

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 : BRIGHET Amer

Sujet :

Le dopage du silicium amorphe par le triméthylphosphine (TMP)

Soutenu publiquement le : 02 Novembre 2008 ; devant le jury composé de :

Mr BOUBNIDER Fouad	Professeur	U.S.T.H.B	Président
Mr KECHOUANE Mohamed	Professeur	U.S.T.H.B	Directeur de Thèse
Mr BENREKAA Nasser	Maître de Conférences	U.S.T.H.B	Examineur
Mr SIAD Menouar	Maître de Recherche	C.N.R.A	Examineur
Mr KEFFOUS Aissa	Maître de Recherche	UDTS/Alger	Examineur
Mme RAHAL Abla	Maître de Conférences	U.S.T.H.B	Examineur

Sommaire

Introduction générale.....	1
I Présentation du matériau.....	4
I. 1 Propriétés structurales.....	4
I.1.1 Silicium monocristallin.....	4
I.1.2 Silicium amorphe.....	5
I.1.3 Silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H).....	5
I. 2 Les particularités du a-Si:H.....	7
I. 3 Propriétés électroniques.....	8
I. 3. 1 Les états localisés profonds.....	9
I. 3. 2 Les états localisés peu profonds.....	10
I. 4 Rôle de l'hydrogène.....	10
I. 5 Processus de conduction électrique.....	12
I. 6 Propriétés optiques.....	13
I. 6. 1 Zone de forte absorption (Région I).....	14
I. 6. 2 Queue exponentielle (Région II).....	15
I. 6. 3 Zone de faible absorption (Région III).....	15
I. 7 Propriétés physico-chimiques.....	15
I. 7. 1 Effet des impuretés.....	17
I. 7. 2 Détermination de la concentration d'atomes d'hydrogène (N_H) dans le matériau.....	18
I. 7. 3 Détermination du facteur de microstructure (R) du matériau.....	18
I. 8 Le dopage au phosphore.....	19
I. 8. 1 Cas de silicium cristallin.....	19
I. 8. 2 Le dopage N du silicium amorphe.....	20
I. 8. 3 Efficacité et mécanisme de dopage.....	21
I. 8. 4 Sources de dopants.....	22
I. 9 Effets de dopage avec le TMP sur les propriétés de a-Si: H.....	24
I. 9. 1 Effet de dopage avec le TMP sur les propriétés électriques.....	24
I. 9. 2 Effet du dopage au TMP sur les propriétés physico-chimiques.....	25
II Méthodes de dépôt.....	26
II. 1 Techniques de dopage.....	26
II. 2 Techniques de dépôt.....	27
II. 2. 1 La technique CVD.....	27
II. 2. 2 Les techniques PVD.....	29
II. 3 Processus de pulvérisation.....	33
II. 3. 1 Les plasmas.....	33

II. 3. 2 Aspect général	34
II. 3. 3 Mécanisme de pulvérisation.....	36
III Techniques expérimentales.....	37
III. 1 Groupe de dépôt	37
III. 1. 1 Groupe de pompage	37
III. 1. 2 Bouteilles de gaz.....	38
III. 1. 3 Chambre à vide	38
III. 1. 4 Générateur de pulvérisation	39
III. 1. 5 Appareils de chauffage et de mesure de la température	39
III. 1. 6 Débitmètres massiques (<i>EL-FLOW</i>).....	39
III. 1. 7 Le dopant	41
III. 1. 8 Natures des substrats.....	41
III. 1. 9 Procédure de dépôt et technique de dopage.....	42
III. 2 Techniques de caractérisations	43
III. 2. 1 Transmission optique.....	44
III. 2. 2 Mesures électriques.....	46
III. 2. 3 Spectroscopie d'absorption infrarouge :	50
IV Résultats expérimentaux et discussions	54
IV. 1 Effet de la pression partielle de TMP	55
IV. 1. 1 Résultats de l'absorption infrarouge.....	55
IV. 1. 2 Caractérisation optique	58
• La vitesse de dépôt :	60
IV. 1. 3 Conductivité électrique en fonction de la température	61
IV. 1. 4 Conclusion	64
IV. 2 Effet de la pression partielle d'argon.....	65
IV. 2. 1 Absorption infrarouge.....	65
IV. 2. 2 Transmission optique.....	66
IV. 2. 3 Mesures électriques	68
IV. 3 Effet de la puissance de décharge.....	70
IV. 3. 1 Caractérisation infrarouge	70
IV. 3. 2 Caractérisation optique	71
IV. 3. 3 La vitesse de dépôt.....	72
IV. 3. 4 Conductivité électrique en fonction de la température	74
V Conclusion générale	76
VI Références.....	78

REMERCIEMENTS

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

Il a été entamé avec Mr MOUSSA AOUCHER, Professeur à l' U.S.T.H.B, qui nous a quitté, que Dieu l'accueille en Son Vaste Paradis. Ce travail s'est poursuivi avec Mr MOHAMMED KECHOUANE, Professeur à l' U.S.T.H.B. je le remercie profondément pour m'avoir accepté dans son groupe de recherche, d'avoir dirigé ce travail et de m'avoir initié à la recherche.

Je souhaiterai avant de commencer ce manuscrit remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidé et soutenu au cours de ces trois années de thèse.

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

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

-Madame A. RAHAL, Maître de Conférence à l' U.S.T.H.B, Monsieur A. KEFFOUS, Maître de recherche à l'U.D.T.S, Monsieur M. SIAD, Maître de recherche au C.R.N.A et Monsieur N. BENRAKAA, Maître de Conférence à l' U.S.T.H.B, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir accepté de juger ce travail

Une mention particulière doit être attribuée à tous les collègues du laboratoire, pour leur soutien, leur disponibilité et leur sympathie. Je tiens à remercier tout particulièrement R. CHERFI A. FEDALA, K. MOKEDDEM, L. ZOUGAR, F. LATRECHE, A. BENABDELMOUMEN, N. KHELIFATI, Y. SEBA et tous les autres membres de l'Equipe CMS.

Je remercie aussi ma famille et mes amis pour leurs encouragements et leur soutien.

Introduction générale

Introduction générale

Depuis qu'il a été compris que l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice de silicium amorphe permettait de réduire considérablement la densité de défauts dans sa bande interdite et rendait possible son dopage, scientifiques et industriels ont manifesté un grand intérêt pour ce matériau, ainsi que ses dérivés (microcristallin, polymorphe, et alliages...). Cet intérêt est dû principalement à son utilisation dans la conversion photovoltaïque du rayonnement solaire. Parmi les autres applications industrielles, nous citerons les transistors à effet de champ, les transistors en couches minces pour l'adressage des pixels dans les écrans plats, la xérographie, et les capteurs.

Historiquement, le silicium amorphe a d'abord été préparé par évaporation thermique ou par pulvérisation cathodique puis par la suite par décomposition du gaz silane dans une décharge luminescente. Le matériau obtenu contenait de l'hydrogène, ce qui lui conférait des propriétés photoconductrices et pouvait être dopé. Aujourd'hui une véritable industrie du silicium amorphe hydrogéné et de ses alliages est en place. Cela est dû en grande partie à la possibilité de le déposer à basse température (~ 250 °C) sur n'importe quel type de substrat (verre, métal, plastique, etc...).

Un effort de recherche considérable a été consenti par de nombreux laboratoires et le rôle clé de l'hydrogène dans le silicium amorphe fut très vite reconnu. En effet, l'hydrogène passive un grand nombre de liaisons pendantes et relaxe partiellement la matrice amorphe. Il permet ainsi de réduire la densité de défauts de 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} pour le a-Si à quelques 10^{15} cm^{-3} dans la pseudo bande interdite du a-Si:H, lui conférant ainsi ses propriétés semi-conductrices. Son rôle exact est complexe et reste un sujet de discussion. Dans le silicium dopé au phosphore, l'hydrogène est lié avec l'atome P ou avec l'atome de silicium adjacent au

phosphore. Dans chaque cas, l'atome d'hydrogène est placé sur un site anti-liant et conduit à une relaxation du réseau.

Les propriétés électroniques du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) peuvent être contrôlées en introduisant dans l'enceinte, durant la phase de dépôt, des gaz contenant les éléments dopants, tels que le phosphore ou le bore. Pour le dopage N la phosphine est généralement le gaz le plus utilisé. L'objectif principal assigné à ce travail a été de remplacer la phosphine, qui est fortement toxique, par une source liquide de phosphore non toxique basé sur des hydrocarbures (triméthylphosphine : TMP, $(\text{P}(\text{CH}_3)_3)$).

Diverses méthodes d'élaboration sont utilisées pour préparer ce type du matériau. Les méthodes CVD (Chemical Vapor Deposition) sont les méthodes les plus utilisées. Dans ce travail nous avons déposé des couches de a-Si:H dopées au phosphore, par la pulvérisation DC magnétron et par entraînement de molécules constituant le TMP en utilisant l'hydrogène comme gaz porteur. Nous nous sommes intéressés aux effets combinés de l'incorporation de phosphore, de la pression partielle d'argon et de la puissance plasma sur les propriétés physico-chimiques, optiques et électriques du matériau.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présentons les propriétés du silicium amorphe hydrogéné en général et le changement de ces propriétés par le dopage au phosphore en particulier. Nous décrivons tout d'abord ses propriétés structurales et son diagramme de densité d'états, puis ses propriétés optiques, ainsi que les mécanismes de conduction dans le matériau.

Dans le second chapitre, nous rappelons les techniques de dopage puis nous présentons de manière succincte le principe des méthodes de dépôt les plus utilisées dans la préparation du matériau. Nous décrivons ensuite plus particulièrement le principe de la

pulvérisation cathodique en soulignant les avantages et les difficultés rencontrées dans sa mise en œuvre.

Dans le troisième chapitre, nous présentons le groupe de dépôt utilisé pour l'élaboration du matériau. Nous détaillons ses composantes et nous décrivons la procédure suivie pour préparer les substrats et réaliser le dépôt du matériau. Nous passons ensuite à la présentation de différentes techniques de caractérisations que nous avons utilisé pour suivre l'évolution des propriétés du matériau.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les conditions de préparation des échantillons étudiés ainsi que les principaux résultats expérimentaux obtenus sur les effets induits par l'incorporation de phosphore dans le a-Si:H. Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet de la pression partielle de TMP, de la pression partielle d'argon et de la puissance de décharge sur propriétés physico-chimiques, optiques et électriques du matériau.

Nous terminons par une conclusion générale à travers l'évaluation des résultats obtenus et les perspectives à envisager pour la suite de ce travail.

Chapitre I
Présentation du matériau

I Présentation du matériau

Nous présentons dans ce chapitre les principales propriétés du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Nous commencerons par ses propriétés structurales, nous décrirons en suite son diagramme de densité d'états, ses propriétés optiques ainsi que les mécanismes de conduction dans ce matériau.

I. 1 Propriétés structurales

Selon leur structure atomique, les matériaux peuvent être considérés comme ordonnés ou désordonnés. 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 Silicium monocristallin

Dans le silicium monocristallin, les atomes sont liés entre eux selon une cellule tétraédrique d'arête 2.35 Å et d'angle de liaison $109^{\circ}28'$ qui se répète régulièrement, cette répétition permet de définir un ordre à grande distance. La répétition périodique à longue distance de tétraèdres (Figure I.1) donne un cristal semi-conducteur dont la structure diamant.

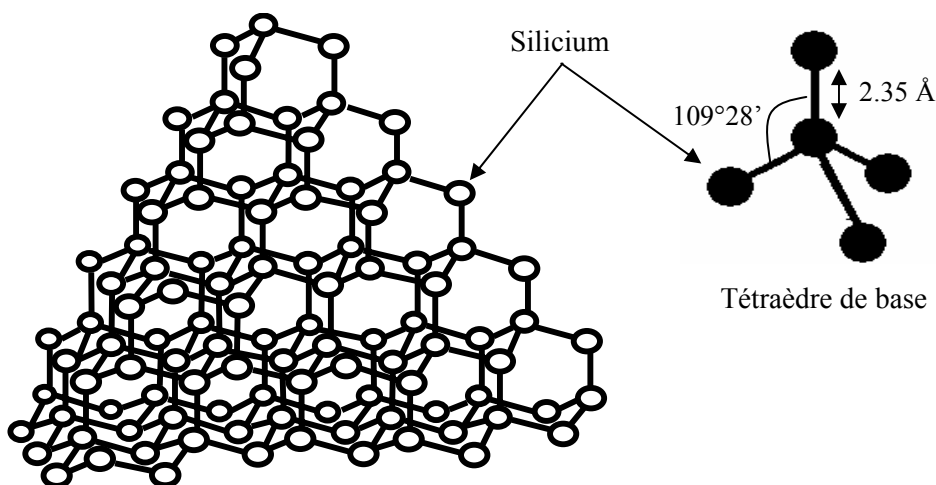


Figure I.1 : Structure cristalline du silicium.

I.1.2 Silicium amorphe

Dans le cas du silicium amorphe, l'ordre à grande distance disparaît. Les études de structure ont montré que l'ordre à courte distance est maintenu [1], la structure de la cellule tétraédrique est conservée, ce qui caractérise donc un "Ordre à Courte Distance".

A longue distance, la variation des longueurs de liaisons inter-atomiques et la déviation de l'angle de liaison produit des distorsions dans le matériau amorphe. Lorsqu'elles sont suffisamment importantes, elles peuvent empêcher certaines liaisons Si-Si de se former, ce qui entraîne la création des liaisons non satisfaites ou liaisons pendantes (Figure I.2). Les mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) [2] ont permis de montrer que la densité des liaisons pendantes peut atteindre 10^{20} liaisons / cm^3 , réparties aléatoirement dans le volume. Cette importante densité de défauts rend le silicium amorphe peu performant pour des applications en électronique.

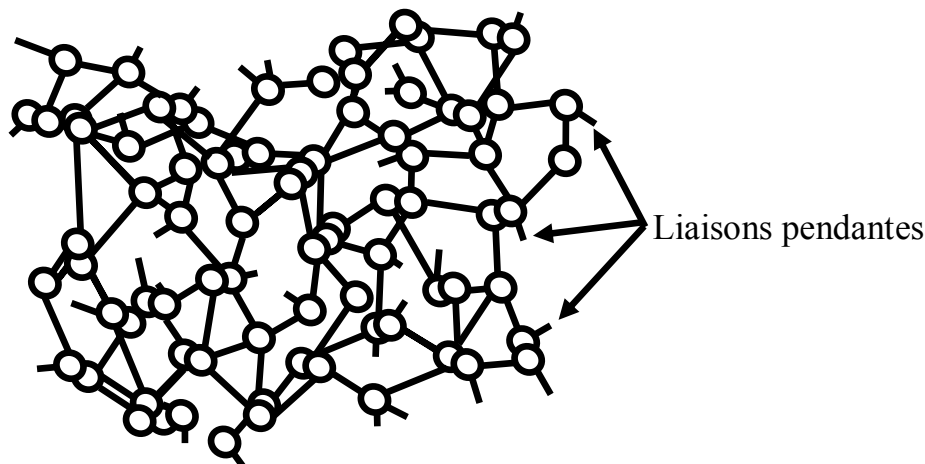


Figure I.2 : Schématisation d'une disposition atomique réelle du silicium amorphe (a-Si).

I.1.3 Silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)

L'intérêt du silicium amorphe est apparu surtout depuis la possibilité de dopage du matériau. Ceci a été rendu possible grâce à l'incorporation d'atomes d'hydrogène dans le

réseau, qui permettent entre autres de saturer un grand nombre de liaisons pendantes. Le matériau est appelé silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H).

A la fin des années soixante, Chittick et al [3] ont rapporté la possibilité de diminuer la 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 Le Comber [4] et par Carlson et Wronski [5], qui ont montré que le silicium amorphe hydrogéné contenait une densité de défauts plus faible. Effectivement, en 1979 Moustakas [6] 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, densité largement inférieure à celle trouvée dans le silicium amorphe, qui est de l'ordre de $10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Cette diminution de la densité de défauts est due à la passivation de liaisons pendantes par les atomes d'hydrogène qui forment des liaisons covalentes SiH, SiH₂, SiH₃ ou (SiH₂)_n [7], comme illustré sur la (Figure I.3).

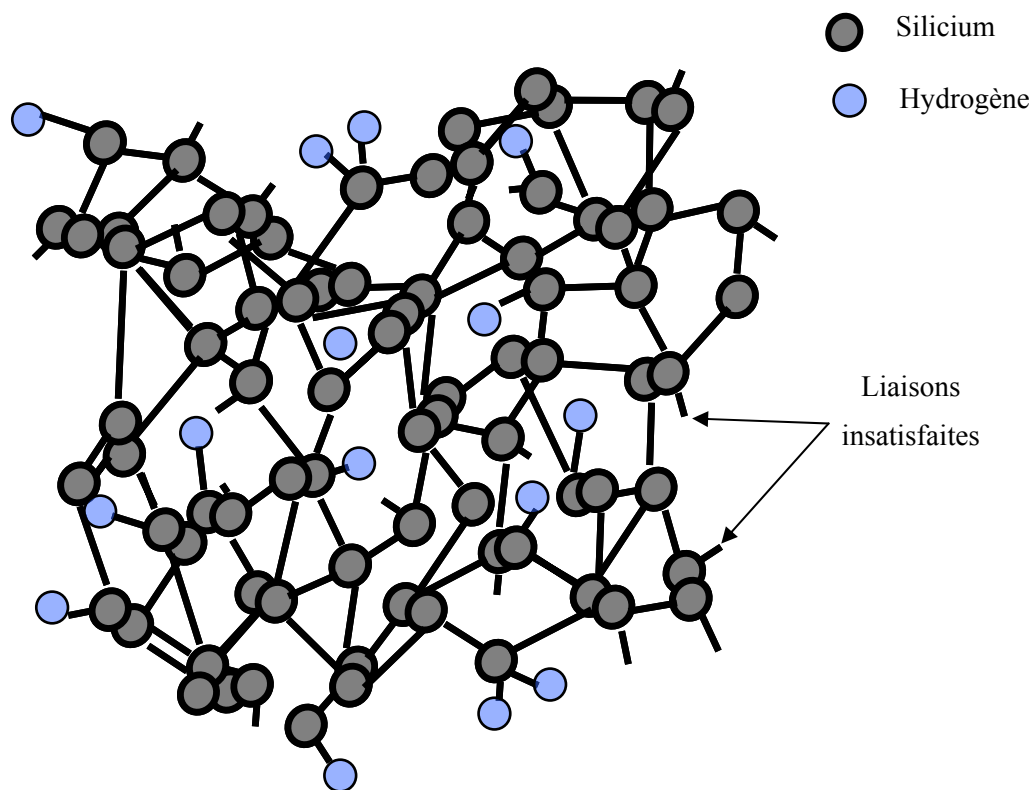


Figure I.3 : Silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)

A la suite de ces travaux, le a-Si:H est devenu un matériau très prometteur pour d'éventuelles utilisations en électronique. En effet, la réduction importante de la densité d'états permet un dopage plus efficace. L'incorporation de l'hydrogène provoque également des effets importants dans la couche du silicium (le désordre se trouve diminué et le gap optique élargi...) [8], l'étude de ces effets a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche, lui permettant ainsi une extension vers d'autres domaines d'application tels que : la micromécanique, les cellules solaires, les écrans plats et les détecteurs.

I. 2 Les particularités du a-Si:H

Le a-Si:H est un semi-conducteur semblable au c-Si car il est formé du même élément, le silicium. Cependant, au niveau de leur structure il y a de grandes différences. D'un côté, le c-Si présente une structure cristalline parfaitement ordonnée. De l'autre côté, le a-Si:H a une structure amorphe, désordonnée, où il existe des liaisons pendantes (défauts) et des liaisons hydrogène-silicium. Ces différences structurelles entre les deux matériaux leur donnent évidemment des caractéristiques distinctes. Une partie de ces caractéristiques donnent l'avantages au a-Si:H, comme par exemple:

- la possibilité de le déposer sur des grandes surfaces, aucune limitation à cause de la taille du wafer (macro électronique)
- une grande variété de substrats est utilisable (métaux, verres, quartz, plastiques)
- la possibilité de dépôt sur des surfaces non planes ou souples.
- la facilité de fabrication et technologie à basse température (< 300°C)
- la forte absorption de la lumière visible (coefficient d'absorption 10-20 fois plus grand que celui du c-Si autour de 500 nm)
- la résistance aux radiations, soit peu de dégradation par les rayons X.
- "Gap" optique plus élevé ce qui est avantageux en termes de courants d'obscurité.
- "Bandgap Engineering" ou adaptation du gap optique possible.

Néanmoins, le a-Si:H présente des inconvénients tels que :

- Le nombre important de défauts dans la structure
- La faible mobilité des porteurs libres.

I.3 Propriétés électroniques

La périodicité de réseau du silicium cristallin conduit par l'application de théorème de Bloch à la notion de bande permise et bande interdite. La structure de bande d'un cristal parfait est représentée sur la figure I.4 :

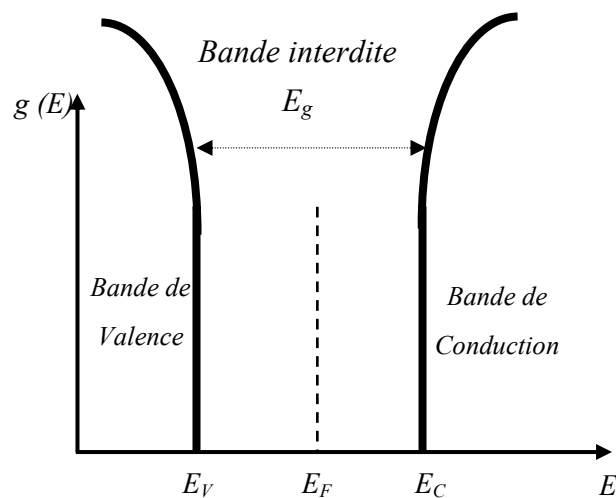


Figure I.4 : Structure de bande du silicium monocristallin

- Une **bande de valence**, où se trouvent les électrons liés.
- Une **bande de conduction**, où se trouvent les électrons libres.
- Une bande séparant ces deux bandes appelée « **bande interdite** ». néanmoins, pour un cristal réel il existe des impuretés qui créent des niveaux discrets d'énergie possible pour les électrons dans la bande interdite.

Dans le silicium amorphe, le maintien de l'ordre à courte distance permet d'utiliser l'approximation des liaisons fortes et de définir des bandes d'énergie permise et interdite. Cependant, la présence de défauts dans le matériau entraîne la création d'un continuum d'états dans la bande interdite. Il est, dans ce cas, difficile de définir « une bande interdite » dans un matériau amorphe. Mott [9] et Cohen [10] ont indépendamment montré que la

mobilité des porteurs varie de plusieurs décades au zéro absolu, lorsqu'on passe des états localisés aux états étendus. La distance énergétique entre les énergies critiques qui marquent cette transition pour les électrons et pour les trous, est appelée **gap de mobilité**. Elle permet de définir, pour les semi-conducteurs amorphes, un gap de mobilité ($E_C - E_V$) plutôt qu'une bande interdite. A partir de ces résultats et d'autres résultats expérimentaux, Mott et Davis [11] ont proposé un modèle de la structure de bande du silicium amorphe (Figure I.5).

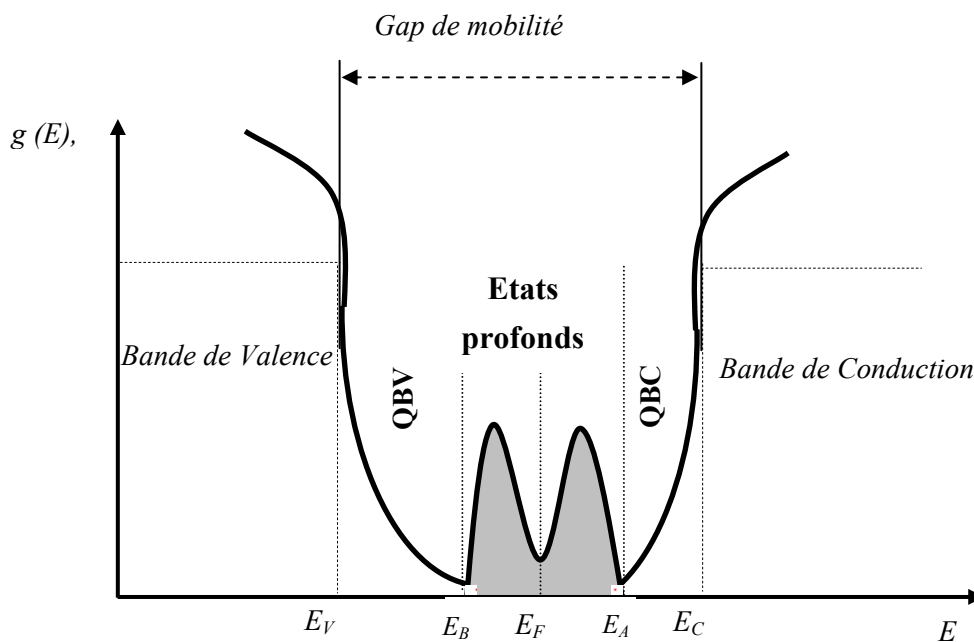


Figure I.5 : Structure de bande du silicium amorphe a-Si

Les états localisés dans la bande interdite sont alors distribués comme suit :

- Les états profonds
- Les queues de bande.

I. 3. 1 Les états localisés profonds

Ce sont des états situés vers le milieu du gap de mobilité. Ils sont souvent décrits comme des gaussiennes [5]. Ils sont essentiellement dus aux liaisons pendantes, ils peuvent avoir trois états de charge possibles :

- L'état D^+ dans lequel la liaison pendante n'a aucun électron (charge positive).
- L'état D^0 dans lequel la liaison pendante a un seul électron (neutre).
- L'état D^- dans lequel la liaison pendante a deux électrons (charge négative).

I. 3. 2 Les états localisés peu profonds

Ce sont des états proches des états étendus, créant ainsi un prolongement des bandes étendues dans le gap de mobilité. Ils sont dus aux distorsions des angles et des longueurs de liaison dans le matériau. Ils sont nommés : queue de bande de valence (QBV) et queue de bande de conduction (QBC). D'après le modèle de *Mott et Davis* [11], la densité d'états localisés associée à ce type de défauts peut être décrite par une décroissance exponentielle donnée par les équations suivantes :

$$\text{Pour la QBV :} \quad g(E) = N_v \cdot \exp\left(-\frac{E - E_v}{kT_v}\right) \quad (I-1)$$

$$\text{Pour la QBC :} \quad g(E) = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E}{kT_c}\right) \quad (I-2)$$

N_v et N_c : représentent respectivement la densité d'états en E_v et E_c .

$\frac{1}{kT_v}$ et $\frac{1}{kT_c}$: représentent les pentes des QBV et de QBC respectivement dans la représentation $\text{Log} [g (E)]$ en fonction de l'énergie E .

Les propriétés du a-Si:H dépendent fortement du désordre régnant, qui peut être très variable. Ce fait se traduit par des propriétés électroniques très différentes selon la méthode et les conditions de fabrication.

I. 4 Rôle de l'hydrogène

L'importance de l'hydrogène dans le silicium amorphe est apparue à la fin des années soixante où Chittick et al [3] ont démontré que l'addition de l'hydrogène durant le dépôt de silicium amorphe par décomposition de gaz silane SiH_4 dans une décharge lumineuse (PECVD) conduit à une amélioration des propriétés électro-optiques du matériau. Ces travaux

furent complétés par Spear et LeComber [4] et indépendamment par Carlson et Wronski [5], qui démontrèrent que le silicium amorphe, préparé par la même technique de dépôt, contient une densité de défaut nettement plus faible, d'où la possibilité de réaliser un dopage in situ du matériau (p ou n) pendant le dépôt en additionnant de la phosphine (PH₃) ou du diborane (B₂H₆) au gaz de silane.

Cependant, le rôle joué par l'hydrogène ne fut compris que bien plus tard grâce à l'étude des spectres d'absorption infrarouge [13] et de l'évolution du contenu en hydrogène [14]. En effet ces études démontrèrent que a-Si:H déposé par PECVD pouvait contenir jusqu'à 50% d'hydrogène, ce qui a permis d'établir le rôle de l'hydrogène dans la passivation des liaisons pendantes.

L'hydrogène incorporé durant les dépôt de a-Si:H sature non seulement les liaisons pendantes, ce qui entraîne une diminution de la densité de défauts au voisinage du mi-gap mais réduit aussi le nombre de liaisons faibles (ou distordues) Si-Si qui constituent près de 8% des liaisons dans le a-Si:H. La cassure de chaque liaison entraîne la formation de deux liaisons pendantes qui seront ensuite passivées par l'hydrogène. Cette cassure conduit à une diminution du désordre structural et donc des contraintes internes au niveau du matériau. La concentration d'hydrogène dans le matériau est alors typiquement autour de 10% et la densité de défauts de l'ordre de 10^{15} - 10^{16} cm⁻³ dans les meilleurs films de a-Si:H. L'incorporation de l'hydrogène provoque également un élargissement du gap (1,8 eV dans les films a-Si:H.)

En effet, le silicium amorphe possède de mauvaises propriétés électriques parce que sa densité d'états localisés est de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm⁻³, qui équivaut presque celles des bandes permises. A cause de sa petite taille, l'hydrogène s'incorpore dans le matériau en passivant les liaisons pendantes du silicium qui sont des liaisons Si- non satisfaites, la densité d'états dans le gap du silicium amorphe peut être réduite à 10^{15} cm⁻³.

I.5 Processus de conduction électrique

Dans ce paragraphe, nous rappelons les principaux mécanismes de conduction dans le silicium amorphe. Nous décrivons les processus de conduction des électrons, celles des trous sont similaires. Un électron qui participe à la conduction peut se trouver dans les trois domaines d'énergie de la distribution d'états : les états étendus, les queues de bandes ou les niveaux profonds. Il y a donc trois modes de conduction (figure I.67).

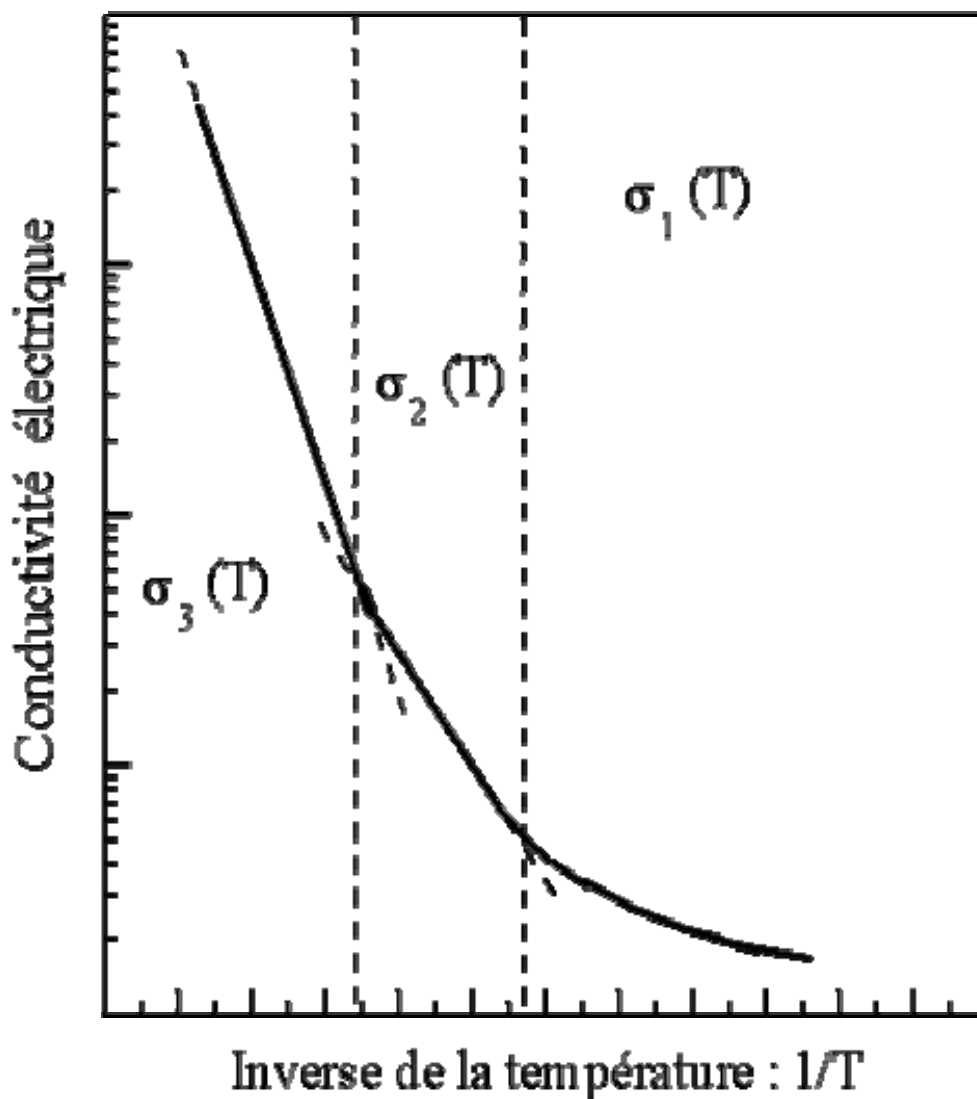


Figure I.6 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température de mesure pour un semi-conducteur amorphe.

– La conduction dans les niveaux profonds (près du niveau de Fermi) domine aux très basses températures; les électrons se déplacent par sauts entre les états localisés profonds.

Dans le modèle de Mott [9], la conductivité est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_1(T) = \sigma_{01}(T) \cdot \exp \left(- \left(\frac{C}{T} \right)^{1/4} \right) \quad (I.3)$$

C : une constante caractéristique du matériau.

– La conduction dans les queues de bandes prédomine aux températures moyennes. Elle est décrite comme étant un saut par effet tunnel assisté par phonons. La conductivité est thermiquement activée et elle est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_2(T) = \sigma_{02} \cdot \exp \left(- \frac{E_A - E_F}{kT} \right) \quad (I.4)$$

– La conduction dans les bandes étendus : La conductivité est thermiquement activée, elle est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_3(T) = \sigma_{03} \cdot \exp \left(- \frac{E_C - E_F}{kT} \right) \equiv \sigma_0 \cdot \exp \left(- \frac{E_a}{kT} \right) \quad (I.5)$$

E_a : une grandeur caractéristique de matériau, elle représente l'énergie d'activation.

I. 6 Propriétés optiques

Lors de l'éclairement d'un semi-conducteur, l'absorption optique peut se traduire par des transitions électroniques entre différents états énergétiques. Le coefficient d'absorption optique (α) peut donner des informations sur les densités d'états correspondantes.

Un exemple de variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie des photons incidents dans le a-Si:H est représentée sur la Figure I.7. Elle montre trois régions bien distinctes :

- Une région I de forte absorption ($\alpha > 10^2 \text{ cm}^{-1}$) ;

- Une région intermédiaire II où l'absorption varie exponentiellement avec l'énergie ;
- Une région III de faible absorption ($\alpha < 10^2 \text{ cm}^{-1}$).

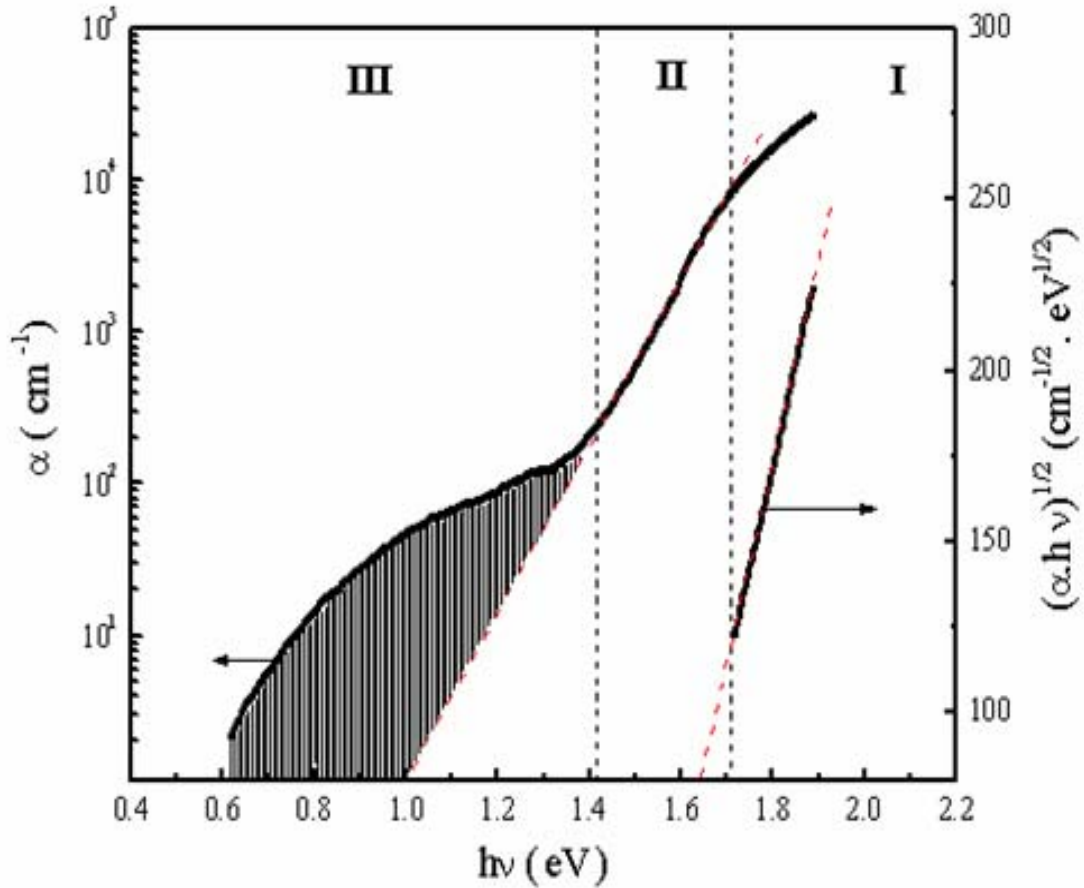


Figure I.7 : Coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie de photons $h\nu$ pour le silicium amorphe hydrogéné (α -Si:H).

I. 6. 1 Zone de forte absorption (Région I)

Cette zone correspond aux transitions électroniques entre les états étendus de la bande de valence et ceux de la bande de conduction. Pour décrire les variations de α dans la région I, Tauc [15] propose l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E_g) \quad (\text{I.6})$$

Où E_g représente le gap optique et B est une constante caractéristique de matériau [17].

I. 6. 2 Queue exponentielle (Région II)

Appelée aussi "queue d'Urbach", elle correspond aux transitions entre les états de la queue de bande de valence et les états étendus de la bande de conduction ainsi que celles entre les états étendus de la bande de valence et les états de la queue de bande de conduction d'autre part. L'expression de coefficient d'absorption peut alors s'écrire :

$$\alpha (h \nu) = \alpha_0 . \exp \left(\frac{h \nu}{E_0} \right) \quad (I.7)$$

E_0 est l'énergie d'Urbach.

I. 6. 3 Zone de faible absorption (Région III)

Dans cette région, les transitions électroniques ont lieu entre les niveaux profonds situés au milieu du gap de mobilité et les états étendus. L'exploitation du spectre dans cette zone renseigne sur la densité d'états profonds.

I. 7 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques du matériau sont fortement influencées par les différentes configurations des liaisons de l'hydrogène dans la matrice du matériau. L'une des méthodes couramment utilisée dans l'étude de la physico-chimie du a-Si:H est l'absorption infrarouge.

Lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse une couche mince de a-Si:H, on observe une absorption privilégiée de ce rayonnement. Cette absorption correspond à des fréquences caractéristiques associées à des modes vibrationnels bien déterminés [16-19].

La Figure I.8 montre un spectre d'absorption infrarouge typique du a-Si:H représentant l'évolution du coefficient d'absorption en fonction du nombre d'onde du rayonnement infrarouge incident. Ce spectre comporte essentiellement trois pics d'absorption.

Chacun d'entre eux est relatif à un mode particulier de vibration de l'atome d'hydrogène (H) par rapport à l'atome de silicium (Si) auquel il est lié.

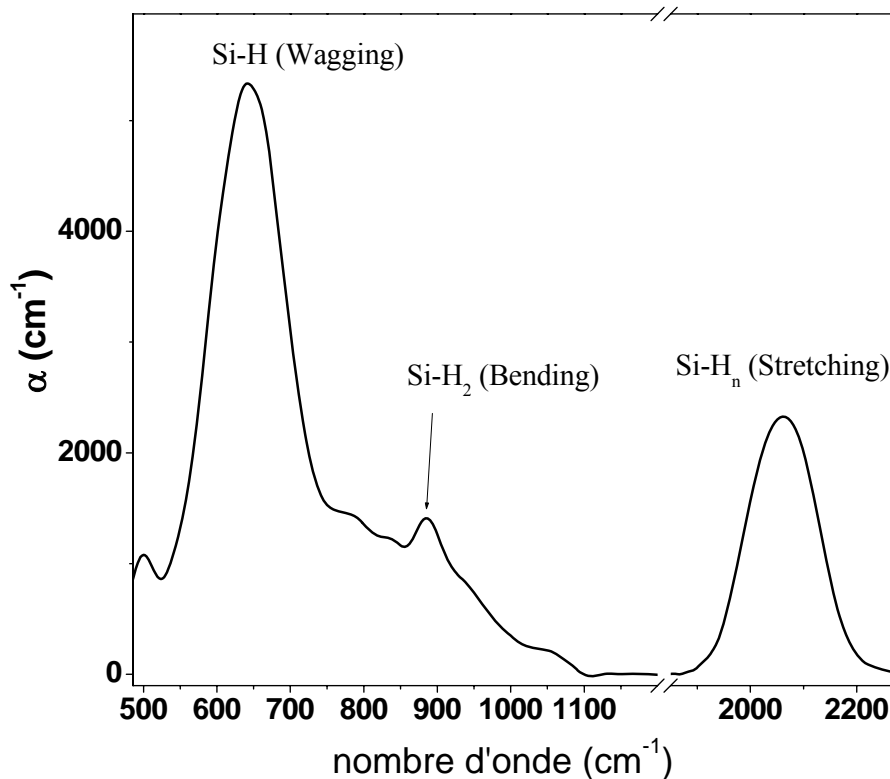


Figure I.8 : Spectre d'absorption infrarouge typique d'une couche mince de silicium amorphe hydrogéné (*a-Si:H*).

a) Mode d'élongation (Stretching) autour de 2000 cm^{-1}

Dans ce mode, l'atome d'hydrogène vibre suivant la direction de la liaison Si-H. Pour les groupes de liaisons monohydrides Si-H isolées, la bande correspondante est souvent centrée autour de 2000 cm^{-1} . La présence de groupes dihydrides (SiH_n) dans la couche amorphe est signalée par un déplacement de ce mode vers 2090 et 2100 cm^{-1} [19, 20].

b) Mode de flexion (Bending) autour de 850 cm^{-1}

- Ce mode est caractéristique de l'étirement de la liaison H-Si-H selon un plan perpendiculaire à l'axe des deux liaisons Si-H. 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

correspondantes à ces modes n'apparaissent que pour les groupes polyhydrides. La présence de ces groupes est confirmée par les bandes d'élongation.

c) **Modes de balancement (Wagging) autour de 640 cm^{-1}**

Ce mode concerne tous les types de liaisons silicium-hydrogène qui peuvent se trouver dans la couche de a-Si:H. Son aire est proportionnelle à la teneur totale en hydrogène lié dans le matériau.

I. 7. 1 Effet des impuretés

L'incorporation involontaire d'atomes étrangers tels que les impuretés de C, O, et P dans la couche de silicium amorphe, durant ou 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 instable. A cet effet, des études ont été consacrées au rôle possible des impuretés. L'étude des spectres d'absorption infrarouge permet d'avoir des renseignements sur les effets induits par la présence de ces impuretés.

Une 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'absorption 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 P), les déplacements des fréquences d'élongation sont augmentés d'environ 50 à 150 cm^{-1} [21].

I. 7. 2 Détermination de la concentration d'atomes d'hydrogène (N_H) dans le matériau

Selon H. Shanks et al [19], la surface du pic d'absorption observé pour un nombre d'onde égale à 640 cm^{-1} (figure I.7) peut être utilisé pour déterminer la concentration en hydrogène dans le matériau, selon l'équation suivante :

$$N_H (\text{cm}^{-3}) = A_\omega I_{640} \quad \text{avec} \quad I = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (I.8)$$

Les valeurs de A_ω couramment utilisées dans la littérature sont associées aux nombres d'onde $\omega = 640, 2000$ et 2100 cm^{-1} , celles obtenues par Langford et al. [22] sont :

$$A_{640} = 2,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2} ; A_{2000} = (9,0 \pm 1,0) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2} \quad \text{et} \quad A_{2100} = (2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}.$$

I. 7. 3 Détermination du facteur de microstructure (R) du matériau

Le facteur de microstructure du matériau peut être calculé à partir des pics d'absorption relatifs aux nombres d'onde 2000 et 2090 cm^{-1} selon l'équation :

$$R = \frac{I_{2090}}{I_{2000} + I_{2090}} \quad (I.9)$$

I_{2090} représentant la surface du pic d'absorption dû aux liaisons multiples Si-H_n et I_{2000} la surface du pic d'absorption dû aux liaisons Si-H.

Ces deux pics sont respectivement reliés aux liaisons monohydrides (Si-H) et multi-hydrides (Si-H₂ ou Si-H₃) du matériau. Plus R est petit, plus le nombre de liaisons multi-hydrides est faible. Ces liaisons peuvent être facilement brisées car elles sont peu stables d'un point de vue énergétique, elles génèrent un matériau qui se dégrade beaucoup à la lumière (effet Staebler-Wronski).

I. 8 Le dopage au phosphore

Dans ce chapitre nous rappelons la notion de dopage au phosphore dans le silicium cristallin et puis dans le silicium amorphe. Nous décrivons ensuite l'influence du dopage sur les propriétés électroniques, physico-chimiques, optiques et électriques du a-Si:H.

I. 8. 1 Cas de silicium cristallin

Dans un cristal semi-conducteur intrinsèque, et à très basse température, la bande de valence est pleine et la bande de conduction est vide, le matériau se comporte comme un isolant. Par contre, l'introduction dans un cristal d'atomes pentavalents (phosphore ou arsenic de la 5^{ème} colonne de la classification périodique) conduit à un dopage de type N. Quatre de ces cinq électrons sont mis en commun avec les atomes de silicium voisins pour réaliser des liaisons de covalence (figure I.9.a). Le 5^{ème} électron, non engagé dans une liaison, est très faiblement lié à l'atome dopant. Une très faible énergie suffit pour le libérer et il devient "libre" dans la bande de conduction. L'atome de phosphore qui a fourni un électron libre est appelé atome donneur, il perd sa neutralité pour devenir un ion positif.

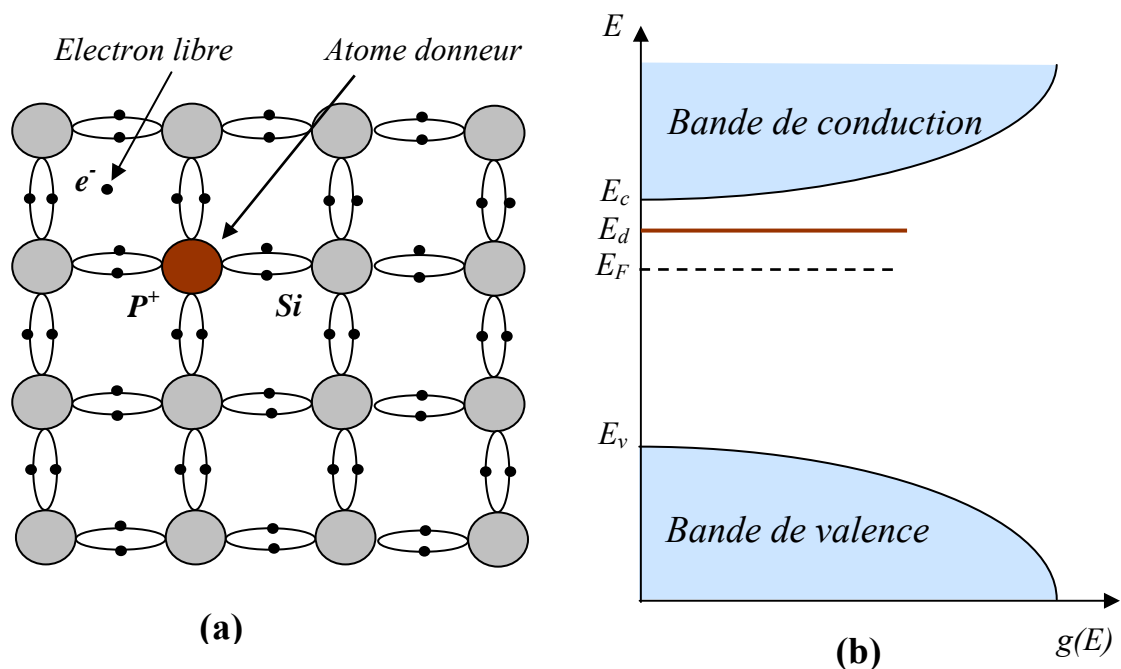


Figure I.9 :- (a) : Schéma représentatif de l'atome de phosphore dans le silicium cristallin. (b) : Densité des états électroniques accessibles dans un SC dopé au

La **figure I.9.b** représente les états énergétiques E_d correspondants aux niveaux donneurs (P) qui sont répartis de façon discrète dans la bande interdite, se traduisant par un niveau superficiel "shallow level" situé près de la bande de conduction. On note N_d la densité totale des niveaux donneurs, la densité des atomes donneurs ionisés N_d^+ est donnée par la relation :

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + 4 \exp\left(\frac{E_F - E_d}{k_B T}\right)} \quad (\text{I.10})$$

où : E_d : niveau donneur.

E_F : niveau de Fermi.

k_B : constante de Boltzmann.

T : température absolue.

I. 8. 2 Le dopage N du silicium amorphe

Après le travail original de Spear et de Le Comber, en 1975 [4], qui ont démontré la faisabilité du dopage du silicium amorphe hydrogéné avec du bore et du phosphore (figure I.10), un grand effort a été effectué pour comprendre les propriétés de ce matériau en vue de développer et réaliser des dispositifs électroniques.

Le point le plus important à expliquer concerne le mécanisme de dopage lui-même. Dans un réseau amorphe, on ne s'attendrait à aucun effet de dopage, puisque, à cause de la flexibilité du réseau désordonné et du manque de contraintes dans le réseau désordonné, toutes les impuretés de la matrice sont censées être soumises à la règle de 8-N de Mott [9] qui révèle que les atomes dans un réseau amorphe ont une coordination correspondant au minimum $[N, 8-N]$, où N est le nombre des électrons de valence. En d'autres termes, dans un réseau amorphe tétra-coordonné (tel que celui du silicium amorphe) tous les éléments de la troisième et de la cinquième colonne seraient triplement coordonnés ce qui rendrait le dopage non efficace. Cependant, puisque l'effet du dopage a été clairement mis en évidence, Street

[23] a proposé la règle de Mott modifié (y compris pour les atomes chargés) afin d'expliquer le mécanisme de dopage.

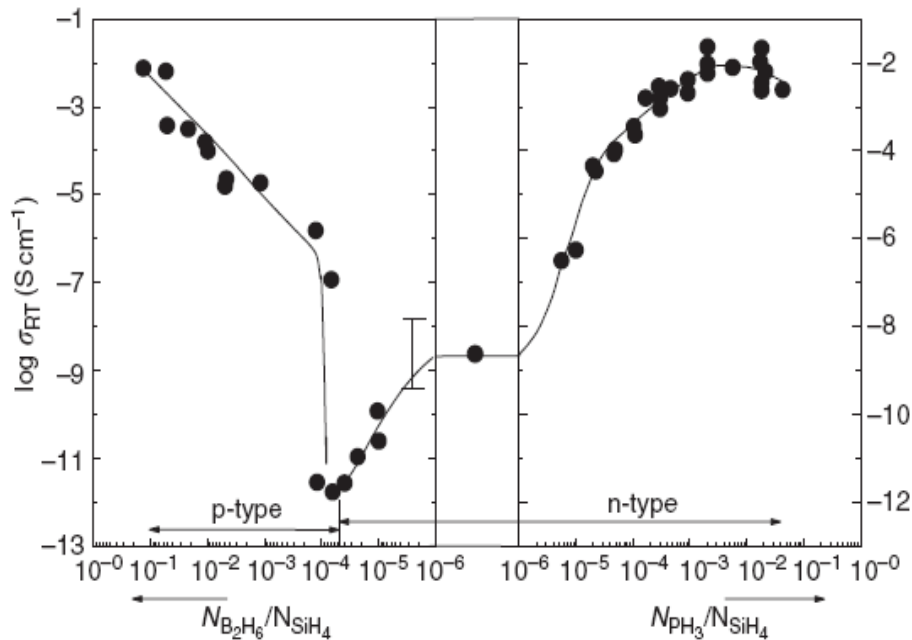


Figure I.10 : Variation de la conductivité du a-Si:H dopé avec du PH_3 et du B_2H_6 à température ambiante (Spear and LeComber, 1975)

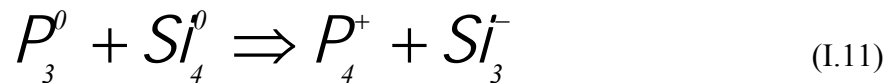
I. 8. 3 Efficacité et mécanisme de dopage

Même si les prévisions de l'impossibilité de doper le a-Si: H se sont avérées incorrectes [4], il est apparu que la plupart des dopants dans le a-Si: H sont tri-coordonnés, comme prévu dans la règle de (8-N), c'est-à-dire que l'efficacité de dopage (η) est très faible. En effet, des mesures d'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [24] effectuées sur du a-Si:H dopé au phosphore ou à l'arsenic ont montré que seule une fraction d'environ 20% est tétra coordonnés dans le réseau amorphe. Des études détaillées de Street [25] ont confirmé cette faible efficacité de dopage ($10^{-3} < \eta < 10^{-1}$), qui est inversement proportionnelle à la racine carrée de la concentration des dopants dans la phase gazeuse [23, 26]:

$$\eta = k / \sqrt{c_g}$$

Où k est une constante et C_g est défini comme le rapport entre le débit des gaz dopants et le débit de silane. Les faibles valeurs de η suggèrent que la plupart des atomes dopants satisfont à la règle 8-N et seulement une petite fraction d'entre eux est tétra coordonnés.

Différents modèles ont été développés pour expliquer le dopage du a-Si:H. La configuration P_3^0 est la forme la plus stable de phosphore dans un réseau sans contraintes, cette configuration ne réalise pas le dopage (figure I.11.a). La formation de paires dopant-valence-alternance ($P_4^+ - Si_3^-$) a été suggérée comme responsable du mécanisme de dopage dans le a-Si:H [27, 28] (figure I.11.b). Selon Street, le dopage par le phosphore peut être décrit par une réaction d'équilibre de densité d'état:



où la quantité d'atomes de phosphore tri et tétra coordonnés est équilibrée par les défauts (liaisons pendantes du silicium).

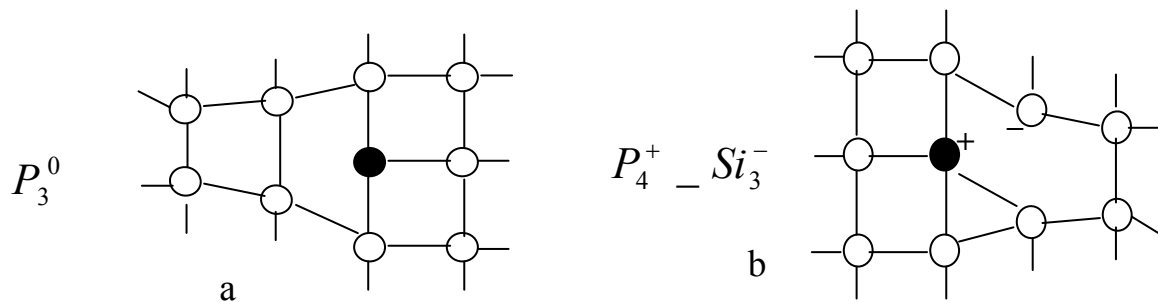


Figure I.11 : Les différentes configurations d'atomes de phosphore

I. 8. 4 Sources de dopants

Le dépôt d'échantillons a-Si:H par pulvérisation DC magnétron permet l'introduction des dopants dans la chambre et leur mélange avec l'argon et l'hydrogène et ce afin de contrôler de façon précise le dopage de la couche déposée. En effet, quoique d'autres techniques telles que l'implantation ionique ou la diffusion à partir d'une source solide sont

souvent utilisées [29, 30], l'addition directe de gaz dopant dans la chambre de dépôt demeure la manière la plus facile pour réaliser un dopage.

Diverses méthodes d'élaboration ont été utilisées pour le dépôt du a-Si:H dopé. Les méthodes CVD (Chemical Vapor Deposition) sont les plus utilisées, elles utilisent des gaz dangereux (toxiques et explosifs), comme le diborane (B₂H₆) et la phosphine (PH₃), pour le dopage de matériau.

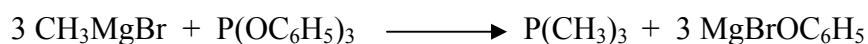
L'objectif principal assigné à ce travail a été de remplacer la phosphine, par une source liquide de phosphore non toxique basé sur des hydrocarbures (triméthylphosphine : TMP, (P(CH₃)₃).

❖ Triméthylphosphine (TMP)

Le composé organique TMP choisi comme source de dopants est liquide à la température ambiante et peut être facilement introduit dans la phase gazeuse en le diluant avec de l'hydrogène ou de l'argon. C'est un produit chimique composé dont la formule est P(CH₃)₃, abréviation (PMe₃). Il a une odeur désagréable et forte, caractéristique des alkyl phosphines. Sa structure atomique est pyramidale de symétrie C_{3v}, semblable à l'ammoniaque (NH₃) et à la phosphine (PH₃). Comme ligand, son angle de cône est de 118° [31] (FigureI.12).

Le triméthylphosphine est préparé en utilisant des réactifs de grignard [32]:

La synthèse est conduite dans un éther dibutylique, duquel le PMe₃ plus volatil peut être distillé.



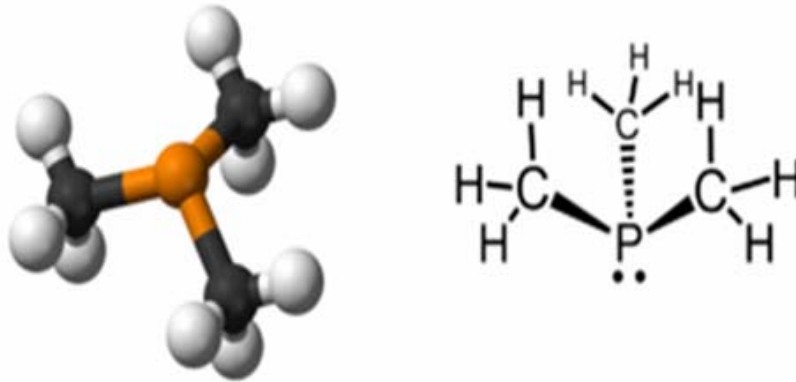


Figure I.12: la molécule de triméthylphosphine (TMP).

I. 9 Effets de dopage avec le TMP sur les propriétés de a-Si: H

Le dopage au TMP du a-Si:H provoque des changements importants dans sa structure, ce qui engendre des modifications primordiales sur ses propriétés optiques et électriques.

I. 9. 1 Effet de dopage avec le TMP sur les propriétés électriques

Le principal effet du dopage est le changement de la position du niveau de Fermi dans le gap du semi-conducteur. Dans le a-Si:H, le dopage de type P permet au niveau de Fermi de se déplacer vers la bande de valence et le dopage de type N permet au niveau de Fermi de se déplacer vers la bande de conduction. Ces changements dans la position du niveau de Fermi sont accompagnés par une augmentation de presque huit ordres de grandeur de la conductivité sous obscurité [4]. Cependant, contrairement au silicium cristallin, on n'observe pas de dégénérescence de dopage dans a-Si:H, dû à l'existence des queues de bande et des défauts profonds dans le gap du matériau. La concentration des défauts (liaisons pendantes) augmente avec la quantité de dopants incorporés [26]. Aussi le dopage influe de manière significative sur le contenu d'hydrogène dans la couche et de ce fait sur ses propriétés électriques et optiques.

I. 9. 2 Effet du dopage au TMP sur les propriétés physico-chimiques

L'introduction du triméthylphosphine dans la chambre de dépôt pendant la croissance du silicium amorphe hydrogéné engendre l'incorporation du phosphore en même temps que du carbone dans la couche. Cette incorporation provoque des changements importants des propriétés physico-chimiques du a-Si:H, comme la création de nouvelles liaisons en plus des liaisons Si-H et Si-Si. La spectroscopie infrarouge permet de suivre ces changements.

En effet, en plus des bandes d'absorption attribuées aux vibrations des liaisons Si-H, des bandes d'absorption supplémentaires, dues aux différentes configurations des liaisons du phosphore et du carbone avec le silicium et l'hydrogène peuvent être distinguées. Les différentes bandes introduites par le dopage au TMP sont :

- Une bande supplémentaire dans la région 670 cm^{-1} qui peut être attribuée aux vibrations des liaisons Si-P ou P-H en mode wagging [33].
- Une bande d'absorption autour de 760 cm^{-1} associée au mode Stretching de vibration des liaisons Si-C [34, 35].
- Un épaulement autour de 990 cm^{-1} , attribué aux vibrations rocking ou wagging des liaisons CH_n [36].
- La bande à 2090 cm^{-1} qui renseigne sur la liaison Si-H en mode Stretching correspond à la bande à 2000 cm^{-1} dans le a-Si:H non dopé [37].

Chapitre II

Méthodes de dépôt

II Méthodes de dépôt

Dans ce chapitre nous commençons par un rappel sur les techniques de dopage puis nous présentons les diverses méthodes utilisées pour le dépôt de couches minces sous vide. Nous décrivons ensuite plus particulièrement le principe de la pulvérisation cathodique en soulignant les avantages et les difficultés rencontrées dans sa mise en oeuvre.

II. 1 Techniques de dopage

Les différentes techniques utilisées pour le dopage des matériaux semiconducteurs sont de différents types, parmi lesquelles nous pouvons citer :

1. Le dopage par implantation ionique : Il consiste à bombarder la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions dopants, l'énergie des ions incidents détermine la profondeur de pénétration, la durée d'implantation détermine la dose implantée. Pour l'activation des atomes dopants, un recuit thermique est nécessaire en vue de les faire passer en sites substitutionnelles.

2. Le dopage par diffusion thermique : Les procédés de diffusion vont dépendre de la nature des sources de dopants. Il existe trois grands types de sources qui permettent de fournir les éléments dopants que l'on doit faire pénétrer dans les substrats. Ces sources sont gazeuses, liquides ou solides. Les sources gazeuses utilisées sont : l'Arsine, AsH_3 , la phosphine, PH_3 ou le diborane B_2H_6 . Bien qu'a priori ces gaz soient simples à mettre en oeuvre, ils sont par contre très dangereux puisque létaux pour l'homme à quelques ppm de concentration. On leur préfère des sources liquides telles que $POCl_3$ ou BBr_3 qui sont liquides à température ambiante mais facilement vaporisées pour être introduites dans des

fours de diffusion. On peut aussi utiliser des sources solides que sont les verres contenant les dopants tels que nitrure de bore ou verre dopé au phosphore. L'opération s'effectue en deux étapes, la première consiste à déposer l'élément dopant à la surface du matériau, dans la deuxième étape les éléments dopants sont diffusés vers l'intérieur du substrat par un chauffage thermique (à haute température).

3. Le dopage in-situ : consiste à introduire, lors du dépôt, le gaz dopant au même temps que les gaz précurseurs, la concentration de dopants peut être variée dans une large gamme en contrôlant la pression partielle du gaz dopant. Ce procédé permet ainsi de réduire le nombre d'étapes technologiques et donc les coûts de fabrication.

II. 2 Techniques de dépôt

Les différentes propriétés du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) sont liées, d'une part, à la méthode de dépôt utilisée et aux conditions de ce dépôt, d'autre part. Afin d'obtenir un matériau de bonne qualité avec un coût réduit, plusieurs procédés de dépôt ont été développés. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide sont la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) et le dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition)

II. 2. 1 La technique CVD

La technique de dépôt chimique en phase vapeur est un procédé fondamentalement basé sur une série de réactions chimiques, d'une phase gazeuse, dans une enceinte chauffée à haute température de l'ordre de 1000 °K, le gaz se décompose sur des substrats placés à l'intérieur de l'enceinte. La température dépend du gaz utilisé et de la pression de travail. Les gaz utilisés pour le dépôt du silicium amorphe hydrogéné sont généralement le silane (SiH_4),

le disilane (Si_2H_6) ou le trisilane (Si_3H_8). Cependant, le matériau déposé à partir du silane est de meilleure qualité [38]. Le dopage des échantillons est effectué en mélangeant le silane et les gaz dopants, tels que PH_3 ou B_2H_6 , dans l'enceinte lors de dépôt.

Les techniques CVD se distinguent par leurs nombreuses variantes, température des substrats (HWCVD, LTCVD), la pression de dépôt (LPCVD, APCVD) et l'utilisation d'un plasma (PECVD).

II. 2. 1. 1 La technique CVD par filament chaud (*Hot Wire C.V.D*)

C'est une technique simple à mettre en œuvre. Elle est basée sur la décomposition d'un gaz grâce à un filament (de Tungstène en général) porté à une température très élevée avec toutefois des substrats chauffés à des températures suffisamment basses pour éviter l'exodiffusion de l'hydrogène des couches déposées. Les inconvénients de cette technique sont l'inhomogénéité de dépôt et les problèmes de pulvérulence souvent observés, la vitesse de dépôt ne dépassant pas 20 nm/min [39]. En optimisant la température du filament et la distance qui le sépare des substrats, il est possible d'améliorer la qualité du matériau [40]. En effet, des cellules solaires réalisées par cette technique présente des taux de conversion supérieurs à 10 % [41].

II. 2. 1. 2 La technique CVD assisté par plasma (*Plasma Enhanced C.V.D*)

Le dépôt PECVD est produit par l'utilisation d'un plasma pour la décomposition des gaz à basse température. Le plasma est maintenu généralement grâce à une source radiofréquence [42], par couplage capacitif en radio fréquence [43] ou en continu [44]. Afin d'améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer les substrats. Le fait de maintenir les substrats à des températures basses favorise l'incorporation de l'hydrogène dans le matériau. L'injection de l'hydrogène moléculaire pendant le dépôt permet d'améliorer les conditions de dépôt et les qualités du matériau [45]. Cette technique

est caractérisée par une faible vitesse de dépôt et par la difficulté dans le contrôle de la teneur en hydrogène.

II. 2. 1. 3 La technique CVD à basse pression LPCVD (*Low Pressure CVD*)

Cette technique est ajustée pour les faibles pressions de gaz. La vitesse de dépôt des couches obtenues par cette méthode est faible, elle ne dépasse pas 3 Å/s. Le matériau obtenu a une faible teneur en hydrogène, il présente donc une grande densité de défauts et il n'est pas photoconducteur. En revanche, sa conductivité électrique est grande, ce qui fait de lui un bon matériau pour la cristallisation.

II. 2. 1. 4 Sub Atmospheric Pressure CVD (*SAPCVD*)

Cette technique est basée sur la décomposition du silane à des températures très élevées et à des pressions élevées allant jusqu'à 600 mbar et ce afin d'augmenter les vitesses de dépôt. Les vitesses de dépôt obtenues par cette méthode dépassent les 40 Å/s.

II. 2. 2 Les techniques PVD

Ces techniques sont basées sur le chauffage sous vide du matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat. Les principales techniques se différencient par le mode de chauffage du matériau.

II. 2. 2. 1 L'évaporation par effet joule

Cette technique est la méthode la plus ancienne, elle est simple à mettre en œuvre. Elle consiste à chauffer par effet Joule le matériau : le silicium sous forme de grains obtenus par broyage du silicium cristallin, qui va se déposer sur les substrats. Le matériau obtenu par cette

technique a une très grande densité d'états profonds ($10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$). Par l'incorporation de l'hydrogène atomique lors du dépôt (obtenu par décomposition thermique ou par plasma d'hydrogène) ou après dépôt, en soumettant le matériau à un plasma d'hydrogène [46], cette densité d'états profonds peut être diminuée.

II. 2. 2. 2 L'évaporation par bombardement d'électrons

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre refroidi par eau et bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 1 à 10 keV. Les sources d'évaporation par bombardement électronique les plus couramment utilisées comportent : un filament en tungstène chauffé à haute température (de 2500 à 2800°C) qui émet des électrons. Ces électrons sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm créé par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser passer le faisceau d'électrons. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset [47].

II. 2. 2. 3 Les techniques PVD par pulvérisation cathodique

Ces techniques consistent à éjecter des particules d'un solide (cible) par le bombardement de sa surface avec des particules énergétiques, en général des ions d'argon. Ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident aux atomes de la cible bombardée. L'arrachement d'atomes se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes. Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions.

II. 2. 2. 4 Pulvérisation par faisceau d'ions

Dans cette méthode, les ions d'argon sont produits dans un canon à ions. On dirige le faisceau d'ions vers la surface de la cible. Les atomes pulvérisés se déposent sur des substrats disposés selon des angles étudiés. L'énergie et l'angle d'incidence du faisceau d'ions, ainsi que

la position et l'angle de disposition des substrats, sont des paramètres importants pour contrôler le dépôt. L'obtention d'un matériau de bonne qualité nécessite des faibles vitesses de dépôt (< 2 A/s) [48]. La passivation des liaisons pendantes dans le matériau se fait en injectant de l'hydrogène moléculaire avec l'argon dans le canon à ions.

II. 2. 2. 5 Pulvérisation plasma

Le plasma est créé par une décharge électrique dans un gaz (argon) maintenu à une pression donnée, au moyen de deux électrodes : une cathode constituée par la cible du matériau à déposer, et une anode placée en face de la cible, c'est le porte-substrats. Le champ électrique qui permet le maintien du plasma peut être en radiofréquences (RF) ou en continu (DC).

- Le procédé RF est généralement utilisé pour pulvériser les matériaux diélectriques. Vu que l'écoulement des charges électriques apportées par les ions lors du bombardement est difficile à réaliser avec ces matériaux. En effet, la polarisation alternative fait que, pendant l'alternance positive les électrons sont attirés vers la cible pour neutraliser les charges accumulées et donc décharger la cible. Cette technique produit des couches à faibles vitesses de dépôt (de 1 à 3 A/s). Le fait que le champ électrique soit alternatif fait que, lors du dépôt, les couches subissent un bombardement alternativement par les électrons et les ions positifs. Ce bombardement cause des défauts structurels supplémentaires dans le matériau et le rend plus rugueux [49], entraînant, ainsi, l'augmentation de la densité de défauts présents dans le matériau.

- Le procédé DC (en continu) est généralement utilisé pour pulvériser des cibles conductrices du fait de leur capacité à écouler les charges qui s'accumulent sur leur surface. Il n'est pas très courant de rencontrer des travaux sur le dépôt des semi-conducteurs en couches minces par pulvérisation DC du fait que le procédé est très lent pour ce genre de matériaux.

II. 2. 2. 6 Pulvérisation plasma à effet magnétron

Quand on place en dessous de la cible des aimants de la manière présentée dans la **Figure II.1**, on obtient devant la cible une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique. Dans cet espace, les électrons ont des trajectoires cycloïdales qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétique. Les électrons sont donc retenus au voisinage de la cible ce qui augmente leur probabilité d'interaction avec ionisation avec les atomes de la phase gazeuse qui se concrétise par une augmentation de la vitesse de pulvérisation donc de dépôt [50]. De plus, il est possible de maintenir la décharge à plus faible pression, ce qui permet d'obtenir des dépôts de plus grande pureté. Un inconvénient de cette pulvérisation cathodique dite à effet magnétron est l'apparition d'une érosion non-uniforme de la cible [51].

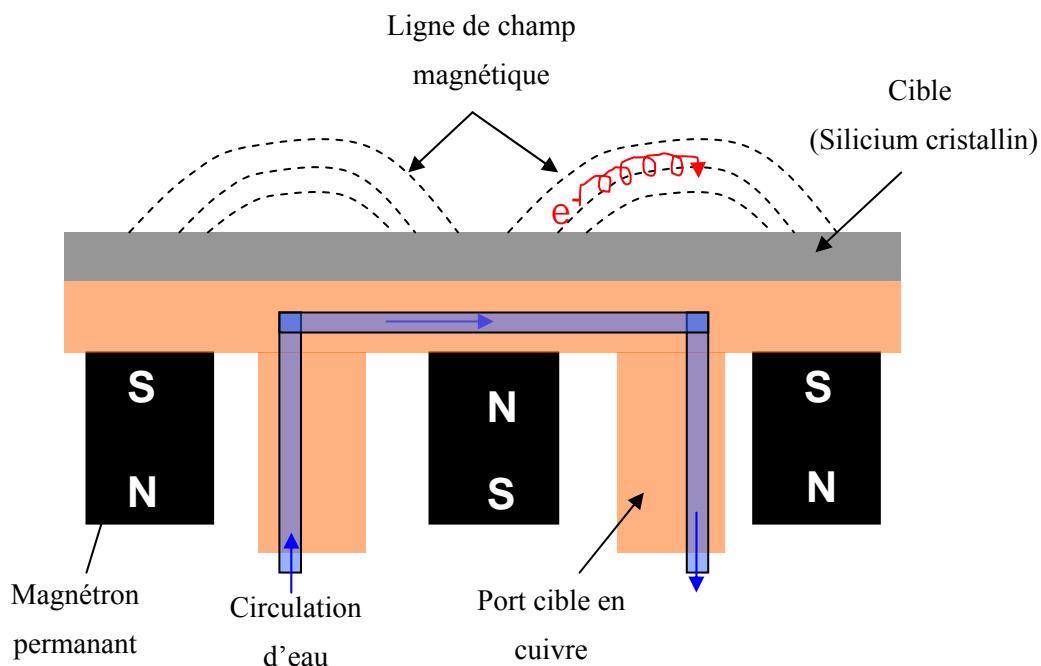


Figure II.1 : Exemple de disposition du magnétron et du champ magnétique

Le magnétron peut prendre plusieurs formes, parmi celles-ci on trouve la configuration appelée *Planer magnétron* utilisée dans notre groupe de dépôt (**Figure II.1**).

La passivation des liaisons pendantes est assurée par l'injection d'hydrogène moléculaire dans la chambre de dépôt en même temps que l'argon. Ainsi les liaisons entre silicium et hydrogène se forment soit près de la cible soit près des substrats. Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt, et la température des substrats.

Les avantages des techniques de pulvérisation sont :

- La simplicité de mise en œuvre.
- L'obtention de vitesses de dépôt importantes, jusqu'à 30 Å/s pour le procédé DC magnétron.
- Le contrôle de la teneur (taux) en hydrogène dans la couche en contrôlant la pression partielle d'hydrogène injecté, indépendamment des autres paramètres.
- Le caractère mécanique de la technique offre la possibilité de pulvériser aussi bien des cibles monoatomiques que des cibles composées de plusieurs éléments.
- La diversité des moyens de dopage in-situ soit par injection de gaz dopants, soit par co-pulvérisation d'une cible solide de dopants déposée sur la cible intrinsèque soit enfin par pulvérisation de cibles dopées.

II. 3 Processus de pulvérisation

Dans cette partie nous décrivons en détails le phénomène de création du plasma, l'aspect général de la décharge électrique et le mécanisme de la pulvérisation de la cible.

II. 3. 1 Les plasmas

Ils sont considérés comme le quatrième état de la matière Ils sont constitués par un gaz ionisé sous l'influence d'un champ électrique. Le système, hors équilibre thermodynamique, est constitué de particules neutres et de particules chargées (électrons, ions), la vitesse des électrons, du fait de leur masse très faible, est à peu près 100 fois plus importante que celle

des ions. Les plasmas utilisés pour la pulvérisation sont des plasmas froids, dont le degré d'ionisation est faible, typiquement inférieur à 10^{-4} . Le plasma est enclenché lorsque les électrons rentrent en collision inélastique avec les atomes du gaz pour les ioniser, les ions sont accélérés vers la cathode (cible) sous l'effet du champ électrique, une partie de ces ions va éjecter des électrons de la cible (électrons secondaires). Ces électrons secondaires subissent à leur tour, sous l'effet du champ électrique, une accélération vers le plasma, où ils participent au processus d'ionisation. Pour que le plasma soit maintenu, une densité minimale d'électrons est nécessaire. A cette densité minimale correspond une pression de gaz de pulvérisation minimale en dessous de laquelle le plasma ne s'enclenche pas. En plus, pour chaque pression il y a une tension de polarisation minimale de la cathode à partir de laquelle on assure le maintien du plasma [52].

II. 3. 2 Aspect général

Dans l'aspect le plus utilisé pour une technique de pulvérisation, la décharge est appliquée entre deux électrodes planes séparées par une distance D , dont nous distinguons trois zones (figure II.2).

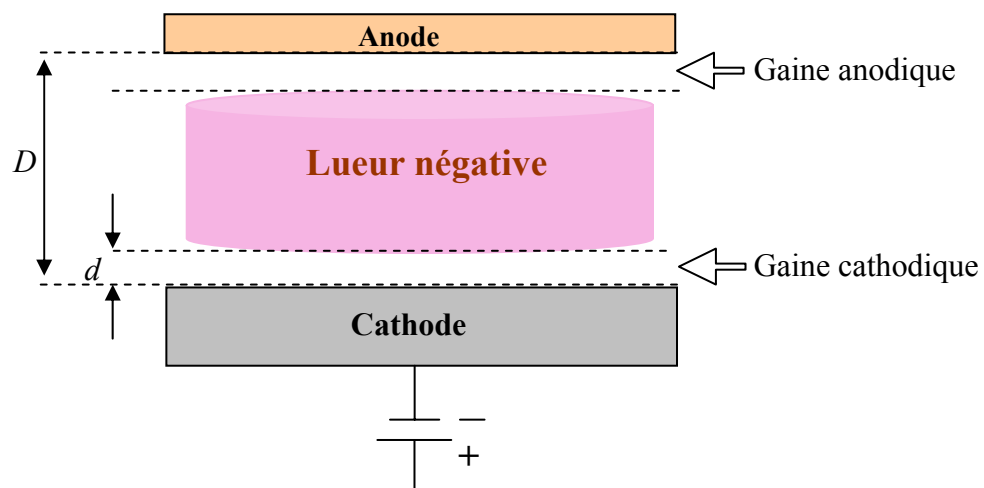


Figure II-2 : Aspect général des zones de la décharge

1- Gaine cathodique

On l'appelle aussi "espace sombre cathodique", elle est située au voisinage de la cible (Figure II-2). Elle consiste en une zone de charge d'espace d'épaisseur (d) représentant la distance moyenne parcourue par les électrons secondaires sans avoir subis de collisions inélastiques ionisantes avec les atomes des gaz. Son expression est donnée par l'équation de *Child-Langmuir* [53].

$$d^2 = \frac{4 \varepsilon_0}{9 J} \left(\frac{2 q}{m} \right)^{1/2} V^{3/2} \quad (\text{II.1})$$

Où : ε_0 : permittivité du vide.

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

m : masse des ions incidents.

V : le potentiel appliqué à la cathode.

q : la 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 produits par désexcitation de certaines espèces du plasma.

3- Gaine anodique

C'est la zone de charge d'espace proche du porte substrats, elle dépend beaucoup des conditions de travail. Si le porte-substrats est isolé électriquement, il subit un bombardement par les électrons et les ions. La mobilité des électrons étant très supérieure à celle des ions, le porte-substrats se charge négativement et acquiert un potentiel négatif, les électrons sont alors repoussés et les ions attirés pour équilibrer les charges ioniques et électroniques. Le potentiel pour lequel on atteint un équilibre dans l'anode s'appelle "potentiel flottant".

II. 3. 3 Mécanisme de pulvérisation

Les ions du plasma sont accélérés vers la cible sous l'effet de la tension négative qui lui est appliquée. Ces ions qui ont acquis une énergie cinétique provoquent un bombardement ionique à la surface de la cible. Ce bombardement peut engendrer les phénomènes suivants (Figure II-3) :

- neutralisation et réflexion des ions.
- éjection d'électrons secondaires.
- émission de photons énergétiques.
- implantation de l'ion dans la cible.
- éjection d'atomes de la cible après que les ions soient entrés en collision mécanique avec la surface de cible (mécanisme de pulvérisation).

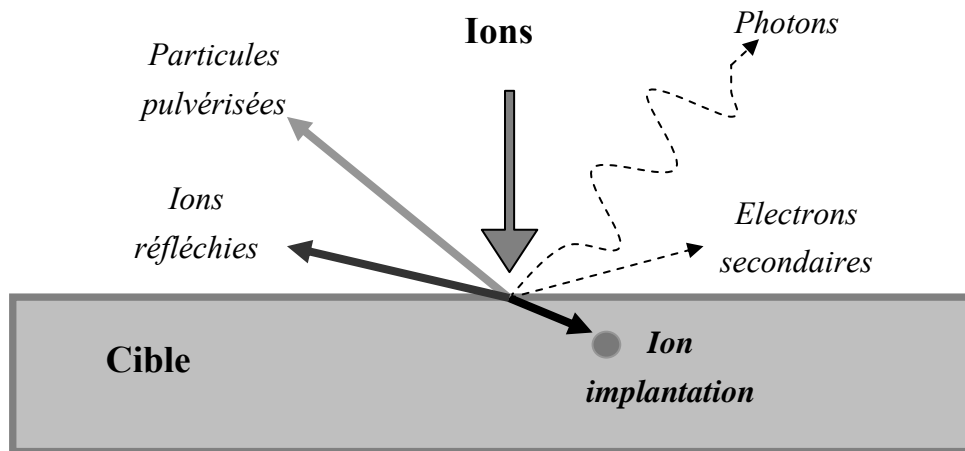


Figure II-3 : Phénomènes produit de l'interaction d'ions avec la cible (solide)

La pulvérisation d'une cible induit une augmentation de la température de la cible, d'où l'importance de son refroidissement. Les particules pulvérisées sont neutres en grande partie, leur énergie cinétique peut être très grande et bombardent la couche pendant sa croissance, ce qui influe sur la qualité de matériau.

Chapitre III

Techniques expérimentales

III Techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous présentons le groupe de dépôt ayant servi à l'élaboration des couches minces de silicium amorphe hydrogéné par la technique de pulvérisation DC magnétron à basse température. Nous détaillons ses composantes et décrivons le protocole que nous avons suivi pour la préparation des échantillons. Nous présentons ensuite les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées pour suivre l'évolution des propriétés des films déposés.

III. 1 Groupe de dépôt

La figure (III.1) montre un schéma simplifié du groupe de dépôt utilisé. Il est constitué essentiellement des parties suivantes :

- Un groupe de pompage ;
- Des bouteilles de gaz (Ar et H₂) ;
- Une chambre à vide et ses accessoires ;
- Un générateur de pulvérisation ;
- Des appareils de chauffage et de mesure de la température ;
- Des débitmètres massiques.

III. 1. 1 Groupe de pompage

Le groupe de pompage est composé de deux pompes :

- 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.

III. 1. 2 Bouteilles de gaz

Dans ce travail nous avons utilisé deux bouteilles de gaz contenant

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

La pureté N55 est équivalente à une pureté supérieure à 99.9995 %. Chaque bouteille est munie d'un détendeur, pour contrôler les pressions partielles des gaz. Les débits sont mesurés à l'aide de débitmètres électroniques. Les gaz sont conduits séparément vers la chambre de dépôt dans un circuit de tuyaux en téflon.

III. 1. 3 Chambre à vide

La chambre de dépôt est à géométrie capacitive et à symétrie cylindrique. Elle est constituée de plusieurs sorties électriques étanches destinées au chauffage du porte-substrats, pour la mesure de la température et pour les jauges de pression. Elle est munie de trouées pour l'entrée et la sortie des gaz utilisés.

La cible à pulvériser est un disque cylindrique de silicium monocristallin de pureté supérieure à 99.9999 %, de 3 pouces (≈ 7.5 cm) de diamètre et de 6 mm d'épaisseur. Il est collé sur la surface d'une plaque de cuivre. Pour l'application du champ magnétique un magnétron est placé en dessous de cette plaque. Le bloc de silicium monocristallin et la plaque de cuivre sont refroidis à l'aide d'une circulation d'eau et assemblés dans un bloc de Téflon qui assure l'isolation électrique. Le porte-substrat est une plaque de cuivre de 5 cm de diamètre placée, à une distance fixe de la cible, sur un support en acier inoxydable par une bague isolante.

III. 1. 4 Générateur de pulvérisation

Le générateur de pulvérisation est un générateur de courant continu asservi en puissance (de puissance maximale 1.8 kW et de tension maximale 600 V).

III. 1. 5 Appareils de chauffage et de mesure de la température

Le porte substrats peut être porté à une température allant jusqu'à 660 °C. Le chauffage est assuré par un élément chauffant brasé à l'intérieur du porte-substrat. La mesure de la température est assurée par un thermocouple placé sur la face arrière du porte substrats.

III. 1. 6 Débitmètres massiques (*EL-FLOW*)

Les débitmètres massiques pour gaz de Bronkhost High-Tech B.V sont des outils précis pour la mesure de débit, les capteurs de pression couvrent une plage de pression différentielle comprise entre 0 et 15 bars, la régulation se fait avec une grande précision. Les débitmètres EL-FLOW contiennent une carte électronique placée dans un coffret en plastique métallisé, le raccordement électrique se fait à l'aide d'un connecteur SUB-D 9 broches.

1. groupe de pompage
2. armoire à gaz
3. cloche
4. porte-substrats
5. entrées des gaz
6. fenêtre d'observation
7. cible de silicium monocristallin
8. cache
9. substrat
10. thermocouple
11. bubleur
12. débitmètres massiques
13. micro vannes
14. tuyaux en téflon
15. Générateur de pulvérisation
16. thermomètre

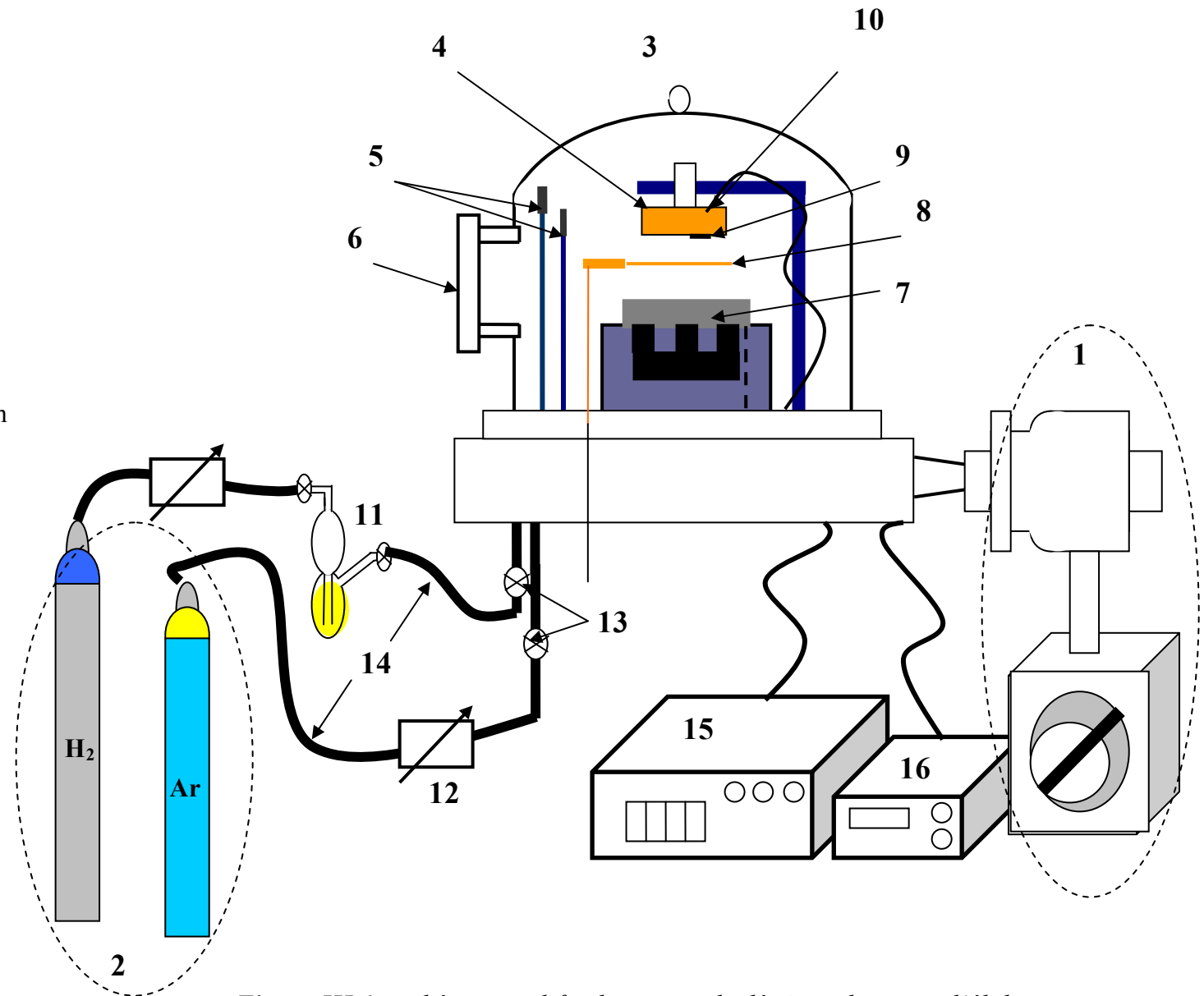


Figure III.1 : schéma simplifié de groupe de dépôt utilisé pour l'élaboration des échantillons.

III. 1. 7 Le dopant

Le triméthylphosphine (TMP) est placé dans un bubleur et est introduit dans la chambre du dépôt par un gaz porteur, soit l'argon soit l'hydrogène, à l'aide du dispositif représenté sur la Figure III.2.

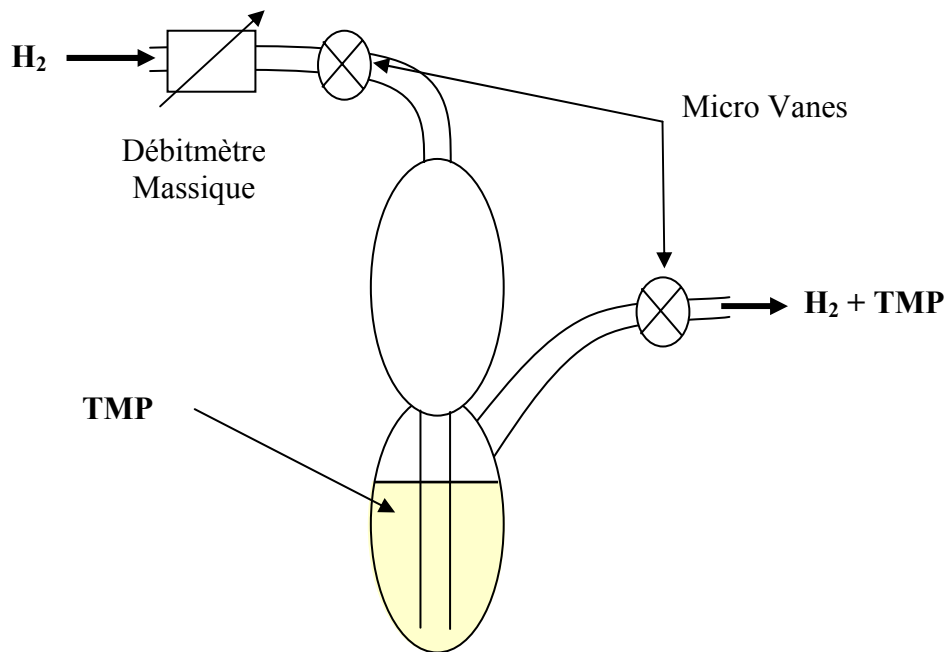


Figure III.2 : Système d'entraînement du TMP par l'hydrogène.

III. 1. 8 Natures des substrats

Du fait de la variété des méthodes de caractérisation, nous avons utilisé plusieurs types de substrats tels que :

- Verre (Corning Glass 9075) pour les mesures électriques et de transmission optique.
- Silicium monocristallin (de résistivité entre 5 et 10 $\Omega.cm$) pour les mesures d'absorption infrarouge (IR).
- Silicium monocristallin dopé P^+ , pour réaliser des hétérojonctions PN.
- Silicium monocristallin dopé N^+ , pour la mesure à la sonde ionique.

❖ Préparation des substrats

Cette étape débute par une opération de nettoyage des substrats avant leur introduction dans l'enceinte de dépôt. Cette opération doit être effectuée avec beaucoup de soins dans la mesure où les caractéristiques des films déposés dépendent fortement de la propreté des substrats. Les substrats sont donc nettoyés de la façon suivante:

- Un lavage à l'alcool pur pour un dégraissage.
- Un passage à l'acide fluorhydrique (HF) très dilué pour enlever toute trace d'oxyde natif à la surface des substrats.
- Un dernier lavage à l'alcool pur, suivi d'un séchage par un papier absorbant.

Après cette étape, les substrats nettoyés sont directement introduits dans l'enceinte de dépôt.

III. 1. 9 Procédure de dépôt et technique de dopage

Après l'introduction des substrats dans la chambre de dépôt, un pompage primaire est lancé. Quand la pression dans la chambre atteint une valeur entre 10^{-2} à 10^{-3} mbar, le pompage secondaire est lancé. Quand la pression résiduelle atteint 10^{-4} mbar, le porte substrats est chauffé afin d'assurer le dégazage des substrats. La température utilisée pour le dégazage doit être supérieure à la température de dépôt.

Quand la pression résiduelle atteint une valeur autour de $2 \cdot 10^{-5}$ mbar, on injecte les gaz (argon et hydrogène) dans l'enceinte pour effectuer un nettoyage des parois internes ainsi que toutes les composantes de la chambre. Ce nettoyage permet d'ôter les particules adsorbées. L'introduction des gaz favorise d'autre part les échanges thermiques dans la chambre, ce qui perturbe la mesure de la température au niveau du porte-substrats. Cet handicap peut être surmonté par l'introduction des gaz quinze minutes avant le lancement du plasma. Après environ cinq heures de pompage, nous diminuons la température du porte-substrats jusqu'à la température de dépôt et nous réglons les pressions partielles des gaz. Nous commençons par le réglage de la pression de dopant (TMP) introduit dans la chambre de dépôt à l'aide d'un gaz porteur, soit l'argon soit l'hydrogène. Ensuite nous réglons la pression totale des autres gaz (le choix est fait sur la base des conditions expérimentales de dépôts ayant permis l'obtention d'un matériau de bonne qualité).

Après la stabilisation de la température de dépôt, nous lançons le plasma pour une phase de "pré-pulvérisation" en gardant les substrats cachés (Figure III-1) et ce en vue du nettoyage de la surface de la cible. Après cinq minutes de pré-pulvérisation, nous tirons le

cache pour découvrir les substrats et entamer le dépôt proprement dit. Nous fixons la durée du dépôt en tenant compte de l'estimation de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur désirée obtenue par étalonnage préalable.

A la fin du dépôt, la procédure d'arrêt de l'expérience se déroule comme suit :

- Arrêt du plasma et du chauffage du porte-substrats.
- Coupure des gaz séparément et vérification des pressions partielles et de la pression totale après le dépôt.
- Réintroduction du gaz d'hydrogène pour laisser refroidir les échantillons sous pression d'hydrogène.
- Coupure d'hydrogène après abaissement de la température jusqu'aux environs de 100 °C (l'enceinte est gardée sous pompage secondaire).
- Arrêt du pompage secondaire quand la température du porte substrats revient à la température ambiante (l'enceinte est gardée sous pompage primaire).

Les échantillons préparés sont ensuite retirés de l'enceinte pour être étudiés.

III. 2 Techniques de caractérisations

Dans ce paragraphe, Nous présentons les techniques utilisées pour la caractérisation de nos échantillons, Certaines de ces techniques : mesures d'absorption IR et de conductivité électrique, sont disponibles au sein du Laboratoire. Nous les décrivons avec plus de détails. D'autres techniques telle que ; les mesures de Transmission Optique et à la sonde ionique ont été effectuées à l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium d'Alger. Chaque méthode de caractérisation donne des informations spécifiques résumées dans le tableau suivant :

Caractérisation	Renseignements
Transmission Infra Rouge	Physico-chimie
conductivité coplanaire	Conductivité électrique
Transmission Optique	épaisseur " d " coefficient d'absorption " α " indice de réfraction " n_s " gap optique " E_g "

III. 2. 1 Transmission optique

L'enregistrement des spectres de transmission optique des échantillons déposés sur du verre Corning et quartz, substrats transparents dans le domaine de longueur d'onde allant de 350 à 2500 nm, est effectué à la température ambiante et à l'air libre à l'aide d'un CARY 500 à double faisceau.

A partir de ces spectres de transmission, nous pouvons déterminer le coefficient d'absorption " α ", l'indice de réfraction " n ", l'épaisseur de la couche " d " et le gap optique " E_g ". L'expression générale de la transmission d'une couche mince (α , n , d) sur un support épais (N) est donnée par [54] :

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

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 (substrat);

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

Sur la figure III.3, nous représentons un spectre de transmission typique d'une couche mince de a-Si: H/verre. Sur ce spectre, on distingue trois principaux domaines :

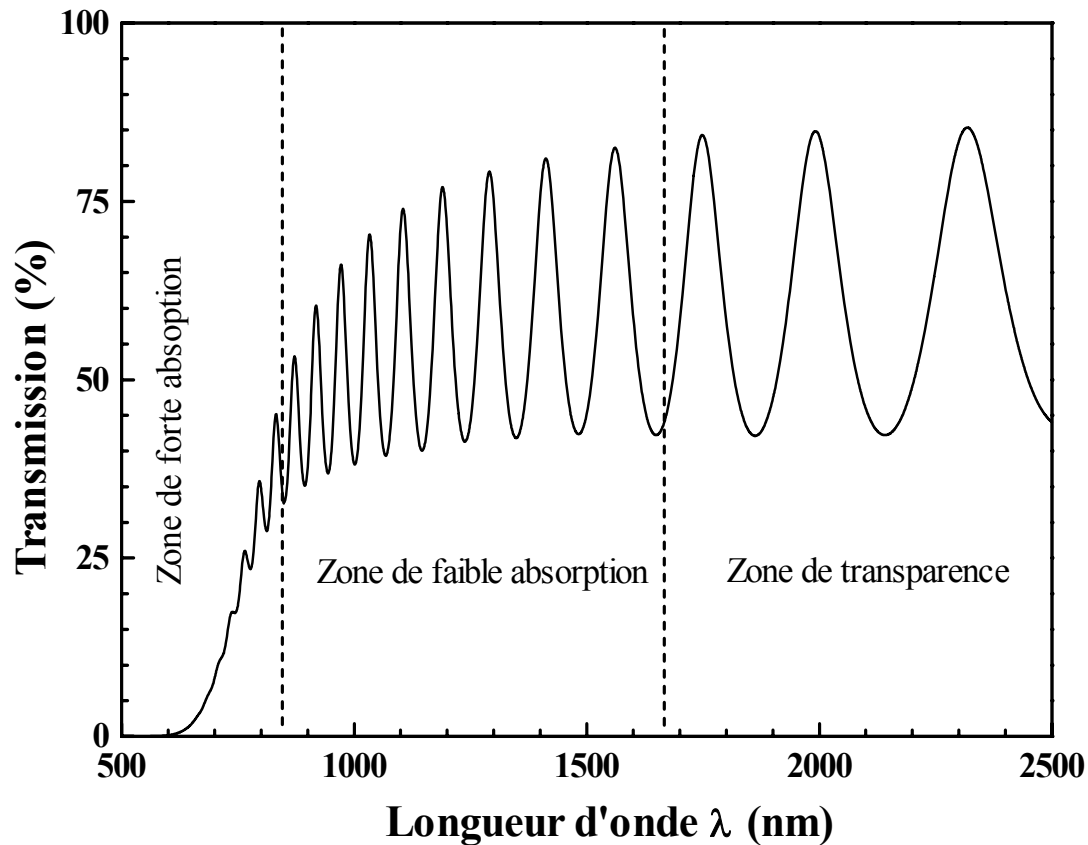


Figure III.3 : Un exemple de spectre de Transmission Optique obtenu sur une couche de silicium amorphe hydrogéné déposée sur verre..

III. 2. 1. 1 Zone de transparence

Dans cette zone les maxima et les minima de transmission ont une valeur constante. L'étude de cette zone permet d'estimer l'épaisseur de l'échantillon et son indice de réfraction statique moyennant l'ordre d'interférence.

III. 2. 1. 2 Zone de faible absorption

Dans la zone de faible absorption nous pouvons distinguer des franges d'interférences. L'étude de cette zone permet de déterminer l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Connaissant ce dernier ainsi que la valeur de la transmission, le coefficient d'absorption optique peut être déterminé.

III. 2. 1. 3 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 dans ce cas l'extrapolation de l'indice de réfraction à partir des valeurs obtenues dans la zone de faible absorption. Le coefficient d'absorption " α " est obtenu, quant à lui, directement des valeurs de la transmission.

A partir des spectres du coefficient d'absorption obtenues par transmission optique (Figure III-3), nous évaluons le gap optique " E_g " à partir de la relation de Tauc [15] qui est

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

B : constante caractéristique du matériau.

La procédure de dépouillement, couramment utilisée, des spectres de transmission optique est décrite en détails dans les références [47, 54, 56].

III. 2. 2 Mesures électriques

III. 2. 2. 1 Réalisation des contacts

Pour effectuer des mesures de conductivité électrique, nous avons déposé, par évaporation sous vide, des électrodes en Aluminium dans la configuration coplanaire (Figure III-4).

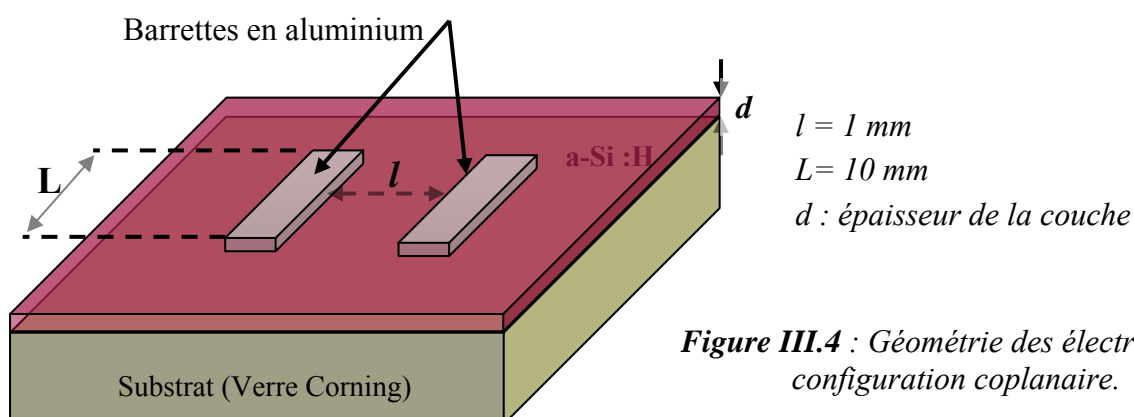


Figure III.4 : Géométrie des électrodes en configuration coplanaire.

III. 2. 2. 2 Dispositif de mesure

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

- une chambre de mesure (cryostat) ;
- un groupe de pompage (primaire et secondaire) ;
- une alimentation de puissance pour le chauffage des échantillons ;
- un thermomètre digital pour la lecture de la température ;
- un scanner Keithley 706 pour gérer la mesure sur plusieurs échantillons ;
- une source de tension type Keithley 230 pour la polarisation des échantillons ;
- un électromètre de très haute sensibilité (10^{-14} A) « Keithley 617 » pour la mesure du courant.

Ces appareils sont commandés par ordinateur. Le programme de contrôle et d'acquisition, en Visuel Basic, a été conçu au laboratoire. Les échantillons sont placés dans le cryostat où règne un vide secondaire de l'ordre de 10^{-5} mbar. Ils sont fixés sur le support à l'aide d'une pâte d'argent qui assure un bon transfert de chaleur entre le support et l'échantillon. Le support des échantillons est un bloc cylindrique en cuivre. Le chauffage des échantillons se fait à travers un filament thermocoaxial enroulé dans le support. La mesure de la conductivité est réalisée à partir de deux fils électriques collés, avec de la laque d'argent, sur les électrodes. La mesure de la température est assurée par une sonde de platine (Pt100) collée sur le support au même niveau que les échantillons.

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

La polarisation V appliquée sur les électrodes est choisie de façon à se situer dans le domaine ohmique, c'est-à-dire là où les caractéristiques $I(V)$ sont linéaires dans toute la gamme des températures de mesure. Dans ce cas, le champ électrique est uniforme dans la région inter-électrodes. La conductivité, σ , est déduite du courant à partir de la relation

suivante :

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

où : I : courant mesuré ;

V : tension appliquée.

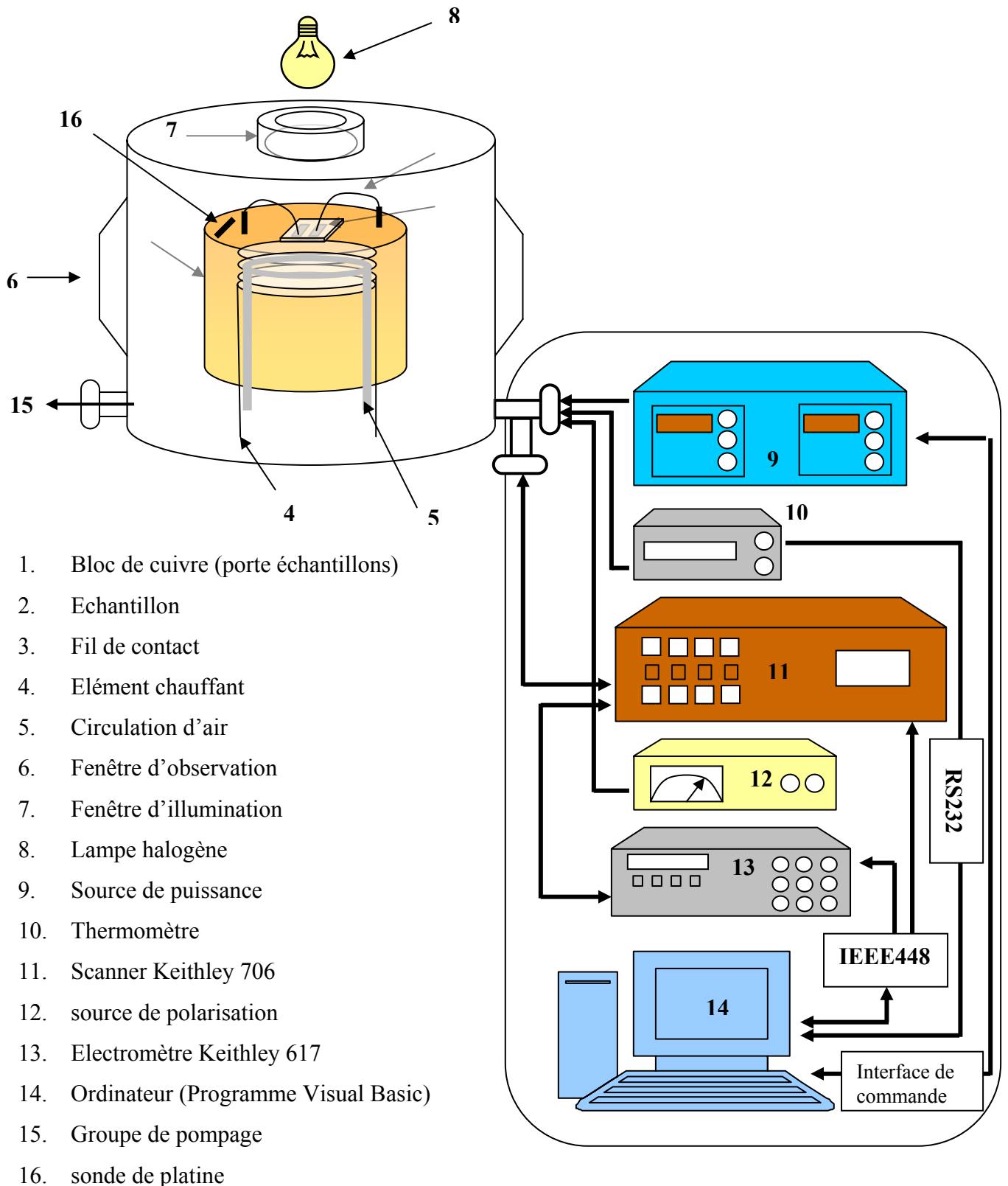


Figure III.5 : Descriptif du banc de mesure électrique

III. 2. 2. 3 Procédure de mesure

La figure III.6 représente le schéma descriptif de la procédure utilisée pour la mesure de la conductivité et de la photoconductivité. Cette procédure est lancée lorsque la pression résiduelle dans le cryostat atteint une valeur de l'ordre de $4 \cdot 10^{-5}$ mbar.

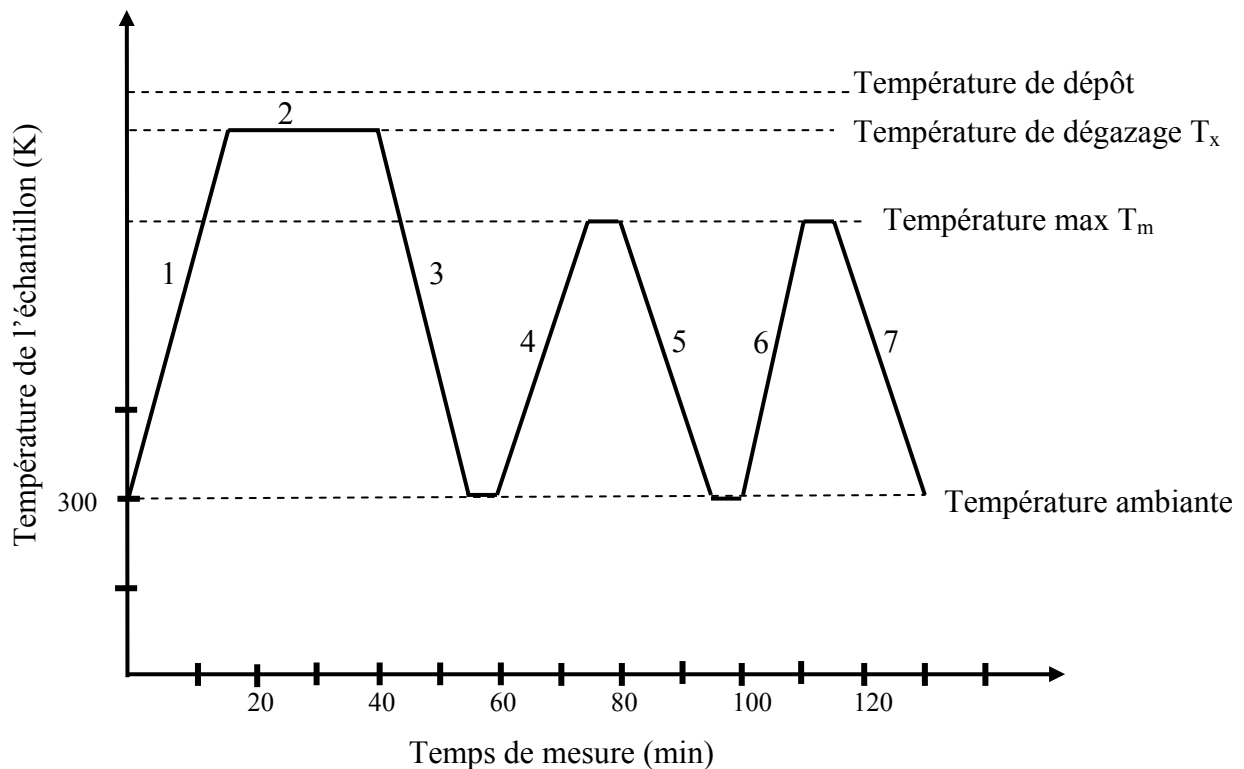


Figure III-6 : Evolution de la température des échantillons pendant la procédure de mesure de la conductivité et de la photoconductivité.

Les différentes étapes notées sur cette figure sont :

1. Un chauffage des échantillons de la température ambiante jusqu'à une température T_x ;
2. Un recuit thermique pendant trente (30) minutes à la température T_x ;
3. Un refroidissement des échantillons de la température T_x jusqu'à la température ambiante;
4. Un chauffage de 300 K jusqu'à la température de mesure T_m avec une vitesse de chauffage de 6 K/minute ;
5. Un refroidissement des échantillons de la température T_m jusqu'à 300 K ;

6. Un chauffage de 300 K jusqu'à la température T_m avec la même vitesse de chauffage utilisée dans l'étape 4. Cette montée en température se fait sous éclairage des échantillons par une lumière blanche;

7. Un refroidissement des échantillons de T_m jusqu'à la température ambiante.

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

Le recuit thermique de l'étape 2 est réalisé afin :

- d'effacer tout effet de mémoire de l'échantillon (effet Staebler-Wronski) dû aux effets de l'exposition des échantillons à toute sorte de lumière parasite. L'état de l'échantillon après ce recuit est considéré comme un "état de référence".

- de durcir la pâte d'argent.
- de dégazer convenablement les échantillons et leur support.

Dans l'étape 4, nous prenons alors la mesure du courant en fonction de la température et dans l'étape 6 nous mesurons le photocourant en fonction de la température. à partir de ces courants nous remontons à la conductivité σ_{obs} et à la photoconductivité σ_{ph} . Nous évaluons ensuite, la sensibilité de l'échantillon à la lumière par le rapport suivant, calculé à partir des

valeurs de σ_{obs} et de σ_{ph} mesurées à 300K :
$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma_{ph} - \sigma_{obs}}{\sigma_{obs}}$$

III. 2. 3 Spectroscopie d'absorption infrarouge :

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique de caractérisation qui permet de distinguer et d'identifier les différentes configurations des liaisons chimiques existant entre atomes présents dans le matériau (Si-H, Si-P, P-H). Le rayonnement infrarouge est absorbé de manière résonante par les modes de vibration des espèces moléculaires présentes dans l'échantillon. Les liaisons possédant un moment dipolaire ou un moment induit vibrent sous l'action du rayonnement. Pour certaines fréquences, la vibration entre en résonance, conduisant à un pic d'absorption du rayonnement. Seules les vibrations antisymétriques par rapport au centre de masse seront actives. Les liaisons homopolaires comme Si-Si ne seront pas détectées. La fréquence de cette vibration permet de déterminer l'espèce absorbante et éventuellement la nature de son environnement. Des bandes d'absorption correspondant à une vibration donnée ou à une combinaison de vibrations

apparaîtront à une longueur d'onde précise, fonction de la masse des atomes mis en jeu et de la nature des liaisons entre ces atomes.

Les mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de type *Perkin_Elmer (FTIR)*, disponible au niveau de notre laboratoire, sur une gamme de fréquence allant de 400 à 7000 cm^{-1} . Dans le réseau a-Si:H, l'hydrogène peut être lié sous des formes différentes. Il peut se trouver sous forme interstitielle, sous forme moléculaire ou même sous forme d'agrégats [57, 58].

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été réalisées dans le but de connaître l'environnement local du silicium dans des échantillons de silicium amorphe hydrogène afin de pouvoir interpréter le spectre d'absorption infrarouge de ce matériau [27]. Sur la figure III.6, nous avons résumé les différents modes de liaison recensés par spectroscopie d'absorption infrarouge et la configuration associée [59]. Afin de pouvoir effectuer les mesures dans les meilleures conditions possibles, nous avons utilisé des échantillons déposées sur des substrats de silicium monocristallin résistif poli des deux faces. Toute mesure se fait initialement sur le substrat nu, pris comme référence, puis sur l'échantillon.









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

Figure III.6 : Principaux modes de vibration de l'hydrogène lié.

Le traitement des spectres enregistrés (figure III.7) se fait selon la procédure suivante :

- lissage des spectres ;
- division du spectre de transmission de l'échantillon sur celui du substrat net ;
- 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 donnée par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \log \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{III.4})$$

où :

α : coefficient d'absorption infrarouge.

d : épaisseur de la couche.

T : transmission corrigée des franges d'interférences.

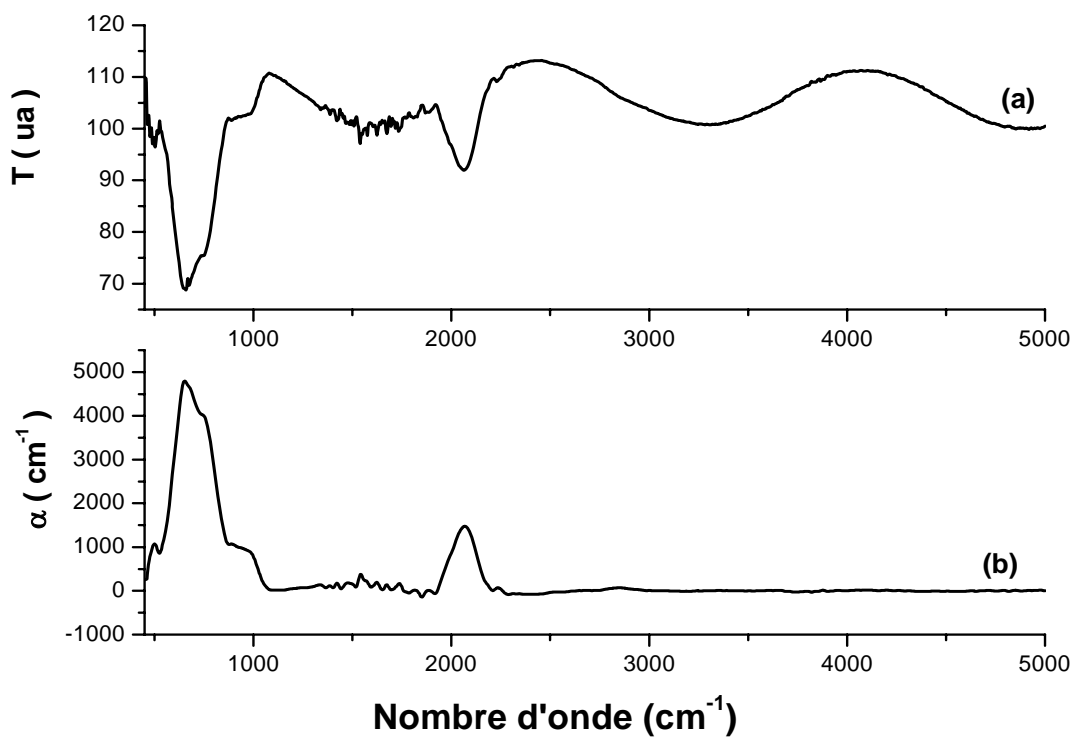


Figure III.7 : Les différentes étapes suivies pour le traitement des spectres IR

(a) avant traitement (b) après traitement.

III. 2. 3. 1 Détermination du contenu en hydrogène

La mesure de l'aire sous les bandes d'absorption permet la détermination de l'intensité des différents modes de vibrations de l'hydrogène lié. Ainsi, à partir de l'intégration de l'une de ces bandes, nous pouvons estimer le contenu en hydrogène des couches si le facteur de proportionnalité est connu. La densité des vibrations est proportionnelle à l'intensité intégrée $\int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ de la gaussienne autour de la fréquence ω_i [60, 61]. Cette densité de liaisons vibrantes autour de ω_i est donnée par l'expression:

$$C = A_{\omega_i} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (III.5)$$

Où

- C : absorption intégrée ;
- A_{ω_i} : facteur de proportionnalité ;
- α : coefficient d'absorption ;
- ω : nombre d'onde.

Chapitre IV
Résultats expérimentaux et
discussions

IV Résultats expérimentaux et discussions

Dans ce chapitre nous présentons les conditions de préparation des échantillons étudiés ainsi que les principaux résultats expérimentaux obtenus.

A cet effet, trois séries d'échantillons de a-Si:H dopé au TMP ont été préparées :

- Dans la première série, l'effet du dopant (pression de TMP) sur les caractéristiques électriques, optiques et physico-chimiques du silicium amorphe hydrogéné a été étudié.
- La deuxième série est consacrée à l'étude de l'effet de la pression d'argon.
- La troisième série est consacrée à l'étude des effets induits par la puissance du plasma sur les caractéristiques physiques des films déposés.

Durant le dépôt, l'argon est directement introduit dans la chambre de dépôt, tandis que l'hydrogène, utilisé comme gaz porteur de dopants, passe par le bubleur qui contient le triméthylphosphine à l'état liquide. Les débits des gaz sont réglés par des débitmètres massiques.

IV. 1 Effet de la pression partielle de TMP

Dans cette première série d'échantillons, nous avons varié le débit de TMP en gardant tous les autres paramètres de dépôt constants à savoir : la température de dépôt à 250°C, le débit d'argon à 2.3 v (10sccm) et la puissance du plasma à 130 W.

Les conditions de préparation des échantillons sont résumées dans le tableau IV.1 :

Echantillons	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
Température de dépôt (°C)	250	250	250	250	250
Débit d'argon D _{Ar} (10sccm)	6.4sccm	6.4sccm	6.4sccm	6.4sccm	6.4sccm
Pression partielle d'argon P _{Ar} (mbar)	5.7 10 ⁻⁵	5.7 10 ⁻⁵	5.7 10 ⁻⁵	5.7 10 ⁻⁵	5.7 10 ⁻⁵
Débit de TMP D _{TMP} (100sccm)	1.3sccm	1.7sccm	2.2sccm	3.2sccm	4.6sccm
Pression Partielle de TMP+H ₂ P _{TMP+H₂} (mbar)	3 10 ⁻⁵	3.3 10 ⁻⁵	4 10 ⁻⁵	5.3 10 ⁻⁵	6.1 10 ⁻⁵

Tableau IV.1 : Conditions de préparation des échantillons de la première série.

IV. 1. 1 Résultats de l'absorption infrarouge

En soumettant un échantillon à un rayonnement infrarouge, l'intensité absorbée par celui-ci variera en fonction de la nature des éléments et des liaisons chimiques qui le composent. Les spectres obtenus représentent, pour chaque longueur d'onde, le rapport des intensités transmises, avec et sans l'échantillon. L'intensité transmise à travers l'échantillon est définie selon l'équation :

$$I=I_0 \exp (-\alpha d) \quad (IV.1)$$

Avec I : l'intensité transmise ;

I₀ : l'intensité incidente ;

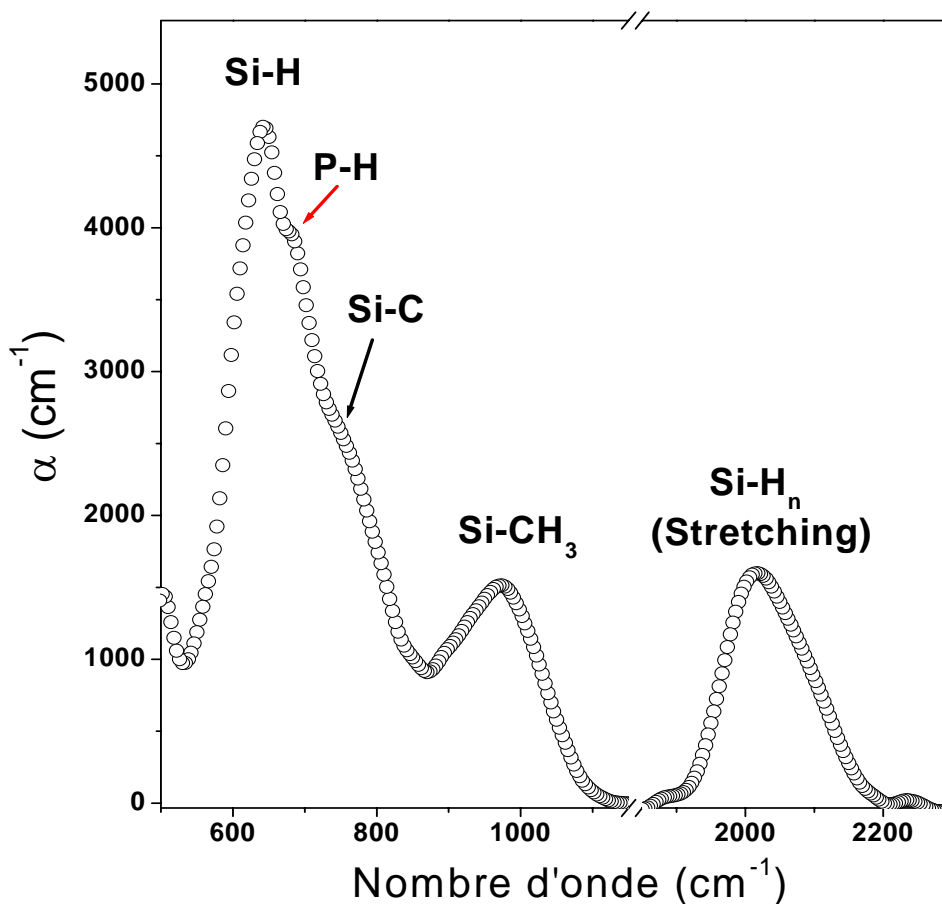
α : le coefficient d'absorption de l'échantillon (cm⁻¹);

d : l'épaisseur de l'échantillon (cm).

Sur la **figure IV.3** nous représentons un spectre d'absorption infrarouge pour un des échantillons de silicium amorphe hydrogéné dopé au TMP.

Nous distinguons sur ce spectre les bandes d'absorptions suivantes :

- Une bande autour de 2000 cm^{-1} qui est la signature de la vibration des liaisons Si-H en mode d'étirement (stretching) dans différents groupements : SiH, SiH₂ et SiH₃.
- Une bande autour de 640 cm^{-1} , associée à la vibration de la liaison Si-H en mode de balancement (wagging).



FigureVI.3: Spectre d'absorption infrarouge de *a-Si:H* dopé au TMP.

- Un épaulement supplémentaire dans la région $660 - 720\text{ cm}^{-1}$ qui peut être attribuée aux vibrations des liaisons P-H en mode wagging.
- Un épaulement d'absorption autour de 760 cm^{-1} , attribuée au mode wagging de vibration des liaisons Si-C.
- Un pic autour de 990 cm^{-1} attribué au mode de vibration stretching des liaisons Si-CH₃.

Afin de suivre l'effet du TMP sur les différentes bandes d'absorption, nous avons représenté sur la figure IV.4, les spectres d'absorption infrarouge pour différentes pressions de TMP y compris celui correspondant au matériau non dopés préparé dans les même condition (Température de dépôt, pressions partielles, puissance). Nous pouvons identifier les bandes d'absorption suivantes :

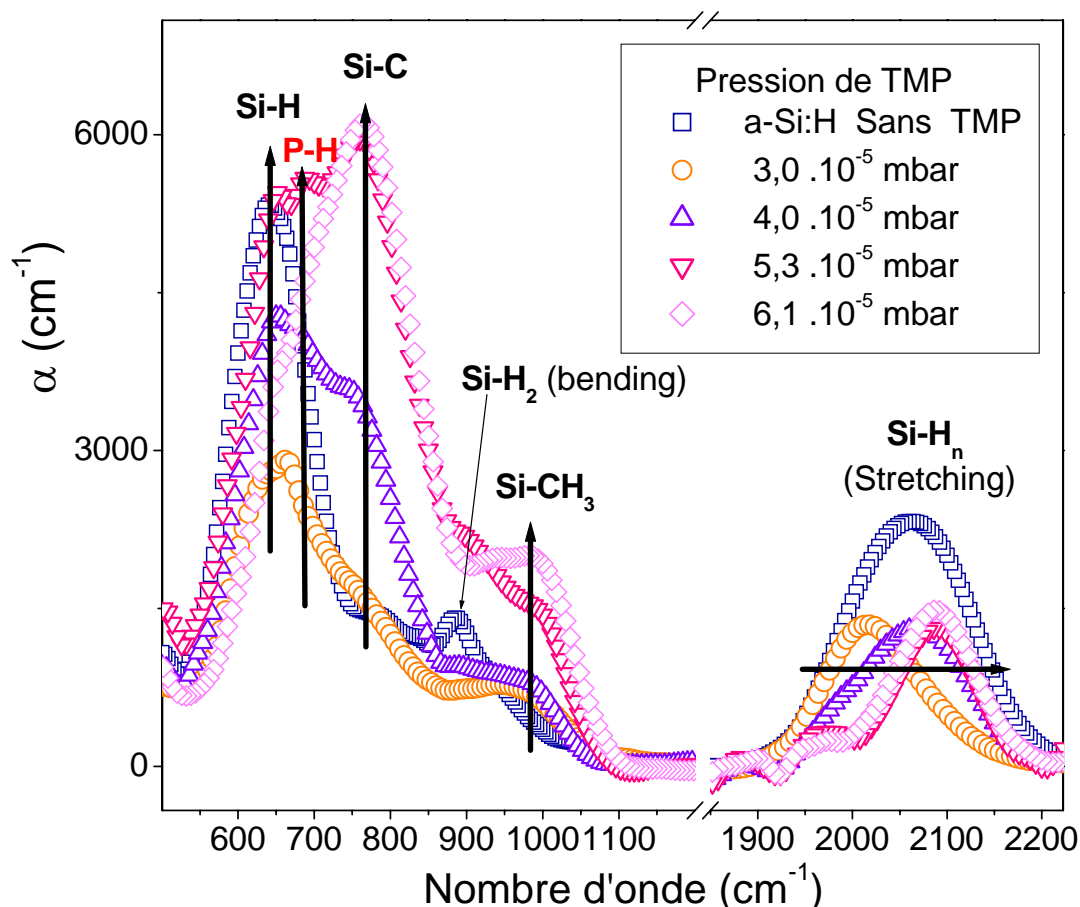


Figure IV.4 : Evolution des pics d'absorption IR en fonction de la pression de TMP.

- L'absorption à 640 cm^{-1} attribuée au mode wagging des liaisons Si-H.
- Un épaulement autour de 670 cm^{-1} confirme la présence de phosphore avec la liaison P-H.
- Un épaulement autour de 760 cm^{-1} renseigne sur la présence de carbone dans la liaison Si-C située à 800 cm^{-1} [67] pour le cas du silicium carbone non hydrogéné. Plusieurs auteurs ont rapporté que l'absorption à 780 cm^{-1} est associée au mode stretching du Si-C dans le a-SiC:H.
- L'absence du pic à 880 cm^{-1} , mode bending de liaison Si-H₂, pour les échantillons dopés au TMP.

- L'absorption à 2000 cm^{-1} attribuée au mode stretching des liaisons Si-H_n (n : 1 ou 2).

D'après les spectres d'absorption IR de la figure IV.4, nous pouvons remarquer que :

1. Le pic à 640 cm^{-1} a tendance à augmenter avec l'augmentation de la pression de TMP, ce qui s'explique par l'incorporation des éléments constituant le TMP dans a-Si:H, dont la molécule de TMP contient neuf atomes d'hydrogène, et par le choix de l'hydrogène comme gaz porteur de TMP.
2. Le pic à 670 cm^{-1} indique que la présence du phosphore tend à augmenter avec l'augmentation de la pression de TMP.
3. Le contenu de carbone dans la couche augmente avec la pression de TMP à travers l'augmentation de l'intensité des pics à 760 cm^{-1} (Si-C) et à 990 cm^{-1} (Si-CH₃).
4. Le déplacement de la bande à 2000 cm^{-1} vers 2090 cm^{-1} dû essentiellement à l'électronégativité du carbone et du phosphore lié au silicium [21] ou à la présence des groupes SiH₂, Mais ce dernier est confirmé par la présence de la bande d'absorption à $860\text{-}890\text{ cm}^{-1}$ attribuée au mode Bending des liaisons Si-H₂ [68].

IV. 1. 2 Caractérisation optique

Les mesures de transmission optique effectuées sur les couches déposées à, différentes pressions de TMP, sur du verre Corning sont utilisés pour la détermination du coefficient d'absorption " α ", de l'indice de réfraction " n_s " et de l'épaisseur de la couche " d ".

Pour décrire les variations de α dans la région de forte absorption ($\alpha > 10^2\text{ cm}^{-1}$), Tauc [15] présente l'équation suivante : $(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E_g)$ (IV.2)

où E_g est Le gap optique

Sur la Figure IV.1 nous avons représenté l'évolution du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie des photons dans la représentation directe et dans la représentation de Tauc, pour les cinq échantillons de la série.

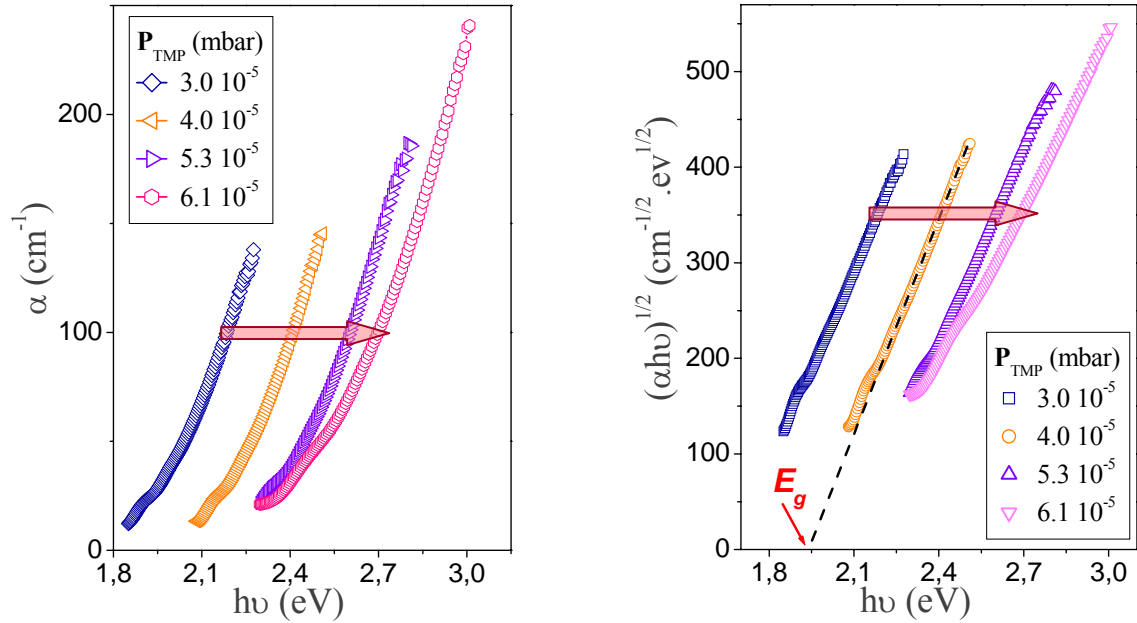


Figure IV.1 : Coefficient d'absorption en fonction de $h\nu$ pour des échantillons déposés à différentes pressions de TMP dans la représentation directe (a) et la représentation de Tauc (b).

Nous remarquons dans la Figure IV.1 que le front d'absorption se déplace vers les grandes énergies de photon quand la pression de TMP augmente, et que le gap optique (E_g) augmente avec la pression de TMP. La représentation de Tauc nous permet d'extraire la valeur du gap optique par l'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire avec l'axe des énergies en utilisant la relation de Tauc.

Les résultats donnant les différents paramètres : indice de réfraction statique (n_s), l'épaisseur (d) et le gap optique de Tauc (E_g), sont résumés sur le tableau IV.2.

Echantillons	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
Débit de TMP (sccm)	0,064	0,078	0,110	0,158	0,230
n_s	3,27	3,10	2,95	2,63	2,42
d (μm)	1,15	1,13	1,12	0,99	0,76
E _g (eV)	1,68	1,86	1,92	2,08	2,12
V _d (Å/mn)	574	567	560	497	381

Tableau IV.2 : Paramètres (n_s , d , E_g) déterminés à partir des spectres de transmission optique

Nous pouvons ainsi remarquer que les valeurs de l'indice de réfraction statique n_s déterminées pour les échantillons déposés à forte pression de TMP sont plus faibles que celles relatives aux échantillons déposés à faible pression ceci est du essentiellement à l'augmentation de carbone dans le matériau.

- **La vitesse de dépôt :**

La vitesse de dépôt est un paramètre important dans l'élaboration des couches minces. Elle est évaluée à partir du rapport de l'épaisseur de la couche, mesurée par transmission optique, sur le temps de dépôt : $V_d = d / T_d$.

D'après les résultats donnés dans le tableau IV.2, nous remarquons que la vitesse de dépôt diminue quant la pression de TMP augmente. Cette diminution est souvent mise en évidence dans les méthodes de dépôt ayant comme principe la pulvérisation par un plasma de mélange de gaz [62]. En effet, l'introduction de TMP dans l'enceinte se fait sous forme de molécules, dont les liaisons sont cassées au niveau du plasma, les espèces produites gênent les ions Ar^+ dans le processus de pulvérisation de la cible, diminuant ainsi le rendement.

Sur la Figure VI.2 nous représentons les variations de l'indice de réfraction statique et du gap optique en fonction de la pression de TMP.

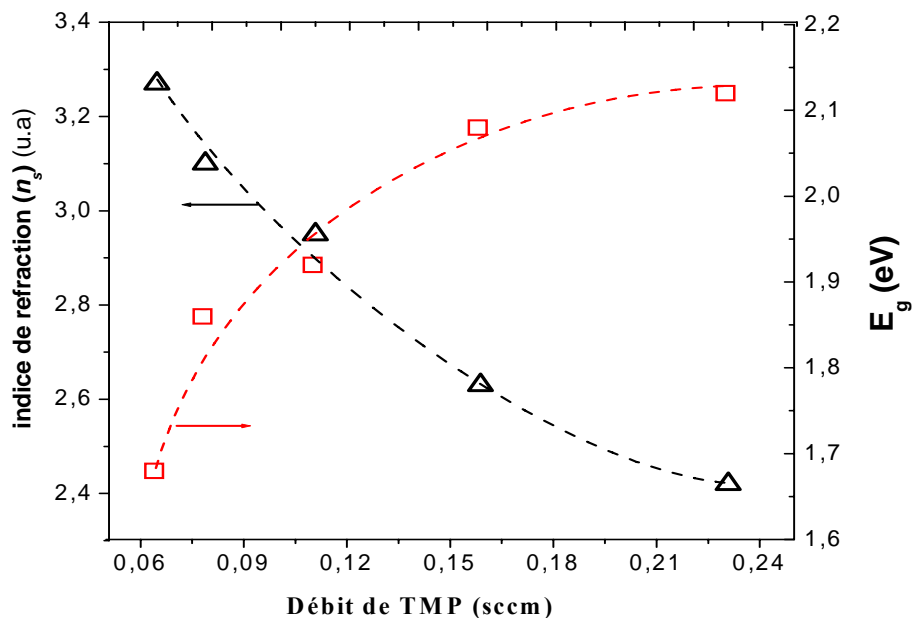


Figure IV.2 : variation de l'indice de réfraction (n) et de gap optique E_T en fonction du débit de TMP

Sur cette figure nous remarquons que l'indice de réfraction statique diminue avec en fonction de la pression de TMP de 3,27 à 2,42 et que le gap optique E_g augmente de 1,66 à 2,12 eV. Cet effet peut être expliqué par la configuration moléculaire du TMP ($P(CH_3)_3$), qui

contient beaucoup de carbone et d'hydrogène. La formation substantielle de SiC ($n_0 = 2,65 - E_g = 3.3$ eV) dans la couche amorphe du silicium ($n_0 = 3,2 - E_g = 1,7$ eV) diminue l'indice de réfraction et augmente le gap optique pour les dopages élevés avec le TMP [63].

Plusieurs auteurs attribuent la diminution de l'indice de réfraction statique, caractéristique de la compacité du matériau, à l'incorporation en grande quantité de l'hydrogène (gaz porteur) [64] et du carbone [65]. D'autre part, la densité du matériau ne dépend pas seulement du contenu total d'hydrogène, mais également des modes de ses liaisons avec les atomes de silicium. En effet, quand l'hydrogène est présent dans le matériau sous formes de complexes poly-hydriques (Si-H_2 et $(\text{Si-H}_2)_n$), il favorise la formation de microcavités dans l'échantillon qui devient ainsi moins dense, ce qui se traduit par une diminution de l'indice de réfraction [66].

IV. 1. 3 Conductivité électrique en fonction de la température

La Figure IV.5 représente l'évolution de la conductivité en fonction de la température dans la représentation d'Arrhenius d'une couche de a-Si:H non dopée, préparée dans les mêmes conditions que celles des couches dopées au TMP.

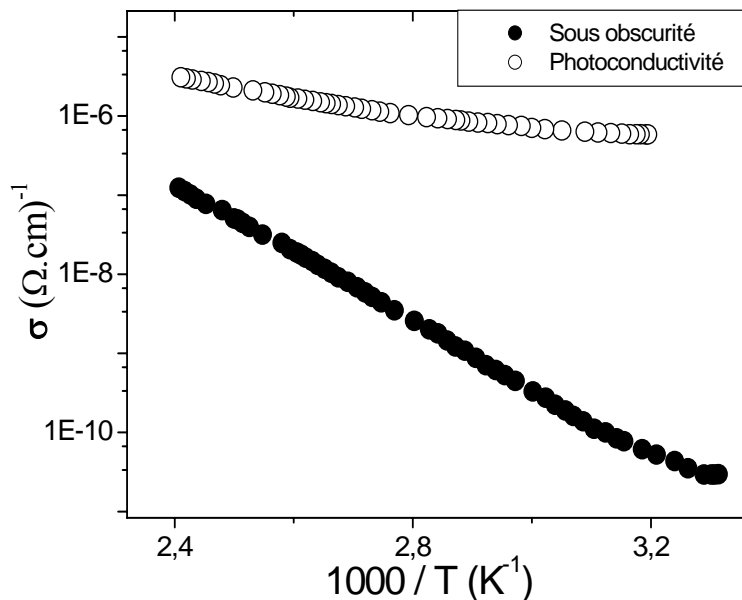


Figure IV.5 : Evolution de la conductivité en fonction de la température dans la représentation d'Arrhenius d'une couche de a-Si:H non dopée, préparée dans les mêmes conditions que celles dopées au TMP

Nous présentons sur la **figure IV.6** les variations de la conductivité électrique sous obscurité (σ_{obs}) et de la photoconductivité (σ_{ph}) en fonction de la température dans la

représentation d'Arrhenius pour l'ensemble des échantillons déposés à des pressions partielles de TMP allant de $3 \cdot 10^{-5}$ mbar à $6 \cdot 10^{-5}$ mbar.

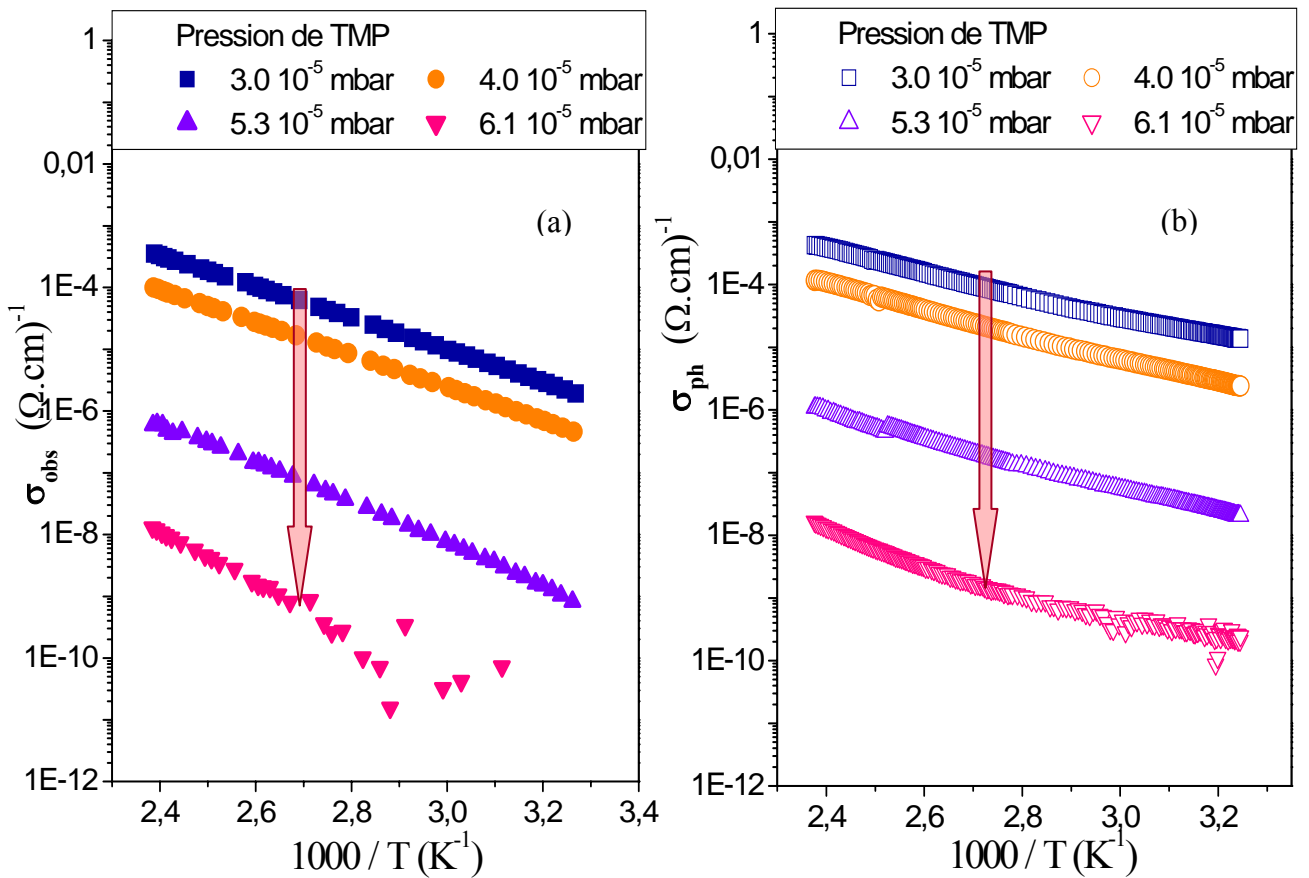


Figure IV.6 : Evolution de la conductivité en fonction de la température dans la représentation d'Arrhenius à différentes pressions de TMP. (a) σ_{obs} et (b) σ_{ph}

Nous remarquons que $\sigma(T)$ suit une variation linéaire. Cette linéarité est attribuée à une conduction électrique dans les états étendus, elle correspond à un régime de conduction thermiquement activée que l'on peut décrire par l'expression suivante :

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

E_a c'est l'énergie d'activation thermique de la conductivité électrique et k_B c'est la constante de Boltzmann.

Sur la **figure IV.7** nous représentons les variations de la conductivité sous obscurité mesurée à la température de $40^\circ C$ (a) et de l'énergie d'activation de la conductivité (b).

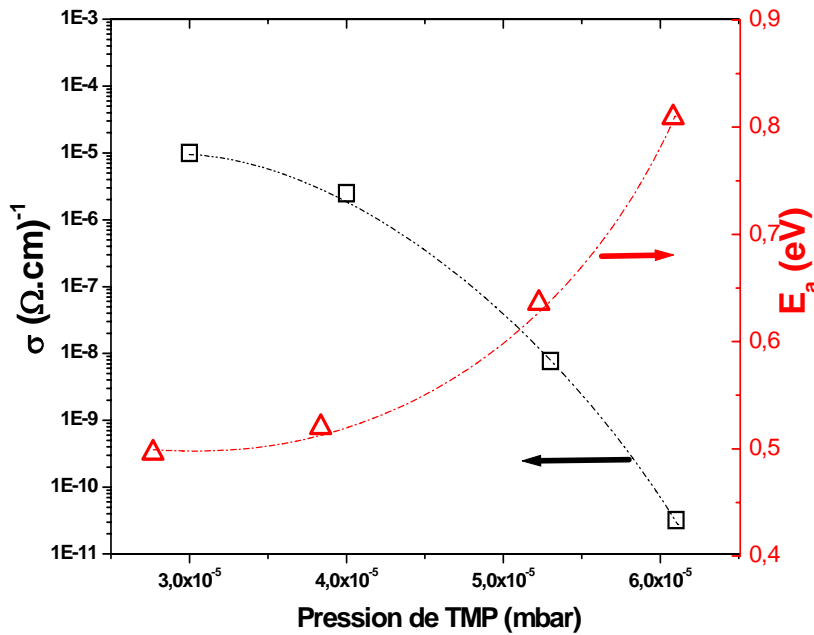


Figure IV.7 : évolution de la conductivité sous obscurité (σ_{obs}) et de l'énergie d'activation (E_a) en fonction de la pression partielle de dopant (P_{TMP}).

Nous remarquons que l'augmentation de la pression partielle de TMP entraîne une diminution de la conductivité de $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour une pression de TMP $P_{TMP} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar à $3,5 \cdot 10^{-11}$ S/cm pour $P_{TMP} = 6 \cdot 10^{-5}$ mbar (Figure IV.7). Cette diminution de la conductivité peut être due à l'augmentation du contenu de carbone dans le matériau. En effet, nous pouvons voir que l'énergie d'activation (E_a) croît de 0,5 à 0,82 eV quand la pression de TMP augmente (Figure IV.7).

Si nous comparons la conductivité de nos échantillons dopés au TMP avec celle du a-Si:H non dopé (Figure IV.6), nous constatons qu'elle est supérieure de 5 décades pour les faibles concentrations de TMP. Ainsi l'efficacité de dopage est garantie par les valeurs de l'énergie d'activation qui sont inférieures à la moitié de leur gap ($E_g/2$). L'énergie d'activation étant définie comme l'écart énergétique entre la bande de conduction et le niveau de Fermi ($E_a = E_C - E_F$) pour un matériau de type N. Si nous comparons les énergies d'activation des échantillons dopés au TMP, même celles relatives aux échantillons les plus résistifs, nous remarquons qu'elles sont inférieures à celle de a-Si:H non dopé, trouvée de l'ordre de 0,86 eV. La diminution de la conductivité avec la pression de TMP est peut être due à la passivation du phosphore par les atomes d'hydrogène [69] car les couches déposées à grande pression de TMP contiennent plus d'hydrogène.

Nous représentons sur la figure IV.8 l'évolution du rapport $\sigma_{ph} / \sigma_{obs}$ mesuré à la température ambiante en fonction de la pression partielle de TMP. Nous remarquons que le matériau même non intrinsèque, reste photoconducteur. Nous constatons d'autre part,

l'amélioration des propriétés photoconductrices du matériau en fonction de la pression partielle de TMP.

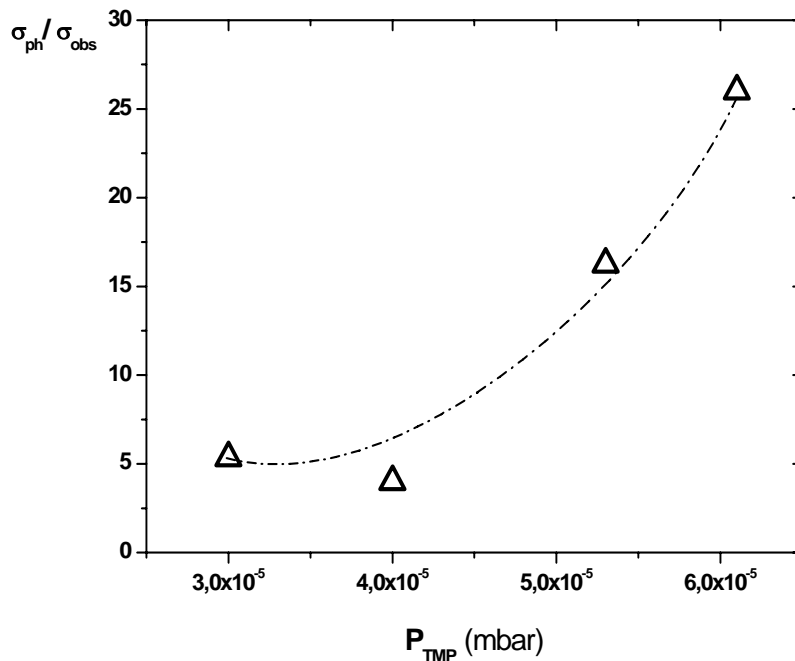


Figure IV.8 : Evolution du rapport $\sigma_{ph} / \sigma_{obs}$ à Température ambiante en fonction de la pression partielle de TMP.

Ce comportement est peut-être dû à une augmentation de la concentration d'hydrogène dans les couches lorsque la pression de TMP augmente.

IV. 1. 4 Conclusion

Avant de passer à la deuxième série nous résumons les différents résultats obtenus dans cette série. Par les mesures d'absorption infrarouge, nous avons constaté que l'augmentation de la pression de TMP engendre une augmentation de ses constituants (P,C,H) dans le a-Si:H. Les résultats de la transmission optique ont montré une augmentation du gap optique (>2 eV) accompagnée d'une diminution de l'indice de réfraction quand la pression du TMP augmente. Par les mesures électriques nous avons remarqué que le dopage au TMP de a-Si:H provoque une diminution de la résistivité électrique de 5 décades par rapport à celle de a-Si:H non dopé et que la conductivité électrique du matériau diminue avec l'augmentation de la pression de TMP, ceci est corrélé à l'augmentation du carbone dans le matériau, d'où la nécessité de travailler à des faibles pressions de TMP.

IV. 2 Effet de la pression partielle d'argon

Dans cette deuxième partie nous étudions l'effet de la pression d'argon sur les propriétés optiques, électriques et physico-chimiques du silicium amorphe hydrogéné dopé au TMP, pour cela nous avons déposé cinq échantillons, tout en fixant le débit du TMP (pression partielle : $3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar) ainsi que les autres paramètres de dépôt : température de dépôt à 260°C et puissance du plasma à 130 W.

Les conditions de préparation des échantillons sont données dans le tableau IV.3 :

Echantillons	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
Température de dépôt ($^{\circ}\text{C}$)	260	260	260	260	260
Débit d'argon D_{Ar} (100sccm)	2.8sccm	6.4sccm	8.3sccm	11.1sccm	13.9sccm
Débit de TMP D_{TMP} (10sccm)	1.6sccm	1.6sccm	1.6sccm	1.6sccm	1.6sccm
Pression de TMP+H ₂ (mbar)	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$

Tableau IV.3 : Conditions de préparation des échantillons de la deuxième série

IV. 2. 1 Absorption infrarouge

Sur la figure IV.12 nous représentons les spectres d'absorption infrarouge pour les cinq échantillons déposés à différentes pressions d'argon.

Nous constatons que l'évolution des spectres d'absorptions infrarouges change légèrement quand la pression d'argon augmente de $5 \cdot 10^{-5}$ à $7 \cdot 10^{-5}$ mbar. Nous remarquons une diminution des pics à 640 et 2000 cm^{-1} qui confirme la diminution d'hydrogène dans le matériau et nous remarquons aussi une diminution de l'intensité des pics à 990 et 760 cm^{-1} , qui renseigne sur la présence de carbone dans le matériau, quand la pression d'argon augmente. Donc nous avons une diminution de la concentration d'hydrogène et du carbone en fonction de la pression d'argon.

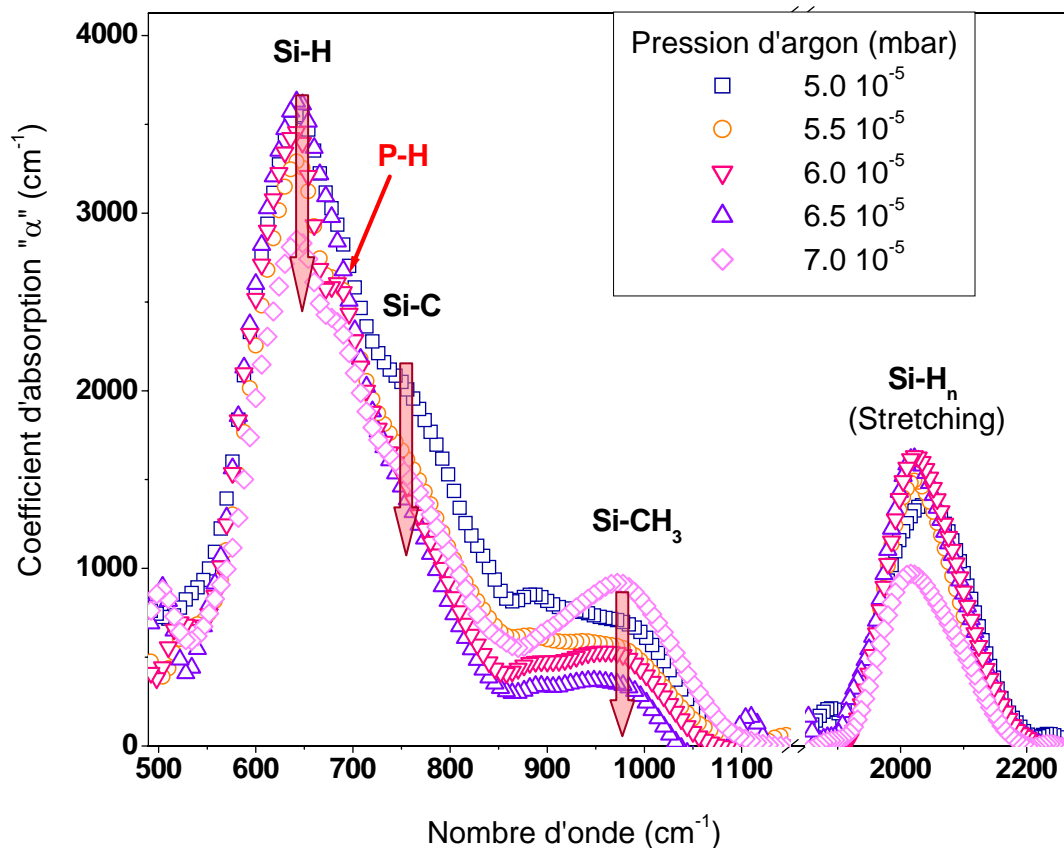


Figure IV.12 : Evolution des pics d'absorption IR en fonction de la pression d'Ar

IV. 2. 2 Transmission optique

A partir des spectres de transmission optique, le coefficient d'absorption α , l'indice de réfraction n_s et l'épaisseur d des couches, déposées à différentes pressions partielles d'argon, sont présentées sur le tableau IV.4.

Echantillons	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
Pression d'Ar (mbar)	5 $\cdot 10^{-5}$	5,5 $\cdot 10^{-5}$	6 $\cdot 10^{-5}$	6,5 $\cdot 10^{-5}$	7 $\cdot 10^{-5}$
n_s	2,86	3,10	3,11	3,13	3,14
d (μm)	1,25	1,06	1,13	1,00	1,15
E_g (eV)	1,99	1,88	1,86	1,85	1,82

Tableau IV.4: paramètres (n , d , E_g) déterminés à partir des spectres de transmission optique.

La **figure IV.10** représente les variations du coefficient d'absorption (α) des couches déposées à différentes pressions partielles d'argon, en fonction de l'énergie des photons ($\alpha = F(h\nu)$) et dans la représentation de Tauc ($(\alpha h\nu)^{1/2} = F(h\nu)$).

Sur cette figure, nous remarquons un déplacement du front d'absorption vers les faibles énergies quand la pression partielle d'argon augmente, accompagné d'une diminution du gap optique (E_g).

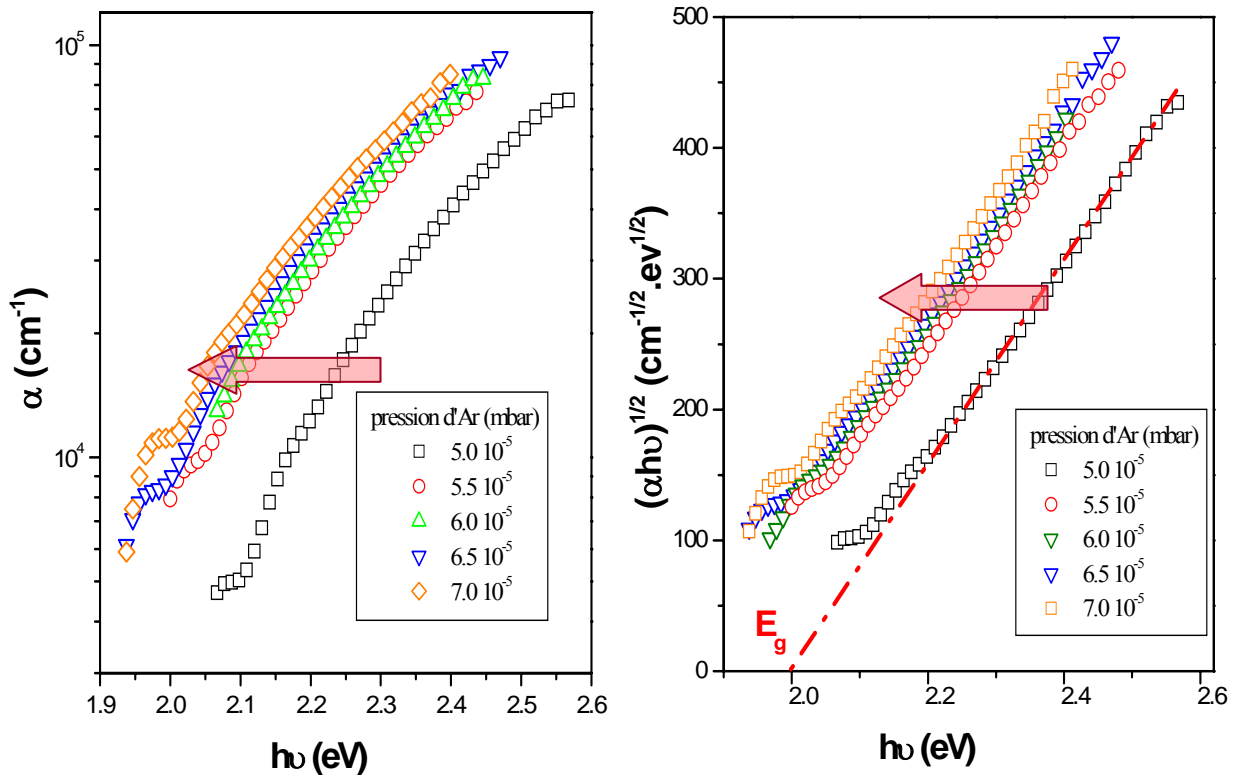


Figure IV.10: Coefficient d'absorption " α " (a) et $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (b) en fonction de $h\nu$ pour des échantillons déposés à différentes pressions d'Ar.

L'évolution de l'indice de réfraction statique et du gap optique en fonction de la pression partielle d'argon est représentée sur la figure IV.11.

Sur cette figure (figure IV.11) nous constatons que l'indice de réfraction statique (n_s) augmente avec l'augmentation de la pression partielle d'argon. Par conséquent, le matériau devient de plus en plus compact et le gap optique diminue de 2 à 1.8 eV quand P_{Ar} augmente de $5 \cdot 10^{-5}$ à $7 \cdot 10^{-5}$ mbar.

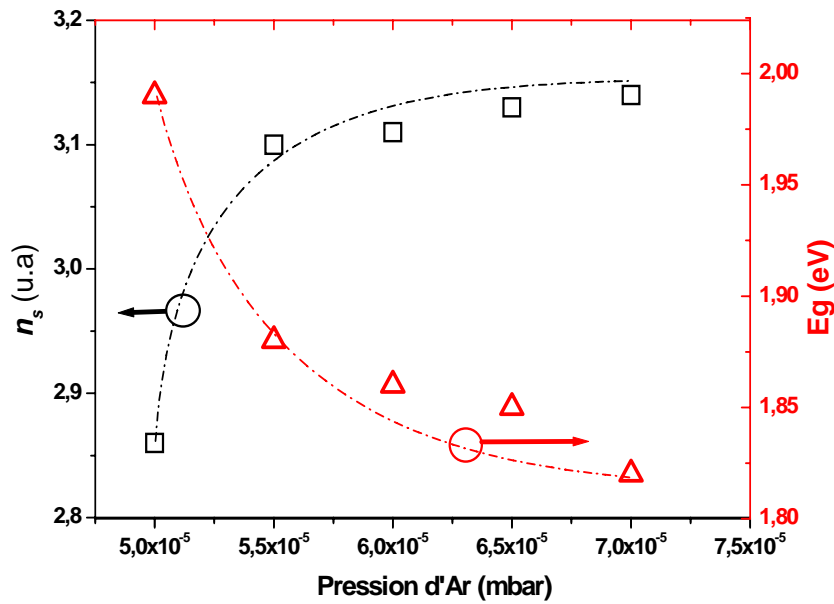


Figure IV.11 : Variation de l'indice de réfraction statique et du gap optique en fonction de la pression partielle d'Ar.

IV. 2. 3 Mesures électriques

Nous présentons sur la figure IV.13 les variations de la conductivité électrique sous obscurité (σ_{obs}) et de la photoconductivité (σ_{ph}) en fonction de la température dans la représentation d'Arrhenius.

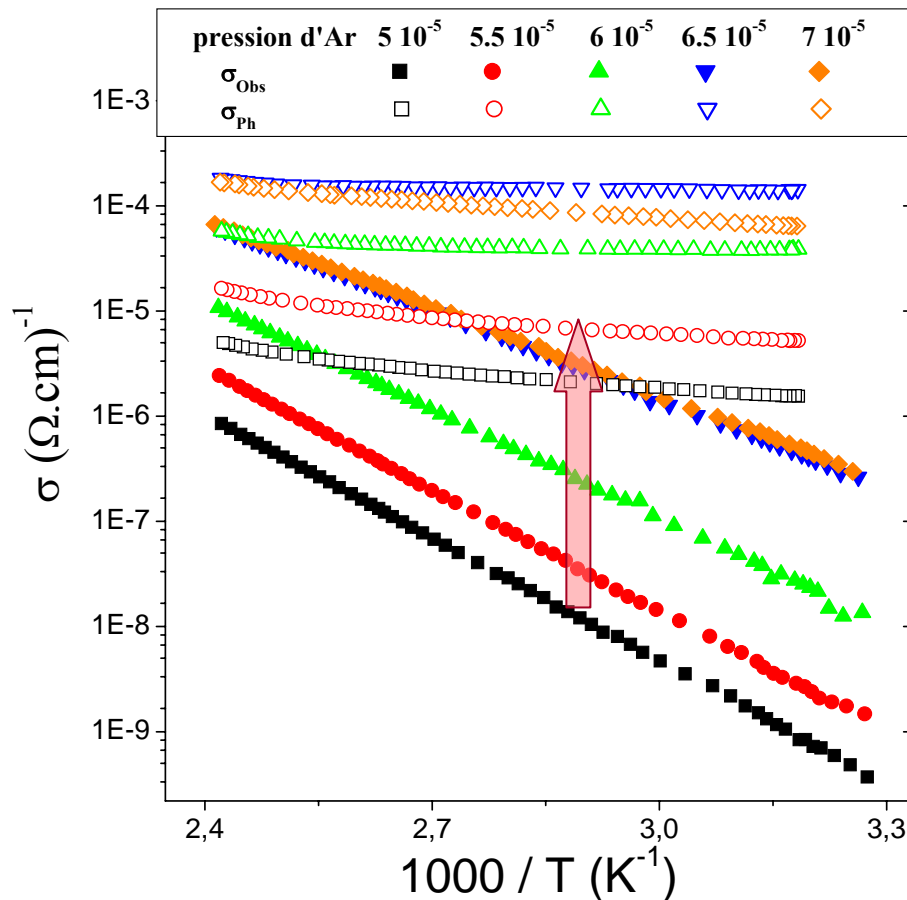


Figure IV.13 : Evolution de la conductivité sous obscurité et de la photoconductivité en fonction de la température pour des échantillons déposés à différentes pressions d'argon.

Nous remarquons sur cette figure que tous les échantillons sont photoconducteurs et que la conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la pression d'Ar.

Les échantillons de cette deuxième série se caractérisent par une grande sensibilité à la lumière. Cette sensibilité définie par l'expression $(\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma_{ph} - \sigma_{obs}}{\sigma_{obs}})$ dépasse la valeur 1000 pour certains échantillons.

Sur la figure IV.14 nous avons représenté l'évolution de la conductivité, mesurée à 40°C, et de l'énergie d'activation en fonction de pression partielle d'argon.

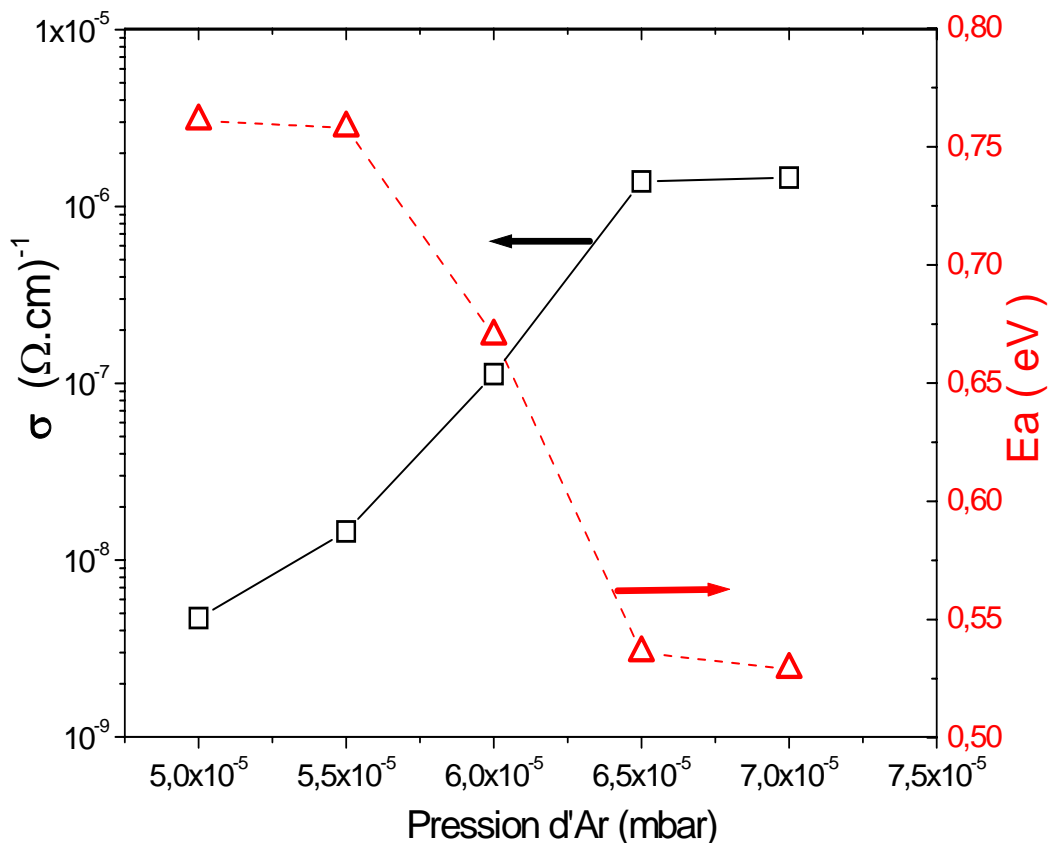


Figure IV.14: Evolution de la conductivité à 40°C et de l'énergie d'activation en fonction de la pression partielle d'Ar.

Nous constatons sur la figure IV.14, une augmentation de la conductivité électrique et une diminution de l'énergie d'activation de 0,76 à 0,5eV quand la pression d'argon augmente. Cette variation est due essentiellement à l'activation de phosphore corrélée à la diminution de la concentration de carbone et d'hydrogène dans le matériau.

Nous en concluons que l'augmentation de la pression d'argon influe sur l'efficacité du dopage et que l'échantillon déposé à la pression d'argon 6 10⁻⁵ mbar est le meilleur de sa série. Nous prenons donc en compte de cette pression pour l'élaboration de la série suivante.

IV.3 Effet de la puissance de décharge

En tenant compte des résultats de la première et de la deuxième série (pression partielle de TMP et pression partielle d'argon), nous avons élaboré une troisième série de cinq échantillons en variant la puissance du plasma entre 70Watts et 200Watts, les autres paramètres de dépôt sont maintenus constants (Tableau IV.5), et cela pour le but d'étude l'effet de la puissance du plasma sur les caractéristiques électriques, optiques et physico-chimique du a-Si:H dopé au TMP.

Echantillons	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Température de dépôt (°C)	260	260	260	260	260
Pression partielle d'argon P _{Ar} (mbar)	6.5 10 ⁻⁵	6.5 10 ⁻⁵	6.5 10 ⁻⁵	6.5 10 ⁻⁵	6.5 10 ⁻⁵
Pression Partielle de TMP+H ₂ (mbar)	3 10 ⁻⁵	3 10 ⁻⁵	3 10 ⁻⁵	3 10 ⁻⁵	3 10 ⁻⁵
Puissance du plasma (W)	70	100	130	160	200

Tableau IV.5 : Conditions de préparation des échantillons de la troisième série.

IV.3.1 Caractérisation infrarouge

Sur la figure IV.18 Nous représentons les spectres d'absorption infrarouge pour différents échantillons déposés à différentes puissances de plasma allant de 70 à 200W.

Sur cette figure on dénombre les bandes d'absorptions suivantes :

- le pic à 640 cm⁻¹ diminue quand la puissance de décharge augmente, donc une diminution des liaisons Si-H. Elle peut être expliquée par l'augmentation de la vitesse de dépôt quand la puissance du plasma augmente.
- le pic à 670 cm⁻¹ caractéristique de la liaison P-H diminue avec l'augmentation de la puissance.
- Une diminution importante du contenu en carbone avec l'augmentation de la puissance à travers une diminution de l'intensité des deux pics à 760 cm⁻¹ (Si-C) et à 990 cm⁻¹ (Si-CH₃).

- Un déplacement de la bande à 2090 cm^{-1} vers 2000 cm^{-1} avec l'augmentation de la puissance dû essentiellement à la diminution du contenu en carbone dans la couche. Il faut signaler que l'incorporation de carbone dans la matrice de a-Si:H, élément plus électronégatif que le silicium, provoque un déplacement du pic à 2000 cm^{-1} vers la fréquence 2100 cm^{-1} [37].

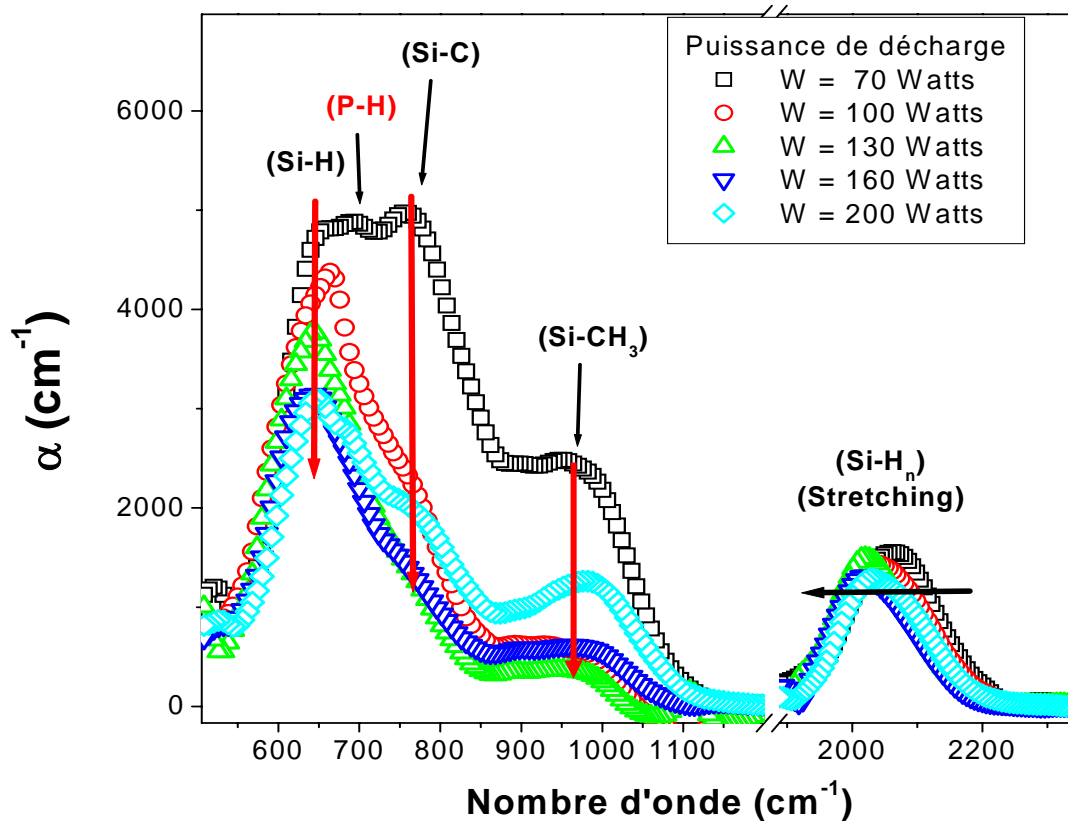


Figure IV.18 : Evolution des pics d'absorption IR en fonction de la puissance de dépôt.

IV. 3. 2 Caractérisation optique

L'indice de réfraction statique n_s , l'épaisseur d et le gap optique de Tauc, des différentes échantillons sont déterminés à partir des spectres de transmission optique et résumés dans le tableau suivant :

Puissance (W)	70	100	130	160	200
n_s	2,64	3,04	3,13	3,07	2,88
d (μm)	0,57	0,84	1,00	1,33	1,74
E_g (eV)	2,12	1,95	1,88	1,84	1,82

Tableau IV.6 : Paramètres tirés des spectres de transmission optiques (n , d , E_g)

La figure IV.15 représente les variations du coefficient d'absorption (α) dans la région de forte absorption ($\alpha > 10^2 \text{ cm}^{-1}$) des couches déposées à différentes puissances de décharge en fonction de l'énergie $h\nu$, dans la représentation de Tauc.

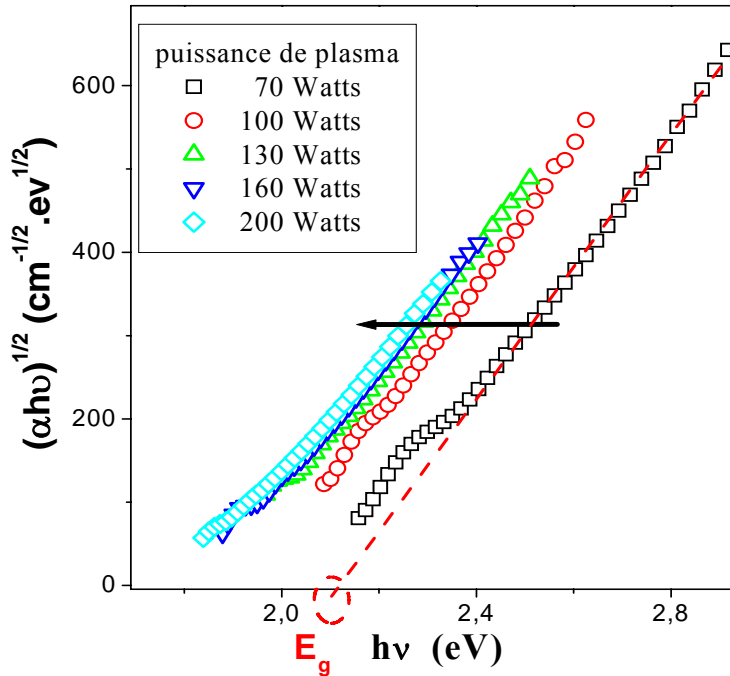


Figure IV.15 : Coefficient d'absorption optique dans la représentation de Tauc.

Sur cette figure (figure IV.15), nous constatons que le front d'absorption se déplace vers les faibles énergies quand la puissance du plasma augmente induisant une diminution du gap optique (E_g). Les variations de l'indice de réfraction statique n_s et du gap de Tauc en fonction de la puissance de plasma sont représentées sur la figure IV.16.

IV. 3. 3 La vitesse de dépôt

Les vitesses de dépôt obtenues, représentées sur la figure IV.17, révèlent une dépendance linéaire en fonction de la puissance de décharge.

La droite sur la figure représente l'équation :

$$V_d = a.W + b \quad (IV.4)$$

ou W représente la puissance du plasma, nous avons calculé $a = 75 \text{ A/ (s.kW)}$ dont la valeur est deux fois plus grande que celle obtenue par Drüsedeu et al [70] et deux fois plus petite de celle obtenue par Savvides [71]. Elle dépend du groupe de dépôt utilisé et des pressions partielles des gaz introduits dans la chambre de dépôt. Cette dépendance est plus ou moins importante d'un groupe à l'autre suivant les caractéristiques de la décharge de chaque groupe [72].

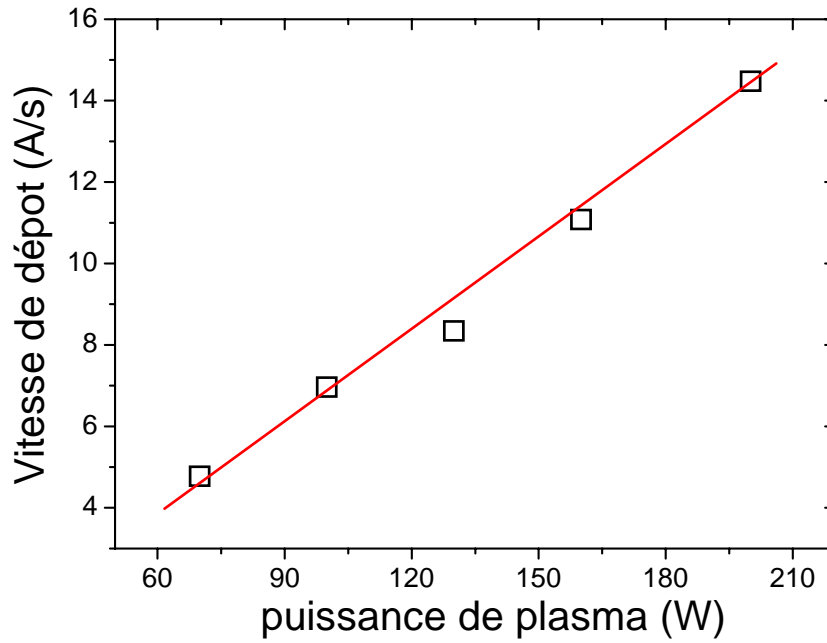


Figure IV.17: Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance de la décharge.

Sur la figure IV.16 nous représentons l'évolution de l'indice de réfractons et du gap optique en fonctions de la puissance de plasma.

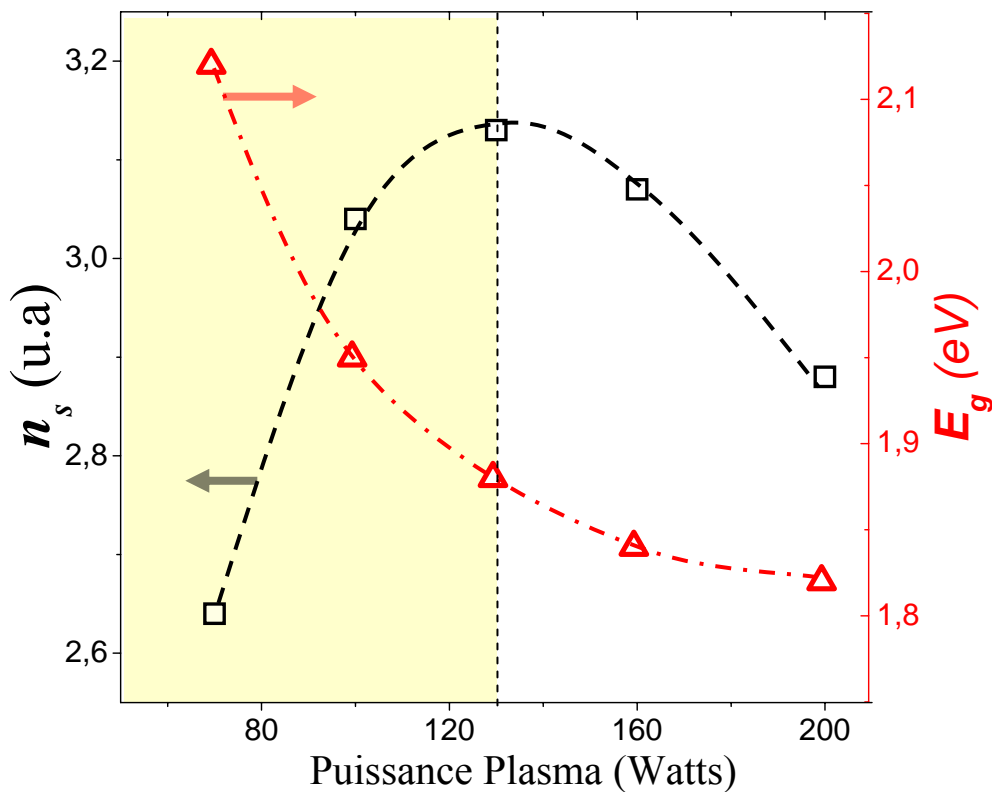


Figure IV.16 : Variations de l'indice de réfraction statique et du gap optique en fonction de la puissance du plasma.

Nous constatons que le gap optique diminue avec l'augmentation de la puissance du plasma, il varie de 2,12 à 1,82 eV quand la puissance varie entre 70 et 200W. ce comportement peut être expliqué par la diminution de la quantité de carbone dans le matériau. À propos de l'indice de réfraction n_s , nous remarquons deux évolutions :

Dans la gamme de puissance comprise entre 70 et 130W, l'indice de réfraction augmente en fonction de la puissance de plasma ou il atteint une valeur maximale (3,13), ceci est dû essentiellement à la diminution du carbone dans le matériau.

Dans la gamme de puissance comprise entre 130 et 200W, n_s diminue, ceci indique une diminution de la compacité du matériau, induite par le bombardement de la surface des couches, pendant leur dépôt, suite à l'augmentation de la vitesse de dépôt.

IV. 3. 4 Conductivité électrique en fonction de la température

Nous présentons sur la figure IV.19 les variations de la conductivité électrique sous obscurité (σ_{obs}) et de la photoconductivité (σ_{ph}) en fonction de la température dans la représentation d'Arrhenius de l'ensemble des échantillons déposés à différentes puissances de décharge.

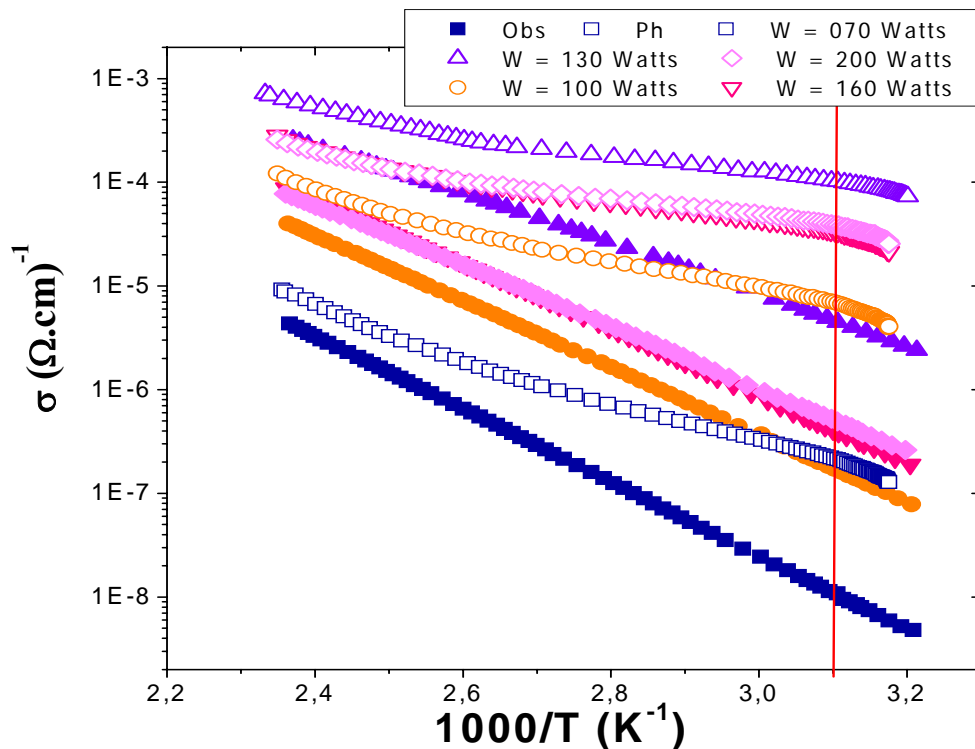


Figure IV.19 : Evolution de la conductivité et la photoconductivité en fonction de la température dans la représentation d'Arrhenius à différentes puissances.

Les résultats tirés de cette figure mettent clairement en évidence le caractère photoconducteur des échantillons de cette troisième série, qui se caractérisent par une grande sensibilité à la lumière (de l'ordre de 100).

L'évolution de la conductivité électrique sous obscurité, mesurée à 40°C, et de l'énergie d'activation, en fonction de la puissance de décharge sont représentées sur la figure IV.20.

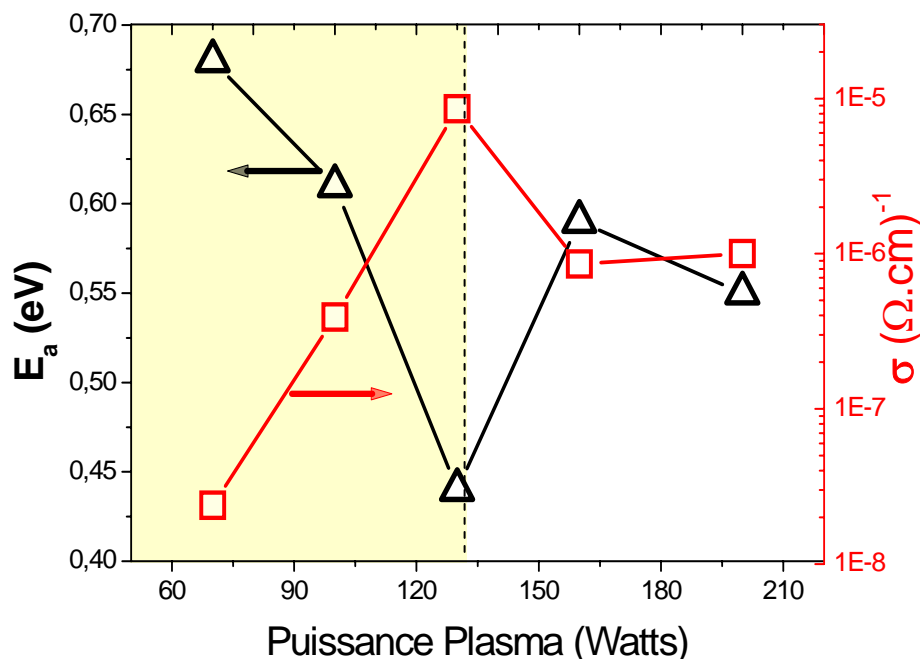


Figure IV.20 : Evolutions de la conductivité sous obscurité, à 40°C, et de l'énergie d'activation en fonction de la puissance de décharge.

Nous retrouvons sur la figure IV.20 deux domaines différents selon la puissance du plasma :

1. Une augmentation de la conductivité corrélée à une diminution de son énergie d'activation dues à une diminution la concentration de carbone et à l'effet de dopage suite à l'incorporation de phosphore.
2. Diminution de la conductivité corrélée à une augmentation de l'énergie d'activation dues à l'effet du bombardement de la surface induit par l'augmentation de la vitesse de dépôt.

Il semblerait donc qu'avec ces conditions de travail, la puissance de 130Watts est la plus convenable pour avoir à la fois une activation du phosphore et une bonne vitesse de dépôt

Conclusion générale

V Conclusion générale

Ce travail se veut une contribution à l'étude du dopage au phosphore du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). L'objectif principal assigné à ce travail a consisté en l'utilisation d'une source liquide de phosphore non toxique basée sur des hydrocarbure (triméthylphosphine : TMP, $(\text{P}(\text{CH}_3)_3)$) pour le dopage du silicium amorphe hydrogéné. Son avantage majeur réside dans sa sécurité et sa simplicité de mise en oeuvre. Ce qui n'est pas le cas des méthodes utilisant les gaz porteurs de dopants (diborane B_2H_6 , phosphine PH_3 , arsine AsH_3, \dots), qui sont des gaz toxiques et explosifs et qui demandent des installations spécifiques et de grande sécurité.

Ainsi, nous avons déposé des couches de a-Si:H dopées au phosphore, par la pulvérisation DC magnétron, par entraînement de molécules constituant le TMP en utilisant l'hydrogène comme gaz porteur. Nous nous sommes intéressés aux effets combinés de l'incorporation de phosphore, de la pression partielle d'argon et de la puissance plasma sur les propriétés physico-chimiques, optiques et électriques du matériau.

A cet effet, trois séries d'échantillons de a-Si:H dopé au TMP ont été étudiées. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour l'étude du matériau. La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour explorer et distinguer les différentes configurations des liaisons chimiques entre atomes présents dans le matériau (Si-H, Si-P, P-H, C-H, ...) d'une part, et pour évaluer la teneur en hydrogène lié, d'autre part. L'étude des propriétés optiques a été réalisée à partir de la mesure en transmission optique ; elle nous a permis d'accéder à des caractéristiques importantes du matériau comme le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction statique et le gap optique. Les mesures électriques ont permis de suivre les évolutions de la conductivité sous obscurité et de la photoconductivité du matériau en fonction de la température.

Concernant les échantillons de la première série, nous avons pu montrer que l'introduction du TMP durant le dépôt, conduit à deux effets contradictoires. L'un lié à la présence de phosphore dans les couches, ce qui conduit à une augmentation de la conduction dans le matériau. L'autre dû à la présence de carbone dans les couches ce qui a tendance à les rendre plus isolantes. Le premier effet a pu être vu à travers la diminution de la résistivité électrique de 5 décades par rapport à celle du a-Si:H non dopé. Le deuxième effet a pu être

observé à travers l'augmentation avec la pression de TMP du gap optique ainsi qu'une diminution de l'indice de réfraction. Nous avons pu d'autre part constater que malgré le dopage, les échantillons sont restés photoconducteurs.

Pour les échantillons de la deuxième série préparés à différentes pressions partielles d'argon et pression de TMP fixe, nous avons observé une augmentation de l'indice de réfraction statique (n_s) avec l'augmentation de la pression partielle d'argon. Par conséquent, le matériau devient de plus en plus compact et le gap optique diminue. Nous avons aussi observé une diminution des pics à 640 et 2000 cm^{-1} qui confirme la diminution des liaisons Si-H dans le matériau. Nous remarquons aussi une diminution du pic à 990 cm^{-1} qui renseigne sur la diminution de carbone dans le matériau. Les mesures électriques ont permis de mettre en évidence une augmentation de la conductivité électrique et une diminution de l'énergie d'activation quand la pression d'argon augmente. Cette variation est attribuée à l'efficacité du dopage au phosphore. Les échantillons préparés sont photoconducteurs et se caractérisent par une grande sensibilité à la lumière, pouvant dépasser 1000 pour certains échantillons.

Quant aux échantillons de la troisième série déposée à différentes puissances de plasma nous avons constaté la diminution de la concentration de carbone et d'hydrogène. Ceci a engendré la diminution du gap optique accompagnée par l'augmentation de l'indice et l'activation de phosphore qui a induit l'augmentation de la conductivité et la diminution de l'énergie d'activation. Cependant au delà de 130W la vitesse de dépôt devient plus importante et cause des bombardements sur la surface des couches lors du dépôt ce qui diminue la compacité du matériau et sa conductivité électrique.

Enfin, les résultats de dopage au phosphore du a-Si:H rapportés dans ce travail, se trouvent en accord avec ceux publiés par l'ensemble des laboratoires travaillant dans ce domaine et qui utilisent d'autres techniques de dépôt et de procédures de dopage.

L'originalité de notre travail a été essentiellement de pouvoir les reproduire avec des moyens beaucoup plus réduits et moins dangereux. Une étude plus détaillée, sur l'effet de la pression d'hydrogène est en cours de réalisation en vue de l'amélioration et de l'optimisation du dopage au phosphore du matériau.

Références

VI Références

- [1] S.C Moss , J.F. Graczyk ; phys. Rev. Lett, Vol 23, 581 (1969)
- [2] D. Kaplan, D. Lepine, Y. Petroff et P. Thierry, Phys. Rev. Lett. 35, 1376 (1975)
- [3] R.C. Chittick, J.H. Alexander, et H.F. Sterling, J. Electrochem. Soc. 116, 77, (1969)
- [4] W.E. Spear et P.G. LeComber, Sol State Commun. 17, 1193, (1975); Philos. Mag 42, 935, (1976)
- [5] D.E. Carlon et C.R.Wronski, Appl.Phys. Lett., 28, 671, (1976)
- [6] T. D. Moustakas, J. Electron. Mater, 8, 391 (1979)
- [7] M.H. Brodsky, Thin Solid Films 40, L23 (1977)
- [8] A. Madan, P. G. Lecomber and W. E. Spear, J. Non-Cryst. Solids 20, 239 (1976).
- [9] N. F. Mott, Phil. Mag., 19, 835 (1969)
- [10] M. H. Cohen and S.R. Ovshinsky., J. non cryst sol., 4, 391 (1970)
- [11] N. F. Mott and E. A. Davis, Phil. Mag., 22, 903 (1970)
- [12] D.E. Carlon et C.R.Wronski, Appl.Phys.Lett.28, 671, (1976)
- [13] M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, Phys. Rev. B16, 3556, (1977)
- [14] H. Fritzsche, in Proc 7th Int. Conf. On amorphous and liquid Semiconductors, ed. W.E. Spear p.3, (CICL, Edinburgh,1977)
- [15] J.Tauc, J. Amorphous and Liquid S.C. J. Tauc Ed. P. 175 (1974)
- [16] R.J Severens, G.J.H. Brussaard, M.C.M. Van de Sanden, D.C. Scharm, Appl. Phys. Lett. 67, 491 (1995)
- [17] C. Manfredotti, F. Fizzotti, M. Boero, P. Pastorino, P. Polesello, E. Vittone, Phys. Rev. B 50, 18049 (1994)
- [18] D. Jousse, Thèse de doctorat, Université Scientifique Technologique et Médicale de Grenoble (1986)
- [19] H.Shanks, C.J Fang, L. Ley, M. Cardona, Phys. Status Solidi (b) 100, 403 (1980)
- [20] K.K. Gleason, M.A. Petrick, J.A. Reimer, Phys. Rev. B 36, 3259 (1987)
- [21] G. Lucovsky, Sol Stat Commun. 29, 571 (1979)
- [22] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A.Lanford, N. Maley, Phys. Rev. B45, 13367 (1992)
- [23] R.A. Street, Phys. Rev. Lett. (USA) vol.49, 1187 (1982)
- [24] J.C. Knights, T.M. Hayes, J.C. Mikkelsen [Phys. Rev. Lett. (USA) vol.39, 712 (1977)
- [25] R.A. Street, Philos. Mag. B (UK) vol.60, 213 (1989)

-
-
- [26] R. A. Street, Hydrogenated Amorphous Silicon (Cambridge University Press, (1991)
- [27] D. Adler [J. Phys. Colloq. (France) vol.C4, 3 (1981)
- [28] J. Robertson [Phys. Rev. B (USA) vol.31, 3817 (1985)
- [29] A.R. Middya, S. Ray [J. Appl. Phys. (USA) vol.75, 7340 (1994)
- [30] T. Dceda, G. Ganguly, A. Matsuda [Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Washington D.C, 1 157 (1996)
- [31] G. L. Miessler and D. A. Tarr "Inorganic Chemistry" 3rd Ed, Pearson/Prentice Hall publisher
- [32] Leutkens, Jr., M. L.; Sattelberger, A. P.; Murray, H. H.; Basil, J. D.; Fackler, Jr., J. P. (1990). "Trimethylphosphine" Inorganic Syntheses, vol.28, 305-310 (1990)
- [33] S. C. Shen, Q. L. Jue. Physica B+C, , Part 2, Vol 117-118, 868-870, (1983)
- [34] A. Morimoto, T. Miura, M. Kumeda, T. Shimizu, J. Appl. Phys. 53, 7299 (1982)
- [35] P.I. Rovira, F. Alvarez, Phys. Rev. B55, 4426 (1997)
- [36] J. Bullo, M.P. Schmidt, Phys. Status Solidi B (Germany) vol. 143, 345 (1987)
- [37] R. Saleh, L. Munisa, W. Beyer Thin Solid Films 426, 117–123 (2003)
- [38] R. Rogel, M. Sarret, T. Mohamed-Brahim, O. Bonnaud, J. P. Kleider, Journal of Non-Crystalline Solids 141, 266-269 (2000)
- [39] R. O. Dusane, S. R. Dusane, V. G. Bhide and S. T. Kshirsagar, Applied Physics Letters 63, no. 16, 2201–2203. (1993)
- [40] E. C. Molenbroek, A. H. Mahan et A. Gallagher, J. Appl. Phys. 82, 1909 (1997)
- [41] S. Bauer, W. Herbst, B. Schröder, et H. Oechsner, W. Frammelsberger et H. Schade, présenté au 14th EC PVSEC, Barcelona, (1997)
- [42] R. C. Chittick, J. H. Alexander and H. F. Sterling, J. Electrochem. Soc., 116, 77 (1969)
- [43] J. C. Knights, Phil. Mag., 34, 663 (1976)
- [44] D. E. Carlson and C. W. Magee, Appl. Phys. Lett., 33, 81 (1978)
- [45] P. E. Vanier, F. J. Kampas, R.R. Coderman et G. Rajeswaran, J. Appl. Phys. 56, 1812 (1984)
- [46] D. Kaplan, N. Sol et G. Velasco, Appl. Phys. Lett. , 33, 440 (1978)
- [47] M. Aoucher, thèse de Magister, USTHB, Alger (1984)
- [48] R. W. Collins and J. M. Cavese J. Appl. Phys. 62 (10), 15 November (1987)
- [49] T. D. Moustakas, édité par I. Pankove, Academic press, New York Vol. 21-A, 55 (1984)
- [50] L. Combadière, Thèse Université de Limoges, (1992)

-
-
- [51] O.S. Ido, M. Kashiwagi, M. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 445 (1999)
- [52] R. Cherfi, thèse de Magister, USTHB, Alger (2002)
- [53] L. Maissel, *Hand book of thin films technology*, edited by: L. Maissel and R. Glang, Mac Grow Hill Book Company (1970)
- [54] J. Perrin, thèse de doctorat de 3ème cycle, Université Paris 6 (1978)
- [55] J. Tauc, *J. Amorphous and Liquid S.C.* J. Tauc Ed. P. 175 (1974)
- [56] G. Farhi, thèse de magister, USTHB (1998)
- [57] B. Lamotte, *Phys. Rev. Lett.* 53, 576 (1984)
- [58] P. A. Fedders, D. J. Leopold, P. H. Chan, R. Borzi, and R. E. Norberg, *Phys. Rev. Lett.* 85, 401 (2000)
- [59] *Topics Applied Physics Vol.36*, Spriniger Verlag pp235-238 (1979)
- [60] M. Bensouda, thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier. Grenoble (1989)
- [61] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyère. S. Poulin, S. C. Gujrathi. *Phys. Rev. B* 38 (12), 8171 (1988)
- [62] M. Pinarbassi, N. Maley, A. Myers et J. R. Abelson, *Thin Solide Films*, 171, 217 (1989).
- [63] I.Solomon, M.P. Schmidt, C.Senemaud, M. Driss Khodja, *Phys.Rev .B* 38 (18), 13263–13270 (1988)
- [64] R. Tews, Ph.D. Thesis, Dresden University of Technology, (1998)
- [65] R Platz, S. Wagner, C. Hof, A. Shah, S. Wieder, B. Rech, *J. Appl. Phys.* 84, 3949 (1998)
- [66] H. Touir, K. Zellama, J.F. Morhange, *Phys. Rev. B* 52, 10076 (1999)
- [67] R. Dutta, P.K. Banerjee, S.S. Mitra, *Phys. Rev. B* 27, 5032 (1983)
- [68] G. Lucovski, R. J. Nemanich, and J. L. Knights, *Phys. Rev. B* 19, 2064 (1979)
- [69] M. Kondo, Y. Nasuno, H. Mase, T. Wada, A. Matsuda, *Journal of Non-Crystalline Solids* 299-302 (2000)
- [70] T. Drusedeau, M. Ekler et R. Bindeman. *Phys. Stat. Sol.* , 108, 285 (1988)
- [71] N. Savvides, *J. Appl. Phys.* 55, 4232 (1984)
- [72] N. Beldi, thèse de magister U.S.T.H.B. Alger, (1993)