'ions avec la cible de silicium.

II. 1. 3. 1 Pulvérisation classique

Les méthodes sont différenciées par la façon de créer ces ions. On dénombre deux méthodes :

1) Pulvérisation par faisceau d'ions

Le principe de cette technique 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 ($< 2 \text{ \AA}/\text{sec}$) [34].

2) Pulvérisation par Plasma [35, 36]

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 RF : est utilisé surtout pour pulvériser les matériaux diélectriques, car ceux-ci 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 H₂ dans le gaz de pulvérisation. Cette technique est intéressante car elle permet de déposer quasiment tous les matériaux.

Le procédé DC : ce procédé a été mis en oeuvre pour les matériaux conducteurs qui sont capables d'écouler les charges qui s'accumulent sur leur surface. Il est très rare de rencontrer des travaux sur les semiconducteurs car ce procédé est très lent pour ce genre de matériau.

Des modifications importantes ont été apportées pour ces deux procédés. Elle consiste à la superposition d'un champ magnétique au champ électrique déjà appliqué. Ceci a augmenté considérablement la gamme d'utilisation des semiconducteurs dans ces deux procédés.

II.1.3.2 Pulvérisation plasma assistée d'un champ magnétique

Une amélioration conséquente a été apportée aux techniques de pulvérisation. Elle consiste en une superposition d'un champ magnétique perpendiculairement au champ électrique déjà appliqué. Ceci se fait en plaçant sous la cible un aimant, communément appelé *magnétron*. Dans cette configuration, la trajectoire des électrons 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.

Les conséquences importantes de cette technique sont l'abaissement de pression de travail d'un côté et l'augmentation de la vitesse de dépôt d'un autre côté.

Le magnétron utilisé peut prendre plusieurs formes, parmi celles-ci on trouve la configuration appelée *Planar magnetron* que nous utilisons dans notre groupe de dépôt (**figure II.2**).

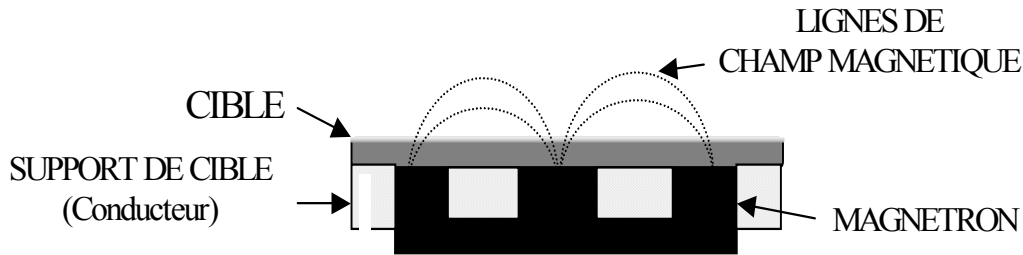


Figure II.2: Disposition du magnétron et forme des lignes du champ magnétique dans la configuration Planar Magnétron

Selon le régime de champ électrique appliqué (continu ou radiofréquence) on trouve deux appellations :

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

Dans la première technique, la couche déposée 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) [35]. Un matériau de bonne qualité ne peut être obtenu qu'en réduisant le phénomène repulvérisation, ce qui nécessite la réduction de la puissance fournie et rend cette technique relativement lente (3 Å/sec à 5 Å/sec).

Dans la seconde technique l'addition du champ magnétique au champ électrique permet d'augmenter considérablement la vitesse de dépôt, d'une part, et de diminuer le phénomène de repulvérisation, d'autre part. Ceci rend le procédé de pulvérisation **DC** plus efficace et permet de le classer parmi les techniques rapides (elle peut atteindre une vitesse de dépôt de 30 Å/sec).

II. 2 Processus de pulvérisation

Cette partie sera consacrée à la description détaillée de tous les phénomènes qui rentrent en jeu lors du processus de dépôt par pulvérisation.

II. 2. 1 Rappels sur la décharge luminescente

L'application d'une tension entre deux électrodes en présence d'un gaz est un moyen de réaliser une décharge luminescente. Ceci permet d'obtenir un " plasma ".

Le Plasma utilisé pour le dépôt de couches minces sont des gaz faiblement ionisés, appelés « plasma froid », où la densité de charges est très faible par rapport à la densité totale du gaz. Le milieu ionisé n'est pas à l'équilibre thermodynamique car le degré d'ionisation est faible (10^{-2} à 10^{-4}) et l'énergie des électrons est à peu près 100 fois plus importante que celle des ions. Pour maintenir ce type de plasma il faut assurer un apport d'énergie constant en appliquant un champ électrique.

L'enclenchement du plasma est assuré par une densité minimale d'électrons qui dépend de la densité du gaz de pulvérisation. Ces électrons rentrent en collision inélastique avec les atomes de gaz pour l'ionisés, et les ions qui en résultent sont accélérés vers la cathode (cible) sous l'effet du champ électrique. Si le potentiel appliqué est suffisant, une partie de ces ions va éjecter des électrons de la cible (électrons secondaires). Sous l'effet du même champ électrique les électrons secondaires vont être accélérés vers le gaz, où ils peuvent participer au processus d'ionisation, ce qui permet de maintenir le plasma.

II. 2. 2 Formation d'une gaine [38]

Tout substrat isolé électriquement et plongé dans un plasma joue le rôle d'une sonde ne pouvant pas écouler les charges électriques qui s'accumulent sur leur surface. Il se maintient donc au potentiel flottant et s'entoure d'une charge d'espace positive. Ceci s'explique aisément par la succession des effets liés à l'introduction des substrats. Les électrons dont la vitesse moyenne est beaucoup plus élevée que celle des ions, arrivent les premiers sur le substrat. Ils y forment une densité superficielle de charges négatives, et par la suite un potentiel négatif qui perturbe le mouvement des particules voisines en repoussant les électrons

et en attirant les ions. Le substrat reçoit donc un flux d'électron décroissant qui continue néanmoins de le charger jusqu'à ce qu'il compense exactement le flux d'ions. Alors, est atteinte la situation d'équilibre correspondant à une certaine épaisseur de la « gaine ».

Pour les techniques de pulvérisation, la décharge est appliquée entre deux électrodes planes séparées par une distance D . Nous distinguons ainsi trois zones (**figure II.3**)

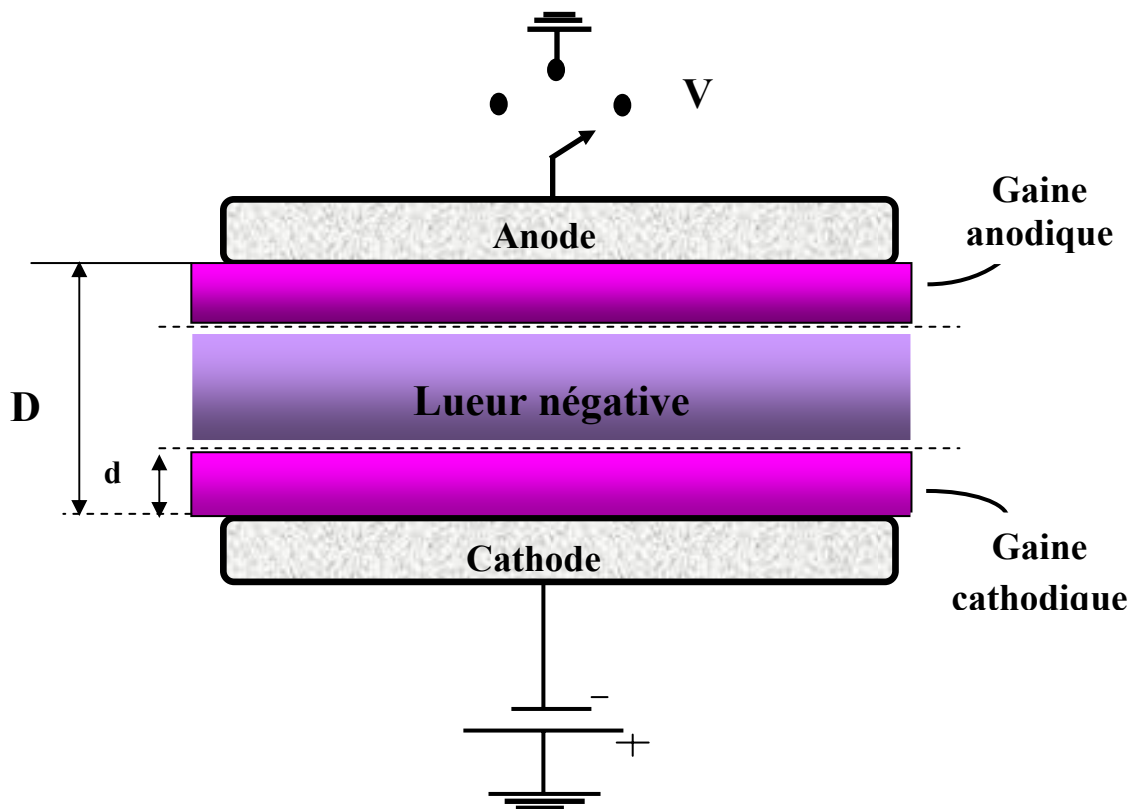


Figure II.3: Aspect général d'une décharge lumineuse

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 de Child-Langmuir [39] :

$$d^2 = \frac{4\varepsilon_0}{9j} \left(\frac{2q}{m} \right)^{1/2} V^{3/2}$$

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) 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 ou espace sombre anodique :

La constitution de cette zone de charge d'espace est reliée à la capacité des électrons à ioniser les atomes du gaz près de l'anode. Cette dernière agit comme un simple collecteur d'électrons, qui dépend des conditions de travail.

Si l'anode est isolée électriquement elle se charge négativement et acquiert un potentiel négatif. D'un point de vue électrostatique, les électrons seront repoussés et les ions attirés, de façon à équilibrer les charges ioniques et électriques.

Chapitre III

**PROCEDURE
EXPERIMENTALE**

III PROCEDURE EXPERIMENTALE

Dans ce chapitre nous décrirons les différentes composantes du groupe de dépôt utilisé pour la préparation de nos échantillons. Nous décrirons aussi les différentes techniques de mesure que nous avons utilisées pour la caractérisation de nos échantillons.

III. 1 Groupe de dépôt

La méthode de dépôt utilisée dans l'élaboration de nos échantillons est la pulvérisation DC magnétron. Le montage qui nous permet de préparer ces échantillons est représenté sur la **figure III.1**. Il se compose des éléments suivants :

- Un groupe de pompage;
- Des bouteilles de gaz (Ar et H₂);
- Un générateur de pulvérisation;
- Des appareils de chauffage et de mesure de la température;
- Un générateur de polarisation du porte-substrat;
- Une chambre à vide et ces accessoires.

1) Groupe de pompage

Le groupe de pompage est composé de :

- une pompe primaire à palette qui atteint une pression de 10^{-3} mbar;
- une pompe secondaire à diffusion d'huile qui permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-5} mbar.

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

2) Bouteilles de gaz

Les gaz utilisés dans notre travail proviennent de deux bouteilles contenant

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

La pureté N55 est équivalente à une pureté supérieure à 99.9995 %.

Pour pouvoir contrôler les pressions partielles des gaz, chaque bouteille est munie d'un détendeur. Les débits sont mesurés à l'aide de débitmètres à bille. Les gaz sont conduits séparément vers la chambre de dépôt dans un circuit de tuyaux en acier inoxydable.

3) Générateur de pulvérisation

L'appareil qui nous permet de lancer et de maintenir le plasma est un générateur DC de 1.8 kWatts ne dépassant pas la tension maximale de 600 Volts. Il permet un asservissement en puissance : il peut varier la tension et le courant pour garder une puissance constante au cours du dépôt.

4) Appareils de chauffage et de mesure de la température

Les échantillons sont déposés à différentes températures grâce à un appareil de chauffage qui comprend une régulation de température permettant de maintenir les substrats à des températures allant jusqu'à 660°C. La mesure de la température régulée est assurée par un thermocouple positionné sur la face arrière du porte-substrat.

5) Générateur de polarisation du porte-substrat

Les échantillons sont déposés à différentes polarisations du porte-substrat à l'aide d'un générateur DC, il nous permet d'appliquer différentes tensions de polarisation allant jusqu'à 600Volts.

6) Chambre à vide

Toutes les opérations de dépôt sont réalisées dans une enceinte, de géométrie cylindrique. Le dépôt de silicium se fait par la pulvérisation d'une cible cylindrique, de 7.5 cm de diamètre et de 6 mm d'épaisseur, de silicium monocristallin de pureté 99.9999 %. Cette cible est collée

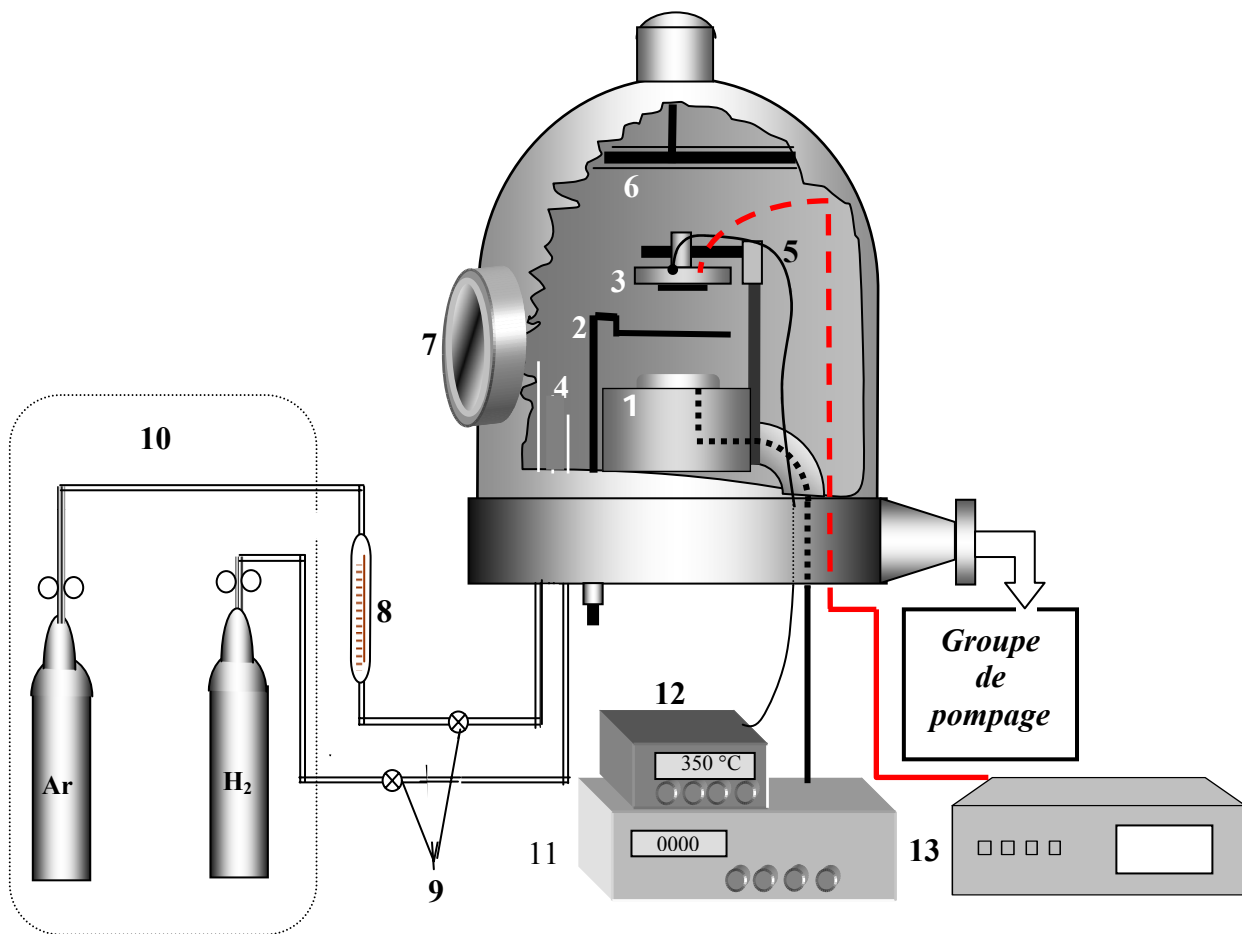
sur une surface plane de cuivre, en dessous de laquelle est placé un magnétron qui assure l'application du champ magnétique.

La cible de silicium et la plaque de cuivre représentent ensemble la cathode. Celle-ci est refroidie par une circulation d'eau et est encastrée dans un bloc de téflon qui assure l'isolation électrique par rapport au plasma.

Une deuxième électrode, représentant l'anode, est disposée parallèlement à une distance de quelques centimètres. L'anode, qui sert généralement de porte-substrat, est une plaque de cuivre, de 5 cm de diamètre, fixée sur un support en acier inoxydable par une bague isolante. Cette anode peut être chauffée jusqu'à 660°C à l'aide d'un câble thermocoaxial encastré à l'intérieur du porte-substrat. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple (type K) placé sur la face arrière du porte-substrat.

L'anode peut être portée à différentes polarisations. L'enceinte est pourvue d'un cache rotatif placé entre les deux électrodes permettant d'effectuer une pré-pulvérisation.

Un schéma détaillé de cette partie de la chambre est représenté sur la **figure III.2**.



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

Figure III.1 : Descriptif général du groupe de dépôt

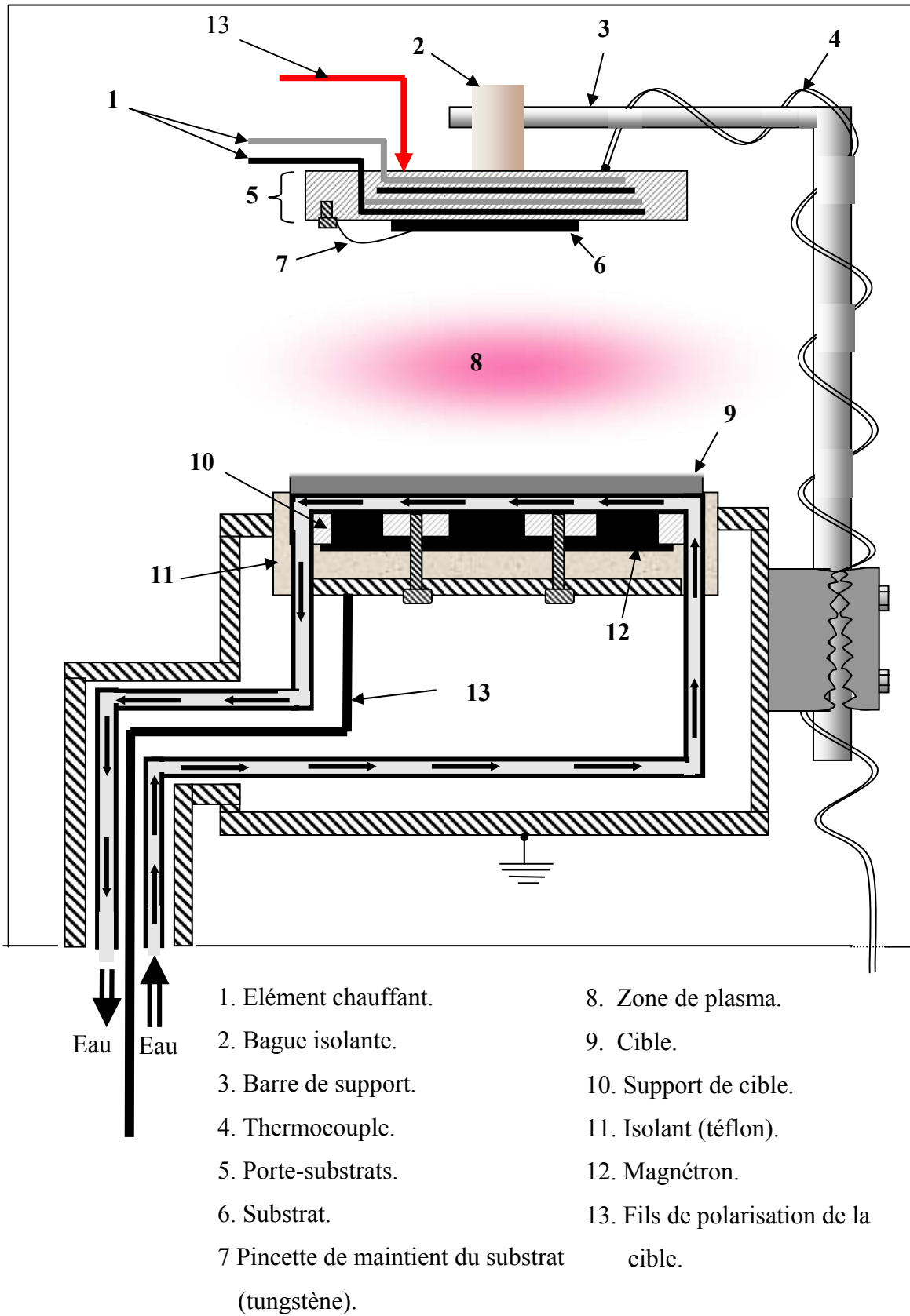


Figure III.2 : Détails de la chambre de dépôt.

III. 2 Le dépôt

III. 2. 1 Les paramètres de dépôt

De nombreux paramètres influent sur les propriétés des couches de a-Si:H. Ces paramètres sont les suivants :

- la puissance de générateur;
- la température du substrat;
- la pression totale et les pressions partielles des gaz;
- la polarisation du porte-substrat.

Dans notre travail, nous avons étudié l'effet de la température de dépôt et l'influence de la polarisation du porte-substrat sur les propriétés physicochimiques de notre matériau. Nous avons adopté un nouveau protocole de dépôt, qui consiste à injecter l'hydrogène de manière pulsée; ce nouveau protocole sera décrit plus en détail à la fin de ce chapitre.

III. 2. 2 Les substrats

Dans notre étude, nous avons utilisé différents types de substrat, utilisé chacun pour une caractérisation spécifique. Les substrats utilisés :

- verre de type « corning glass 9075 » pour
 - *la transmission optique.*
 - *la spectroscopie Raman.*
 - *les mesures électriques.*
- silicium monocristallin intrinsèque pour
 - *la spectroscopie infrarouge.*
- silicium monocristallin dopé « N⁺ » pour
 - *la réalisation des structures « type Schottky ». Le substrat N⁺ il s'agit d'un contact arrière.*

III. 2. 3 Préparation des substrats

Avant d'introduire les substrats dans la chambre de dépôt, il est nécessaire de procéder à un nettoyage selon une opération comprenant :

- un dégraissage pour l'élimination de contaminant organique, celui-ci consiste à mettre les substrats dans l'alcool pur (méthanol) et à les sécher avec du papier absorbant;
- un décapage à l'acide fluorhydrique très dilué ayant pour action d'éliminer la couche d'oxyde natif à la surface des substrats;
- un rinçage à l'eau distillée et à l'alcool pur;
- un séchage avec du papier absorbant.

Les substrats ainsi préparés sont introduits tout de suite dans la chambre de dépôt.

III. 2. 4 La procédure de dépôt

Après l'introduction des substrats dans la chambre de dépôt, nous entamons la procédure de dépôt selon le protocole suivant:

- Pompage et lancement du chauffage:

Dans cette phase nous commençons à faire un pompage primaire et secondaire puis le chauffage du porte-substrat.

Quand la pression résiduelle de pompage primaire atteint une valeur de 10^{-3} mbar, le pompage secondaire (pompe à diffusion d'huile) est lancé. Le chauffage du porte-substrat est lancé lorsque la pression atteint 10^{-4} mbar. Pour dégazer le porte-substrat et les substrats d'une manière efficace il faut que la température de chauffage soit supérieure à celle de dépôt.

Cette opération de dégazage est effectuée dans le but de diminuer, voire éliminer les impuretés, l'oxygène en particulier, car dans un matériau de qualité électronique le taux d'impureté doit être le plus faible possible.

- Injection des gaz et régulation des paramètres de dépôt:

La première opération de cette phase concernant l'injection des gaz s'effectue quand la pression résiduelle de la chambre atteint une valeur comprise entre $4 \cdot 10^{-5}$ mbar et $2 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Cette opération nous permet d'effectuer un lavage des parois interne du couvercle ainsi que toutes les composantes de la chambre. Le lavage consiste en l'élimination et le l'évacuation des particules qui étaient adsorbées.

Par ailleurs, l'introduction des gaz favorise les échanges thermiques entre toutes les composantes de la chambre et donc perturbe la température du porte-substrat. Ce déséquilibre en température est évité par l'introduction des gaz, 15 minutes avant le lancement de plasma.

La seconde opération consiste en une régulation définitive des paramètres de dépôt, à savoir, la pression partielle des gaz, la pression totale et la température de dépôt.

- Pré-pulvérisation et dépôt :

Quand toutes les conditions expérimentales sont ajustées le plasma est enclenché pour une phase de pré-pulvérisation en gardant toujours les substrats cachés. La procédure de pré-pulvérisation est faite dans le but de nettoyer la surface de la cible des impuretés gazeuse et organique qu'elle peut contenir. Après 5 minutes de pré-pulvérisation nous retirons le cache pour découvrir les substrats et entamons le dépôt. La durée de dépôt est fixée au départ conformément à l'estimation de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur désirée.

Une fois le temps de dépôt écoulé la procédure commune pour l'arrêt de l'expérience se déroule comme suit:

- arrêt de plasma et du chauffage du porte-substrat;
- coupure des gaz séparément et vérification de la pression totale et partielle 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-substrat revient à la température ambiante. L'enceinte est gardée sous pompage primaire.

Les échantillons préparés sont enlevés de l'enceinte. Nous plaçons une nouvelle série des substrats. Quand toute la série des échantillons d'étude est prête, nous entamons la phase des caractérisations.

III. 3 Technique de caractérisation

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

- La transmission optique.
- Les mesures électriques.
- La spectroscopie infrarouge.
- La spectroscopie Raman.

Les mesures électriques et la spectroscopie infrarouge sont disponibles au sein de notre laboratoire; ce qui nous a permis d'exécuter sur place une grande partie des mesures immédiatement après le dépôt. Quant à la spectroscopie Raman et à la transmission optique, elles sont effectuées dans le cadre collaboration avec le laboratoire de *l'Institut d'électronique et de télécommunications de Rennes (IETR) de l'université de Rennes France*.

III. 3. 1 Transmission optique

L'analyse du spectre de l'absorption optique dans le domaine de longueurs d'onde compris entre l'ultraviolet et le proche infrarouge de 350 nm à 2500 nm, permet d'évaluer certaines grandeurs intrinsèques du matériau, telles que :

- le coefficient d'absorption;
- l'indice de réfraction optique;
- l'épaisseur de la couche.

La mesure du spectre de transmission optique est réalisée à température ambiante et à l'air libre à l'aide d'un *Spectromètre* de type *CARY 500*.

La transmission, T , est définie comme le rapport entre l'intensité du faisceau transmis par la couche mince absorbante et l'intensité du faisceau incident.

Moyennant certaines hypothèses [41], l'expression générale simplifiée de la transmission est donnée par:

$$T(\lambda) = \frac{A \exp(-\alpha d)}{B + C \exp(-\alpha d) + D \exp(-\alpha d)}$$

Avec :

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

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

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

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

Où:

λ , la longueur d'onde du faisceau incident;

d , l'épaisseur de la couche,

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

n , l'indice de réfraction de la couche;

N , l'indice de réfraction du support;

Φ , 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.3**. Ce spectre présente généralement trois zones :

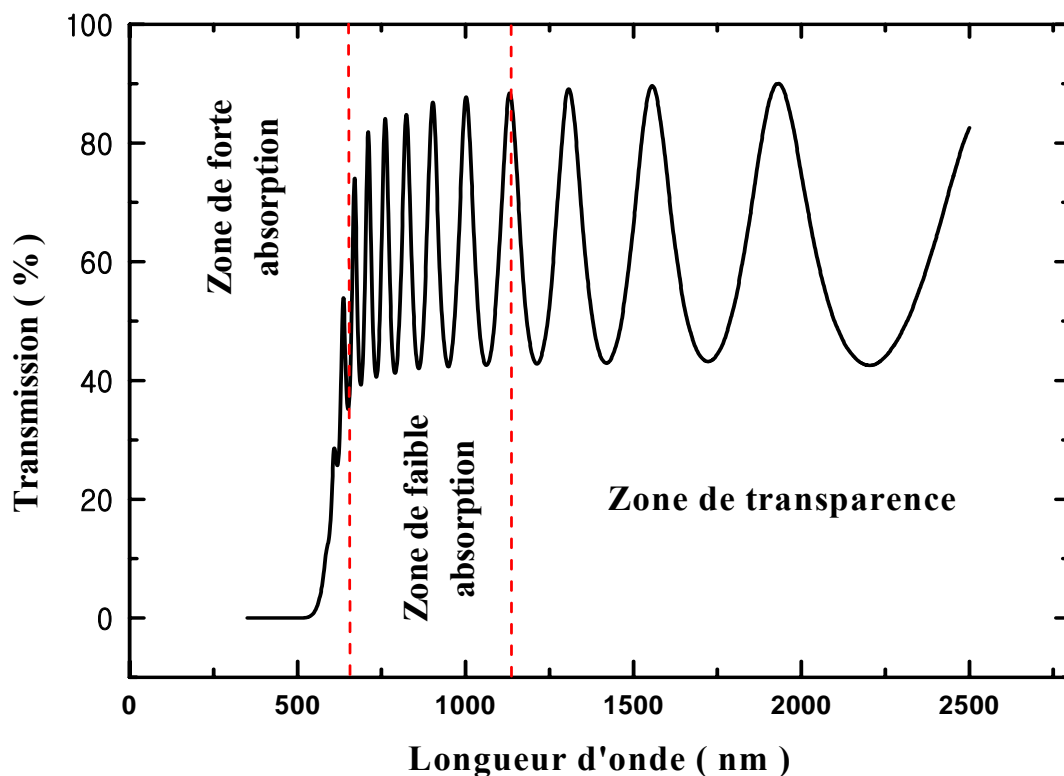


Figure III.3 : Spectre de transmission typique pour une couche de silicium amorphe hydrogéné.

- **Zone de transparence:** dans cette zone l'absorption est négligeable, l'apparition des franges d'interférences avec des maxima et des minima de mêmes valeurs de transmission, permet d'estimer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction statique.
- **Zone de faible absorption :** toute dépendance des grandeurs optiques d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde commence dans cette zone. Dans cette gamme de longueur d'onde, l'apparition des franges d'interférences avec les valeurs des maxima et des minima croissantes (quand la longueur d'onde croit), nous permet de déterminer l'évolution de l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.
- **Zone de forte absorption :** Cette zone est caractérisée par la disparition des franges d'interférences, ce qui nous prive de la détermination de l'indice de réfraction. Nous utilisons alors l'extrapolation de l'indice de réfraction à partir des valeurs obtenues dans la zone de faible absorption.

La connaissance de la dispersion de l'indice de réfraction est utile pour déduire le coefficient d'absorption et par la suite le gap optique, E_g . Nous évaluons les deux constantes à partir de la relation de **Tauc** [10] qui est définie dans le chapitre I comme suit :

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

β : constante caractéristique du matériau.

Pour plus de détails, des méthodes d'analyse du spectre de transmission optique sont bien décrites dans les références [32, 41, 42].

III. 3. 2 Mesures électriques

III. 3. 2. 1 Réalisation des contacts

La détermination des paramètres électriques qui caractérisent la couche est effectuée selon la configuration coplanaire montrée sur la **figure III.4**. Les contacts électriques sont deux barrettes en aluminium déposées par évaporation thermique (*effet Joule*) sous vide secondaire.

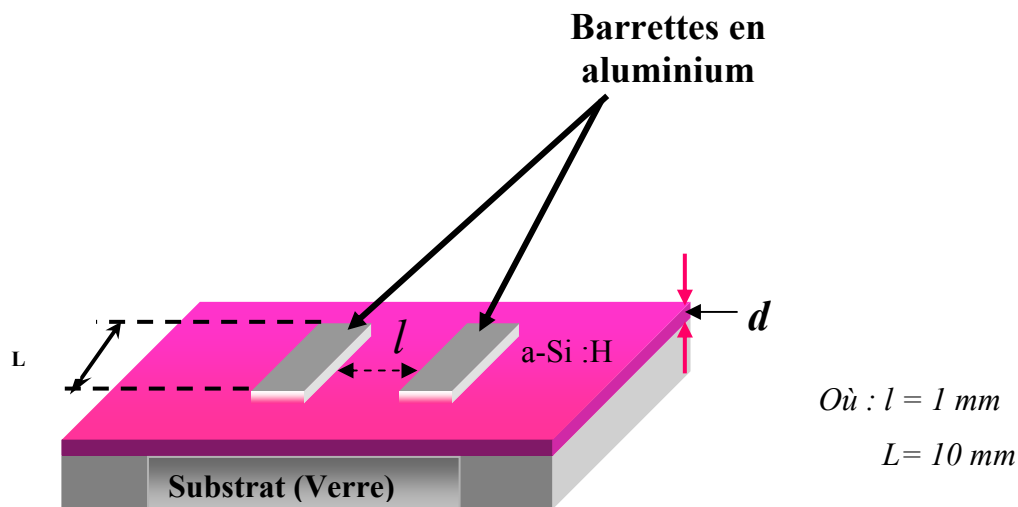


Figure III.4 : Géométrie des électrodes dans la configuration coplanaire.

Cette configuration est utilisée pour effectuer des mesures électriques, aussi bien sous obscurité que sous éclairage.

III. 3. 2. 2 Dispositif expérimental

La **figure III.5** représente le montage expérimental utilisé lors des mesures électriques. Les différentes composantes de ce dispositif sont les suivantes :

- une chambre de mesure (cryostat);
- un groupe de pompage (primaire et secondaire);
- une alimentation de puissance pour le chauffage des échantillons;
- un thermomètre digital pour la lecture de la température;
- un scanner Keithley 706 pour gérer la mesure sur plusieurs échantillons;

- une source de tension type Keithley 230 pour la polarisation des échantillons;
- un électromètre de très haute précision (10^{-15} A) Keithley 617 pour la mesure du courant.

Cette expérience est entièrement automatisée à l'aide d'un programme de contrôle et d'acquisition, conçu au sein de notre laboratoire.

La mesure du courant en fonction de la température est effectuée dans le cryostat sous vide secondaire. Les échantillons sont fixés sur un bloc cylindrique en cuivre à l'aide d'une pâte d'argent pour assurer un bon transfert de chaleur. Ensuite nous collons deux fils électriques sur les électrodes en utilisant la laque d'argent. 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.

Nous rappelons 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 de chauffage, passent tous à travers des passages électriques étanches de haute impédance.

La polarisation V appliquée sur les électrodes est choisie de façon à se situer dans le domaine ohmique là où les caractéristiques $I(V)$ sont linéaires dans toute la gamme des températures étudiées. Dans ce cas, le champ électrique est uniforme entre les électrodes. La conductivité, σ , est déduite du courant par la relation suivante.

$$\sigma = \frac{l}{L \cdot d} \cdot \frac{I}{V}$$

Où :

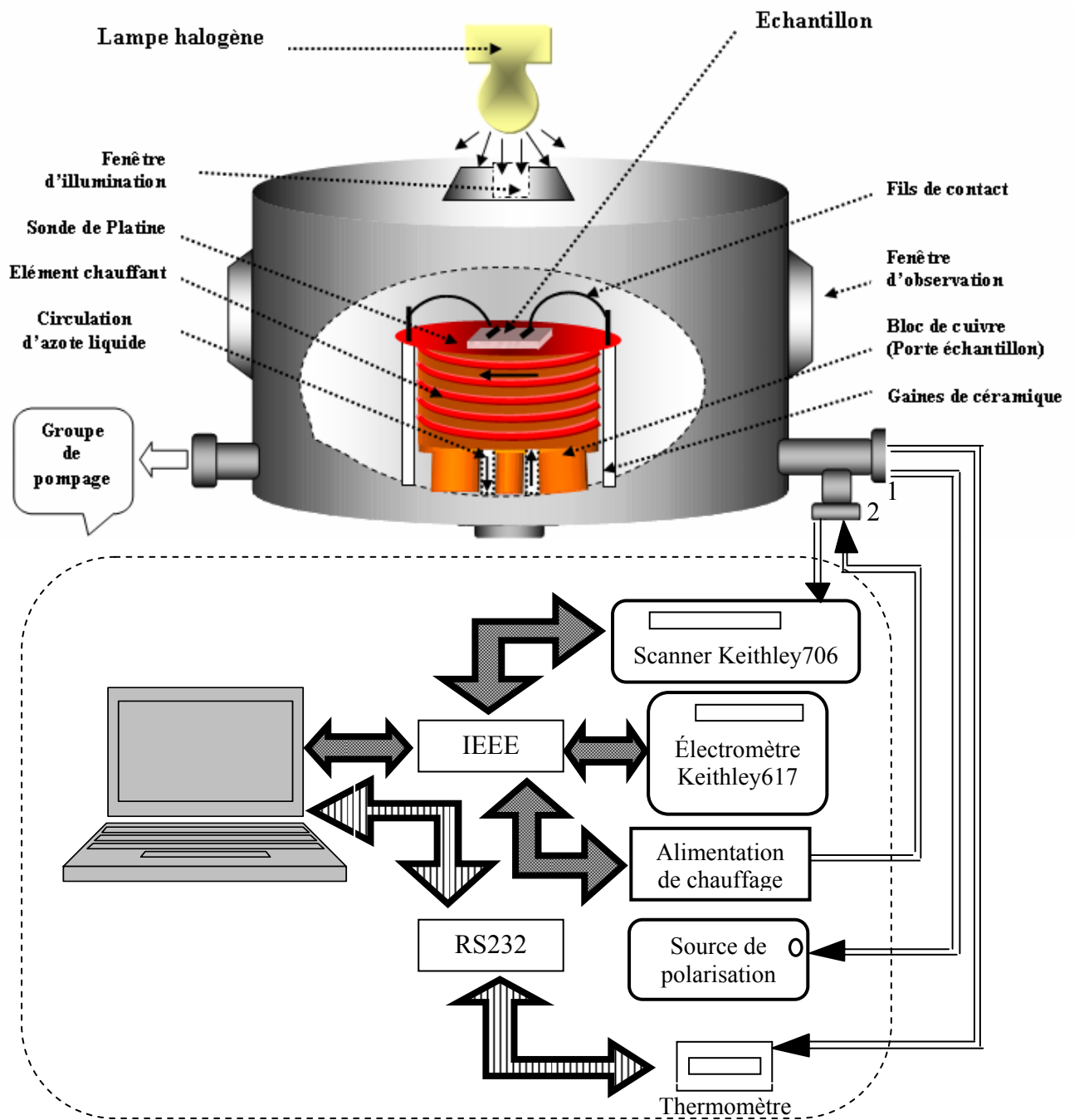
l : distance entre les électrodes;

L : longueur des électrodes;

d : épaisseur de la couche;

I : est le courant;

V : la tension appliquée entre les électrodes.



1 et 2. Passages électriques étanches de haute impédance.

Figure III.5 : Descriptif du banc de mesure électrique

III. 3. 2. 3 Procédure de mesure

Toutes les mesures électriques sont effectuées dans le cryostat à des pressions inférieures à $4 \cdot 10^{-5}$ mbar. Quand ce vide est atteint, nous effectuons la mesure de la conductivité et de la photoconductivité électriques.

Le schéma présenté sur la **figure III.6**, résume toutes les étapes suivies pour faire cette mesure

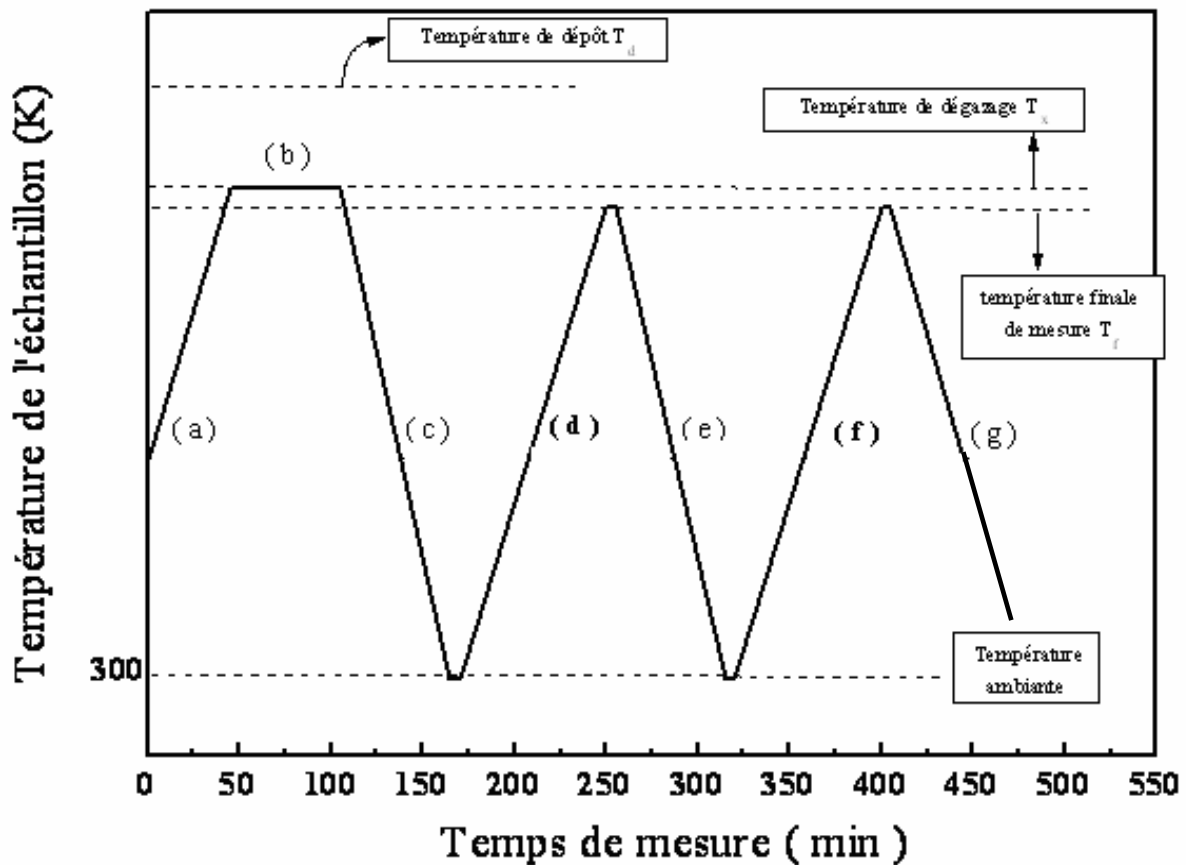


Figure III.6 : Evolution de la température des échantillons pendant la mesure de la conductivité et de la photoconductivité

Les différentes étapes suivies sont résumées comme suite :

- (a) Un chauffage des échantillons de la température ambiante jusqu'à une température T_x .
- (b) Un recuit de soixante minutes à la température T_x .
- (c) Un refroidissement des échantillons de la température T_x jusqu'à la température ambiante (300 K). Ceci se fait par une circulation d'air à travers un conduit creusé dans le porte échantillons.
- (d) Un chauffage de 300 K jusqu'à la température T_f avec une vitesse de chauffage de 5 K/minute.
- (e) Un refroidissement des échantillons de la température T_f jusqu'à 300 K.
- (f) Un chauffage de 300 K jusqu'à la température T_f avec la même vitesse de chauffage utilisée dans l'étape (d). Cette montée en température se fait sous éclairage des échantillons par lumière blanche de 100 mwatts/cm² de puissance.
- (g) Un refroidissement des échantillons de T_f jusqu'à la température ambiante.

La température de recuit T_x , est supérieure à la plus haute température finale de mesure T_f et inférieure à la température de dépôt T_d .

Le recuit à pour but :

- d'effacer tout effet de mémoire (effet Staebler-Wronski [43]) dû à l'exposition de la couche à la lumière ;
- de durcir la pâte d'argent ;
- de dégazer les échantillons et leur support.

La conductivité sous obscurité, σ_{obs} , est relevée au cours de l'étape (d), et la photoconductivité, σ_{ph} , durant l'étape (f). Ces deux mesures nous permettent d'évaluer la sensibilité de l'échantillon à la lumière par le rapport suivant :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma_{ph} - \sigma_{obs}}{\sigma_{obs}}$$

III. 3. 3 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR) est une méthode de caractérisation qui nous permet d'étudier l'environnement locale des atomes de silicium et par conséquent d'avoir des informations précises sur les modes d'incorporation de l'hydrogène dans les couches du a-Si:H. Elle nous permet aussi d'estimer la concentration des différentes configurations des liaisons (Si-H).

Cette technique consiste à soumettre l'échantillon (substrat+couche) à un rayonnement électromagnétique (400 à 7000 cm^{-1}) sous incidence normale et à mesurer l'intensité de rayonnement transmis. Le champ électrique porté par l'onde électromagnétique interagit alors avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans la couche. Cette interaction induit une vibration forcée de certaines liaisons. La fréquence moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse de l'onde excitatrice est absorbée est fonction de l'environnement, de la masse des atomes mis en jeu et de la nature de leurs liaisons. L'absorption a lieu lorsque la fréquence du champ coïncide avec celle de l'une des modes propres de la molécule.

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est effectuée dans notre laboratoire à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer sur une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 cm^{-1} et 7000 cm^{-1} . La mesure des spectres d'absorption infrarouge est effectuée 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. Le traitement des spectres enregistrés se fait selon la procédure suivante :

- lissage des spectres;
- division du spectre de transmission de l'échantillon sur celui du substrat;
- élimination des franges d'interférence dues aux réflexions multiples aux interfaces (couche-air et couche-substrat);
- calcul de l'absorption du film à partir de la formule de Beer-Lambert tel que :

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \log \left(\frac{1}{T} \right)$$

Où :

α : est le coefficient d'absorption infrarouge.

d : l'épaisseur de la couche.

T : la transmission corrigée des franges d'interférences.

Sur la **figure III.7**, on montre les différentes étapes suivies pour le traitement du spectre IR.

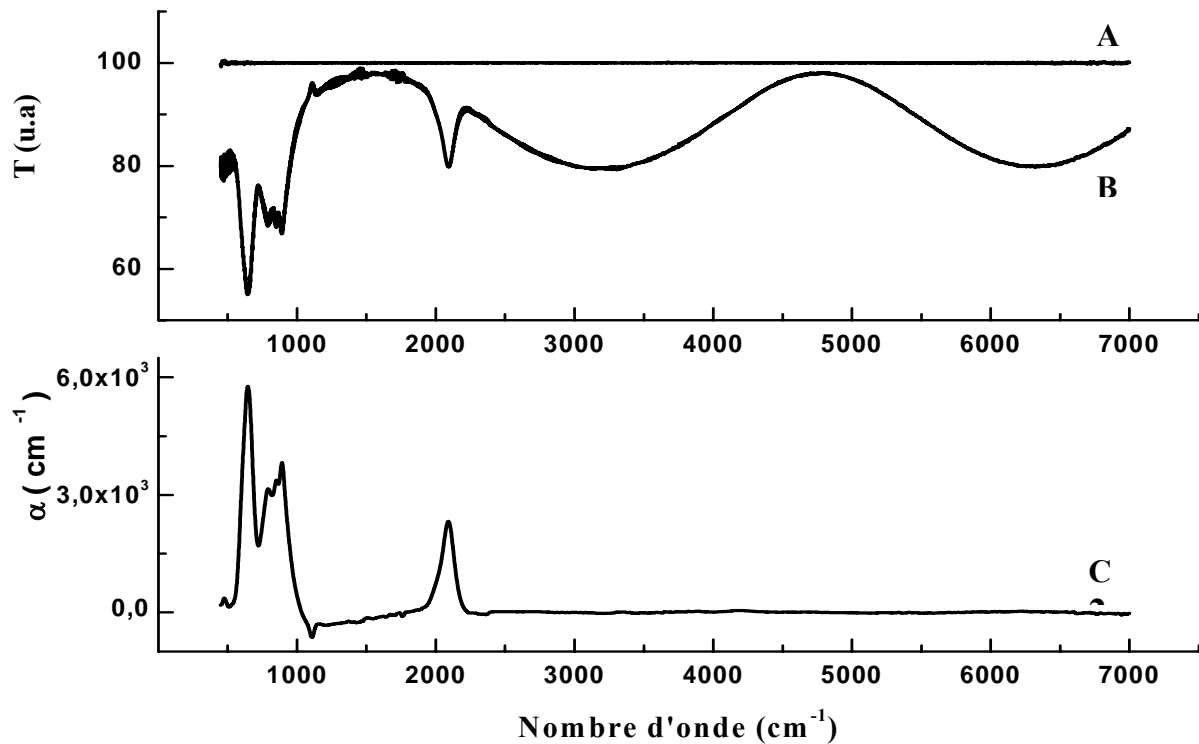


Figure III.7 : Traitement d'un spectre d'absorption infrarouge.

- (A) : Spectre de transmission de la référence « substrat vierge ».
 (B) : Spectre de transmission de l'échantillon « couche + substrat ».
 (C) : Spectre du coefficient d'absorption infrarouge de la couche.

La connaissance de la bande d'absorption qui caractérise le silicium amorphe hydrogéné permet d'accéder à la densité des liaisons vibrantes; dans ce cadre, des développements et des corrections théoriques ont été effectués [44,45]. La densité des liaisons vibrantes est proportionnelle à l'absorption intégrée sous la bande d'absorption (l'aire sous la courbe):

$$N = \underbrace{\left(\frac{2 m \varepsilon_0 n c \omega_0}{\pi (e^{*2})} \right)}_{K(\omega_0)} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \underbrace{\frac{\alpha(\omega)}{\omega}}_I d\omega$$

Où :

I : l'absorption intégrée.

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

N : le nombre de liaisons par unité de volume,

m : la masse réduite du dipôle dans le solide,

ϵ_0 : la permittivité du vide,

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

n : l'indice de réfraction,

c : la vitesse de la lumière,

ω_0 : la fréquence d'excitation,

α : le coefficient d'absorption.

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

La procédure de décomposition utilisée consiste en une déconvolution du spectre d'absorption expérimental par une somme de gaussiennes. Un exemple d'une déconvolution de la bande 2000 cm^{-1} du spectre d'absorption est représenté sur la **figure III.8**.

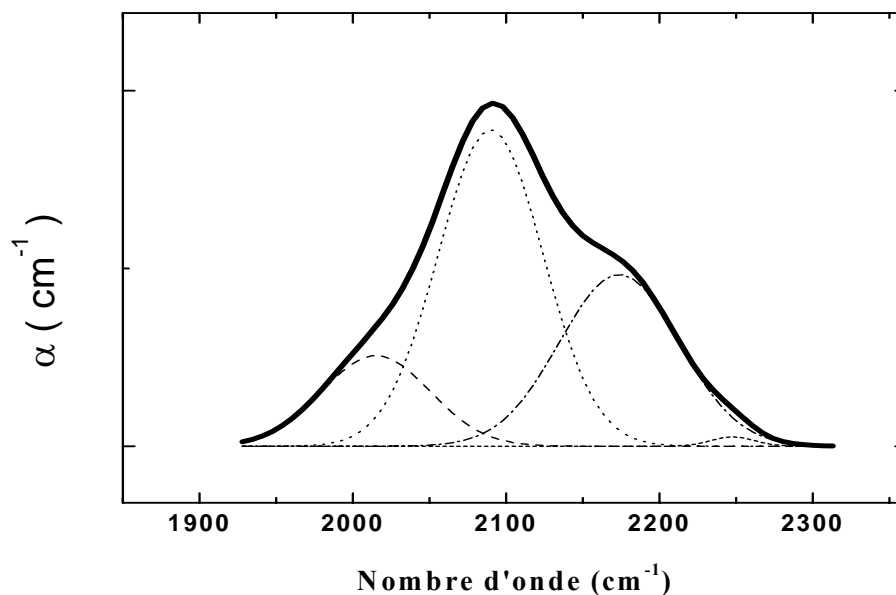


Figure III.8 : Exemple d'une déconvolution de la bande 2000 cm^{-1} d'un spectre d'absorption infrarouge.

III. 3. 4 Spectroscopie Raman

Les mesures de la spectroscopie Raman sont effectuées avec la collaboration du laboratoire de *l'Institut d'électronique et de télécommunications de Rennes (IETR) de l'université de Rennes France*. L'effet Raman est relié à la symétrie selon laquelle les atomes sont disposés, la spectroscopie Raman nous permet donc d'avoir des renseignements sur l'environnement cristallin et d'avoir des indications sur la qualité cristalline du matériau.

Le principe de l'effet Raman est basé sur la diffusion inélastique de la lumière par la matière. il consiste à soumettre l'échantillon à une irradiation par une lumière monochromatique de fréquence ν_0 . Les lasers sont donc les sources idéales pour de telles mesures. La lumière diffusée est de fréquence différente de celle de la lumière incidente [46]. La différence entre les énergies diffusées et incidentes correspond à l'excitation de modes de vibration particuliers.

Le spectre Raman des matériaux désordonnés, comme dans le cas du silicium amorphe hydrogéné, est caractérisé par un large pic localisé autour de 480 cm^{-1} qui correspond au mode Transverse Optique (TO), la largeur de ce pic et sa position sont liées à la structure et à son degré de désordre. En effet, dans le cas du silicium monocristallin, ce pic est plus étroit et se situe à 520 cm^{-1} . Les autres bandes sont communes aux deux états cristallins. Ces bandes sont situées autour de 380 cm^{-1} (Longitudinal Optique (LO)), 310 cm^{-1} (Longitudinal Acoustique (LA)) et 150 cm^{-1} (Transverse Acoustique (TA)).

Un exemple du spectre typique Raman de silicium amorphe hydrogéné est donné dans la **figure III.9**.

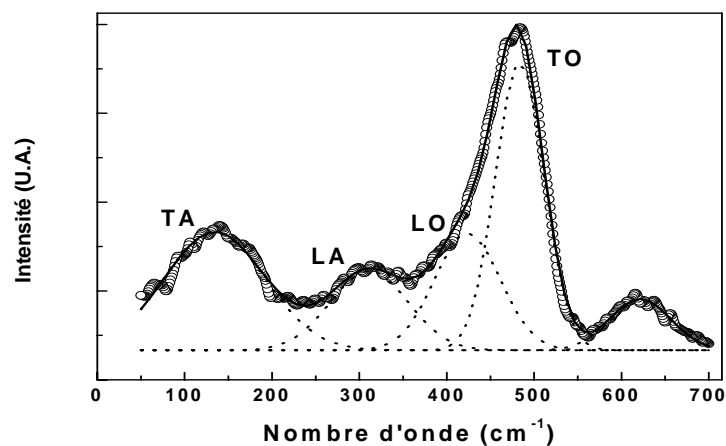


Figure III.9 : Spectre de Raman typique de silicium amorphe hydrogéné.

Signalons que l'étude intégrale de l'évolution des spectres Raman se fait par la décomposition de chaque bande par des gaussiennes. La position de chaque gaussienne et sa largeur à mi-hauteur nous renseignent avec plus de détails sur l'évolution de la structure ou la texture du matériau.

III. 4 Protocole de dépôt

Les échantillons étudiés dans le cadre de ce travail ont été déposés au sein de notre laboratoire par la technique de pulvérisation cathodique assisté d'un magnétron. Rappelons qu'habituellement le dépôt des couches de a-Si :H se fait d'une manière continue [18, 35, 36], autrement dit, les conditions de dépôt restent constantes, ce qui implique que la vitesse de croissance des couches reste constante durant le dépôt.

Notre travail consiste à étudier l'effet de la température de dépôt et l'influence de la polarisation du porte-substrat déposé selon un nouveau protocole de dépôt. Ce nouveau protocole se résume comme suit :

Dans la première étape, nous déposons la première monocouche (quelques dizaines d'angstrœm) dans les conditions habituelles de dépôt. Nous procédons ensuite à l'injection d'une grande quantité d'hydrogène dans la chambre, ceci afin de diminuer fortement la vitesse de dépôt, voir l'annuler [18]. Pour déposer la monocouche suivante dans les mêmes conditions que la première, nous augmentons la vitesse de dépôt en diminuant la quantité d'hydrogène. Le dépôt se fait donc en alternant grande et faible vitesse de dépôt. Cette modulation de vitesse est induite par une injection d'hydrogène modulée dans le temps. Ceci représente un **pulse de dépôt**, qui est répété plusieurs fois afin d'obtenir une multicouche suffisamment épaisse pour être étudiée. Ce protocole peut être qualifié de dépôt en multicouches de très faible épaisseur.

Sur la **figure III.10**, nous schématisons le protocole que nous venons de décrire.

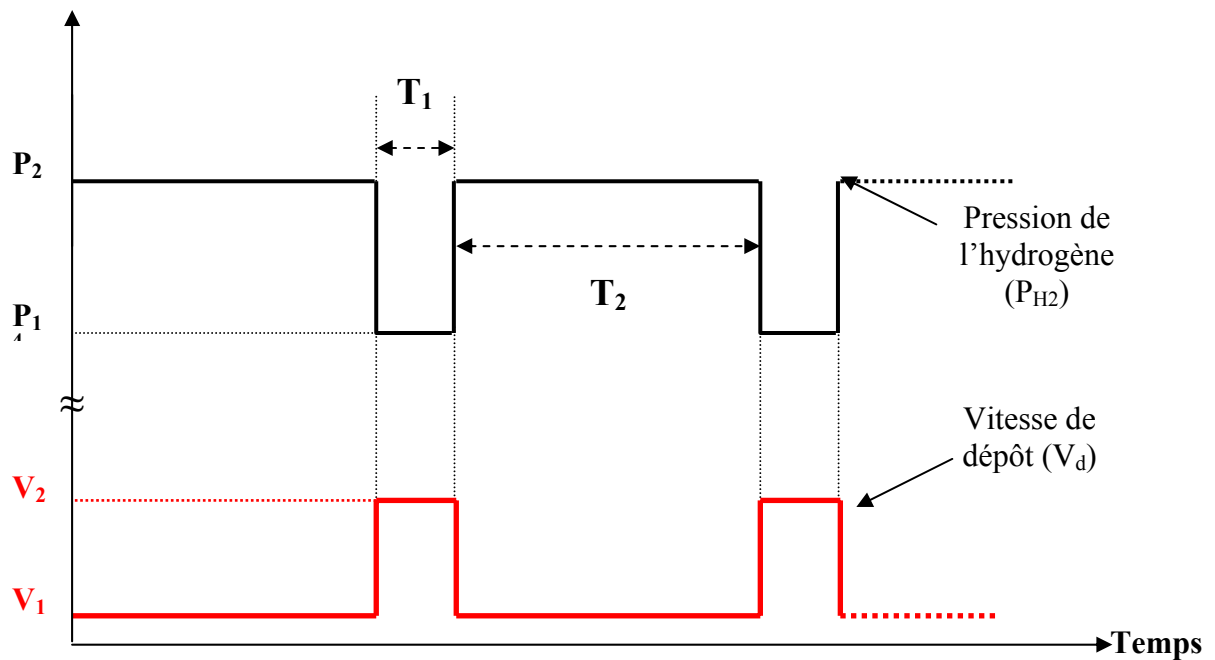


Figure III.10 : Variation de la pression de l'hydrogène et de la vitesse de dépôt selon le protocole adopté.

La vitesse de dépôt de ces échantillons est estimée en divisant l'épaisseur totale sur la somme des périodes à faible pression d'hydrogène :

$$V_d = \frac{d}{NT_1}$$

Avec : d = épaisseur (estimée par transmission optique).

T_1 = temps d'application de la faible pression d'hydrogène P_1 .

T_2 = temps d'application de la forte pression d'hydrogène P_2 .

N = nombre de période de T_1 .

Chapitre IV

RESULTATS
EXPERIMENTAUX ET
DISCUSSION

IV RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons les conditions dans lesquelles les échantillons ont été préparés et nous exposons les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques de caractérisation. Ces résultats sont divisés en deux parties. La première partie présente les résultats de l'effet de la température de dépôt sur les propriétés physicochimiques d'une série d'échantillons. La seconde partie est réservée à l'effet de la polarisation du porte-substrat sur les propriétés physico-chimiques d'une autre série d'échantillons.

Afin de suivre l'évolution du matériau nous effectuons différentes caractérisations. Chacune d'elles nous permet de déterminer des caractéristiques spécifiques du matériau. Elles sont présentées ci dessous :

- La spectroscopie infrarouge (FTIR) : effectuée sur les échantillons déposés sur substrats silicium monocristallin (double faces polies). Cette technique nous permet de déterminer les différentes liaisons existantes dans le matériau, ainsi que leur configuration et d'estimer leurs concentrations.
- La transmission optique : effectuée sur les échantillons déposés sur substrats de verre coming (9075). Cette technique nous permet de déterminer l'épaisseur de la couche, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption optique. A partir de cette dernière nous déterminons le gap optique.
- Les mesures électriques : effectuées sur les échantillons déposés sur les substrats verre coming sur lesquels nous avons déposé des électrodes par évaporation (dans la configuration coplanaire). Ceci nous permet de déterminer la conductivité électrique et son énergie d'activation thermique.
- La spectroscopie Raman : effectuée sur les échantillons déposés sur les substrats verre coming. Elle nous permet d'identifier la structure du matériau.

La détermination de ces caractéristiques est donnée avec plus de détail dans le chapitre précédent.

IV. 1 Effet de la température de dépôt

Dans cette partie nous étudions l'effet de la température de dépôt, T_d , sur les multicouches obtenues. Rappelons que pour cette étude nous avons préparé une série d'échantillons à différentes températures de dépôt en maintenant les autres paramètres constants. Les conditions de dépôt de cette première série sont résumées dans le tableau suivant :

Température de dépôt T_d (°C)	Pression partielle d'argon P_{ar} (mbar)	Pression partielle d'hydrogène $P_1 \leq P_{H_2}$ (mbar) $\leq P_2$	Puissance W (Watts)
200 à 550	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4} \leq P_{H_2} \leq 1$	100

IV. 1. 1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman comme nous l'avons expliqué précédemment est une technique de caractérisation qui nous permet d'avoir des renseignements sur la structure du matériau.

Dans la **figure IV.1** nous avons présenté les spectres Raman de nos échantillons selon leur température de dépôt.

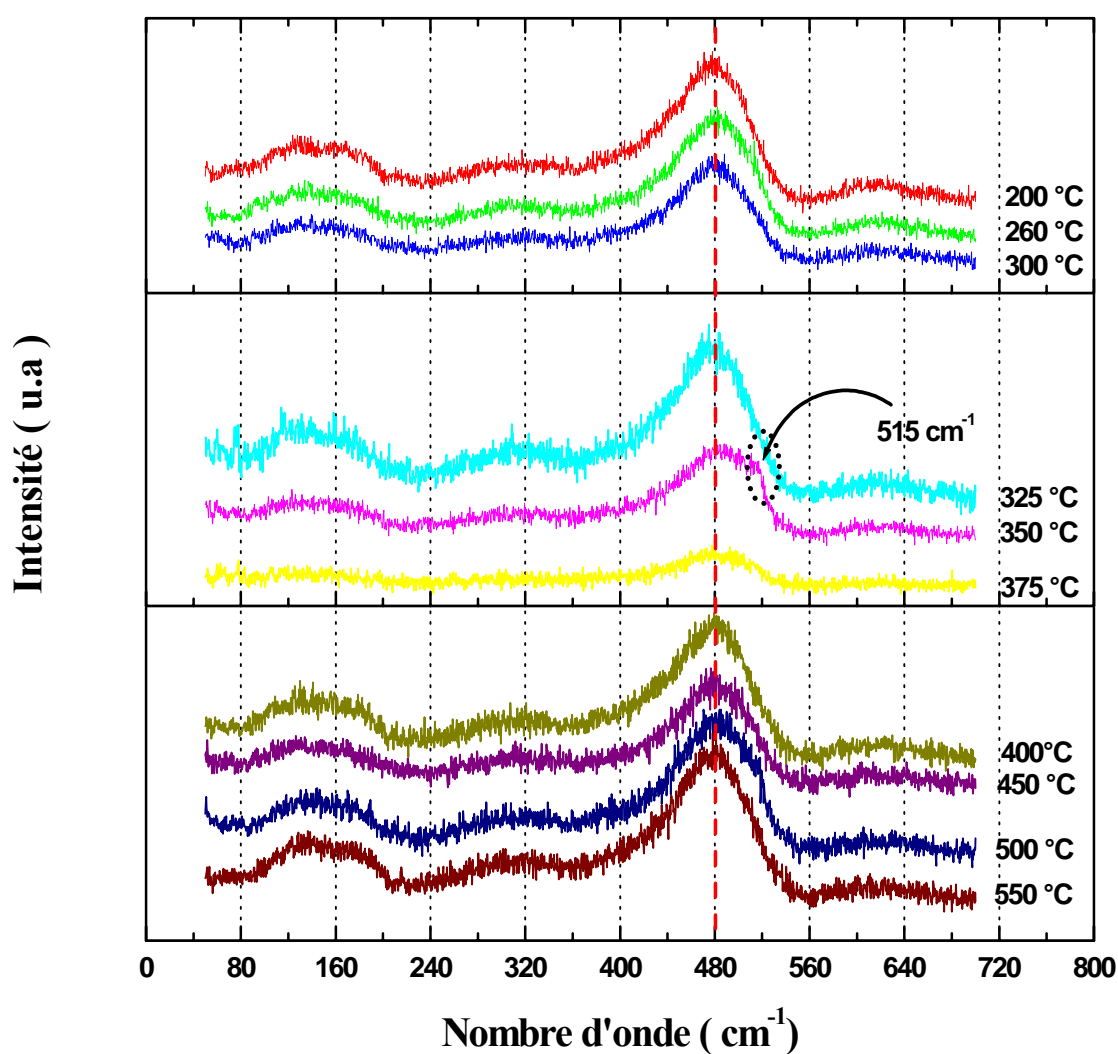


Figure IV.1 : Spectre Raman pour les différentes températures de dépôt.

Nous constatons sur cette figure que cet ensemble de spectres est caractérisé par un large pic localisé autour de 480 cm^{-1} correspondant au mode transverse optique (TO). Les autres bandes situées autour de 380 cm^{-1} , 310 cm^{-1} et 150 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux modes longitudinal optique (LO), longitudinal acoustique (LA) et transverse acoustique (TA)). D'après l'analyse de ces spectres, nous pouvons remarquer qu'ils sont semblables au spectre typique des couches du silicium amorphe hydrogéné. Donc le matériau déposé à ces températures de dépôt peut être considéré comme amorphe. Cependant, la couche préparée à 350 °C fait apparaître un spectre Raman qui présente un épaulement autour de 515 cm^{-1} . L'apparition de cet épaulement indique que le matériau déposé à cette température ne contient pas uniquement de phase amorphe, mais il présente une structure ou une texture qui possède un ordre à grande distance (polycristallin).

Des résultats concernant l'effet de la température sur les couches déposées par le protocole traditionnel établi au sein de notre laboratoire [35], montre que le matériau déposé à des températures inférieures à 600 °C reste encore amorphe, alors qu'il est polycristallin à une température de dépôt de 660 °C .

IV. 1. 2 Spectroscopie infrarouge

Sur la **figure IV.2** nous avons représenté les spectres d'absorption infrarouge obtenus sur l'ensemble des échantillons déposés entre 200°C et 550°C.

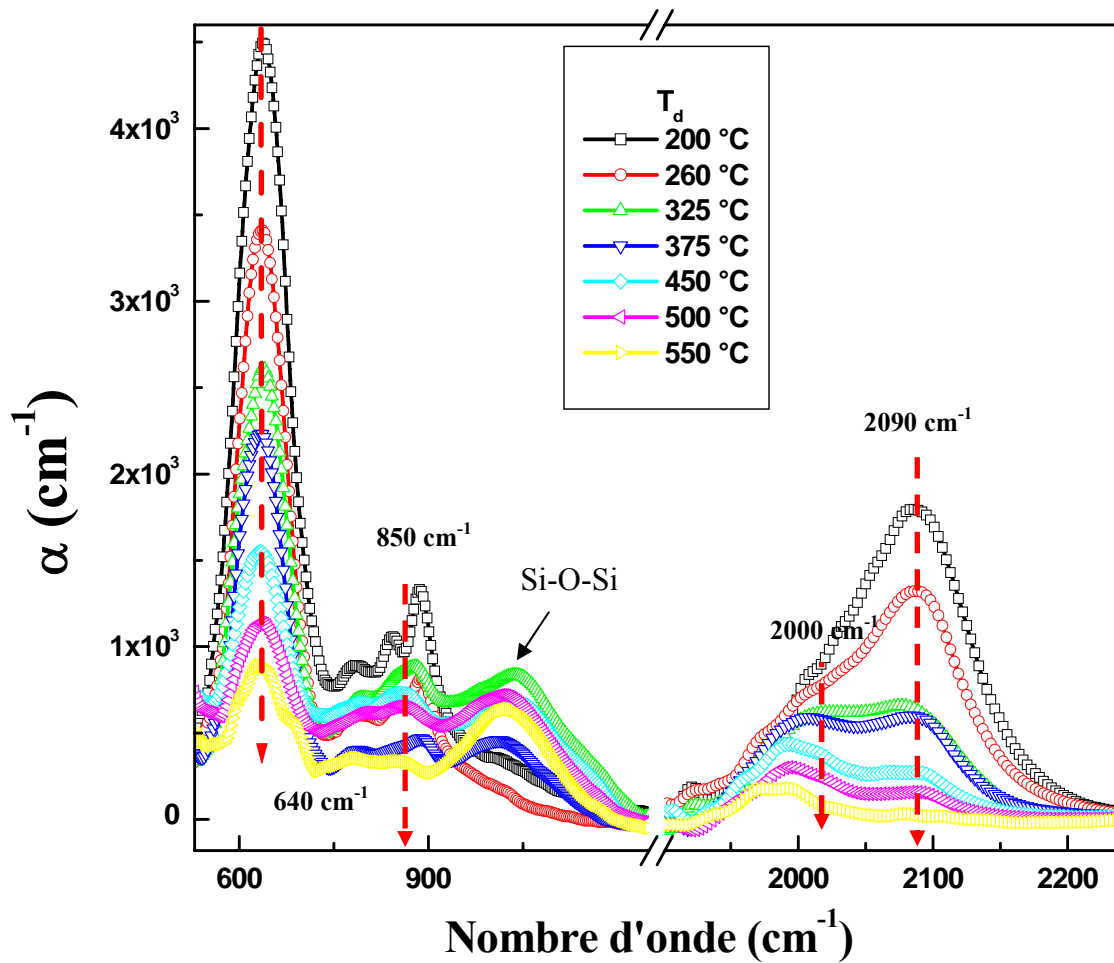


Figure IV.2 : Spectre d'absorption infrarouge pour différentes températures de dépôt.

L'étude de ces spectres nous permet d'identifier les liaisons et leur configuration dans le matériau. Elle nous permet aussi de calculer la concentration de ces liaisons. Nous remarquons qu'il existe quatre bandes d'absorptions qui sont associées à deux sortes de liaisons : les liaisons silicium-hydrogène et silicium-oxygène.

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

- L'absorption à 640 cm^{-1} est attribuée aux modes balancements (wagging/rocking) des liaisons silicium-hydrogène [20,47].
- L'absorption à 2000 cm^{-1} correspond au mode d'élongation (stretching) de la liaison silicium-hydrogène, qui se décompose nettement en deux sous-bandes centrées respectivement à 2000 cm^{-1} (Si-H) et à 2090 cm^{-1} (Si-H₂) [19, 48].
- L'absorption autour de 850 cm^{-1} est attribuée aux modes de flexion (bending) des groupements polyhydrides. Elle est constituée d'un triplet, dont les composantes sont centrées respectivement autour de 790 , 845 et 880 cm^{-1} .
- L'absorption autour de 1100 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation de la liaison silicium-oxygène dans la configuration Si-O-Si [49, 50]. L'appariation de ce pic montre la contamination involontaire de nos couches par l'oxygène.

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

- l'aire sous la bande d'absorption autour de 640 cm^{-1} (mode balancement) diminue lorsque la température de dépôt augmente.
- l'absorption autour de 850 cm^{-1} (mode de flexion) décroît jusqu'à ce qu'elle soit pratiquement nulle à haute température (550°C).
- les aires des deux sous bandes attribuées à 2000 cm^{-1} (Si-H) et à 2090 cm^{-1} (Si-H₂), diminuent.

Les bandes qui se chevauchent nécessitent une déconvolution. Par la suite une détermination de la concentration de chaque configuration de liaison peut être estimée à partir de l'équation suivante:

$$[\text{Si-H}] = K(\omega_0) I(\omega_0)$$

$$\text{Avec : } I(\omega_0) = \int_{\omega_0} \frac{\alpha d\omega}{\omega}$$

$I(\omega_0)$ est l'absorption intégrée de la composante de la bande de fréquence, ω_0 .

$K(\omega_0)$ est la constante de calibrage correspondante.

Sur la **figure IV.3** nous représentons l'évolution de la concentration atomique totale de l'hydrogène lié au silicium en fonction de la température de dépôt. Toutes les modes de vibrations de liaisons Si-H vibrent dans cette bande d'absorption (640 cm^{-1}). Une détermination de cette concentration est estimée à partir de cette bande d'absorption qui est attribuée au mode de balancement avec $K(\omega_0) = 1.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$.

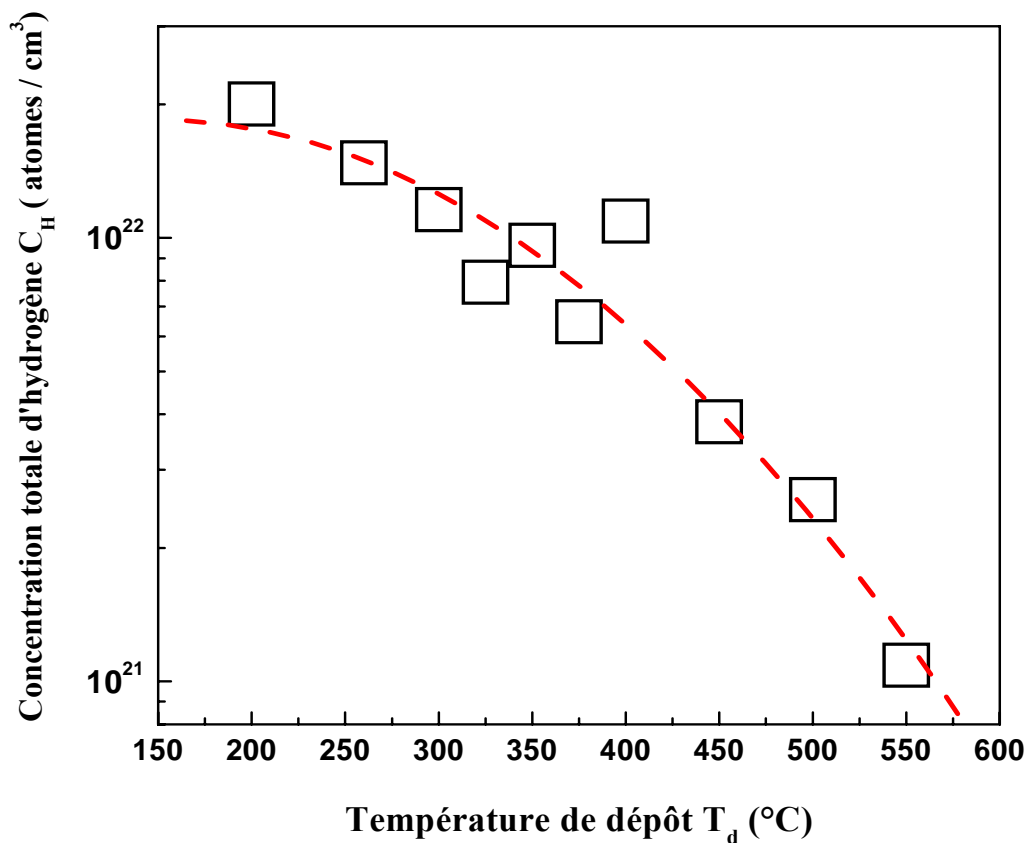


Figure IV.3 : Variation de la concentration atomique totale de l'hydrogène lié au silicium en fonction de la température de dépôt.

Sur cette figure nous constatons une décroissance progressive de la teneur totale en hydrogène lié au silicium lorsque la température de dépôt augmente. Cet effet est observé par plusieurs auteurs [35, 51]. Ceci est dû au fait que l'énergie thermique devient de plus en plus suffisante pour briser les liaisons silicium-hydrogène qui se forment.

La **figure IV.4** représente l'évolution des concentrations atomiques de l'hydrogène lié en monohydrides « Si-H » (2000 cm^{-1}) et en polyhydrides « Si-H₂ » (2090 cm^{-1}) en fonction de la température de dépôt. Ces concentrations sont estimées à partir de la déconvolution de la bande d'absorption autour de 2000 cm^{-1} . Les constantes de calibrage utilisées sont égales à $9 \cdot 10^{19}$, $2.2 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-2}$ pour Si-H et Si-H₂ respectivement.

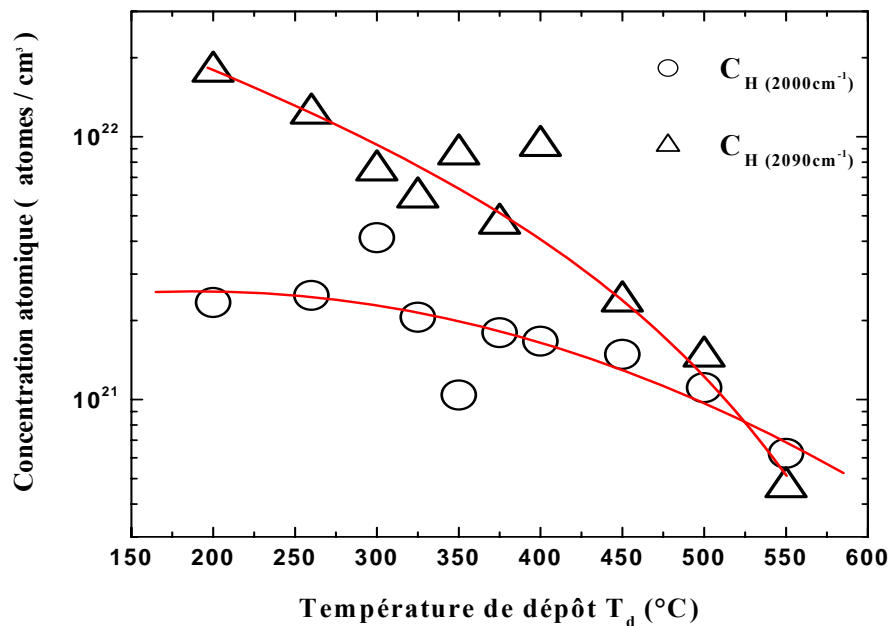


Figure IV.4 : Variation des concentrations des monohydrides (2000 cm^{-1}) et des polyhydrides (2090 cm^{-1}) en fonction de la température de dépôt.

On observe sur cette figure que la concentration des polyhydrides ($C_{H(2090\text{ cm}^{-1})}$) est supérieure à celle des monohydrides ($C_{H(2000\text{ cm}^{-1})}$) dans toute la gamme de variation de la température de dépôt. On remarque aussi que la concentration des polyhydrides diminue brutalement alors que celle des monohydrides diminue légèrement. Ceci peut être expliqué par le fait que l'énergie de liaison des polyhydrides (Si-H₂) est faible et donc de plus en plus difficile à retenir dans le matériau, quand la température de dépôt augmente. Par contre la diminution de la concentration des monohydrides (Si-H) n'est observable qu'à partir de la température de dépôt de 450°C .

En effet, les expériences d'exodiffusion de l'hydrogène montrent que l'hydrogène lié présente deux pics, le premier (liaisons polyhydrides) est centré autour de 400°C et le second (liaison monohydrure) centré autour de 650°C .

Sur la **figure IV.5**, nous avons représenté en fonction de la température de dépôt la variation des paramètres de microstructure R_{2000} et R_{2090} , définis comme suit :

$$R_{2000} = I_{2000} / (I_{2000} + I_{2090}),$$

$$R_{2090} = I_{2090} / (I_{2000} + I_{2090})$$

Où: I_{2000} et I_{2090} sont les absorptions intégrées (l'aire sous la courbe) des bandes centrées respectivement à 2000 et 2090 cm^{-1} .

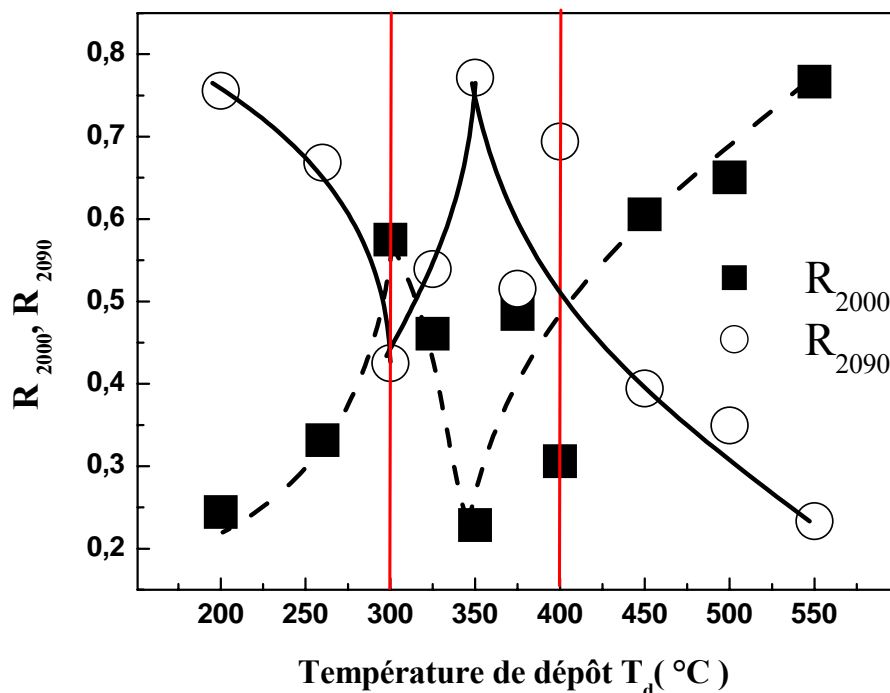


Figure IV.5 : Variation de paramètres de microstructure (R_{2000} et R_{2090}) en fonction de la température de dépôt.

Nous remarquons sur cette figure que les deux paramètres varient différemment dans trois gammes de température. Pour les températures comprises entre 200°C et 300°C et entre 400°C et 550°C, la variation de ces paramètres est similaire à celle de la littérature. Par contre pour les températures comprises entre 300°C et 400°C, la variation de ces paramètres peut indiquer que ce domaine de température est un domaine critique. Nous allons voir par la suite que ce domaine influe sur les caractéristiques électriques de nos couches, soit par une amélioration soit par une détérioration.

IV. 1. 3 Caractéristiques optiques

Par les mesures de transmission optique, nous avons déterminé quelques grandeurs caractéristiques du matériau telles que l'épaisseur de la couche, l'indice de réfraction statique, le coefficient d'absorption optique et du gap optique.

Sur les **figures IV.6** et **IV.7**, nous avons représenté l'évolution du coefficient d'absorption optique dans les deux représentations : α et $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (représentation de Tauc) respectivement en fonction de $(h\nu)$ pour différentes températures de dépôt.

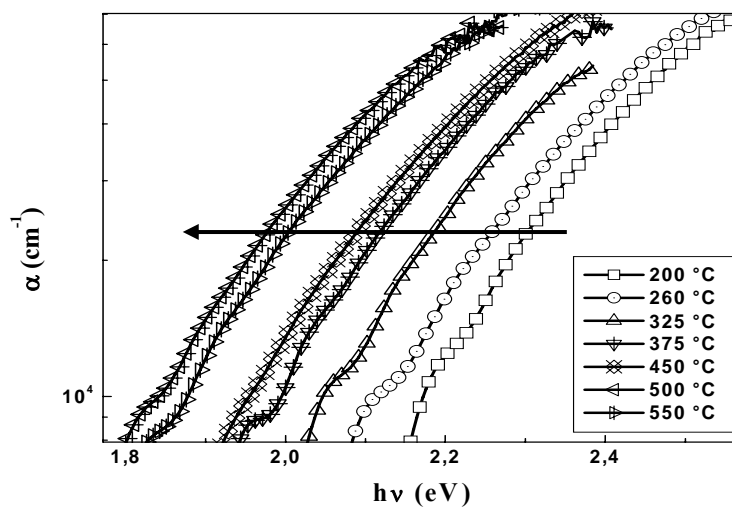


Figure IV.6 : Coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie des photons.

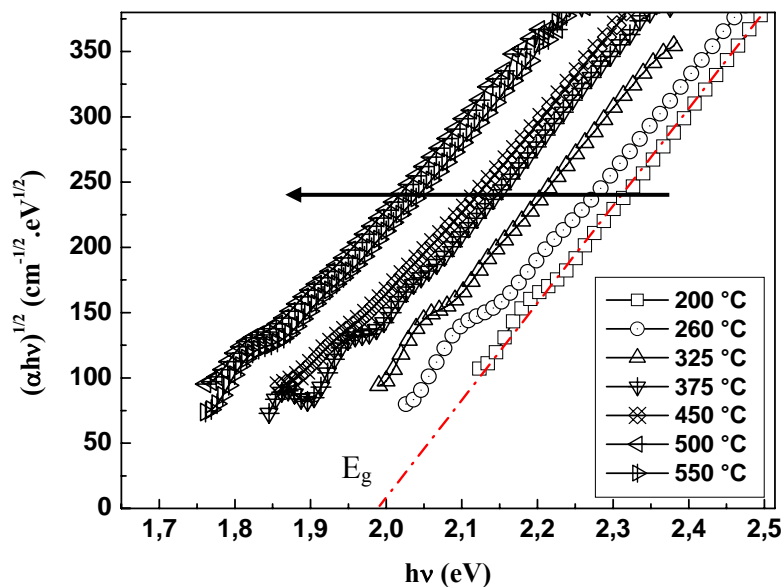


Figure IV.7 : Coefficient d'absorption optique dans la représentation de Tauc.

Sur ces figures, nous remarquons que le front d'absorption se déplace vers les faibles énergies de photon quand T_d augmente de 200°C à 550°C .

La représentation de $T_{\text{auc}} (\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ (**figure IV.7**), nous permet d'extraire la valeur du gap optique, E_g , par extrapolation de cette droite de corrélation en utilisant la relation suivante :

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

pour laquelle $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ pour $h\nu = E_g$.

La variation de E_g , ainsi déterminée, est représentée sur la **figure IV.8** en fonction de la température de dépôt.

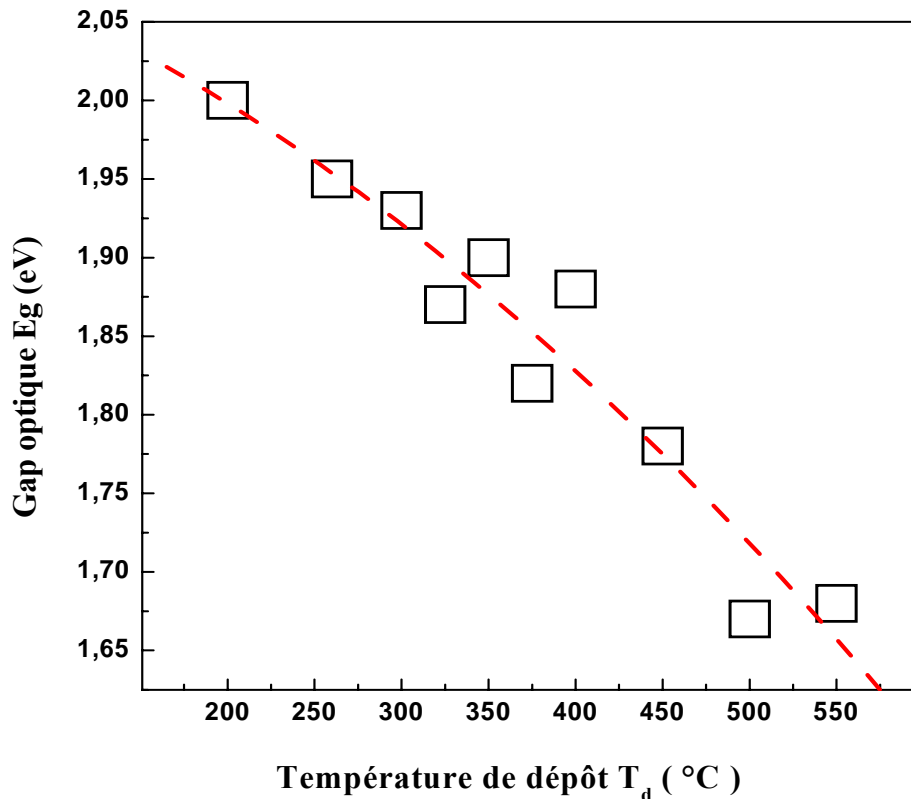


Figure IV.8 : Variation du gap optique E_g en fonction de la température de dépôt.

Nous constatons sur cette figure que l'augmentation de la température de dépôt entraîne une diminution du gap optique. En effet, celui-ci diminue de 2 à 1.65 eV quand T_d

varie de 200°C à 550°C. Ceci est expliqué par le fait que l'hydrogène est de plus en plus difficile à le retenir dans le matériau quand T_d augmente [51, 53, 54] ceci est justifié par les résultats de l'absorption infrarouge (**figure IV.3**). Il est bien établie que l'incorporation de l'hydrogène dans le matériau engendre une augmentation du gap optique par effet d'alliage et de relaxation [19, 48, 52].

L'évolution de l'indice de réfraction statique en fonction de la température de dépôt est représentée sur la **figure IV.9**.

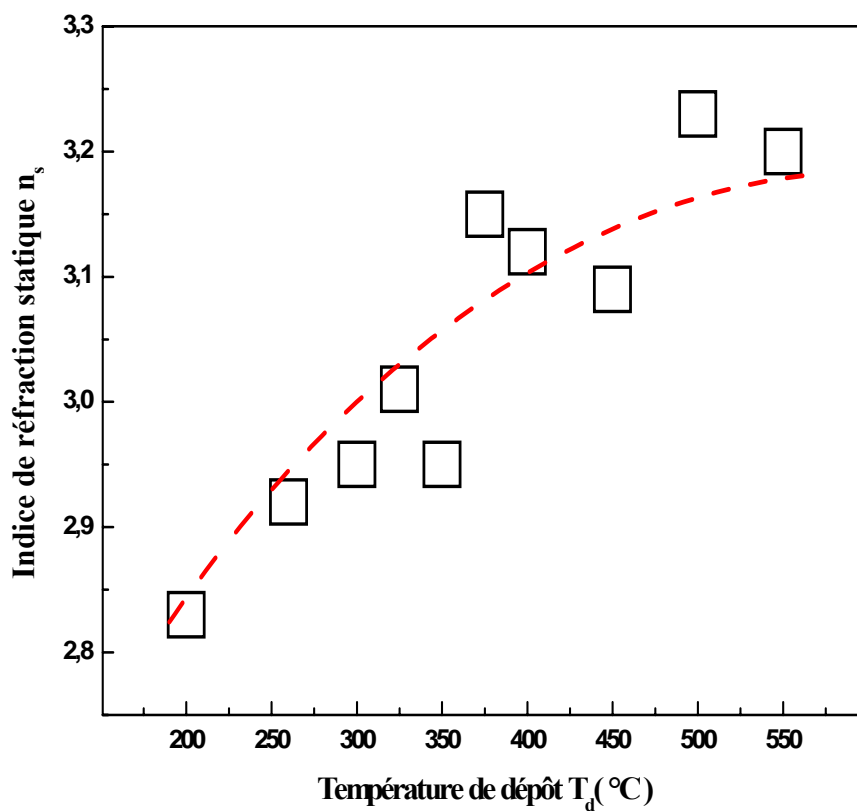


Figure IV.9 : Variation de l'indice de réfraction statique en fonction de la température de dépôt.

Nous remarquons que l'indice de réfraction statique (n_s) augmente avec l'augmentation de la température de dépôt. Ce type d'évolution de l'indice de réfraction statique est similaire à ceux obtenus par des travaux antérieurs dans notre laboratoire [35], et aussi par d'autres techniques de dépôt [51]. Cette augmentation est probablement due à l'augmentation de la compacité du matériau [19,48]. Donc lorsque la température de dépôt augmente notre matériau devient de plus en plus compacte.

IV. 1. 4 Conductivité électrique en fonction de la température

Après l'élaboration de nos échantillons, nous avons effectué les mesures de la conductivité électrique en fonction de la température sous obscurité notée σ_{obs} . Rappelons que au-delà de la température ambiante, la conductivité suit une variation linéaire en fonction de l'inverse de la température de mesure dans la représentation d'Arrhenius :

$$\text{Log}(\sigma) = f(1000/T)$$

Cette conduction correspond donc à une conduction thermiquement activée. Elle est décrite

dans la littérature comme suit : $\sigma_{obs} = \sigma_0 \exp(-E_a/K_b T)$, Où :

σ_0 : constante indépendante de la température.

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

K_b : constante de Boltzmann.

Ce comportement est attribué à une conduction dans les états étendus de la bande de conduction.

La **figure IV.10**, montre la variation de la conductivité sous obscurité en fonction de $1000/T$ de l'ensemble des échantillons déposés à des températures allant de 200°C à 550°C.

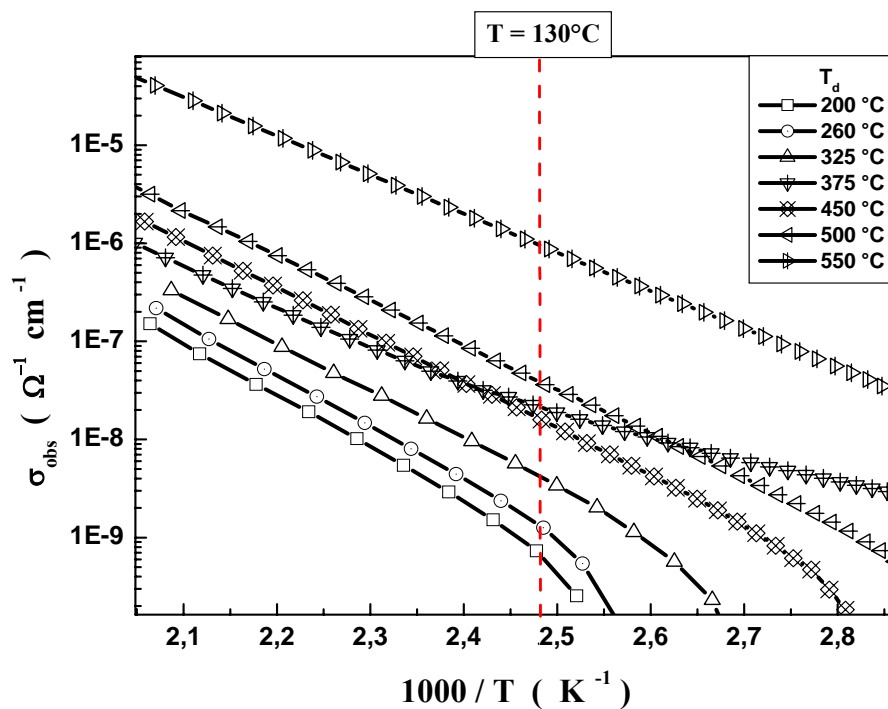


Figure IV.10 : Représentation d'Arrhenius de la conductivité électrique sous obscurité en fonction de $1000/T$ pour différentes températures de dépôt.

Sur cette figure, nous remarquons que la linéarité de σ_{obs} en fonction de $1000/T$, est observée au delà de la température de mesure de 130°C . Dans ce qui suit, nous comparons les valeurs de σ_{obs} des échantillons pour la température ($T=155^\circ\text{C}$), ainsi que celles de l'énergie d'activation (E_a), qui sera estimée à partir de cette température.

Sur la **figure IV.11** nous représentons les valeurs de σ_{obs} en fonction de T_d .

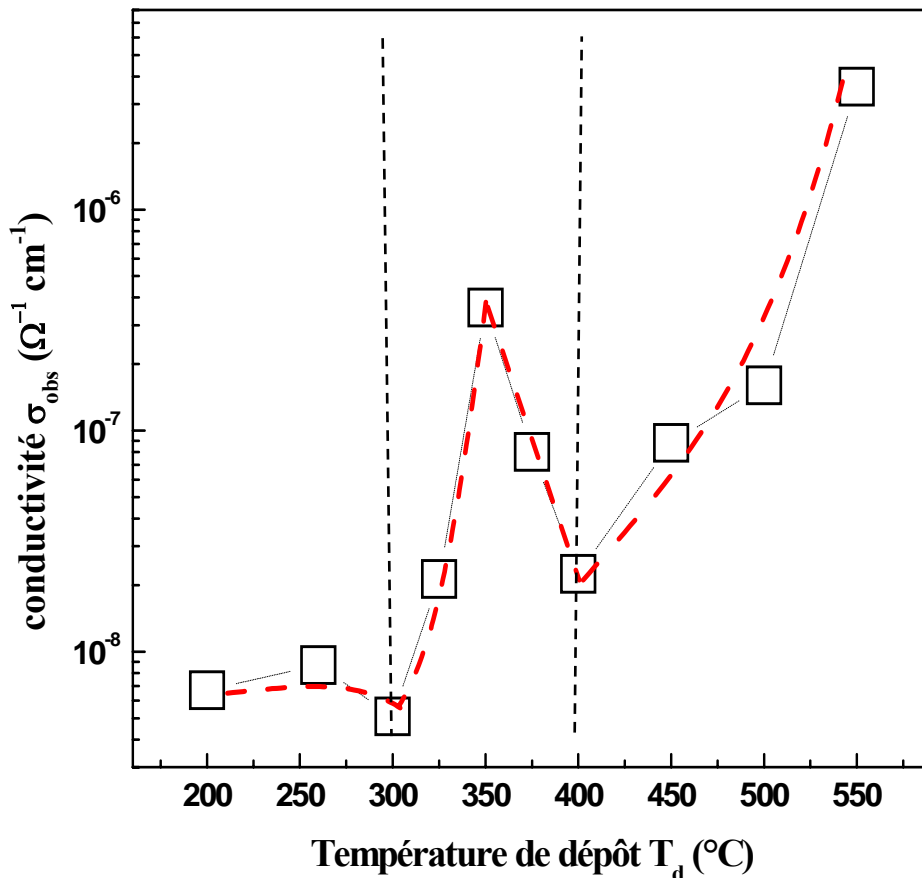


Figure IV.11 : Valeurs de σ_{obs} mesurées à la température (155°C) en fonction de la température de dépôt T_d .

Nous constatons sur cette figure, que l'évolution de la conductivité sous obscurité présente des comportements distincts, selon trois gammes de variation de la température de dépôt.

Dans la première gamme de température comprise entre 200°C et 300°C , nous remarquons que la conductivité sous obscurité en fonction de la température varie peu.

Dans la deuxième gamme de température les valeurs de σ_{obs} augmentent brusquement de deux décades environ à $T_d=350^\circ\text{C}$. Dans la même gamme de température, nous observons une réduction notable de la conductivité pour T_d comprise entre 350°C et 400°C . Nous pouvons conclure que cette gamme de température de 300°C à 400°C présente une particularité qui peut être liée au protocole de dépôt adopté dans ce travail et donc à un changement assez brutal de la structure.

Dans la troisième gamme de températures de dépôt comprises entre 400°C et 550°C , σ_{obs} augmente de nouveau.

L'évolution de l'énergie d'activation thermique de la conductivité électrique, E_a , en fonction de la température de dépôt est présentée sur la **figure IV.12**. Rappelons que E_a est l'écart énergétique entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction ($E_a = E_c - E_f$). La détermination de E_a s'effectue dans une gamme de température de mesure analogue pour tous les échantillons.

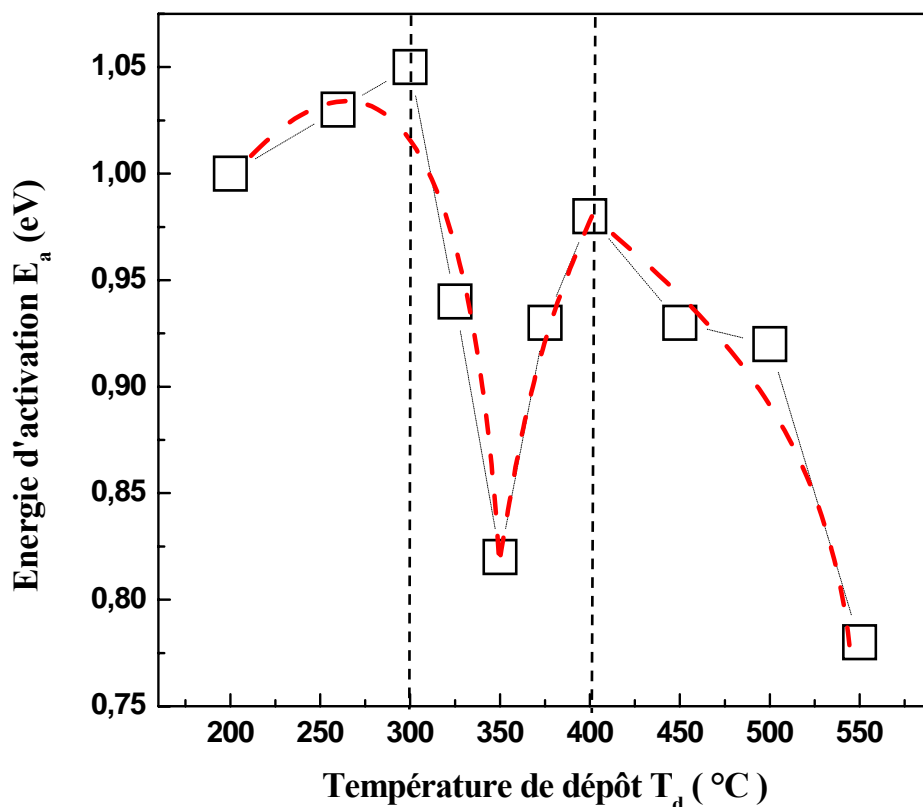


Figure IV.12 : Variation de l'énergie d'activation thermique en fonction de la température de dépôt T_d .

Sur cette figure nous remarquons que l'évolution de l'énergie d'activation thermique en fonction de la température de dépôt se comporte de façon opposée à l'évolution de la conductivité sous obscurité. On retrouve donc les trois domaines de température précédents, ainsi les accidents de la courbe se trouvent entre 300 et 400°C. Dans ces trois domaines nous observons que :

- $200^{\circ}\text{C} \leq T_d \leq 300^{\circ}\text{C}$: une légère variation de E_a de 1 à 1.05 eV.
- $300^{\circ}\text{C} \leq T_d \leq 400^{\circ}\text{C}$: on assiste dans un premier temps à une diminution rapide de l'énergie d'activation qui passe de 1.05 eV, à 300°C, à 0.8 eV à 350°C. Puis E_a augmente jusqu'à 400°C.
- $400^{\circ}\text{C} \leq T_d \leq 550^{\circ}\text{C}$: Dans cette troisième gamme les valeurs E_a changent d'évolution par une décroissance remarquable.

Une énergie d'activation thermique plus élevée (E_a) est généralement attribuée à un matériau amorphe plus désordonné ainsi qu'à une teneur en hydrogène plus élevée [56]. Cela est valable pour les échantillons préparés au-dessous de $T_d = 300^{\circ}\text{C}$.

IV. 1. 5 Discussion

Nous reprenons sur la **figure IV.13** l'évolution des différentes caractéristiques essentielles du matériau en fonction de la température de dépôt, ceci dans le but de les confronter et de les discuter. Sur cette figure nous représentons le taux d'hydrogène lié au silicium (**Fig.IV.13a**), le gap optique (**Fig.IV.13b**), l'indice de réfraction statique (**Fig.IV.13c**), les paramètres de microstructure (R_{2000} et R_{2090}) (**Fig.IV.13d**), ainsi que la conductivité sous obscurité et l'énergie d'activation (**Fig.IV.13e**).

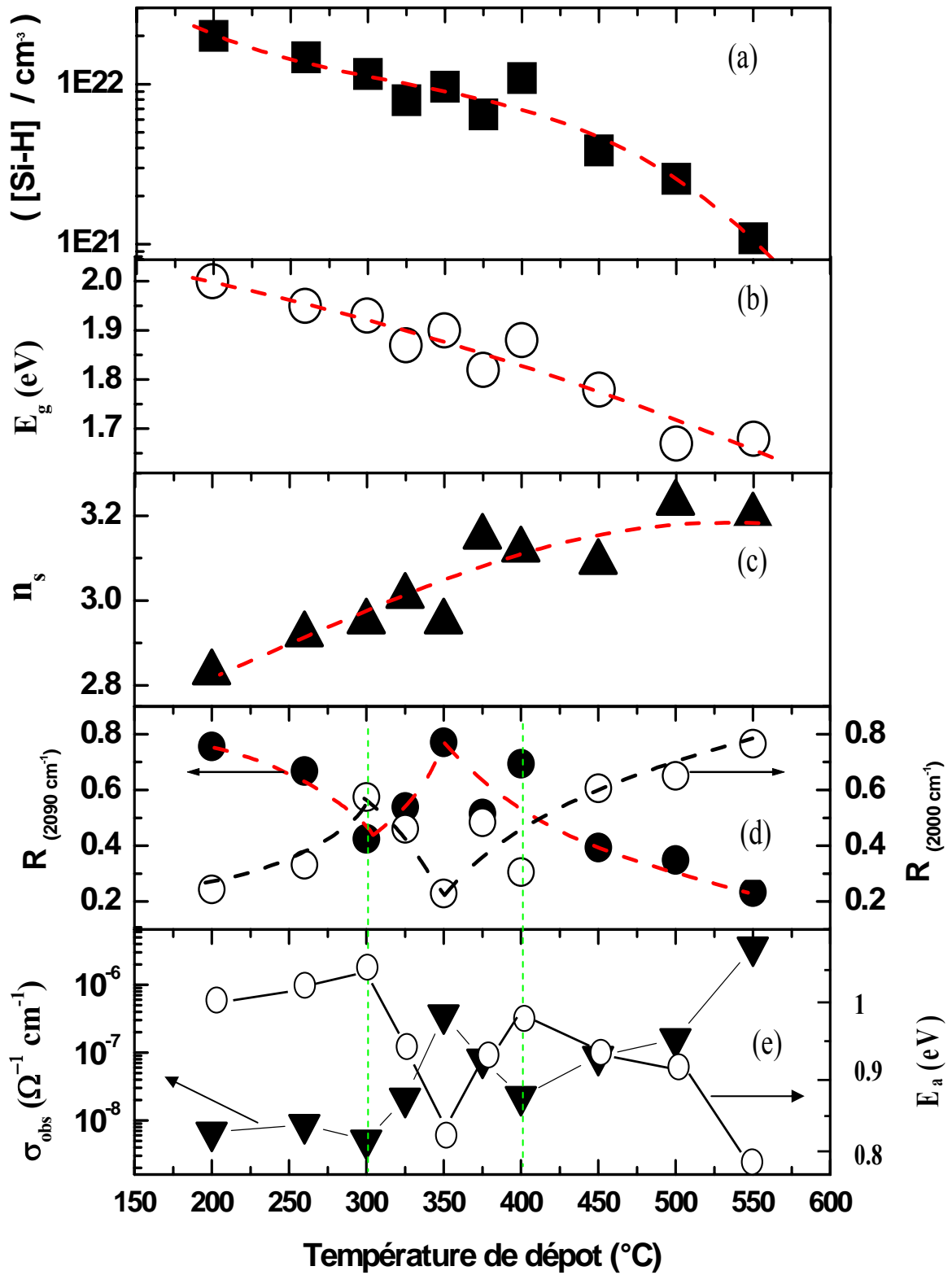


Figure IV.13 : Variation de : C_H (a) ; E_g (b) ; n_s (c) ; $R_{(2090)}$ et $R_{(2000)}$ (d) ; σ_{obs} et E_a (e) en fonction de la température de dépôt

La **figure IV.13** montre bien que la température de dépôt influe considérablement sur les paramètres qui caractérisent notre matériau car toutes les variations de ces caractéristiques sont appréciables.

Sur la **figure IV.13a**, on note une décroissance progressive de la teneur totale en hydrogène lorsque la température de dépôt augmente. Cette décroissance peut être expliquée par le fait qu'il est de plus en plus difficile de préserver les liaisons avec l'hydrogène quand la température de dépôt augmente [35]. Une même évolution est observée dans le cas du gap optique. En effet, nous constatons sur la **figure IV.13b** que l'augmentation de la température de dépôt entraîne une diminution du gap optique. Ces deux résultats sont en bonne accord, car nous savons que l'incorporation de l'hydrogène entraîne, d'une manière générale, l'élargissement du gap optique par effet d'alliage [19, 48, 52].

Sur la **figure IV.13c**, nous remarquons que l'indice de réfraction statique (n_s) augmente avec l'augmentation de la température de dépôt. Ce type d'évolution est similaire aussi bien à celles obtenues antérieurement dans notre laboratoire [35] qu'à celles obtenues par d'autres techniques de dépôt [51]. Cette augmentation de l'indice de réfraction statique est généralement attribuée à l'augmentation de la compacité du matériau.

Sur la **figure IV.13d et IV.13e**, nous remarquons que les paramètres de microstructure ($R_{(2000)}$ et $R_{(2090)}$), la conductivité électrique sous obscurité et l'énergie d'activation présentent tous des comportements distincts selon les trois gammes de température définies précédemment. La variation de ces caractéristiques ($R_{(2000)}$ & $R_{(2090)}$, σ_{obs} et E_a) nous permet de conclure que la gamme de la température de dépôt comprise entre 300°C et 400°C est une gamme critique.

Une interprétation de ces résultats peut se faire en prenant en compte la variation des paramètres caractéristiques de la structure qui dépend fortement de la température de dépôt.

Le dépôt à faible température (200°C à 300°C) favorise la formation des complexes SiH_2 , $(\text{SiH}_2)_n$ et conduit généralement à un matériau présentant une forte hétérogénéité et une mauvaise qualité électronique. Cette dégradation des propriétés électriques est due principalement à la faible mobilité des espèces réactives qui sont figées lorsqu'ils entrent en contact avec le substrat (l'énergie thermique n'est pas suffisante), d'où le fait qu'on peut voir que les liaisons polyhydrides sont plus importantes dans cette gamme de température.

Par contre, les hautes températures de dépôt (400°C à 550°C) limitent l'incorporation de l'hydrogène et favorise la formation de sites monohydrides (SiH) en permettant une meilleure relaxation structurale du réseau. L'augmentation de σ_{obs} et la chute brutale de E_a ne peuvent être expliquées que par la réduction du désordre structural dans le réseau (longueurs de liaisons Si-Si moins distordues et une réduction dans la dimension moyenne des défauts [55]).

L'étude de la température de dépôt montre que les couches déposées entre 300°C et 400°C présentent des comportements distincts et des propriétés particulières. En effet, la couche déposée à 350°C présente de bonnes caractéristiques électriques et son spectre Raman présente un épaulement autour de 515 cm^{-1} . L'apparition de cet épaulement montre que cette couche contient une phase cristalline qui baigne dans la phase amorphe. La particularité observée dans ce domaine de température peut être expliquée principalement par le mécanisme de croissance généré par le nouveau protocole de dépôt adopté permettant une combinaison de deux effets : l'effet de l'hydrogène et l'effet de l'énergie thermique pendant le dépôt. Nous rappelons que notre protocole de dépôt consiste en un dépôt alterné de plusieurs couches séparées par un temps d'arrêt. Pendant ce temps la monocouche est exposée au plasma (phase de traitement) où quelques atomes de l'hydrogène liés dans les groupes Si-H peuvent se transférer à d'autres configurations de liaisons ou bien casser les liaisons faible Si-Si. Ces nouveaux arrangements peuvent établir un changement structural soit par une amélioration ou bien par une détérioration. Des études ont montré que les propriétés des couches de a-Si:H sont améliorées par la variation de nombre de cycles et le temps du traitement du plasma [61]

Ce domaine de température devrait être exploré avec plus de détails pour l'obtention d'un matériau polycristallin à faible température en suivant le protocole proposé dans le cadre de ce travail. En effet, des études antérieures au sein de notre laboratoire ont montré que les couches déposées selon le protocole habituel, restent toujours amorphes jusqu'à des températures inférieures à 600°C. Nous sommes donc arrivés à des températures moins importantes (350 °C) à faire un début de cristallisation.

IV. 2 Effet de la polarisation du porte-substrat sur les propriétés du matériau

Nous allons voir dans cette partie les résultats concernant l'effet de la polarisation du porte-substrat sur les propriétés du matériau déposé par le nouveau protocole de dépôt. L'objectif est de pouvoir diminuer ou éliminer la contamination de nos couches en oxygène, sachant qu'une forte contamination en oxygène dégrade les propriétés optoélectroniques et rend le matériau impropre à des applications en électronique.

Pour cette étude, nous avons préparé une deuxième série d'échantillons, dont les conditions de dépôt sont résumées dans le tableau suivant :

Température de dépôt Td (°C)	Pression partielle d'argon P_{ar} (mbar)	Pression partielle d'hydrogène P_{H2} (mbar) P₁ ≤ P_{H2}(mbar) ≤ P₂	Puissance W (Watts)	Polarisation du porte-substrat (Volt)
150	10⁻⁴	2.10⁻⁴ ≤ P_{H2} ≤ 1	100	-200 à +50

IV. 2. 1 Spectroscopie infrarouge

a- Echantillon déposé sans polarisation du porte-substrat (polarisation flottante)

Sur la **figure IV.14** nous présentons le spectre d'absorption infrarouge d'un échantillon préparé en polarisation flottante.

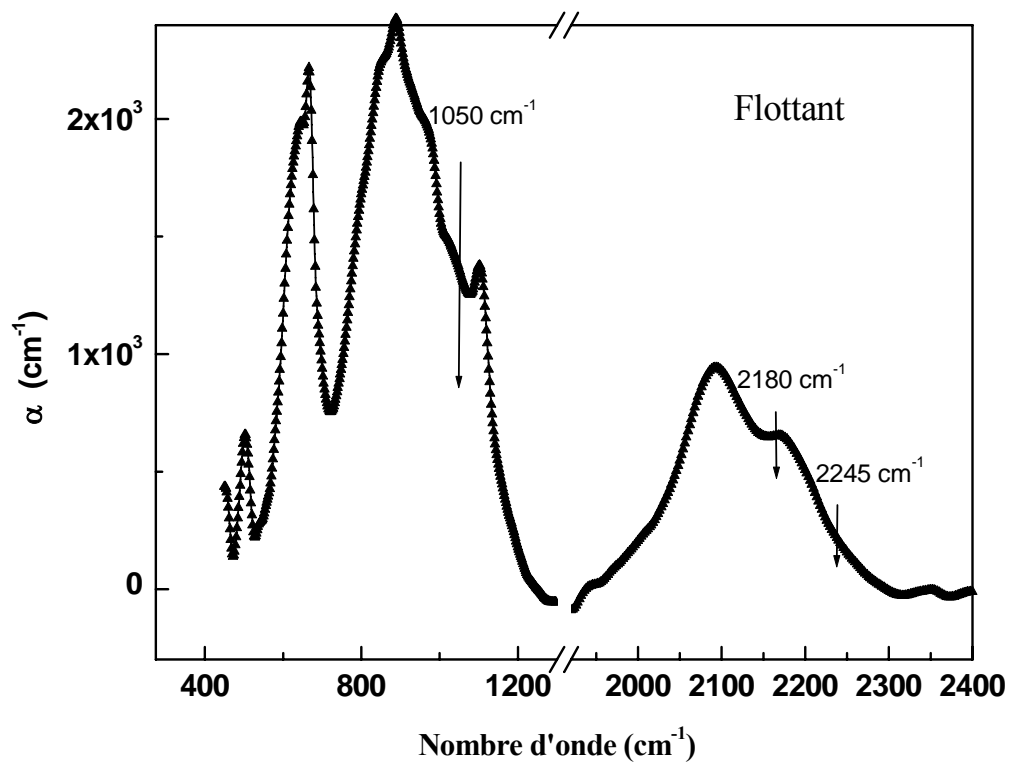


Figure IV.14 : Spectre d'absorption infrarouge d'un échantillon préparé sous polarisation flottante.

Nous observons sur cette figure la présence des principales bandes d'absorption qui caractérisent la couche de a-Si:H. Nous remarquons aussi que ces dernières bandes sont accompagnées d'une bande localisée autour de 1050 cm^{-1} . L'analyse du spectre indique, en premier lieu, que l'échantillon est dans un stade avancé d'oxydation comme l'atteste:

- la présence d'une bande intense autour de 1050 cm^{-1} avec un épaulement vers 980 cm^{-1} .
- l'apparition des bandes attribuées aux modes d'élongation des liaisons Si-H à 2180 et 2245 cm^{-1} au lieu de 2000 et 2090 cm^{-1} .

La bande à 1050 cm^{-1} correspond au mode d'élongation de la liaison Si-O dans les groupes Si-O-Si. Les bandes vers 2180 et 2245 cm^{-1} sont dues au mode d'élongation de la liaison Si-H dans des structures O_ySiH_x [49,50]. Ces premiers résultats concernant l'analyse de l'oxydation des couches déposées nous a amené à étudier l'évolution de l'oxyde dans la

matrice de a-Si :H au cours du temps. Dans ce cadre nous avons effectué des enregistrements de spectre d'absorption infrarouge à des intervalles de temps de 10 jours sur l'échantillon exposé à l'air ambiant. Ces mesures sont les suivantes :

M 1 : le spectre a été enregistré immédiatement après l'élaboration de l'échantillon.

M 2 : le spectre a été enregistré 10 jours après l'élaboration de l'échantillon.

M 3 : le spectre a été enregistré 20 jours après l'élaboration de l'échantillon

Les différents spectres enregistrés sont représentés sur la **figure IV.15**.

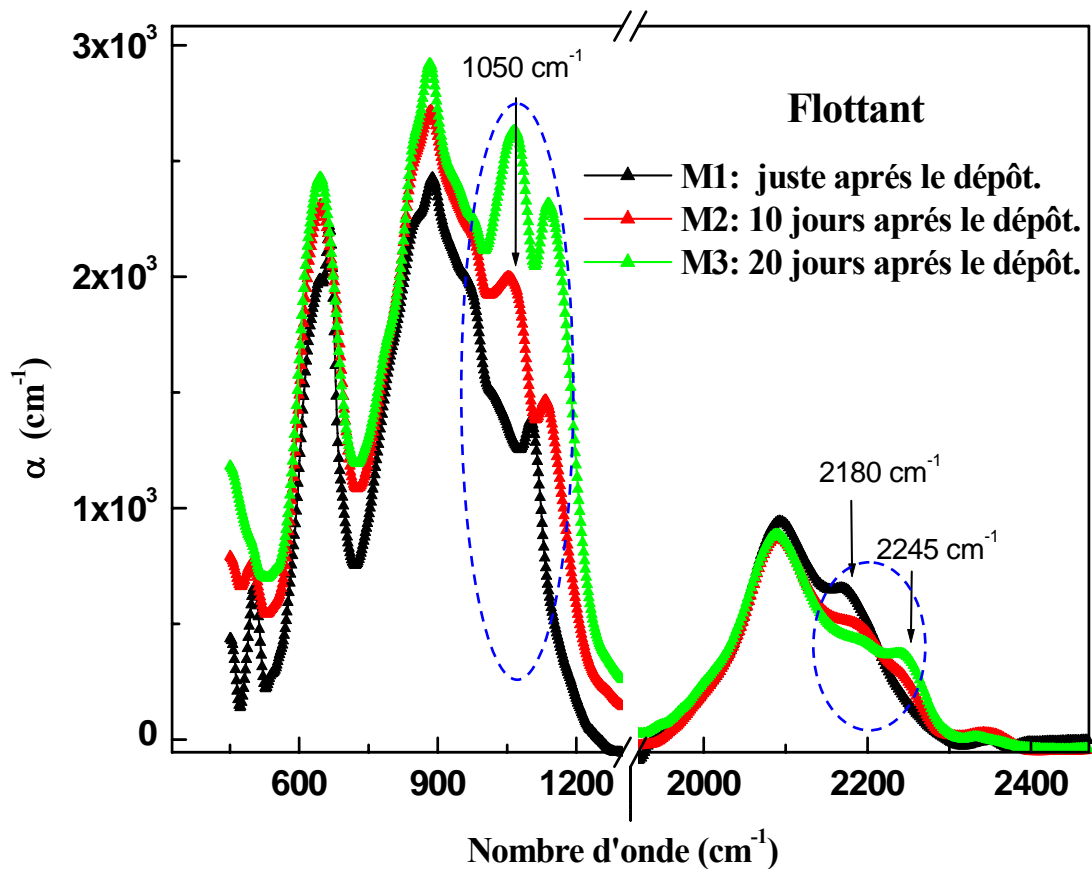


Figure IV.15 : Spectre d'absorption infrarouge d'un échantillon préparé en polarisation flottante et exposé à l'air.

Sur cette figure nous remarquons que l'aire sous la bande localisée autour de 1050 cm^{-1} augmente avec la durée d'exposition à l'air.

Cette série de mesures montre que les conditions dans lesquelles les échantillons sont préparés favorisent la contamination en oxygène que ce soit durant ou après le dépôt. Ceci nous permet de conclure que notre matériau a une structure soit poreuse ou bien colonnaire [16].

b- Influence de la polarisation du porte-substrat

b-1 Analyse qualitative :

Nous venons de voir que l'étude des spectres d'absorption infrarouge (**Fig IV.15**) relatif à un échantillon préparé sous une polarisation flottante, a montré que ces conditions de préparation favorisent la formation d'une structure peu dense (poreuse) ou bien colonnaire donc facilement oxydable. Dans ce cadre, il est intéressant de suivre par la même technique de caractérisation l'évolution des propriétés structurales du matériau en fonction de la tension de polarisation du porte-substrat.

Sur la **figure IV.16** nous présentons les spectres d'absorption infrarouge des échantillons préparés sous différentes polarisations du porte-substrat.

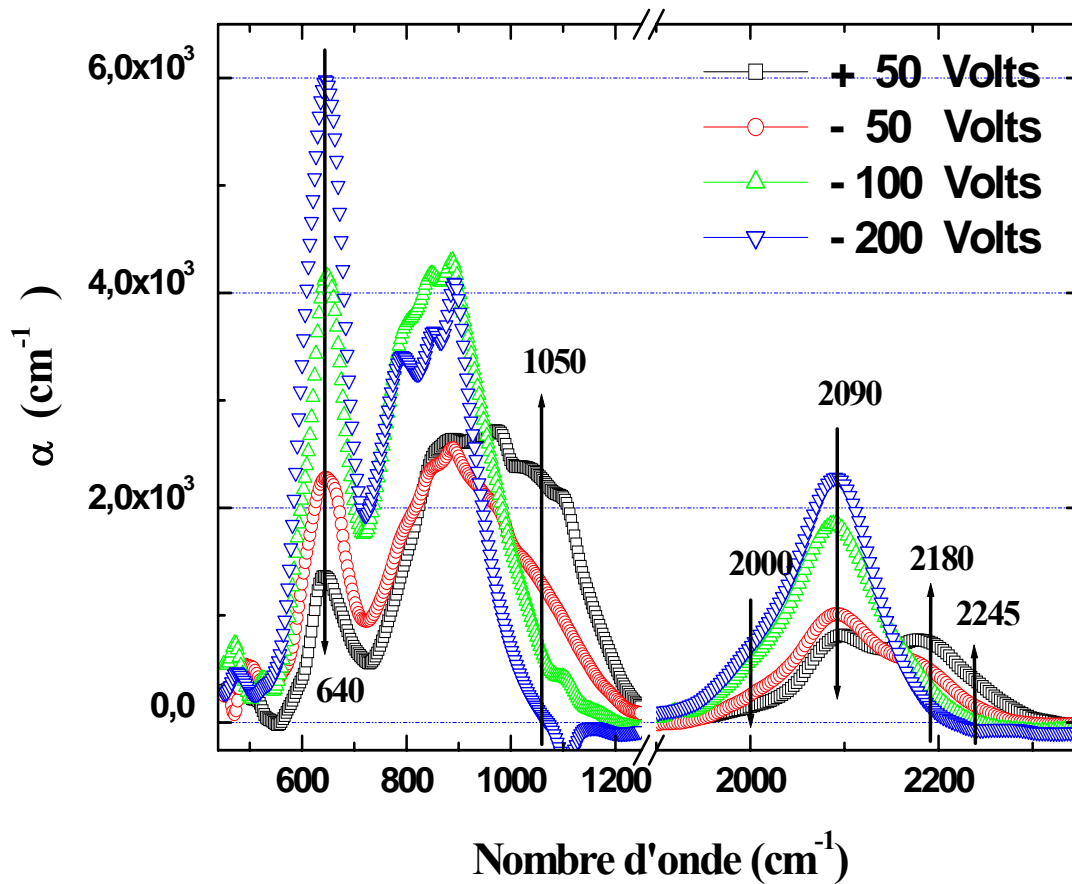


Figure IV.16 : Les spectres d'absorption infrarouge des échantillons préparés à différentes polarisations du port-substrat effectués 20 jours après de dépôt.

Il est important de constater que l'échantillon préparé sous la polarisation -200 Volts est pratiquement exempt d'oxygène. En effet, sur le spectre correspondant à cet échantillon, on identifie les bandes propres au silicium amorphe hydrogéné, à savoir:

- l'absorption à 640 cm^{-1} est attribuée au mode de balancement des liaisons Si-H [20,47];
- l'absorption autour de 850 cm^{-1} correspond au mode de flexion des liaisons Si-H.
- l'absorption à 2000 cm^{-1} correspond au mode d'élongation de la liaison Si-H.

Lorsque la polarisation du porte-substrat augmente de -200 à +50 Volts, nous observons les effets suivants:

- l'apparition d'un épaulement au voisinage de la bande de 850 cm^{-1} du côté des grandes longueurs d'onde, qui est dû au mode d'élongation des liaisons Si-O vibrant autour de 1050 cm^{-1} .
- l'apparition d'un deuxième épaulement au voisin de la bande 2000 cm^{-1} du côté des grandes longueurs d'onde, dû au déplacement partiel de la bande Si-H ($2000, 2090\text{ cm}^{-1}$) vers les fréquences ($2180, 2245\text{ cm}^{-1}$) de vibration des liaisons HSiO_2 et HSiO_3 respectivement.

A propos des aires sous les bandes :

- l'aire sous les bandes à 640 cm^{-1} et à 2000 cm^{-1} diminuent, ce qui indique la diminution de la teneur totale en hydrogène;
- l'aire sous la bande Si-O-Si (1050 cm^{-1}) augmente d'une manière progressive. Il en est de même pour l'aire sous la bande $2180, 2245\text{ cm}^{-1}$. Ces évolutions traduisent l'augmentation de la densité des liaisons Si-O dans la couche quand la polarisation du substrat augmente.

Sur la **figure IV.17**, nous présentons les spectres d'absorption infrarouge relevés à différentes durées d'exposition à l'air pour les échantillons déposés à différentes polarisations du porte-substrat.

Nous remarquons que les trois spectres enregistrés à différents temps d'exposition sur l'échantillon préparé à -200 Volts sont superposés dans toute la gamme de fréquence considérée. Ceci montre que cet échantillon est stable. Par contre des modifications importantes concernant les spectres des échantillons préparés sous les polarisations +50, -50 et -100 Volts, sont constatées. Rappelons que les échantillons préparés dans ces conditions sont initialement oxydés. L'exposition à l'air se traduit par l'augmentation de l'absorption du matériau à $1050, 2180$ et 2245 cm^{-1} due aux vibrations des liaisons Si-O dans ses différentes configurations.

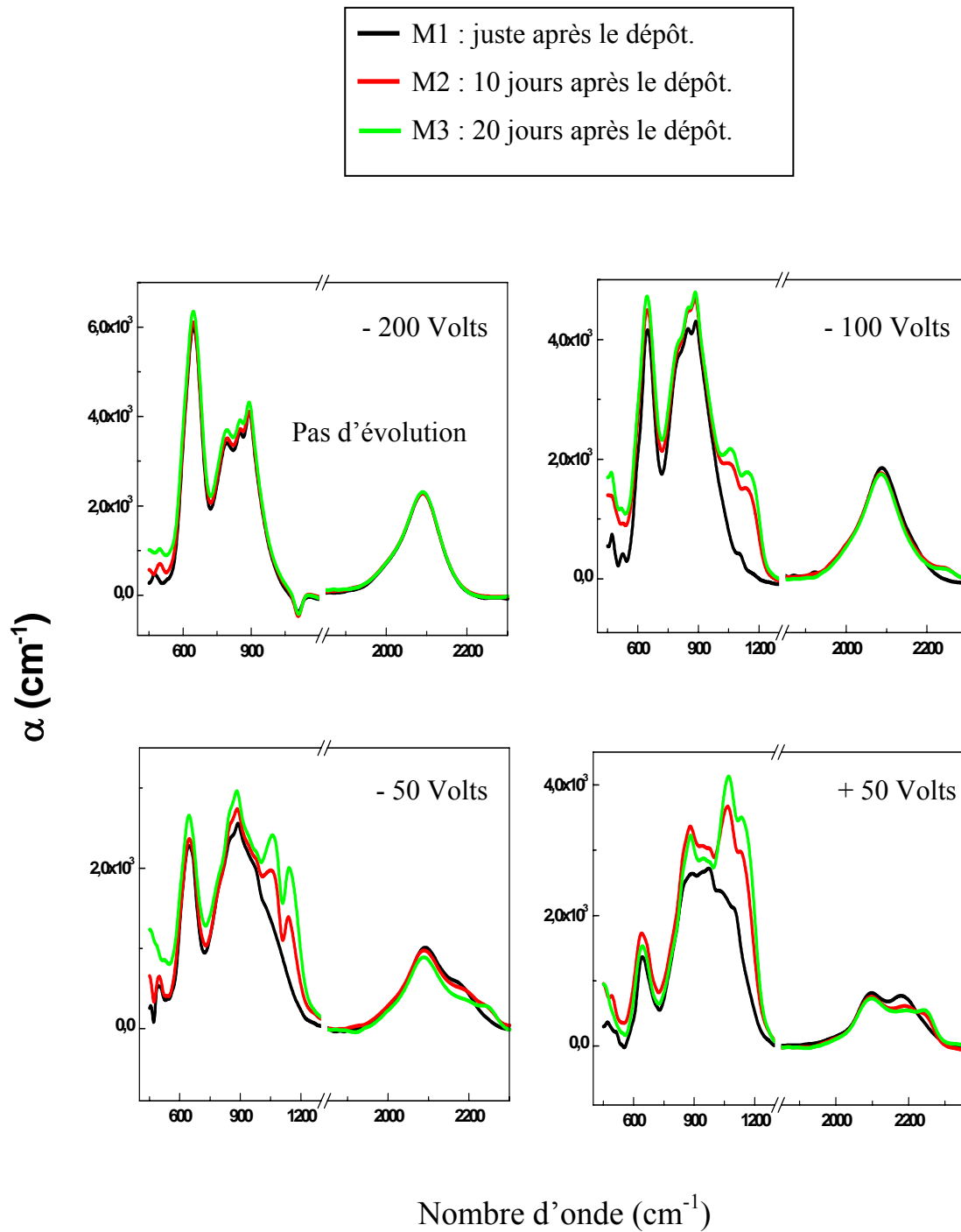


Figure IV.17 : Evolution du spectre d'absorption infrarouge en fonction de l'exposition à l'air libre.

b-2 Analyse quantitative :

L'analyse quantitative des spectres d'absorption infrarouge nous a permis de déterminer les absorptions intégrées (l'aire sous les principales bandes) et par la suite d'estimer les concentrations totales et partielles de l'hydrogène lié au silicium dans le matériau.

L'évolution de la concentration totale de l'hydrogène lié est estimée à partir de la bande d'absorption 640 cm^{-1} est présentée sur la **figure IV.18**

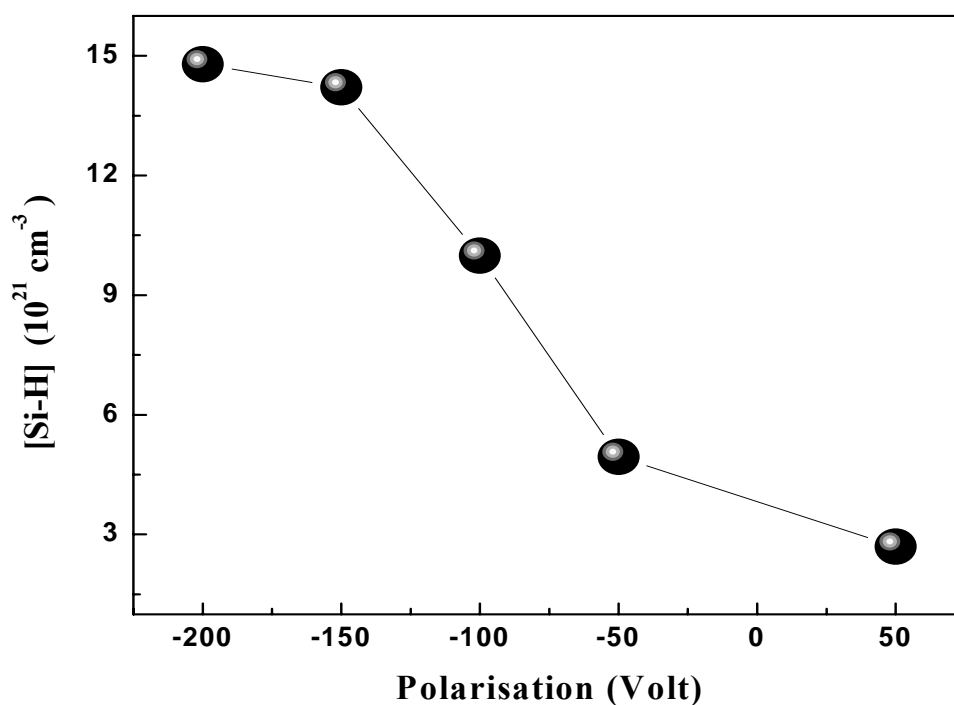


Figure IV.18 : Evolution de la concentration totale d'hydrogène, estimée à 640 cm^{-1} , en fonction de la polarisation du porte-substrat

Nous constatons sur cette figure que lorsque la polarisation du porte-substrat varie de +50 à -200 Volts, la concentration de l'hydrogène totale augmente. Ceci confirme d'une manière quantitative que la polarisation négative favorise l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice de a-Si :H.

La décomposition de la bande 2000 cm^{-1} en quatre sous-bandes centrées respectivement à 2000 , 2090 , 2180 et 2245 cm^{-1} nous a permis de déterminer les concentrations partielles de l'hydrogène relatives aux deux types de liaisons Si-H, oxydées et non oxydées, et d'évaluer le degré d'oxydation du matériau.

Sur la **figure IV.19, IV.20**, nous avons représenté en fonction de la polarisation du porte-substrat les absorptions intégrées I_{2000} , I_{2090} et I_{2180} , I_{2245} respectivement.

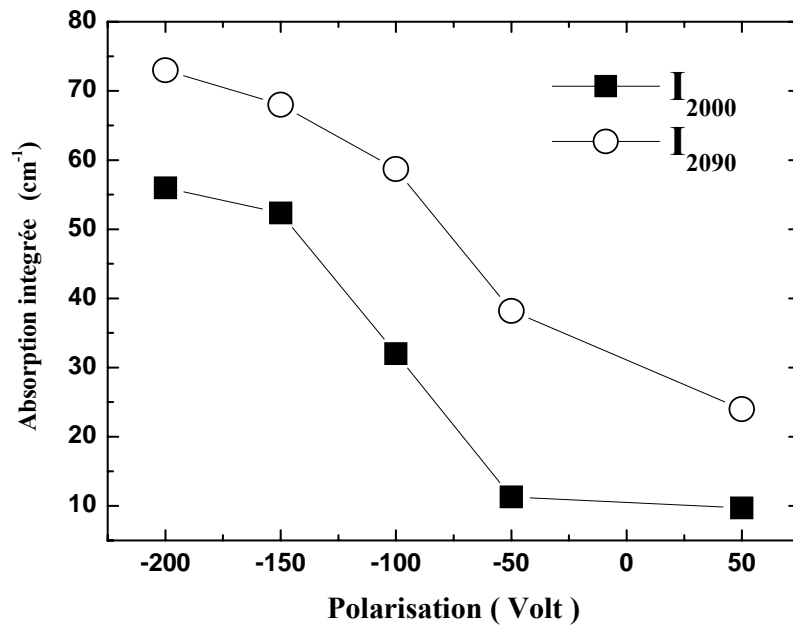


Figure IV.19 : Variation des absorptions intégrées I_{2000} et I_{2090} en fonction de la polarisation du porte-substrat.

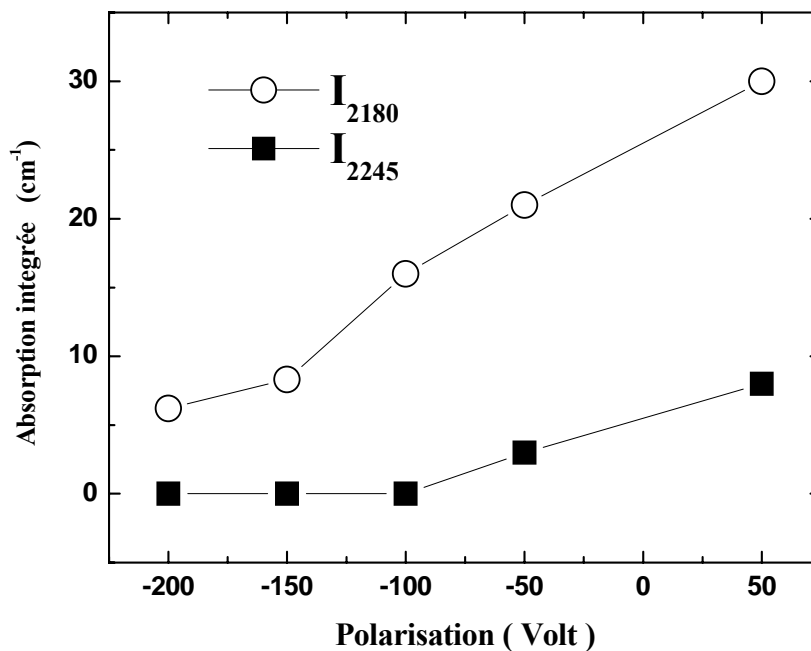


Figure IV.20 : Variation des absorptions intégrées I_{2180} et I_{2245} en fonction de la polarisation du porte-substrat.

Sur les deux **figures IV.19** et **IV.20** nous remarquons que les aires (I_{2000} , I_{2090}) des bandes correspondant aux liaisons non-oxydées diminuent, tandis que les aires (I_{2180} et I_{2245}) sous les bandes dues aux liaisons oxydées augmentent quand la polarisation passe de -200 à +50 Volts. La progression de l'absorption associée à ces modes de vibration peut s'expliquer par la formation graduelle d'oxyde sur les surfaces internes du matériau [51,57]. L'apparition du mode de vibration de 2245 cm^{-1} montre que le matériau devient riche en oxygène, comme c'est le cas des polarisations +50 Volts et -50 Volts. Ces observations suggèrent que le matériau préparé sous les polarisations comprises entre -100 et + 50 Volts possède une structure poreuse ou colonnaire [16, 51] facilement oxydable. En effet, il est intéressant de suivre l'effet de la polarisation du porte-substrat sur l'évolution de l'oxydation. La détermination de la concentration d'oxygène peut être estimée par la déconvolution de la bande d'absorption 1050 cm^{-1} ce qui est difficile à réaliser. Pour cela nous avons évalué le degré d'oxydation à partir du rapport, exprimé ci-dessous, tel que stipulé dans la référence [16] :

$$I_{(2180+2245)} / \sum I_i$$

Où :

$I_{(2180+2245)}$: est la somme des aires sous les sous bandes à 2180 et 2245 cm^{-1} .
 $\sum I_i$: est l'aire totale sous la bande à 2000 cm^{-1} calculée entre 2000-2300 cm^{-1} .

Sur la **figure IV.21** nous avons représenté l'évolution de ce paramètre en fonction de la polarisation du porte-substrat.

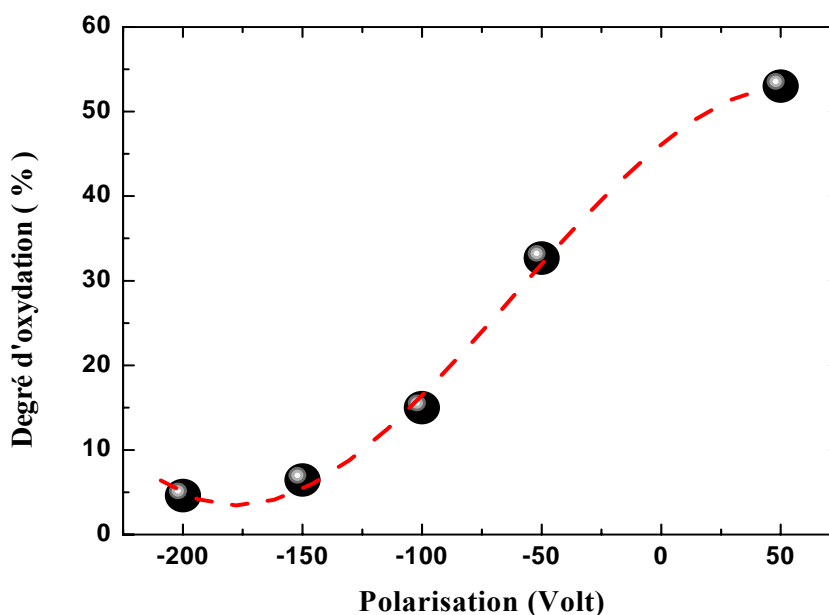


Figure IV.21 : Évolution du degré d'oxydation en fonction de la polarisation du port-substrat

Nous remarquons que le degré d'oxydation diminue de 60 % à pratiquement 0 % lorsque la polarisation du porte-substrat varie de +50 à -200 Volts. Cela confirme que la contamination en oxygène est de moins en moins importante pour les polarisations négatives.

IV. 2. 2 Caractéristiques optiques

L'évolution des paramètres optiques, déduits des spectres de transmission optique, en fonction de la polarisation du porte-substrat est donnée dans le tableau suivant:

Polarisation (Volt)	Indice de réfraction statique (n_s)	Gap optique (E_g) (ev)
+50	1.99	2.190
-50	2.18	2.165
-100	2.42	2.120
-150	2.21	2.145
-200	2.17	2.160

Sur la **Figure IV.22** nous représentons la variation du gap optique et de l'indice de réfraction statique en fonction de la polarisation du porte-substrat.

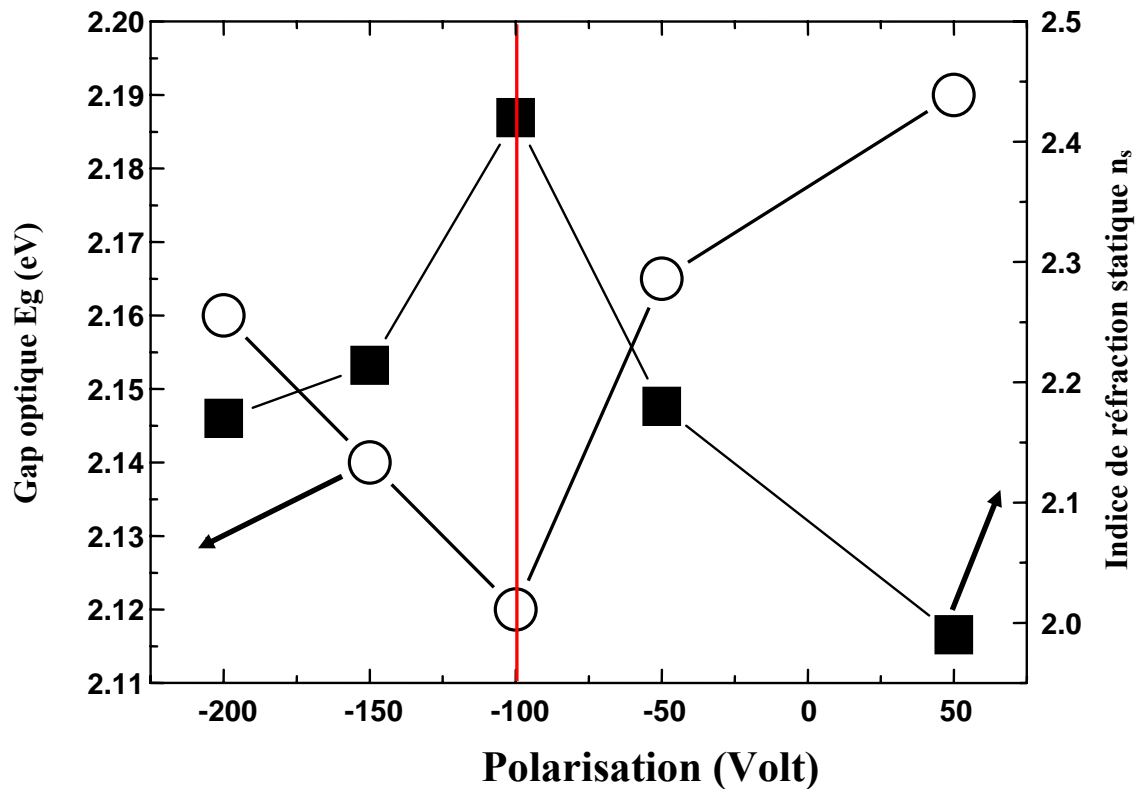


Figure IV.22 : Evolution du gap optique et l'indice de réfraction statique en fonction de la polarisation du porte-substrat.

Sur cette figure nous remarquons que la polarisation du porte-substrat influe sur le gap optique et l'indice de réfraction statique. Nous remarquons que vers -100 Volts un changement de comportement s'opère.

Lorsque la polarisation passe de -200 à -100 Volts, E_g diminue de 2.16 à 2.12 eV et n_s augmente de 2.17 à 2.42. Les variations du gap optique et de l'indice de réfraction dans cette gamme de polarisation peuvent être expliquées par la diminution de la teneur en hydrogène du matériau conformément aux résultats d'analyse infrarouge.

La présence de l'hydrogène dans la matrice du silicium amorphe fait augmenter E_g en éliminant des états d'énergie dans le gap, d'une part et fait diminuer l'indice de réfraction statique, d'autre part, par le fait que le matériau plus relaxé.

Quand la polarisation varie de -100 à +50 Volts, les deux paramètres changent d'évolution : le gap optique augmente de 2.12 à 2.19 eV et l'indice de réfraction statique diminue de 2.42 à 1.99. L'augmentation de E_g et la diminution de n_s ne peuvent s'expliquer que par

l'augmentation de la quantité d'oxygène qui s'incorpore progressivement dans la couche dans cette gamme de polarisation. En effet, il a été montré qu'une forte incorporation d'oxygène dans la préparation de a-SiO:H provoque l'élargissement du gap optique et la diminution de l'indice de réfraction statique [58,59,60].

IV. 2. 3 Conductivité électrique en fonction de la température

L'évolution de la conductivité sous obscurité σ_{obs} et de la photoconductivité (conductivité sous lumière) σ_{ph} des échantillons préparés à différentes polarisations du porte-substrat, sont représentées en fonction de la température de mesure sur la **figure IV.23**.

Nous remarquons notamment que la variation de la polarisation du porte-substrat entraîne l'augmentation de la conductivité sous obscurité ainsi que de la photoconductivité. Rappelons que l'évolution de la conductivité en fonction de la température de mesure présente d'une manière générale une partie linéaire dans la représentation d'Arrhenius, $\text{Log}(\sigma) = f(1/T)$.

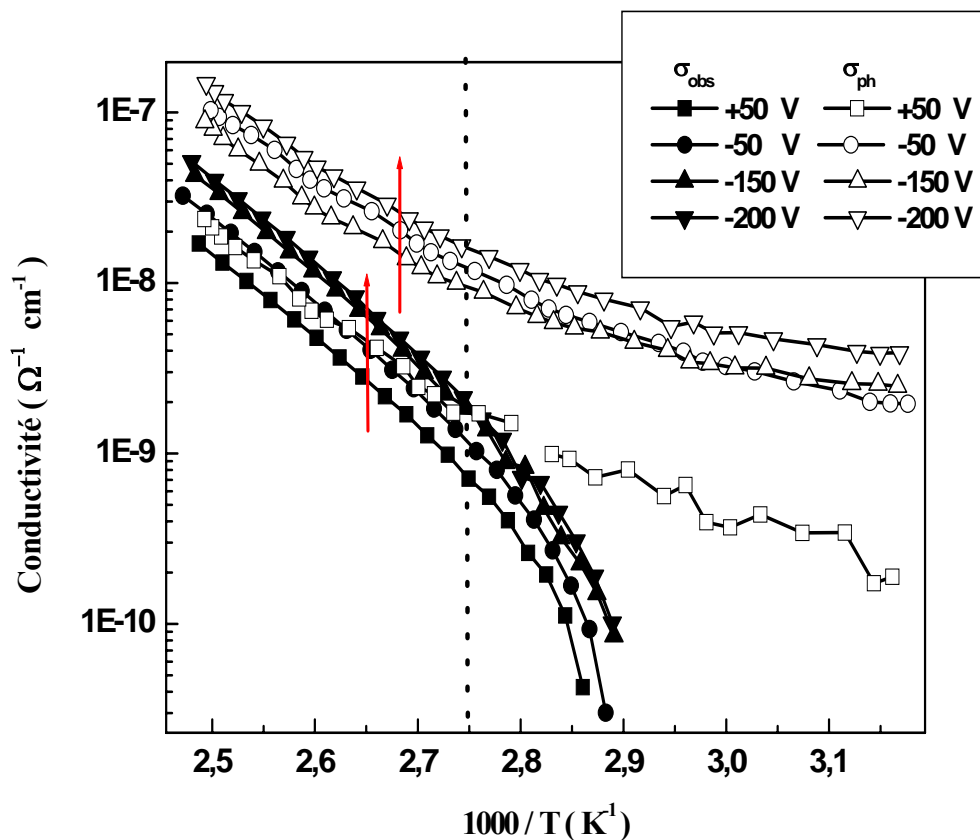


Figure IV.23 : Evolution de σ_{obs} et σ_{ph} en fonction de la température de mesure pour différentes polarisations du porte-substrat.

Dans notre cas, cette linéarité est observée au-delà de la température de mesure de 90°C. Elle correspond à un régime de conduction dans les états étendus où l'énergie d'activation E_a est définie par l'écart énergétique entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction. Nous remarquons notamment que la variation de la polarisation du porte-substrat entraîne une augmentation de la conductivité sous obscurité ainsi que la photoconductivité.

Les **figures IV.24 et IV.25** montrent l'effet de la polarisation du porte-substrat sur l'énergie d'activation thermique, la conductivité et la photoconductivité mesurées dans la région linéaire de température de mesure.

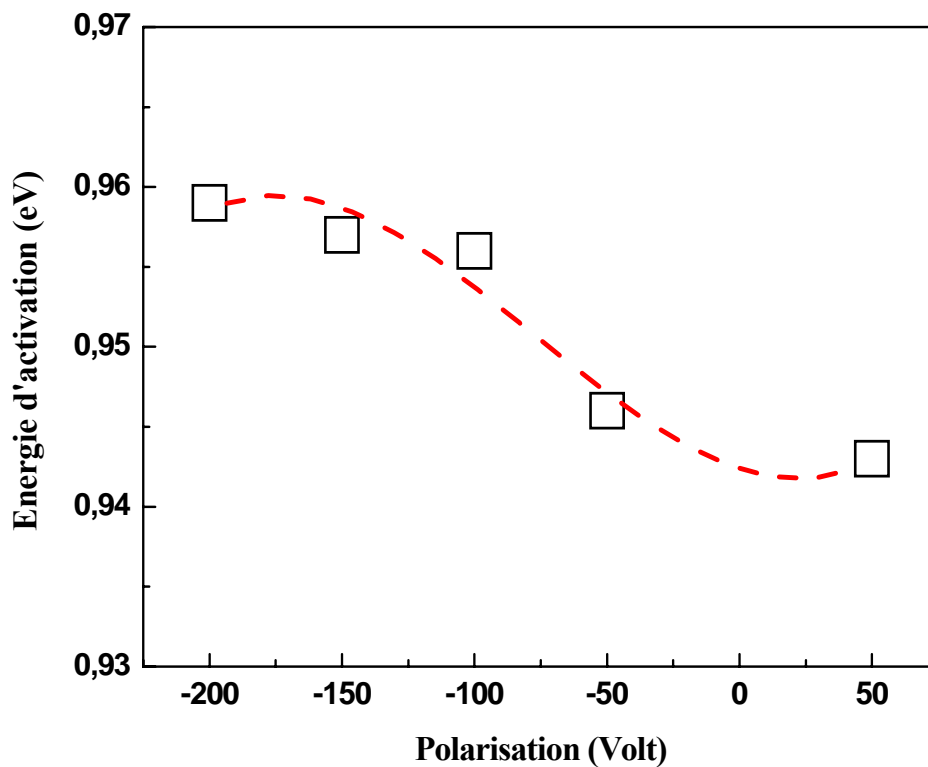


Figure IV.24 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la polarisation du porte-substrat.

Nous constatons sur la **figure IV.24** que l'énergie d'activation E_a varie peu quand la polarisation passe de +50 à -200 Volts.

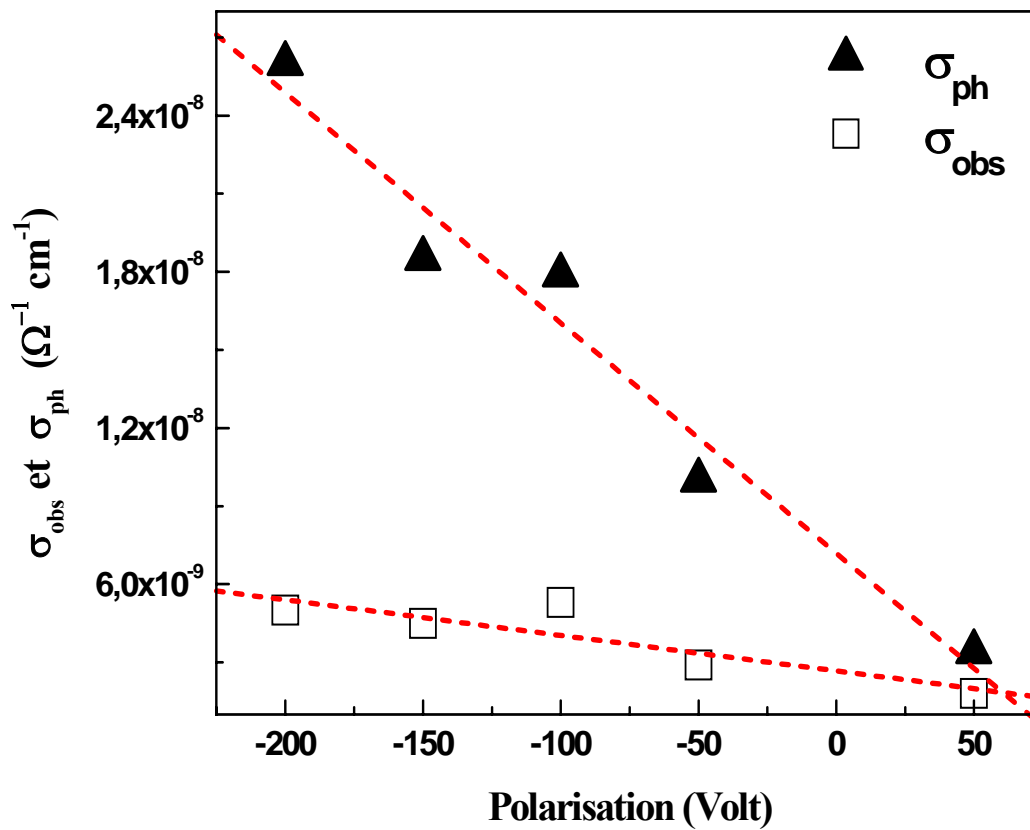


Figure IV.25 : Variation de σ_{obs} et σ_{ph} à $T = 100^\circ\text{C}$ en fonction de la polarisation du porte-substrat .

Nous pouvons remarquer sur la **Figure IV.25** que σ_{obs} varie peu avec la polarisation, tandis que σ_{ph} augmente lorsque la polarisation du porte-substrat varie de +50 à -200 Volts. L'écart entre les valeurs de σ_{ph} et σ_{obs} devrait avoir le même comportement que σ_{ph} .

Pour évaluer cet écart définissant la sensibilité à la lumière, il est nécessaire de calculer le rapport des conductivités défini comme suit : $(\Delta\sigma/\sigma) = [(\sigma_{ph} - \sigma_{obs}) / \sigma_{obs}]$. L'évolution de la sensibilité à la lumière est représentée sur la **figure IV.26**.

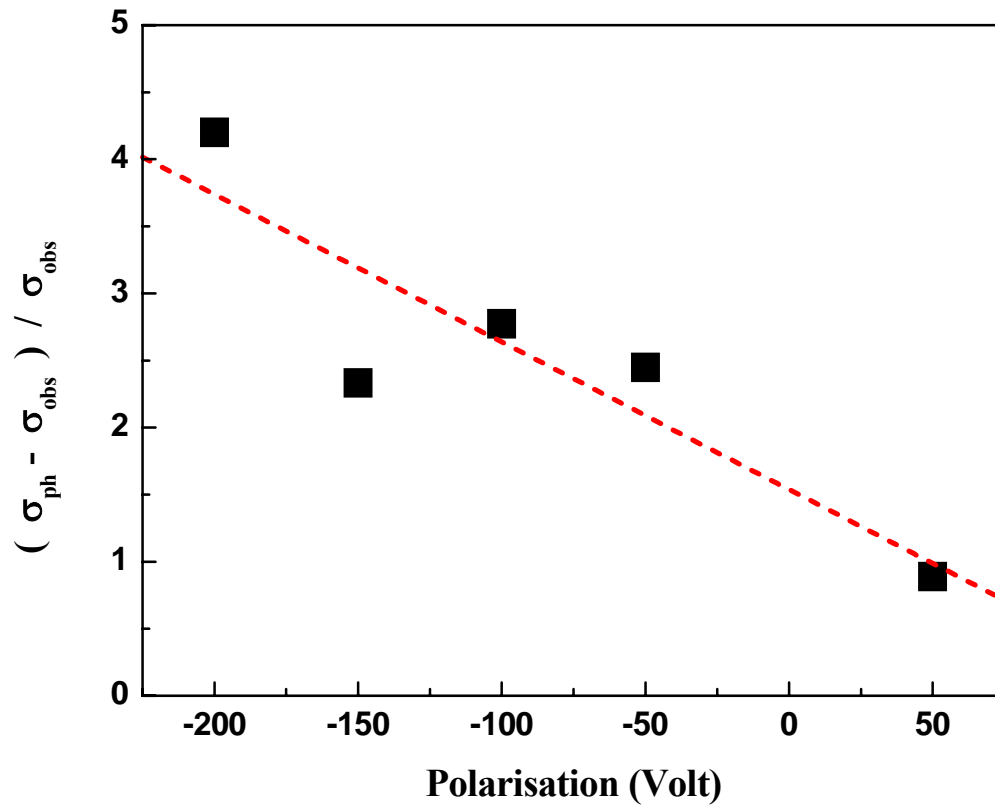


Figure IV.26 : Variation du rapport $[(\sigma_{ph} - \sigma_{obs}) / \sigma_{obs}]$ en fonction de la polarisation du porte-substrat.

Nous constatons sur cette figure que la sensibilité de nos couches à la lumière augmente lorsque la polarisation du porte-substrat varie de +50 à -200 Volts. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du taux d'incorporation d'hydrogène dans la couche en fonction de la polarisation du porte-substrat (voir l'analyse de l'absorption infrarouge) qui engendre des effets positifs dans les couches telles que la relaxation.

IV. 2. 4 Discussion

Les résultats essentiels concernant l'influence de la polarisation du porte-substrat sur les propriétés du matériau préparées selon le nouveau protocole sont résumés dans la **figure IV.27** qui montre l'évolution du degré d'oxydation (**Fig. IV.27a**), du taux d'hydrogène lié dans le matériau (**Fig. IV.27b**) et de la sensibilité à la lumière (**Fig. IV.27c**).

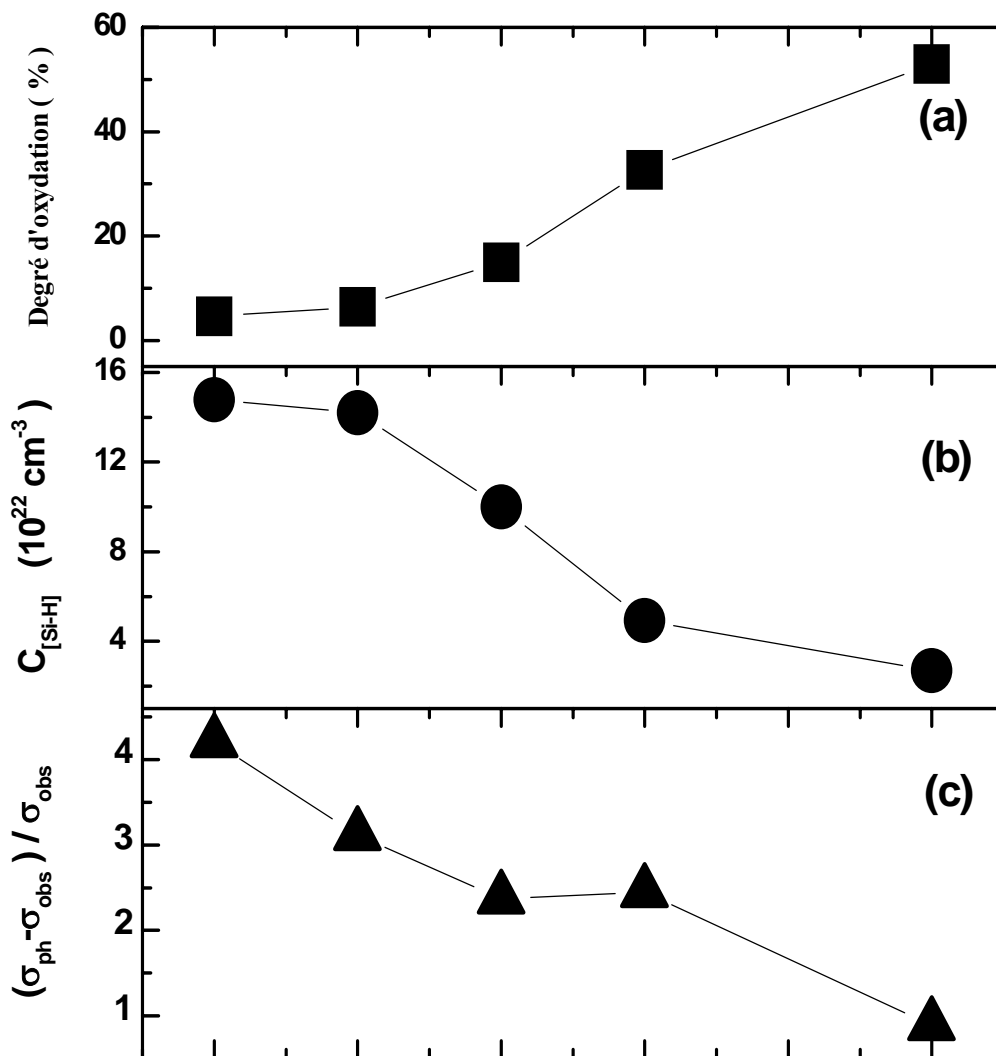


Figure IV.27 : Variation de : degré d'oxydation (a); $C_{[Si-H]}$ (b) et la sensibilité à la lumière (c) en fonction de la polarisation de porte-substrat.

Nous avons présenté dans cette partie les résultats concernant l'évolution de spectres d'absorption infrarouge lorsque la polarisation du porte-substrat varie de +50 à -200 Volts. Ces résultats montrent que l'on assiste à une modification profonde de la structure des couches de a-Si :H. Nous avons pu voir que les échantillons préparés sous polarisation flottante favorisent l'incorporation de l'oxygène, aussi bien durant le dépôt que lors de la remise à l'air.

D'après les résultats de la référence [18], les couches préparées à faible température de dépôt et à forte dilution de l'hydrogène sont moins denses. Elles permettent l'incorporation d'une quantité relativement importante d'oxygène, ce qui est le cas de nos couches qui sont préparées sous les conditions : $T_d = 150^\circ\text{C}$ et $2 \cdot 10^{-4} \leq P_{\text{H}_2} \leq 1$ mbar.

Le fait de varier la polarisation du porte-substrat de +50 à -200 Volts a pour effet de provoquer une réduction sensible de la contamination en oxygène, voire sa disparition à -200 Volts, au profit de l'incorporation de l'hydrogène dans le matériau. Ceci a pour effet d'augmenter la sensibilité des couches à la lumière.

La diminution de la contamination en oxygène peut être expliquée par l'augmentation de la densification du matériau, due à l'augmentation du bombardement de la couche par des ions (Ar^+ et H^+) lors du dépôt sous polarisation de plus en plus négatives.

L'augmentation de taux d'hydrogène dans la couche peut être expliquée par l'augmentation de la fraction d'ions H^+ et H_2^+ dans le plasma [18] suite à l'attraction de ces derniers par le porte-substrat polarisé avec des tensions de plus en plus négatives.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail est réalisé au laboratoire de physique des matériaux équipe « Couches Minces et Semiconducteur ». Il est consacré à l'étude du silicium en couches minces préparé par "pulvérisation plasma en continu assistée d'un magnétron". La cible à pulvériser est un bloc de silicium monocristallin de très haute pureté. Le silicium est pulvérisé sous plasma d'un mélange d'argon et d'hydrogène. Les avantages principaux de cette technique d'élaboration sont : la simplicité de mise en œuvre, l'obtention de vitesses de dépôt importantes (Jusqu'à 30 A°/sec), le découplage des sources de matériau (silicium et hydrogène).

Le présent travail consiste en la déposition du silicium en couches minces selon un nouveau protocole de dépôt et en l'étude de ses propriétés physico-chimiques, électriques et optiques. Le protocole de dépôt adopté consiste à déposer des monocouches (quelques dizaines d'angström) successives en alternant des dépôts à grande et à très faible vitesse (pratiquement nulle). La modulation de vitesse dans le temps est obtenue par une injection pulsée d'hydrogène. Les monocouches sont déposées sous les conditions habituelles de dépôt du silicium en couches minces. Nous avons choisi les conditions de dépôt conformément aux résultats des études antérieures réalisées par notre équipe de recherche et nous nous sommes intéressés à deux paramètres de dépôt :

- Effet de la température de dépôt.
- Influence de la polarisation du porte-substrat qui est un travail original au laboratoire.

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

L'étude de l'effet de la température de dépôt montre que les couches déposées entre 300°C et 400°C présentent des propriétés particulières. En effet, la couche déposée à 350°C présente de bonnes caractéristiques électriques et présente un spectre Raman où un épaulement autour de 515 cm⁻¹ apparaît ce qui indique que cette couche contient une phase cristalline baignée d'une phase amorphe. Des études antérieures au sein de notre laboratoire ont montré que les couches déposées à des températures inférieures 600°C restent toujours amorphes. Ce domaine de température peut être exploré avec plus de détails pour l'obtention d'un matériau polycristallin à basses températures en suivant le protocole de dépôt proposé dans ce travail.

L'étude de l'influence de la polarisation du porte-substrat montre que la polarisation négative du porte-substrat a pour effet de diminuer le taux d'oxygène et d'augmenter le taux d'hydrogène dans le matériau. Ce qui entraîne une augmentation notable de la conductivité et de la photoconductivité.

Les résultats encourageant obtenus dans ce travail par ce nouveau protocole de dépôt, doivent faire l'objet d'études approfondies.

REFERENCES

-
- [1] S.C Moss , J.F. Graczyk ; phys. Rev. Lett, Vol 23, 581 (1969)
- [2] M. Gandais, M.L. Theye, S. Fisson, J. Boisonade ; Phys. Stat. Sol (b), Vol 58, 601 (1973)
- [3] W. H. Zachariasen, J. Am. Chem., 54 (1932) 3841.
- [4] M. M. J. Treacy; J. M. Gibson and P.J. Keblinski. J of Non Crist Sol., 231 (1998) 99
- [5] K. Yamamoto, in: Ultrasonic Spectroscopy and its Appl to Materials Science, 1984
- [6] M. M. J. Treacy; J. M. Gibson, Acta Crystallog., A52 (1996) 212
- [7] N. F. Mott, Phil. Mag., 19 (1969) 835
- [8] M. H. Cohen and S.R. Ovshinsky., J. non cryst sol., 4 (1970) 391
- [9] N. F. Mott and E. A. Davis, Phil. Mag., 22 (1970) 903
- [10] J.Tauc, J. Amorphous and Liquid S.C. J. Tauc Ed. P. 175 (1974)
- [11] R.C. Chittick, J.H. Alexander, et H.F. Sterling, J. Electrochem. Soc. 116, 77, (1969)
- [12] W.E. Spear et P.G. LeComber, Sol State Commun. 17, 1193, (1975); Philos. Mag 42, 935, (1976)
- [13] D.E. Carlon et C.R.Wronski, Appl.Phys. Lett.,28, 671, (1976)
- [14] T. D. Moustakas, J. Electron. Mater, 8, 391 (1979)
- [15] J.C. Knights, AIP Conf. Proc. 31, 296 (1976)
- [16] N. Hadj Zoubir, thèse de doctorat, Université Nancy 1 (1995)
- [17] B. Ranchoux, thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Université, Grenoble (1982)
- [18] N. Beldi, thèse de magister U.S.T.H.B. Alger (1993)
- [19] M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, Phys Rev B 16, 3556, (1977)
- [20] M. Lucovsky, R.J. Nimanich et J.C. Knights, Phys. Rev. B, 16, 2064 (1979)
- [21] E.C. Freeman et W. Paul, Phys. Rev B 18, 4288, (1978)
- [22] G.A.N. Connell et J.R. Pawlik, Phys. Rev. B 13, 787, (1976)
- [23] M. Cardona, Phys. Stat. Sol. (b) 118, 463, (1983)
- [24] G. Lucovsky, Sol Stat Commun. 29, 571 (1979)
- [25] P. Münster, thèse de doctorat, Université de Rennes 1, France (2001)
- [26] B. Stannowski, Silicon-base thin-film transistors with high stability, University Utrecht (2002)
- [27] R. O. Dusane, S. R. Dusan, V. G. Bhide et S. T. Kshirsagar, Appl. Phys Lett 63 (1993), no. 16, p. 2201-2203

- [28] J. Guillem Q. R. Middyam, J. Huc, J. Perrin, B. Equer et J. E Bourée, 14th European Photovoltaic Solar Energy, Spain, 1997, p. 1475-1478
- [29] R.C.Chittick, J. H. Alexander and H. F. Sterling, J. Electrochem. Soc., 116 (1967) 77
- [30] J. C. Knight, phil. Mag., 34 (1976) 663
- [31] D. E. Carlson and C. W. Magee, Appl. Phys. Lett., 33 (1978) 81
- [32] M. Aoucher, thèse de Magister, USTHB, Alger (1984)
- [33] M. Hanabusa, N. Namiki and K Yoshihara, Appl. Phys. Lett., 33 (1979) 626
- [34] R. W. Collins and J. M. Cavese J. Appl. Phys. Lett., 62 (1987) 10
- [35] R. Cherfi, thèse de Magister, USTHB, Alger (2002)
- [36] K. Mokeddem, thèse de magistère, USTHB. Alger (2004).
- [37] T. D. Moustakas, dans Hydrogenated Amorphous Silicon, Semiconductors and Semimentals, Vol. 21-A, édité par I. Pankove, Academic press, New york (1984) p.55
- [38] A.M. Pointu et A.Ricard, Réactivité dans les plasma application aux laser et au traitement de surfaces, Aussais (Savoie) France, 16-27 Août 1983
- [39] L. Maissel, Hand book of thin films technology, édité par: L Maissel and R. Glang, Mac Graw Hill book company (1970)
- [40] M. Gurvith, J. App. Phys., 55 (1984) 1550
- [41] J. Perrin, thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Université Paris 6 (1978)
- [42] G. Farhi, thèse de magister, USTHB (1998)
- [43] D. Staebler and C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett., Vol. 31, 4 (1977) 292
- [44] M. Bensouda, thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier. Grenoble (1989)
- [45] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyère. S. Poulin, S. C. Gujrathi. Phys. Rev. B 38 (12) (1988) 8171
- [46] J. Mort, Proc. 30th Session of the Scottish Universities. Summer School in Phys, 475 (1972)
- [47] G. Lucovsky, S. S. Chao, J. Yang, J. E, Tyler, and W. Czubyti. J. Vac. Sei. Technol. A2(2) (1984) 353
- [48] J. C. Knights, G. Lucovski and R. J. Nemanich, Phil. Mag. B, 37, (1978) 467
- [49] G. Lucovsky, J. Yong, S.S. Chao, J.E. Tyler, W. Czubytyj, Phys Rev., B 28 (1983) 3225
- [50] L. He. T. Inokuma, Y. Kurata, S.Hasegawa, J. Non-Cryst. Sol., 185 (1995) 249
- [51] H. Rinnert, M. Vergnat. Thin Solid Films 403 –404 (2002) 153–156
- [52] P. Bouchut et A. Chenevas-Paule, Appl. Phys., Tome 42, (1981) p C1-439

-
- [53] D. Hon, K. Wang, and, J. M. Owens. L. Gedvilas and B. Nelson.H. Habuchi and M. Tanaka. *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, No. 7, (2003), p. 3776-3783
- [54] K. Zellama, L. Nedialkova, Y. Bounouh L. Chahed. M. Benlahsen. A. Zeinert, V. Paret. M.L. Thkye, *J. Non-Cryst. Sol.*, 198-200 (1996), p. 81-84
- [55] M. Harting et al. *J. Non-Cryst. Sol.*, 299 –302 (2002), p.103 –107
- [56] Y. Saito, M. Aomori et H. Kuwano, *J. Appl. Phys.*, 81 (1997), no.2, p.754-757
- [57] N. Dutta Gupta, P. Chaudhuri, *J. Non-Cryst. Sol.*, 289 (2001), p.168-174
- [58] S. M Iftiquar, *J. Appl. Phys.*, 31 (1998), P. 1630-1641
- [59] J. H. Kim and K. W. Chung *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, No. 11, (1998), p. 5881-5889. .
- [60] M. I. Alayo, I. Pereyara, *J. Non-Cryst. Sol.*, 289 (2002), p.168-174
- [61] J. P. Hong, C. O. Kim, T. U. Nahm, and C. M. Kim. *J. Appl. Phys.*, Vol. 87 (2000), No. 4, 15