

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B.) ALGER**

FACULTE DE PHYSIQUE

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER EN PHYSIQUE

Spécialité: PHYSIQUE DES MATERIAUX

par:

RABAH CHERFI

Intitulée :

**DEPOT DU SILICIUM EN COUCHES MINCES A HAUTE
TEMPERATURE PAR PULVERISATION EN CONTINU
ASSISTEE D'UN CHAMP MAGNETIQUE.**

Soutenue publiquement le : 18 février 2002

devant le jury composé de :

MM

A. BENDIB	Professeur U.S.T.H.B	Président
A. C. CHAMI	Professeur U.S.T.H.B	Examineur
H. DJELOUAH	Professeur U.S.T.H.B	Examineur
A. GUEHRIA-LAIDOUDI	Professeur U.S.T.H.B	Examineur
A. RAHAL	Maître de Conférence U.S.T.H.B	Examineur
M. AOUCHER	Maître de Conférence U.S.T.H.B	Directeur de Thèse

A MA MERE ET MON PERE.

A mes frères et sœurs.

Ils habitent dans mon cœur.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Matériaux équipe : "Couches Minces et Semiconducteurs" de la Faculté de Physique de l'U.S.T.H.B. Sous la direction de Monsieur AOUCHER MOUSSA, maître de Conférences à l'U.S.T.H.B. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de ma reconnaissance pour la confiance et la patience qu'il m'a vouées. Je lui dois les connaissances et le savoir-faire qui m'ont permis d'entamer, d'approfondir et de finaliser ce travail.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur A. BENDIB, professeur à l'U.S.T.H.B., pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté la présidence du jury.

Je remercie Madame A GUEHRIA-LAIDOUDI, professeur à l'U.S.T.H.B., Monsieur A. C. CHAMI, professeur à l'U.S.T.H.B., Monsieur H. DJELOUAH, professeur à l'U.S.T.H.B., Madame A. RAHAL, maître de conférences à l'U.S.T.H.B., pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail en acceptant de l'évaluer et de siéger dans le jury.

Mes remerciement vont aussi à Monsieur K. ZELLAMA, professeur à la faculté des sciences de l'université Picardie Jules Verne d'Amien (France), pour l'aide qu'il a apporté pour effectuer certaines caractérisations.

Le travail dans le laboratoire est un travail de groupe, tous les collègues participent d'une manière ou d'une autre à tous les travaux. Je ne saurais donc comment remercier mes collègues et amis, de leurs apports à ce travail, de leur présence, de leur soutien et de leurs encouragements. Alors, un grand merci à vous tous. Plus particulièrement ABLA RAHAL, GHANIA FARHI et ABDELKRIM FEDALA avec qui les discussions étaient objectives et très fructueuses.

Je ne saurais oublier les inoubliables : Mes amis. Ils ont été là à tous les moments, ils m'ont écouté, encouragé et ne m'ont pas permis de douter de moi. Je leur dis tout simplement : Merci ABDELKRIM ; Merci DALILA ; Merci GHANOU ; Merci HAFID ; Merci KARIM ; Merci LAID ; Merci MOHAMED ; Merci ZHOR.

Je tiens à remercier enfin M. KARTOUT Bachir qui a pris beaucoup de son temps pour la reproduction de ce manuscrit.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : LE MATERIAU	4
I. 1. DENSITE D'ETATS.....	5
I. 2. PROCESSUS DE CONDUCTION.....	7
I. 3. L'ABSORPTION OPTIQUE.....	9
I. 4. ARRANGEMENT ATOMIQUE.....	12
I.4.1. MATERIAUX AMORPHES.....	12
I.4.2. MATERIAUX POLYCRISTALLINS.....	14
I. 5. LE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE.....	16
CHAPITRE II : METHODES DE DEPOT	18
II.1. RAPPELS SUR LES TECHNIQUES DE DEPOT.....	19
II.1.1. L'EVAPORATION SOUS VIDE.....	19
II. 1.2. DECOMPOSITION D'UN GAZ.....	19
II. 1. 2. 1 Décomposition thermique.....	20
II. 1. 2. 1 Décomposition plasma.....	20
II. 1. 3. PULVERISATION.....	22
II. 2. PULVERISATION DC ASSISTEE D'UN MAGNETRON.....	25
II. 2. 1. LE PLASMA.....	25
II. 2. 2. ASPECT GENERAL.....	25
II. 2. 3. PROCESSUS ET INTERACTION.....	27
CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	29
III.1. GROUPE DE DEPOT.....	30
III.1.1. LES GAZ.....	30
III.1.2. GROUPE DE POMPAGE.....	30
III.1.3. GENERATEUR DE TENSION.....	31
III.1.4. CHAUFFAGE ET MESURE DE LA TEMPERATURE.....	31
III.1.5. CIBLE DE PULVERISATION ET PORTE-SUBSTRATS.....	31
III.2. LE DEPOT.....	34
III.2.1. NATURE ET PREPARATION DES SUBSTRATS.....	34
III.2.2. PROCEDURE DE DEPOT.....	35
III.2.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	36

III.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	37
III.3.1. TRANSMISSION OPTIQUE.....	37
III.3.2. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.....	39
III.3.2.1. Dispositif de mesure.....	39
III.3.2.2. Procédure de mesure.....	42
CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	46
IV.1. LAVITESSE DE DEPOT.....	47
IV.1.1. EFFET DE LA PRESSION D'HYDROGENE.....	47
IV.1.2. EFFET DE LA TENSION CIBLE.....	48
IV.1.3. EFFET DE LA PUISSANCE DU PLASMA.....	50
IV.2. EFFET DE LA PRESSION D'HYDROGENE.....	51
IV.2.1. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE....	51
IV.2.2. CARACTERISTIQUES OPTIQUES.....	58
IV.2.3. DISCUSSION ET CONCLUSION.....	64
IV.3. EFFET DE LA TEMPERATURE DE DEPOT.....	65
IV.3.1. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE....	66
IV.3.2. CARACTERISTIQUES OPTIQUES.....	69
IV.3.3. DENSITE DE DEFAUTS.....	73
IV.3.4. TENEUR EN HYDROGENE.....	76
IV.3.5. SPECTRES Raman.....	77
CHAPITE V : DISCUSSION.....	79
V.1. INTRODUCTION.....	80
V.2. CHOIX DES CONDITIONS DE.DEPOT.....	80
V.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	81
V.4. EFFET DE LA TEMPERATURE DE DEPOT.....	81
CONCLUSION.....	85
REFERENCES.....	88

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Motivés au départ par les applications photovoltaïques du matériau, les progrès réalisés jusqu'à nos jours, tant sur le plan fondamental que sur le plan technologique, font que le silicium en couches minces et certains de ces alliages trouvent des applications dans d'autres domaines : en microélectronique, en optoélectronique, en micromécanique, en détection...

Outre ces nombreux domaines d'application, le plus grand attrait pour ce genre de matériau est la possibilité de le déposer à grande vitesse sur de grandes surfaces avec des procédés technologiques peu onéreux. En plus, les propriétés de tels matériaux sont facilement modulables en jouant sur les conditions de préparation. Il y a aussi une grande variété dans ces propriétés quand le matériau est préparé par différentes techniques de dépôt.

Dans ce travail, nous avons préparé du silicium en couches minces par la technique de "**pulvérisation en continu, assistée d'un champ magnétique**" d'une cible de silicium sous plasma d'un mélange d'argon et d'hydrogène.

Nous nous proposons d'étudier, essentiellement, les variations des propriétés électroniques et structurales du matériau quand il est préparé à plusieurs températures de dépôt. Le domaine des températures de dépôt s'étale de 260 °C à 660 °C. Nous nous intéressons en particulier aux hautes températures de dépôt (> 500 °C), domaine qui reste à explorer pour la technique de dépôt que nous utilisons.

Dans les deux premiers chapitres de ce travail, nous donnons un aperçu sur le matériau de silicium en couches minces. Nous explicitons quelques uns des modèles qui représentent le matériau en général et sa disposition atomique en particulier. Nous présentons aussi les principes des techniques de dépôt les plus utilisées.

La technique que nous utilisons étant la "pulvérisation en continu, assistée d'un champ magnétique", nous lui avons consacré une présentation plus détaillée en fin du chapitre II.

Dans le chapitre III, nous présentons le groupe de dépôt qui nous a permis l'élaboration du matériau. Nous détaillons ses composantes et décrivons le protocole que nous avons suivi pour préparer les substrats et pour procéder au dépôt proprement dit. Nous présentons par la suite, les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées pour suivre l'évolution du matériau. Nous détaillons en particulier le banc de mesure et le protocole de mesure qui nous ont permis de mesurer la conductivité et la photoconductivité de nos échantillons.

Dans le chapitre IV nous présentons les résultats expérimentaux de notre travail. Ce chapitre est divisé en trois parties. Dans la première, nous présentons les effets de la pression partielle d'hydrogène, de la tension cible et de la puissance du plasma sur la vitesse de dépôt. La deuxième partie est consacrée à l'étude des effets de la pression partielle d'hydrogène sur le matériau. Nous fixons alors les paramètres de dépôt que nous avons utilisés pour préparer une série d'échantillons à plusieurs températures de dépôt. Cette série d'échantillons sera étudiée dans la troisième partie du chapitre.

Nous récapitulerons ces résultats et nous les discuterons d'une manière globale dans le chapitre V.

CHAPITRE I
LE MATERIAU

I. LE MATERIAU

Dans ce chapitre nous verrons l'influence de la perte de l'ordre à grande distance, caractéristique du matériau cristallin, sur la structure énergétique du matériau non cristallin. Nous citerons brièvement quelques propriétés de transports dans ce genre de matériaux ainsi que les différents arrangements atomiques qui peuvent caractériser le silicium non cristallin.

I. 1. DENSITE D'ETATS

La connaissance de la densité d'états d'un semiconducteur, $g(E)$ (où E est l'énergie) est fondamentale pour la compréhension des phénomènes de transport.

On décrit le nombre d'états occupés par des électrons, par unité de volume et dans l'intervalle $[E, E+dE]$, par l'expression suivante :

$$g(E) f(E) dE, \quad (I-1)$$

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

La structure de bande d'énergie d'un semiconducteur cristallin peut être déduite de la théorie de Bloch. Celle-ci considère la périodicité d'un cristal, donc un ordre à grande distance. Cette structure de bande d'énergie consiste en (Figure I-1a) :

- 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". Pour un cristal parfait elle ne contient pas de niveaux permis.

Dans les matériaux amorphes, l'ordre à grande distance n'est plus respecté. Cependant, le maintien de l'ordre à courte distance, portant sur l'environnement immédiat d'un site atomique, permet d'utiliser l'approximation des liaisons fortes et de définir des bandes d'énergie permise et interdite. Ainsi, les états formant la bande de valence et la bande de conduction, proviennent, comme pour le cristallin, des niveaux d'énergie liants et antiliants respectivement. La perte de l'ordre à grande distance, dans ce genre de matériaux, engendre

des distorsions des angles et des longueurs de liaison ainsi que des liaisons non satisfaites (pendantes).

La présence de ces défauts dans le matériau entraîne la création d'un continuum d'états dans la bande interdite. Il est donc difficile de définir une bande interdite dans un matériau amorphe.

Mott [1] a montré que la mobilité des porteurs varie de plusieurs décades dans la gamme d'énergie $[E_C, E_V]$ (Fig.I-1b). La distance énergétique entre les énergies critiques qui marquent cette transition est appelée " **gap de mobilité** ". Elle permet donc de définir, pour les semiconducteurs amorphes, un gap de mobilité $(E_C - E_V)$ plutôt qu'une bande interdite.

Se basant sur ces résultats et sur d'autres résultats expérimentaux, Mott et Davis [2] ont proposé un modèle de la structure de bande du silicium amorphe (Figure I-1b). Les états localisés dans la bande interdite (Fig. I-1 b) sont alors distribués comme suit :

- Les états profonds situés vers le milieu du gap de mobilité. Ils sont essentiellement dus aux liaisons pendantes.
- Les 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).

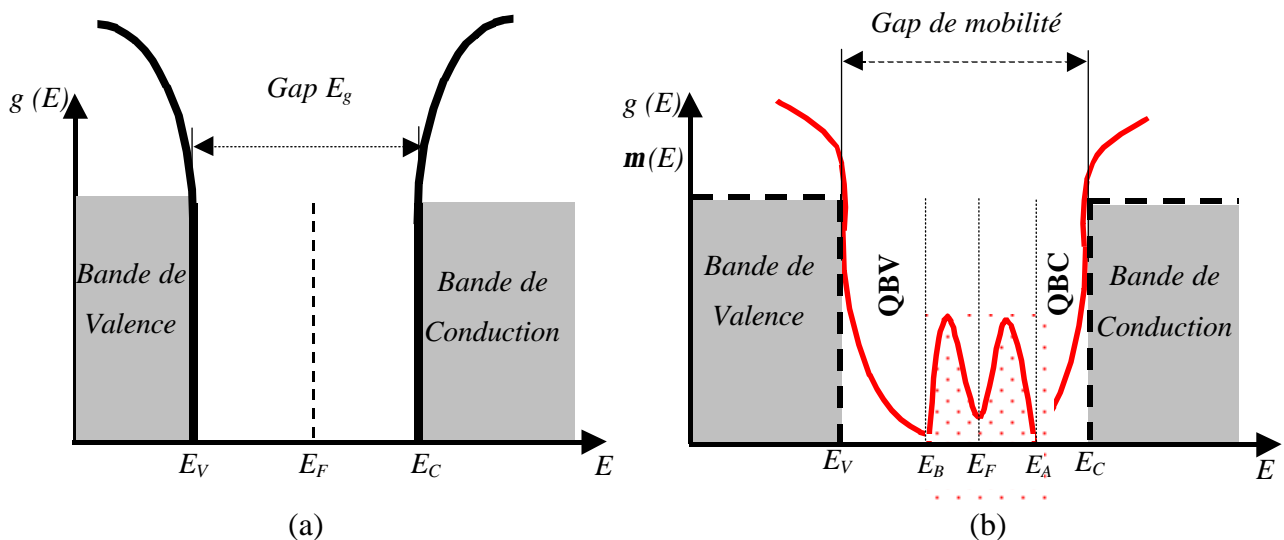


Figure I- 1 :

(a) Structure de bande du silicium monocristallin.

(b) Structure de bande du silicium amorphe a-Si.

La variation de la **mobilité** $m(E)$ pour le a-Si est représentée par des tirets (- - -).

E_C et E_V représentent les **seuils de mobilité** des électrons et des trous respectivement.

Dans le modèle de Mott et Davis, les queues de bandes sont décrites comme étant des décroissances exponentielles définies comme suit :

$$g(E) = N_V \cdot \exp\left(-\frac{E - E_V}{kT_V}\right) \quad (I-2)$$

pour la QBV et

$$g(E) = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E}{kT_C}\right) \quad (I-3)$$

pour la QBC,

où :

N_V et N_C représentent les densités d'états en E_V et E_C respectivement.

kT_V et kT_C les pentes de la QBV et de la QBC respectivement dans la représentation $\log [g(E)]$ en fonction de l'énergie E .

I. 2. PROCESSUS DE CONDUCTION ELECTRIQUE

Nous rappelons les principaux mécanismes de conduction dans le silicium amorphe. Les processus de conduction des trous et des électrons étant similaires, nous décrirons dans ce qui suit les modes de conduction concernant les électrons seulement.

Un électron qui participe à la conduction peut se trouver dans les trois gammes d'énergie de la distribution d'états : les états étendus, les queues de bandes et les niveaux profonds. Il y a donc trois modes de conduction (figure I-2):

- Une conduction dans les niveaux profonds (près du niveau de Fermi) par sauts entre les niveaux. Dans le modèle de Mott, la conductivité prend la forme suivante :

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

où C est une constante caractéristique du matériau.

- Une conduction dans les queues de bandes. Ce processus est décrit comme étant un saut par effet tunnel assisté par phonons. La conductivité est thermiquement activée et elle est donnée par :

$$s_2(T) = s_{02} \cdot \exp\left(-\frac{E_A - E_F}{kT}\right) \quad (I-5)$$

- Une conduction dans la bande de conduction. La conductivité est thermiquement activée, elle prend la forme suivante :

$$s_3(T) = s_{03} \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \equiv s_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (I-6)$$

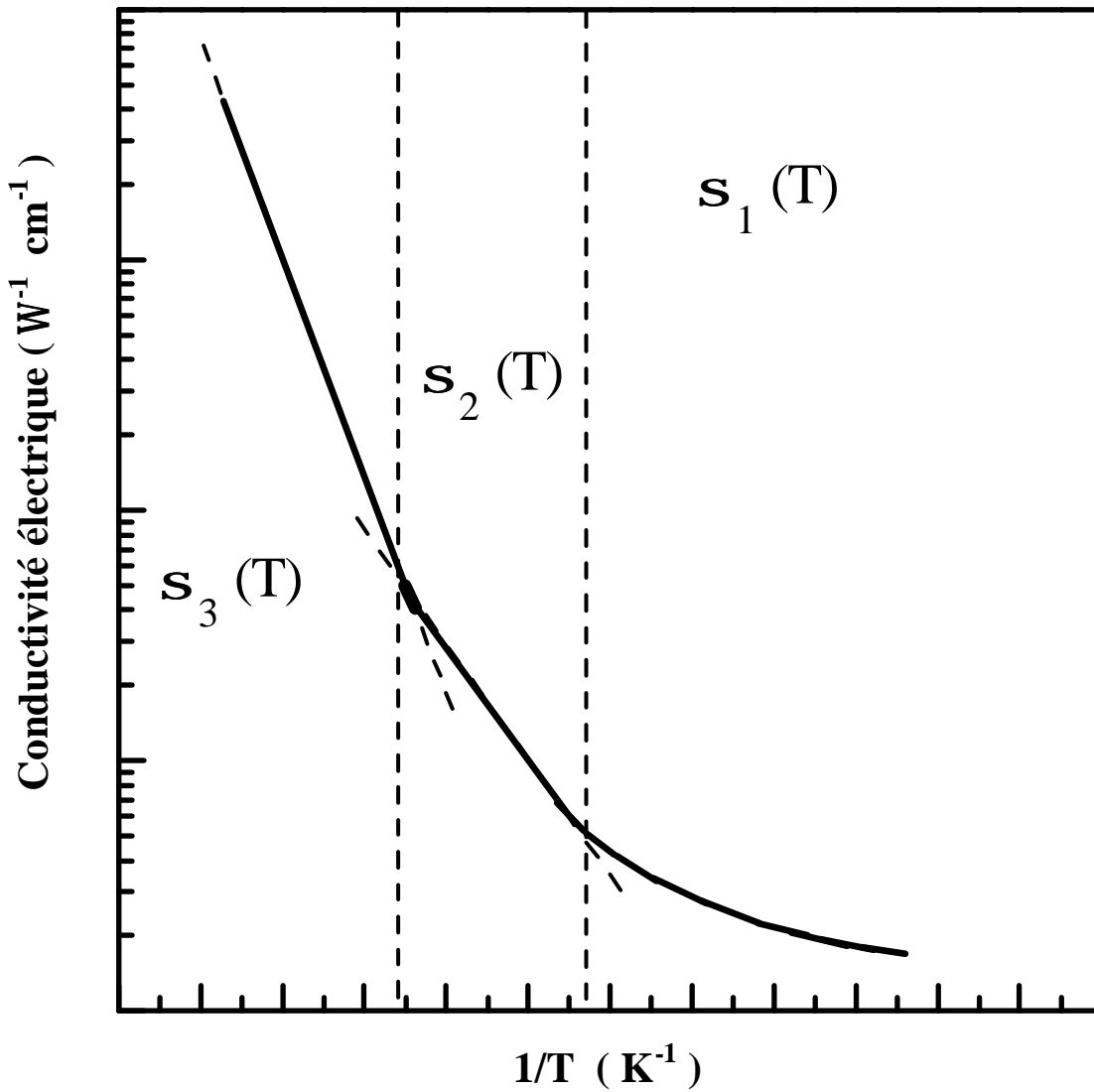


Figure I-2 : Conductivité électrique en fonction de la température de mesure pour un semiconducteur amorphe.

Selon le domaine de température de mesure, l'un des trois processus cités prédomine les autres (Figure I-2) :

- Aux très basses Températures, $\sigma_1(T)$ prédomine.
- Aux basses Températures, c'est plutôt $\sigma_2(T)$ qui prédomine.
- Aux températures autour de la température ambiante et plus, c'est la conduction dans les états étendus $\sigma_3(T)$ qui prédomine les autres. La représentation d'Arrhénius de la conductivité :

$$\log (\sigma) = f(1000/T)$$

donne accès à la grandeur $(E_C - E_F)$ (pente de la droite). Cette grandeur est une caractéristique du matériau. Elle représente l'énergie d'activation thermique de la conductivité et est notée " E_a ".

I. 3. L'ABSORPTION OPTIQUE

Lors d'une irradiation d'un semiconducteur d'épaisseur d , par un faisceau lumineux de fréquence " ν ", d'énergie " $h\nu$ " (où h est la constante de Planck) et d'intensité " I_0 ", une partie de ce faisceau est absorbée en excitant des électrons entre deux états permis. La partie non absorbée du faisceau est transmise avec une intensité " I " qui s'écrit selon la loi de Lambert-Bouguert :

$$I = (1-R) I_0 \exp (- a d)$$

- Où a est le coefficient d'absorption optique,
 d l'épaisseur de l'échantillon et
 R le coefficient de réflexion à la surface de l'échantillon.

Dans le cas du silicium non cristallin, l'absorption optique fait intervenir, en plus des états des bandes de valence et de conduction, les états des queues de bandes ainsi que les états profonds dans le gap. Cela se traduit par des comportements différents du coefficient d'absorption optique " a " en fonction de l'énergie de photons " $h\nu$ ".

Le spectre du coefficient d'absorption optique du silicium amorphe présente trois comportements différents selon la gamme de l'énergie de photons incidents (Figure I-3) :

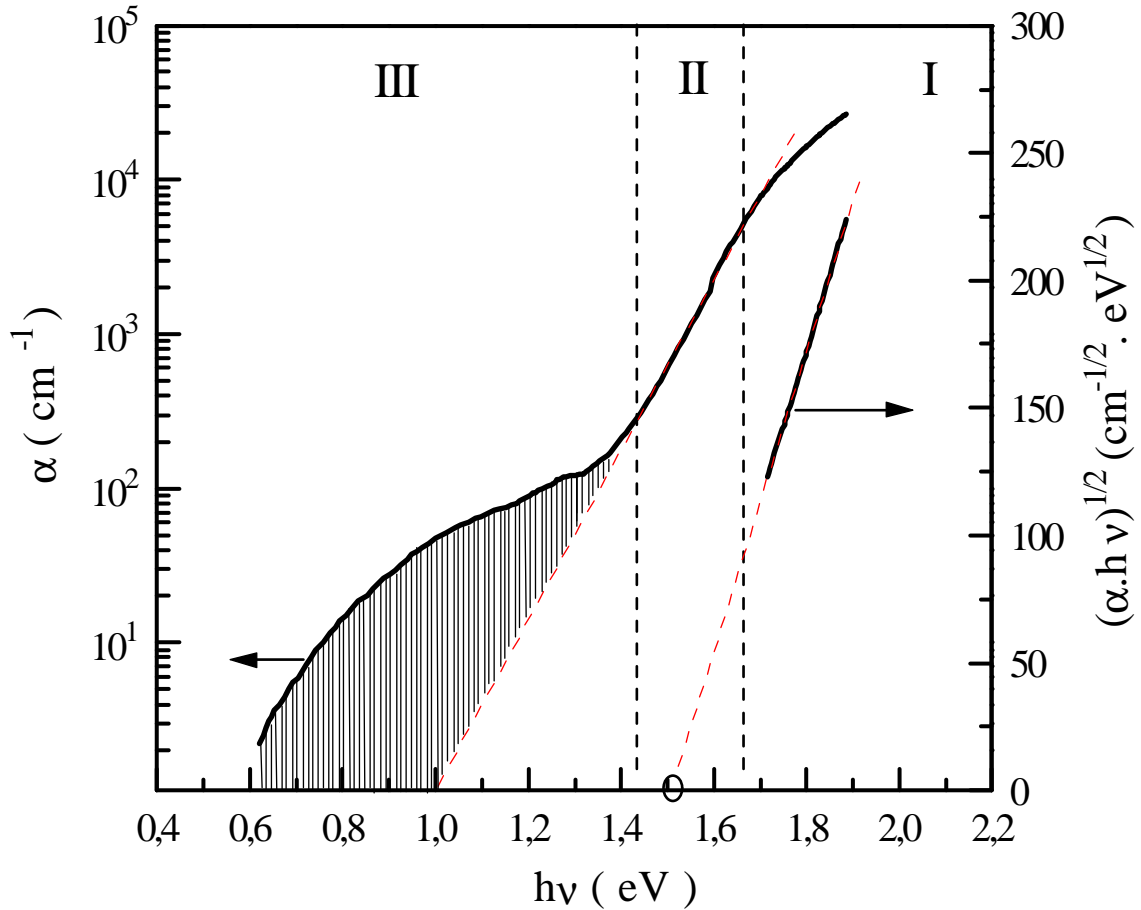


Figure I- 3 : Coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie de photons $h\nu$ pour le silicium amorphe $a\text{-Si}$.

– **Zone de forte absorption (Zone I) :**

Dans cette zone, les transitions électroniques ont lieu entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction.

Le gap optique " E_g ", introduit par Tauc [3], est déterminé dans cette zone, où le coefficient d'absorption " α " est décrit par l'équation de Tauc :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E_g) \quad (I- 7)$$

La grandeur " B " est indépendante de la longueur d'onde et elle est directement liée à la structure du matériau [3]. La représentation de Tauc $[(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)]$ nous permet donc d'extraire la valeur de E_g par extrapolation de la droite de corrélation sur l'axe des énergies, ainsi que B qui est la pente de cette droite (figure I-3).

– **Queue exponentielle (Zone II) :**

Appelée aussi "queue d'Urbach" ; elle est due essentiellement aux transitions entre les états de la queue de bande de valence et la bande conduction d'une part, et entre les états de la queue de bande de conduction et les états de la bande de valence d'autre part. Le coefficient d'absorption peut être donné par l'équation suivante :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \cdot \exp\left(-\frac{h\nu}{E_0}\right), \quad (I-8)$$

où le paramètre E_0 est l'énergie d'Urbach.

Pour le silicium (semiconducteur de type n), l'énergie E_0 est considérée comme l'étendue de la queue de bande de valence. En effet la contribution de la queue de bande de conduction à l'absorption est généralement négligée devant celle de la queue de bande de conduction.

– **Queue de faible absorption (Zone III) :**

Dans cette région, les transitions électroniques se passent entre les niveaux profonds situés dans le gap de mobilité et les états de la bande de valence ou les états de la bande de conduction.

A partir des mesures du coefficient d'absorption dans cette région, on peut estimer la densité de défauts N_d dans le matériau. Ceci se fait en multipliant par une constante A (qui dépend de la technique de détermination de α) l'aire hachurée sur la figure I-3. Les limites de cette aire sont : la courbe de $\alpha(h\nu)$, la limite de détermination de α et le prolongement de la droite de la zone II. On écrit alors :

$$N_d = A \int \Delta\alpha(h\nu) d(h\nu) \quad (I-9)$$

avec

$$d\alpha = \alpha(h\nu) - \alpha_0 \exp(-h\nu/E_0) \text{ et}$$

A est constante de proportionnalité. Elle dépend de la technique de mesure [4]:

$$A = 1.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1} \text{ pour la CPM.}$$

$$A = 7.9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1} \text{ pour la PDS.}$$

Le terme $[\alpha_0 \exp(h\nu / E_0)]$ représente l'extrapolation du coefficient d'absorption de la deuxième zone. Il traduit la contribution des queues de bandes dans les transitions intervenant dans cette zone de faible absorption.

I. 4. ARRANGEMENT ATOMIQUE

L'arrangement atomique dans le silicium monocristallin est caractérisé par une disposition périodique du tétraèdre de base (fig. I-4). Cette périodicité est infinie : on a donc ce qu'on appelle un "Ordre à Grande Distance" (OGD).

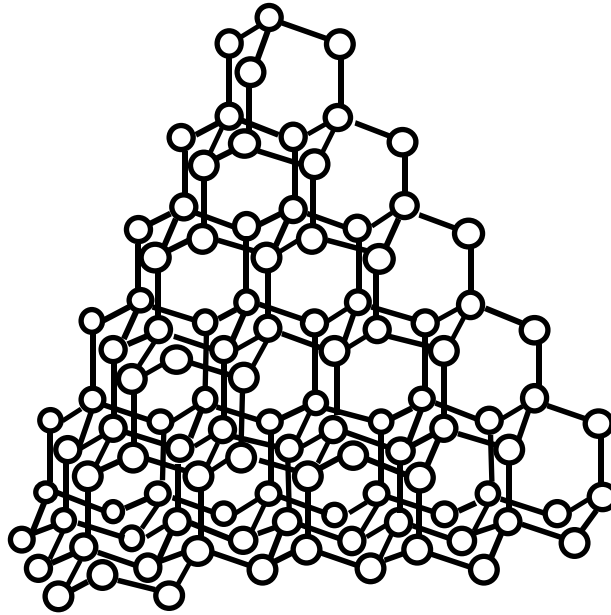


Figure I- 4 : Silicium monocristallin.

Dans le matériau amorphe, cet ordre à grande distance disparaît. Cependant, les fonctions de distribution radiales déduites des spectres de diffraction X, montrent la préservation de l'arrangement tétraédrique de base [5], ce qui caractérise donc un "Ordre à Courte Distance" (OCD).

Les semiconducteurs en couches minces étudiés oscillent entre deux types d'arrangements atomiques extrêmes : le matériau amorphe et le matériau polycristallin.

I. 4. 1. MATERIAUX AMORPHES

La répartition atomique dans ces matériaux n'est pas identifiable jusqu'à ce jour. Dans le but de décrire et de prévoir la disposition atomique dans les matériaux amorphes, les scientifiques ont recours à la modélisation. Notons que le fait de garder un OCD constitue le point commun à tous les modèles proposés.

Nous citons dans ce qui suit quelques modèles de répartition atomique dans les matériaux amorphes.

– Modèle des microcristallites :

Dans ce modèle on considère "une répartition de microcristaux orientés d'une manière aléatoire. La taille de ces microcristaux est comprise entre 10 Å et 15 Å". Le matériau amorphe serait donc un polycristallin dont le désordre longue distance serait dû à une déformation aux interfaces des microcristallites.

Selon ce modèle, la cristallisation du matériau devrait se faire graduellement quand la température augmente. Mais lors d'expériences de cristallisation du a-Si, la cristallisation s'opère brusquement et à des températures nettement supérieures à celles prévues par ce modèle. Ceci limite considérablement ce modèle.

– Modèle des amorphons :

Dans ce modèle : "les atomes forment, des cycles de cinq (5) essentiellement. Ces cycles sont rassemblés par douzaine (12) pour former un dodécaèdre appelé AMORPHON". Un ensemble infini d'amorphons n'est pas possible car ceci crée une distorsion angulaire trop importante à grande distance. Il est alors supposé l'existence de cycles à six (6) atomes qui relient les amorphons. Cette modélisation s'est avérée non complète puisqu'elle amène à une surestimation des longueurs de liaison et à de faibles distorsions angulaires entre ces liaisons.

– Modèle du "Réseau Aléatoire Continu" (CRN) :

Proposé en premier par Zachariasen [6], ce modèle a introduit (en plus des distorsions des angles et des longueurs de liaison) la rotation libre des tétraèdres autour des liaisons. Dans ce genre de matériau, il n'existe pas de liaisons brisées (ou libres) dans le volume du matériau. Par conséquent, on devrait obtenir une plus faible densité d'états profonds dans la bande interdite. Par ce modèle, la simulation des liaisons atomiques a permis d'obtenir des diagrammes de diffraction compatibles avec ceux obtenus expérimentalement.

Les modèles proposés ne tiennent compte que du voisinage immédiat dans l'arrangement atomique. Ils présentent un caractère " idéal " dans le sens où toutes les liaisons sont satisfaites.

Mais, en plus des défauts (dus aux distorsions géométriques) pris en compte par les modèles, il existe dans un matériau amorphe " réel " des liaisons non satisfaites (pendantes). On peut trouver aussi des défauts d'une autre nature, tels que : les lacunes, les porosités, les impuretés, des clusters.... Un schéma représentatif de la disposition atomique dans un matériau de silicium amorphe (a-Si) est donné sur la figure I-5.

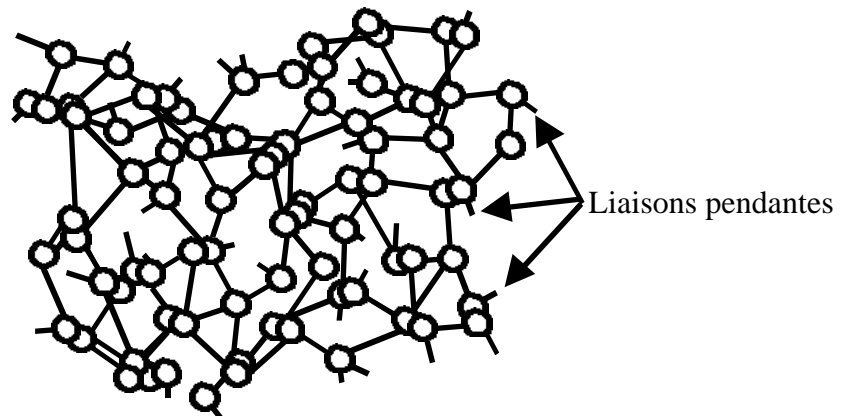


Figure I- 5 : Schématisation d'une disposition atomique réelle du silicium amorphe (a-Si).

I. 4. 2. MATERIAUX POLYCRISTALLINS

Dans ce type de matériaux, on distingue la présence de deux phases. Une phase cristalline : des monocristaux orientés dans tous les sens et nommés grains. Une autre phase amorphe : structure désordonnée jointive aux grains et nommée joints de grains.

La présence de grains dans le matériau rend plus efficace l'utilisation des techniques spectroscopiques (diffraction X, diffusion Raman, microscopie électronique) pour l'identification de la structure. D'après ces mesures et en fonction de la taille moyenne des cristallites "D", on peut distinguer plusieurs types de structures :

- Structure nanocristalline : comme son nom l'indique, la taille des cristallites présentes dans le matériau est nanométrique, D est comprise entre 50 Å et 200 Å.
- Structure microcristalline : dans ce cas la taille des grains D est comprise entre 200 Å et 400 Å.
- Structure polycristalline : pour les grains dont la taille dépasse 400 Å, (à ne pas confondre avec le matériau polycristallin).

Ces différents matériaux polycristallins peuvent être obtenus soit en les déposant directement, soit en cristallisant un matériau amorphe par recuit thermique ou par irradiation par Laser.

La spectroscopie Raman est largement utilisée pour l'identification de ces structures. Mais cette technique est limitée en sensibilité. Yamamoto [7] a rapporté que les spectres Raman d'un matériau amorphe et d'un matériau polycristallin, dont la taille de grains D est inférieure à 50 \AA , sont indiscernables.

La maîtrise des conditions de préparation et le développement des techniques de caractérisations ont permis l'obtention et l'identification de nouveaux Matériaux. Les performances de tels matériaux sont meilleures que celles du matériau amorphe et proches de celles du matériau polycristallin. On trouve, par exemple, dans la littérature la description d'un matériau nommé paracristallin ou protocristallin.

– Matériau Paracristallin

Dans ce genre de matériau l'ordre porte à moyenne distance. Le matériau présente des zones ordonnées de très petites tailles (de l'ordre de 30 \AA). L'ordre dans ces zones n'est pas parfait, il y a des déformations au sein même des cristallites. La différence entre ce matériau et le matériau nanocristallin c'est que le passage entre les zones ordonnées et les joints de grains ne se fait pas d'une manière brutale mais graduelle [8].

Ce genre d'arrangement atomique ne peut être identifié par les méthodes spectroscopiques classiques, telles que la diffraction X ou la spectroscopie Raman [7]. Mais l'équipe de Treacy [8, 9] a montré qu'un tel arrangement atomique est seul à pouvoir prédire l'amplitude de taches observées par Microscopie Electronique à Transmission (TEM) sur de tels matériaux.

Sur la figure I-6 nous avons repris une des structures du matériau paracristallin simulée par Treacy et al. [8] pour le silicium.

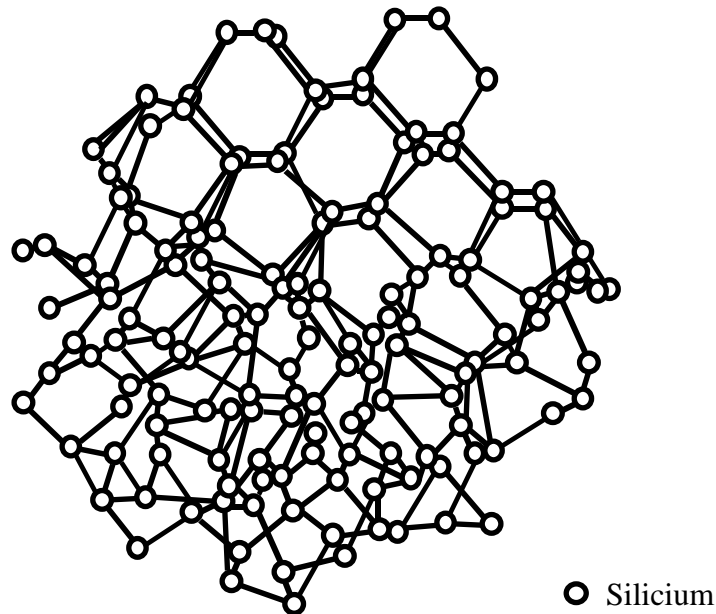


Figure I- 6 : Schématisation d'une structure de silicium paracristallin simulée par Treacy et al. [8].

I. 5. LE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE

L'importance de la densité d'états ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$) dans la bande interdite du silicium amorphe (a-Si), le rend impropre à des applications en électronique. Cette densité d'états est due essentiellement aux liaisons pendantes. Il faut alors passiver ces dernières pour diminuer la densité d'états. Cette passivation peut se faire en injectant de l'hydrogène dans le matériau soit durant le dépôt de la couche soit après. Par cet apport d'hydrogène, la densité d'états s'est vue chutée de plusieurs décades. En 1979 Moustakas [10] a relevé une densité de d'états de $10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ pour du silicium amorphe hydrogéné préparé par pulvérisation plasma.

Ceci a été vérifié expérimentalement et expliqué dès 1976 par Madan et al. [11]. Cette compensation ou passivation fait passer les états d'énergie (dus aux liaisons pendantes) loin dans la bande de valence, parce que la liaison Si-H est covalente et fortement énergétique, 3.3 eV contre 3.2 eV pour la liaison Si-Si. L'hydrogène peut se lier au silicium dans plusieurs configurations : Si-H, Si-H₂, (Si-H₂)_n et Si-H₃.

Sur la figure I-7 nous représentons un schéma du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H).

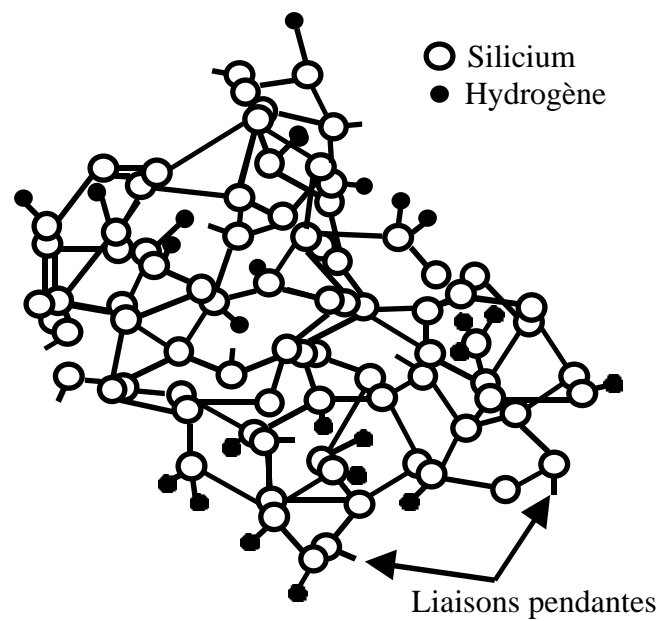


Figure I- 7 : Schématisation d'une disposition atomique réelle d'un matériau de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H).

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

CHAPITRE II
METHODES DE DEPOT

II. METHODES DE DEPOT

II. 1. RAPPELS SUR LES TECHNIQUES DE DEPOT

Il existe une grande variété de procédés ou méthodes pour le dépôt du silicium en couches minces. Ces méthodes donnent un matériau dont les propriétés sont différentes du fait de la méthode utilisée et aussi des conditions de dépôt. Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients, liés à la qualité du matériau obtenu d'une part et à la mise en œuvre et aux coûts engendrés par ces techniques d'autre part.

D'une manière générale, les chercheurs orientent leurs travaux afin d'améliorer les qualités voulues du matériau et les conditions de préparation en vue d'applications particulières. Ceci les amènent à optimiser les paramètres de dépôt pour chaque méthode et même à modifier les groupes de dépôt.

Parmi les méthodes de dépôt, nous citons les plus importantes :

II. 1. 1. L'EVAPORATION SOUS VIDE

C'est une méthode simple à mettre en œuvre. Elle consiste en l'évaporation du silicium. Ce dernier est sous forme de grains obtenus par broyage du silicium cristallin ou simplement du silicium électronique (utilisé pour la croissance du silicium cristallin). Le chauffage de la source à évaporer peut se faire par faisceau d'électrons [12] ou par un faisceau laser de grande puissance [13].

Le matériau obtenu par cette méthode est caractérisé par une densité d'états profonds très importante ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$). La diminution de cette densité d'états se fait par hydrogénation du matériau. Ce qui peut se faire soit pendant le dépôt, en injectant de l'hydrogène atomique (obtenu par décomposition thermique ou par plasma du H_2) [14], soit après le dépôt, en soumettant la couche à un plasma d'hydrogène [15].

Cette méthode est utilisée pour d'autres matériaux. Pour les matériaux qui présentent une faible température de fusion, le chauffage peut se faire par effet joule, en faisant passer un courant électrique à travers un support conducteur [16].

II. 1. 2. DECOMPOSITION D'UN GAZ

Le principe de cette technique est de décomposer un gaz porteur de silicium afin de produire des espèces qui se déposent sur le substrat. Les gaz utilisés généralement pour

le dépôt du silicium sont le silane SiH_4 , le disilane Si_2H_6 ou le trisilane Si_3H_8 . Le gaz le plus utilisé est le silane SiH_4 du fait d'une meilleure qualité du matériau obtenu [17].

Pour le dopage du matériau, il suffit d'introduire des gaz porteurs d'atomes dopants (Bore, Phosphore, Arsenic) comme le B_2H_6 , BF_3 , PH_3 , AsH_3 ... [18].

Cette méthode présente de nombreuses variantes dont l'appellation rappelle le processus de décomposition utilisé. Parmi les plus importantes nous pouvons citer :

II. 1. 2. 1 Décomposition thermique :

Elle consiste en un apport d'une énergie thermique suffisante pour décomposer les molécules du gaz et créer des espèces qui se déposent sur le substrat. La température suffisante pour cela dépend du gaz utilisé et de la pression de travail. Elle est, par exemple, supérieure à $450\text{ }^\circ\text{C}$ pour le silane SiH_4 . A ces basses températures le matériau obtenu est amorphe, tandis qu'aux hautes températures il est plutôt polycristallin.

Cette technique est d'ailleurs bien adaptée pour les faibles pressions de gaz. Dans ce cas elle est nommée "Low Pressure Chemical Vapor Decomposition" (LPCVD).

La vitesse de dépôt des couches obtenues par cette méthode est faible, elle ne dépasse pas $3\text{ \AA}/\text{sec}$.

Le matériau obtenu est caractérisé par une très faible teneur en hydrogène. Il en découle qu'il présente une grande densité de défauts et donc n'est pas photoconducteur. Il présente aussi une conductivité électrique importante, ce qui fait de lui un bon matériau pour la cristallisation.

II. 1. 2. 2 Décomposition plasma :

Dans cette technique, c'est un plasma qui est utilisé pour décomposer le gaz. Le plasma peut être inductif en Radio Fréquence [19] ou à couplage capacitif en Radio Fréquence [20] ou en Continu [21]. Les espèces ainsi créées se déposent sur des substrats qui peuvent être maintenus à de faibles températures. Ceci favorise l'incorporation de l'hydrogène dans le matériau.

On trouve dans la littérature deux appellations de cette technique :

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

L'injection de l'hydrogène moléculaire lors du dépôt permet d'améliorer les conditions de dépôt et les qualités du matériau [22]. Dans certains travaux, on injecte aussi de l'Hélium ou de l'argon pour augmenter la vitesse de dépôt [18, 23]. Celle-ci peut avoisiner 10 Å/sec sous certaines conditions de dépôt [24].

Les méthodes de décomposition de gaz, décrites précédemment, sont caractérisées par le non contrôle des espèces (radicaux) créées après décomposition des gaz. Ceci ne permet donc pas d'éviter des radicaux supposés néfastes à la formation d'un matériau de qualité meilleure. Quant aux vitesses de dépôt, elles sont généralement faibles ($< 4 \text{ Å/sec}$). Malgré cela ces méthodes restent les plus utilisées pour l'élaboration des dispositifs au silicium en couches minces. En effet le matériau ainsi obtenu est caractérisé par une faible densité de défauts.

Pour améliorer les paramètres de dépôt, des chercheurs ont eu à pratiquer des adaptations sur les groupes de préparations. Ces adaptations ont donné naissance à de nouvelles méthodes, parmi lesquelles on cite :

– Sub Atmospheric Pressure C.V.D. (SAPCVD) [25] :

Cette technique a été mise au point pour augmenter les vitesses de dépôt. Son principe est de décomposer le Silane thermiquement et de travailler à des pressions élevées allant jusqu'à 600 mbar.

La vitesse de dépôt obtenue par cette technique dépasse les 40 Å/sec sous certaines conditions de préparation.

– Hot Wire C.V.D. ou Hot Filament C.V.D. (HWCVD / HFCVD) :

C'est une technique mise au point essentiellement pour contrôler les radicaux (espèces) issus de la décomposition, pour former la couche. Simple à mettre au point, elle consiste à décomposer thermiquement les gaz par un filament chaud (du Tungstène en général).

Les expériences montrent qu'un tel filament a un effet catalytique sur les gaz. Les atomes rejetés, par le filament, se relient pour former les radicaux qui se déposent sur le substrat. En optimisant la température du filament et la distance le séparant des substrats, il est possible de rendre prépondérante la présence de radicaux nécessaires pour la formation de matériaux de meilleure qualité [26]. En effet des cellules solaires obtenues par cette méthode présentent des taux de conversion supérieurs à 10 % [27].

La vitesse de dépôt dépasse les 50 Å/sec sous certaines conditions [28]. Mais il a été rapporté que lorsqu'elle dépasse 15 Å/sec les qualités du matériau se dégradent [29].

II. 1. 3. PULVERISATION

Le principe de cette méthode est d'arracher des atomes de silicium (ou autre) d'une cible solide au moyen de son bombardement par des ions d'énergie cinétique suffisante. Le bombardement se fait généralement par des ions d'argon.

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

– Pulvérisation par faisceau d'ions :

Pour cette méthode, les ions d'argon sont produits dans un canon à ions. On dirige le faisceau d'ions produit sur la surface de la cible solide. Les atomes ou les amas d'atomes ainsi 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 les paramètres importants pour le contrôle du dépôt et de la cible. L'obtention d'un matériau de bonne qualité par cette méthode, nécessite sa préparation à de faibles vitesses de dépôt ($< 2 \text{ \AA/sec}$) [30].

La passivation des liaisons pendantes dans le matériau se fait en injectant de l'hydrogène moléculaire avec l'argon dans le canon à ions.

– Pulvérisation plasma :

Dans cette technique, les ions d'argon sont produits dans un plasma. Le plasma est à couplage capacitif, l'une des armatures (électrodes) du système se trouve être la cible à pulvériser. Le champ électrique qui permet le maintien du plasma peut être en radiofréquences (RF) ou en continu (DC).

- Le procédé RF est utilisé surtout pour pulvériser les matériaux diélectriques. Car ceux-ci ne peuvent pas écouler les charges électriques apportées par les ions lors du bombardement. En effet, la polarisation alternative fait que, pendant l'alternance négative, les ions sont attirés vers la cible pour la pulvérisation et pendant l'alternance positive, ce sont les électrons qui 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 \AA/sec à 3 \AA/sec).

La passivation des liaisons pendantes est assurée par l'injection de l'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.

Afin d'augmenter la vitesse de dépôt on dispose un champ magnétique permanent perpendiculairement au champ électrique figure II-1. Dans cette configuration la trajectoire des électrons s'enroule autour des lignes du champ magnétique, augmentant ainsi leur densité au niveau de la cible. Ainsi, le taux d'ionisation (par choc inélastique) dans cette région augmente, augmentant de la sorte le nombre d'atomes pulvérisés. Cette technique est appelée "RF Magnetron Sputtering" (pulvérisation RF assistée d'un champ magnétique).

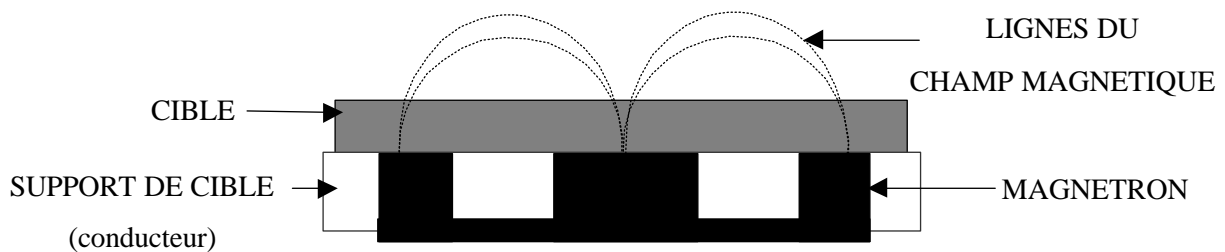


Fig. II-1 : Exemple de disposition du magnétron et du champ magnétique (Planar Magnetron).

Le fait que le champ électrique soit alternatif fait que, lors du processus de dépôt, les couches subissent un bombardement alternativement par les électrons et les ions positifs. Ce bombardement (ou repulvérisation) cause des défauts structuraux supplémentaires dans le matériau et le rend plus rugueux [31]. Entraînant, ainsi, l'augmentation de la densité de défauts présents dans le matériau.

L'obtention de matériaux de bonne qualité est donc étroitement liée à la réduction de la repulvérisation ; ce qui nécessite la réduction de la puissance fournie. Ceci rend cette technique (R. F. Magnetron Sputtering) relativement lente (vitesses de dépôt relativement faibles : de 3 Å/sec à 5 Å/sec).

- Le procédé DC (en continu) est généralement utilisé pour la pulvérisation de cibles conductrices du fait de leur capacité à écouler les charges qui s'accumulent sur leur surface. Il est très rare de rencontrer des travaux sur les semiconducteurs en couches minces déposés par pulvérisation DC. C'est un procédé très lent pour ce genre de matériaux.

La superposition d'un champ magnétique au champ électrique a rendu le procédé DC plus efficace pour les métaux et pour les semiconducteurs. Cette technique est appelée "**DC Magnetron Sputtring**", elle sera détaillée plus loin.

Le phénomène de la repulvérisation des couches en préparation se trouve réduit pour le procédé DC du moment qu'on ne se trouve plus avec des alternances positives et négatives. La polarisation du support des substrats peut même être optimisée pour minimiser la repulvérisation.

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

- La simplicité de mise en œuvre.
- L'obtention de vitesses de dépôt importantes. Jusqu'à 30 Å/sec pour le procédé DC magnétron.
- Le contrôle de la teneur (taux) en hydrogène dans la couche en contrôlant la pression partielle d'hydrogène injecté, indépendamment des autres paramètres [31,32,33].
- Le caractère mécanique du processus de pulvérisation offre la possibilité de pulvériser aussi bien, des cibles composées de plusieurs éléments que des cibles monoatomiques.
- La diversité des moyens de dopage in-situ. En injectant des gaz dopants, en pulvérisant une cible solide de dopants en même temps que la cible intrinsèque (co-pulvérisation) ou encore en pulvérisant des cibles dopées.
- La possibilité de dépôt en grandes surfaces dans le cas d'industrialisation de la technique.

II. 2. PULVERISATION DC ASSISTEE D'UN MAGNETRON

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

II. 2. 1. LE PLASMA

Un plasma est l'état de la matière caractérisée par une ionisation relativement élevée, voir même complète, de ses composantes.

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

Lorsqu'un gaz est soumis à une décharge électrique, les collisions inélastiques entre les électrons libres et les atomes du gaz engendrent l'ionisation, complète ou partielle, de ces derniers. Ces ions sont accélérés vers la cathode sous l'effet du champ électrique. Si le potentiel appliqué à la cathode est suffisant, une partie de ces ions va éjecter des électrons (électrons secondaires) de celle-ci. Ces électrons subissent à leur tour une accélération vers le plasma sous l'effet du même champ électrique et participent donc 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 de la cathode, minimale à partir de laquelle on assure le maintien du plasma.

II. 2. 2. ASPECT GENERAL

Dans la configuration la plus utilisée, la décharge est appliquée entre deux électrodes planes séparées par une distance "D" (Système diode). Dans cet espace interélectrode on distingue trois zones (fig. II-2) :

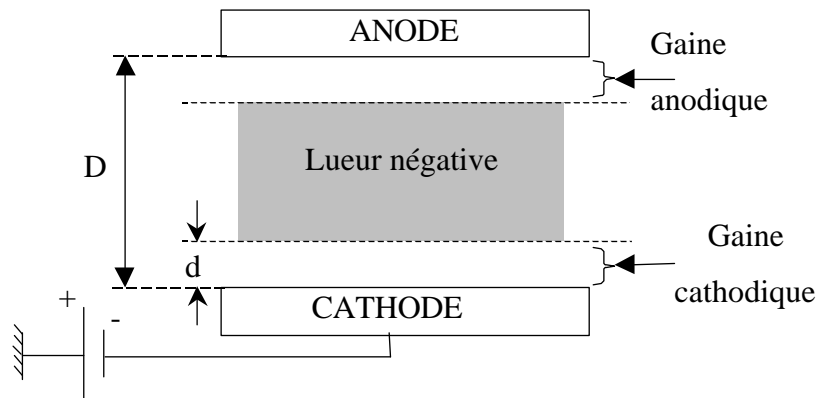


Figure II-2 : Aspect général des zones de la décharge.

1)- Gaine cathodique (ou espace sombre cathodique) :

Cet espace, au voisinage de la cathode (cible), consiste en une zone de charge d'espace dans laquelle a lieu toute la chute du potentiel appliqué. Son épaisseur "d" est pratiquement la distance traversée par les électrons secondaires avant de subir une collision inélastique avec les atomes du gaz. "d" est donnée, dans le cas des basses pressions, par l'équation de Child-Langmuir [34] :

$$d^2 = \frac{4 \epsilon_0}{9 J} \left(\frac{2 q}{m} \right)^{1/2} V^{3/2}$$

où : ϵ_0 permittivité du vide.

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

m masse des ions incidents.

V le potentiel appliqué à la cathode.

q charge électrique élémentaire.

Notons qu'une décharge ne peut avoir lieu que si la distance interélectrodes $D > d$.

2)- Lueur négative :

C'est la zone centrale de la décharge dans laquelle les électrons entrent en collisions inélastiques ionisantes avec les atomes du gaz. Elle est très lumineuse, les photons

proviennent de la désexcitation de certaines espèces du plasma. La couleur de la lueur est caractéristique des gaz utilisés.

3)- Gaine anodique (ou espace sombre anodique) :

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

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

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

II. 2. 3. PROCESSUS ET INTERACTION

Les ions formés dans le plasma sont accélérés vers la cible sous l'effet de la tension négative qui lui est appliquée. Cette accélération a lieu dans la gaine cathodique (fig. II-2). La surface de la cible est sujette donc à un bombardement par ces ions qui ont acquis une certaine énergie cinétique.

Lorsqu'un solide est soumis à un bombardement d'ions énergétiques, les phénomènes suivants peuvent avoir lieu (fig. II-3) :

- L'ion peut être réfléchi et neutralisé.
- L'éjection d'électrons secondaires de la surface du solide.
- L'émission de photons énergétiques.
- L'implantation de l'ion dans la cible.
- L'éjection d'atomes de la cible après que les ions sont entrés en collision mécanique avec la surface de cible. C'est le mécanisme de " PULVERISATION ".

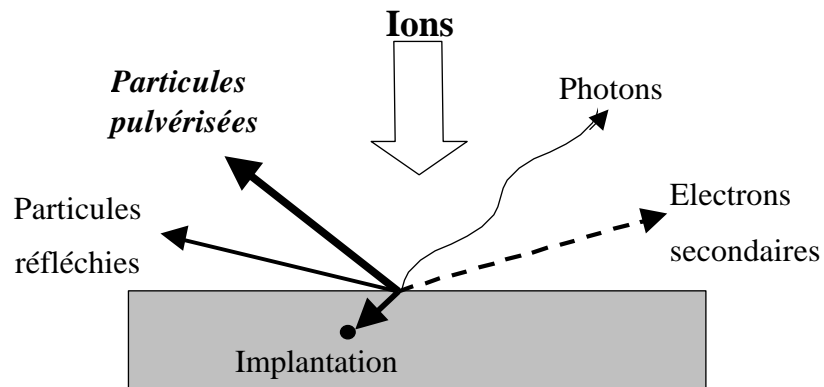


Figure II-3 : Phénomènes pouvant avoir lieu lors de l'interaction d'ions avec un solide.

Le mécanisme de pulvérisation entraîne des effets importants :

- Une grande proportion de l'énergie des ions incidents se transforme en chaleur, ce qui entraîne l'échauffement de la cible. D'où l'importance de son refroidissement.
- Les particules pulvérisées, neutres en grande partie, ont une énergie qui peut être importante et peuvent bombarder les couches pendant leur formation.
- De plus, on observe un confinement du plasma autour des lignes de champ magnétique. Par conséquent, il apparaît une érosion non uniforme de la cible [35].

CHAPITRE III

**TECHNIQUES
EXPERIMENTALES**

III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Dans ce chapitre nous décrirons les différentes composantes du groupe de dépôt de nos échantillons. Nous présenterons aussi les étapes suivies pour effectuer un dépôt, puis les différentes méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail.

III. 1. GROUPE DE DEPOT

Le groupe de dépôt des couches minces utilisé pour la réalisation de ce travail est constitué essentiellement des parties suivantes (fig. III-1) :

- Une armoire à gaz,
- Un groupe de pompage.
- Une chambre à vide.
- Un générateur de tension continue.
- Un système de chauffage et de mesure de la température du porte-substrats.

III. 1. 1. LES GAZ

Les gaz utilisés dans ce travail sont (figure III-1) :

- L'argon de pureté N55.
- L'hydrogène de pureté N55.

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

Pour le contrôle des pressions partielles de chaque gaz et de la pression totale dans la chambre, chaque bouteille est munie d'un détendeur.

Chaque gaz est acheminé vers l'enceinte dans un circuit de tuyaux en acier inoxydable. Sur chacun de ces circuits, nous disposons un débitmètre à bille et une microvanne de dosage.

III. 1. 2. GROUPE DE POMPAGE

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

- Une pompe primaire avec laquelle nous atteignons une pression de 10^{-3} mbar.
- Une pompe secondaire Turbo Moléculaire 150 l/h, à l'aide de laquelle nous atteignons une pression de 10^{-6} mbar.

III. 1. 3. GENERATEUR DE TENSION

Nous utilisons un générateur de tension continu, muni d'un système d'asservissement en puissance "**W**". Il peut délivrer une puissance maximale de 1.8 kwatts tout en ne dépassant pas la tension maximale de 1200 Volts. Notons aussi que la tension et le courant peuvent être suivis et contrôlés manuellement. La puissance **W** est le produit de tension cible et le courant dans le plasma.

III. 1. 4. CHAUFFAGE ET MESURE DE LA TEMPERATURE

Il est prévu un chauffage de la chambre de dépôt. Cependant le chauffage de tout les éléments de l'enceinte et celui du porte-substrat se font de manières différentes et séparées :

- Le couvercle de la chambre (cloche) est muni d'une résistance chauffante à l'intérieur qui assure un chauffage de tous les éléments que contient la chambre.
- Le porte-substrat est constitué d'une plaque de cuivre. Elle peut être portée à une température allant jusqu'à 660 °C. Le chauffage est assuré par un élément chauffant brasé à l'intérieur de la plaque.

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

La température du porte-substrat est mesurée à l'aide d'un thermocouple Chromel-Alumel (type K). Il est placé dans un orifice dans la face arrière du porte-substrat (fig. III-2).

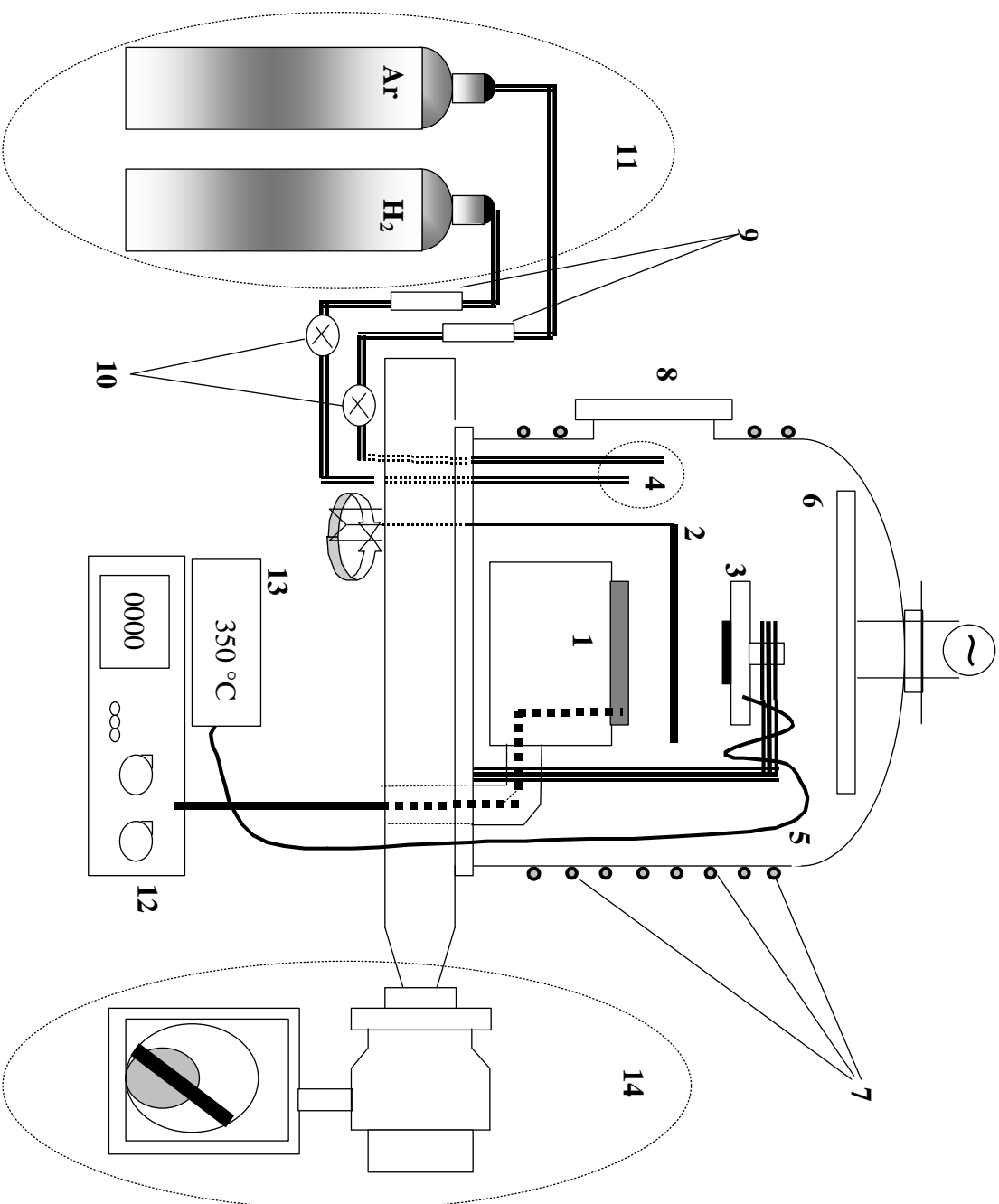
III. 1. 5. CIBLE DE PULVERISATION ET PORTE-SUBSTRATS

La chambre de dépôt est à géométrie capacitive et à symétrie cylindrique. La cible à pulvériser est un bloc de silicium monocristallin de pureté supérieure à 99.9999 %. Il est brasé sur la surface d'une plaque de cuivre. On place sous cette plaque un magnétron qui produit le champ magnétique.

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

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

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



1. Cible de Silicium monocristallin avec magnétron.
2. Cache.
3. Porte-substrat.
4. Entrée de gaz (Ar; H₂).
5. Thermocouple.
6. Résistance de Chauffage de la cloche.
7. Refroidissement de la cloche par circulation d'eau.
8. Fenêtre d'observation (Quartz).
9. Débitmètre à bille.
10. Microvannes.
11. Armoire à gaz.
12. Alimentation de la pulvérisation.
13. Thermomètre.
14. Groupe de pompage.

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

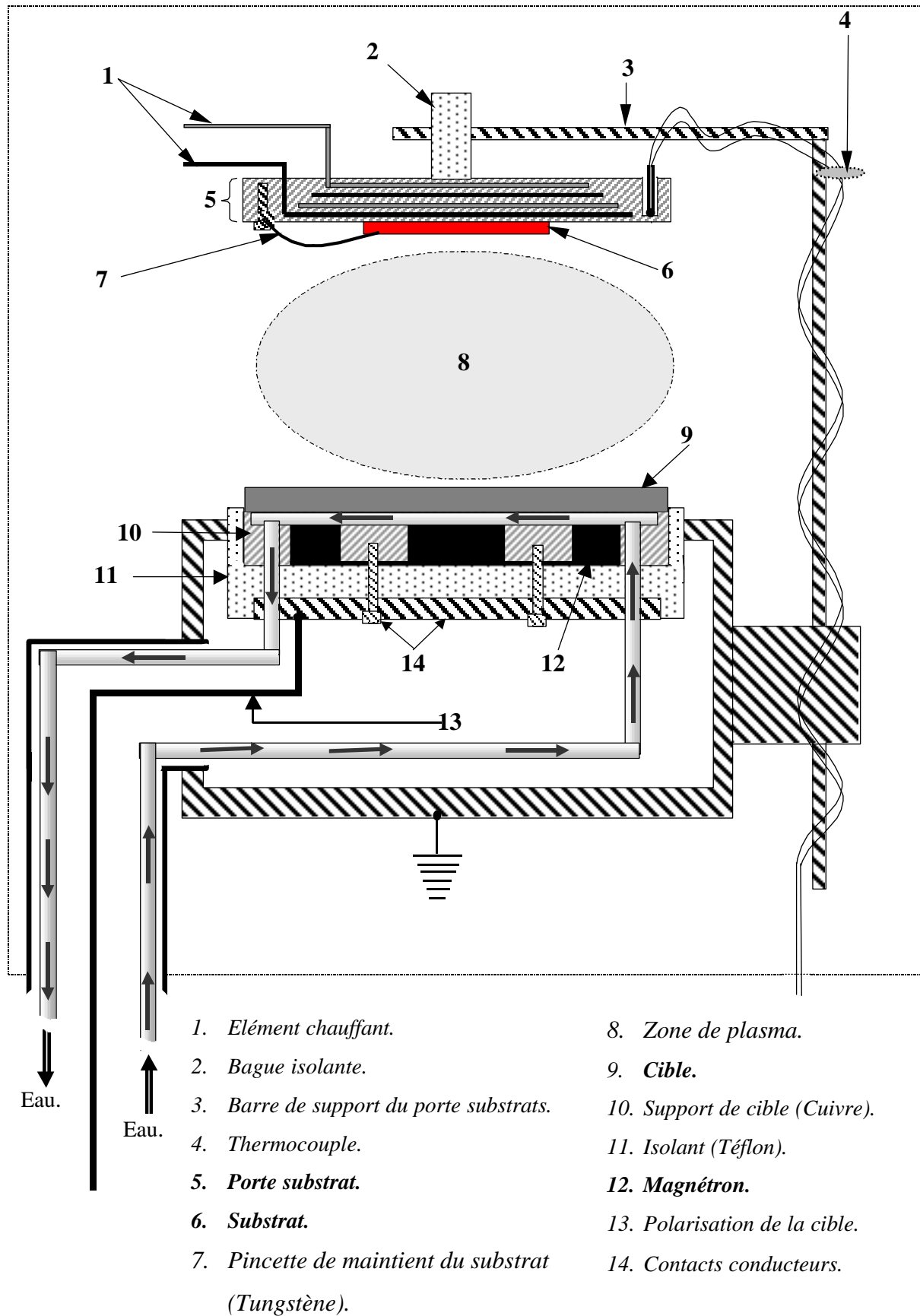


Figure III-2 : Détails de la chambre de dépôt.

III. 2. LE DEPOT

III. 2. 1. NATURE ET PREPARATION DES SUBSTRATS

Pour effectuer un dépôt, nous commençons tout d'abord par la préparation des substrats. Ces derniers peuvent être de types différents. Le choix du type de substrats se fait selon le type de caractérisation et de traitement que subira l'échantillon.

En général nous utilisons les types de substrats suivants :

- Verre de type «Corning Glass 9075 » pour les mesures de transmission optique, PDS (Photodeflection spectroscopy), de CPM (Constant photocurrent Method) [36] et pour la spectroscopie Raman. Pour ces caractérisations, nous utilisons aussi des substrats en Quartz pour les échantillons déposés à des températures supérieures à 620 °C. Ce type de substrats est utilisé pour les échantillons destinés au recuit thermique [37].
- Silicium monocristallin intrinsèque (de résistivité entre 5 et 10 Ohms/cm) pour les mesures de transmission IR.
- Silicium monocristallin dopé N⁺ pour la réalisation de structures Schottky [38]. Ces dernières peuvent aussi être réalisées sur des échantillons déposés sur des substrats isolants (verre ou quartz) sur lesquels une fine couche métallique est préalablement déposée.

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

- Un lavage à l'alcool pur pour un dégraissage, suivi d'un séchage sur papier absorbant.
- Un passage à l'acide Fluorhydrique très dilué pour enlever toute trace d'oxyde sur la surface des substrats.
- Un lavage à l'eau distillée.
- Un dernier lavage à l'alcool pur.

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

III. 2. 2. PROCEDURE DE DEPOT

Le pompage primaire est lancé juste après l'introduction des substrats dans l'enceinte. dans cette phase, la pression résiduelle atteint une valeur entre 10^{-2} à 10^{-3} mbar. Après avoir atteint cette pression, le pompage secondaire est lancé. Parallèlement, on procède à un dégazage de toutes les composantes de la chambre en les chauffant. Ceci est la résistance chauffante du couvercle de la chambre (fig. III-1).

Quand la pression résiduelle atteint 10^{-4} mbar, le chauffage du porte-substrat est lancé afin de dégazer les substrats. Dans le but de dégazer le porte-substrat (et les substrats) d'une manière efficace, la température atteinte dans cette phase est supérieure à la température de dépôt.

Quand la pression résiduelle atteint une valeur comprise entre $4 \cdot 10^{-5}$ mbar et $2 \cdot 10^{-5}$ mbar, on injecte les gaz (argon et hydrogène) dans l'enceinte. Cette opération nous permet d'effectuer un lavage des parois internes du couvercle ainsi que toutes les composantes de la chambre. Ce lavage consiste en l'enlèvement et le drainage des particules qui restent adsorbées.

D'un autre côté, l'introduction des gaz favorise les échanges thermiques entre toutes les composantes de la chambre, ce qui peut perturber la température des substrats. Ceci est évité par l'introduction des gaz quinze minutes avant le lancement du plasma.

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

Le chauffage de la cloche est arrêté juste après le réglage des pressions partielles des gaz. Après cela, nous rabaissons la température du porte-substrat jusqu'à la température de dépôt.

Après stabilisation de cette dernière, le plasma est lancé pour une phase de "prépulvérisation" en gardant les substrats cachés (Figure III-1). Ceci nous permet de nettoyer la surface de la cible.

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

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

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

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

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

III. 2. 3. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Pour accomplir les mesures électriques, nous avons déposé des électrodes en Aluminium dans la configuration coplanaire (Figure III-3). Ces électrodes sont déposées par évaporation sous vide de l'Aluminium, le chauffage de la source à évaporer se faisant par effet Joule.

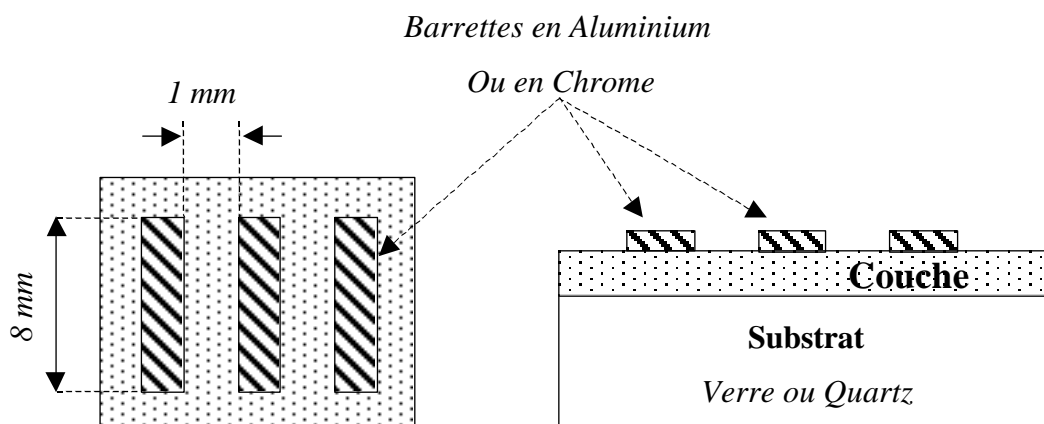


Figure III-3 : Géométrie des électrodes : coplanaire.

III. 3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans ce travail, nous avons utilisé quelques techniques pour caractériser nos échantillons. Certaines de ces techniques : mesures de Transmission Optique, de CPM et de conductivité, sont disponibles au laboratoire. Nous les décrirons avec plus de détails.

D'autres techniques telle que : la spectroscopie Raman, la Transmission Infra Rouge et la PDS sont utilisées en collaboration avec les laboratoires suivants :

- Groupe de Microélectronique et Visualisation, Université RENNES 1, Rennes France.
- Laboratoire de Science de la Matière Condensée, Faculté des Sciences, Université PICARDI JULES VERNE, Amiens France.

III.3. 1. TRANSMISSION OPTIQUE

Cette mesure est utilisée pour la détermination du coefficient d'absorption " α ", de l'indice de réfraction " n " et de l'épaisseur de la couche " d ".

Nous mesurons la transmission optique des échantillons de silicium hydrogéné déposés sur du verre Corning et quartz. Ces substrats sont transparents dans le domaine de longueur d'onde allant de 350 nm à 2500 nm.

La mesure de la transmission optique est réalisée à l'aide d'un CARY 500 à double faisceaux, elle est relevée à température ambiante et à l'air libre.

Sur la figure III-4, nous représentons un spectre de transmission typique du silicium hydrogéné en couche mince.

Les spectres de transmission optique présentent en général trois zones :

- Une zone où l'absorption est négligeable (zone de transparence). Les maximums et les minimums 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.
- Une zone de faible absorption : nous pouvons y distinguer les 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 est déterminé.
- Une zone de forte absorption : caractérisée par la disparition des franges d'interférences, ce qui nous prive de la détermination de l'indice de réfraction. nous utilisons alors l'extrapolation de l'indice de réfraction à partir des valeurs obtenues

dans la zone de faible absorption. Le coefficient d'absorption " α " est obtenu, quant à lui, directement de la transmission.

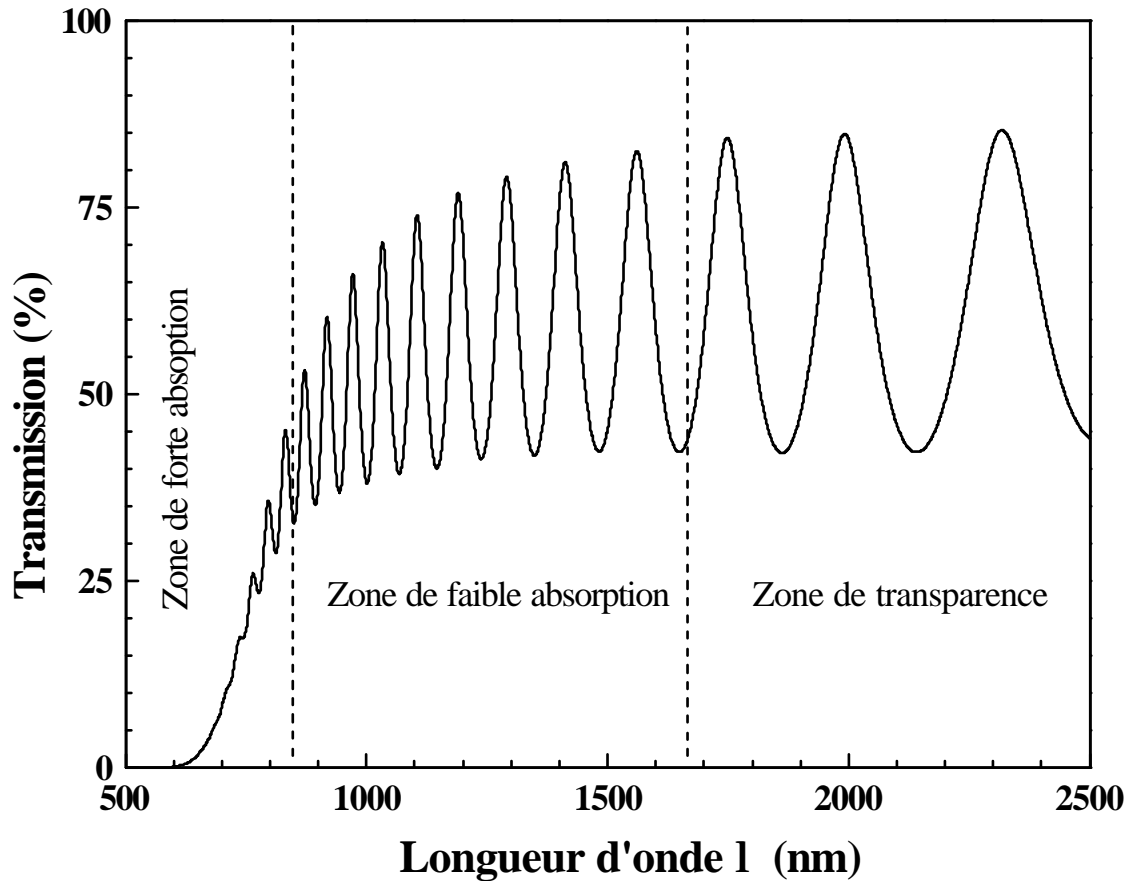


Figure III-4 : Un exemple de spectre de Transmission Optique pour une couche de silicium amorphe hydrogéné.

A partir des spectres du coefficient d'absorption obtenues par cette technique, nous évaluons le gap optique " E_g " (Figure III-6) à partir de la relation de Tauc [3] qui est donnée comme suit :

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

La procédure de dépouillement, couramment utilisée, des spectres de transmission optique est décrite en détail dans les références [12, 37, 39].

III.3. 2. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Les mesures de la conductivité électrique " σ " sont relevées sur les échantillons sur lesquels nous avons déposé des électrodes (fig. III-3). Nous supposons que le champs électrique appliqué est uniforme entre les électrodes et que les lignes de champs sont parallèles. Ceci est largement admis puisque l'épaisseur des couches est très faible ($\approx 1 \mu\text{m}$) comparée à la distance entre les électrodes (1 mm). La conductivité se déduit , directement du courant mesuré, par l'équation suivante :

$$\mathbf{S} = \frac{l}{L.e} \frac{I}{V} \quad (\text{III-2})$$

où :

l : distance entres les électrodes.

L : longueur des électrodes.

e : épaisseur de la couche.

V : tension appliquée entre les électrodes.

I : courant mesuré.

Ces mesures sont effectuées dans un banc que nous décrirons ainsi que la procédure de mesure.

III. 3. 2. 1. Dispositif de mesure

Le dispositif expérimental qui nous permet la mesure de la conductivité sous vide est représenté dans le schéma de la figure III-5.

Les différentes composantes de ce banc sont (fig. III-5):

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

Ces appareils sont commandés par un ordinateur. Le programme de contrôle et d'acquisition a été conçu au laboratoire.

Notons que les fils électriques de polarisation, de mesure du courant et de la température, ainsi que les fils d'alimentation de la résistance chauffante passent à travers des passages électriques étanches de haute impédance pour être reliés aux différents appareils de mesure (fig. III-5).

Les échantillons sont placés dans le cryostat sous un vide secondaire autour de 10^{-5} mbar. Ils sont fixés sur le support à l'aide d'une pâte d'argent qui durcit quand elle est chauffée, elle assure un bon transfert de chaleur entre le support et l'échantillon.

Le support des échantillons est un bloc de cuivre cylindrique. Un double enroulement d'une résistance chauffante autour de ce bloc nous assure le chauffage du support et des échantillons.

Pour la mesure de la conductivité nous collons deux fils électriques sur les électrodes en utilisant la laque d'argent. La mesure de la température est assuré par une sonde en platine (Pt100) collée sur le support de cuivre au même niveau que les échantillons.

Le cryostat est muni d'une fenêtre en quartz permettant d'éclairer les échantillons pour la mesure de la photoconductivité " σ_{ph} ". Toutes les mesures de photoconductivité sont effectuées sous un éclairage par lumière blanche. Cette dernière est délivrée par une lampe Halogène qui délivre une puissance de 100 mwatts/cm^2 au niveau de l'échantillon.

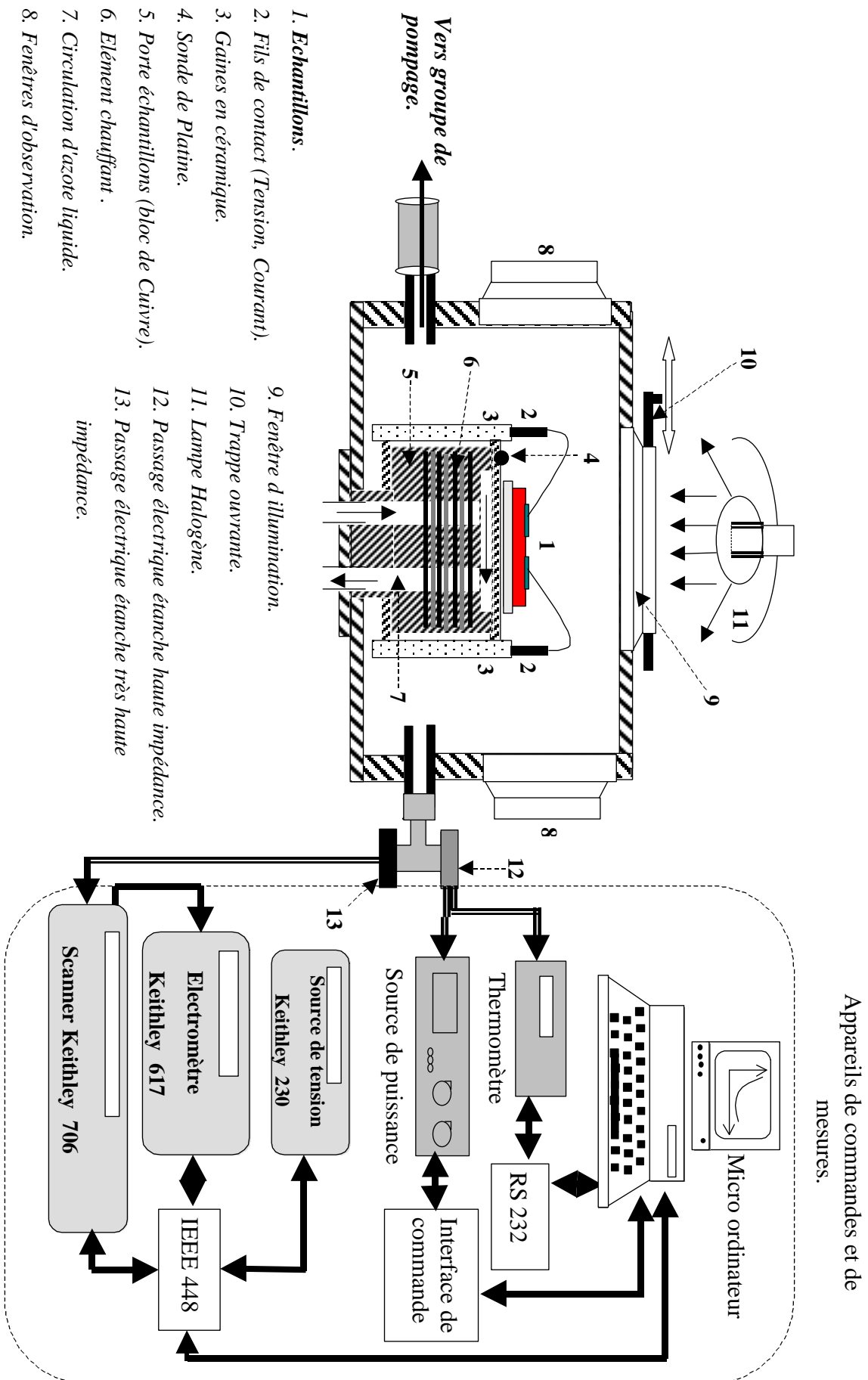


Figure III-5 : Descriptif du banc de mesure électrique.

III. 3. 2. 2. Procédure de mesure

Quand la pression résiduelle dans la chambre atteint une valeur de l'ordre de $4 \cdot 10^{-5}$ mbar nous entamons la procédure de mesure de la conductivité et de la photoconductivité. Nous suivons cette procédure pour tous les échantillons.

Sur la figure III-6 nous représentons un schéma de cette procédure.

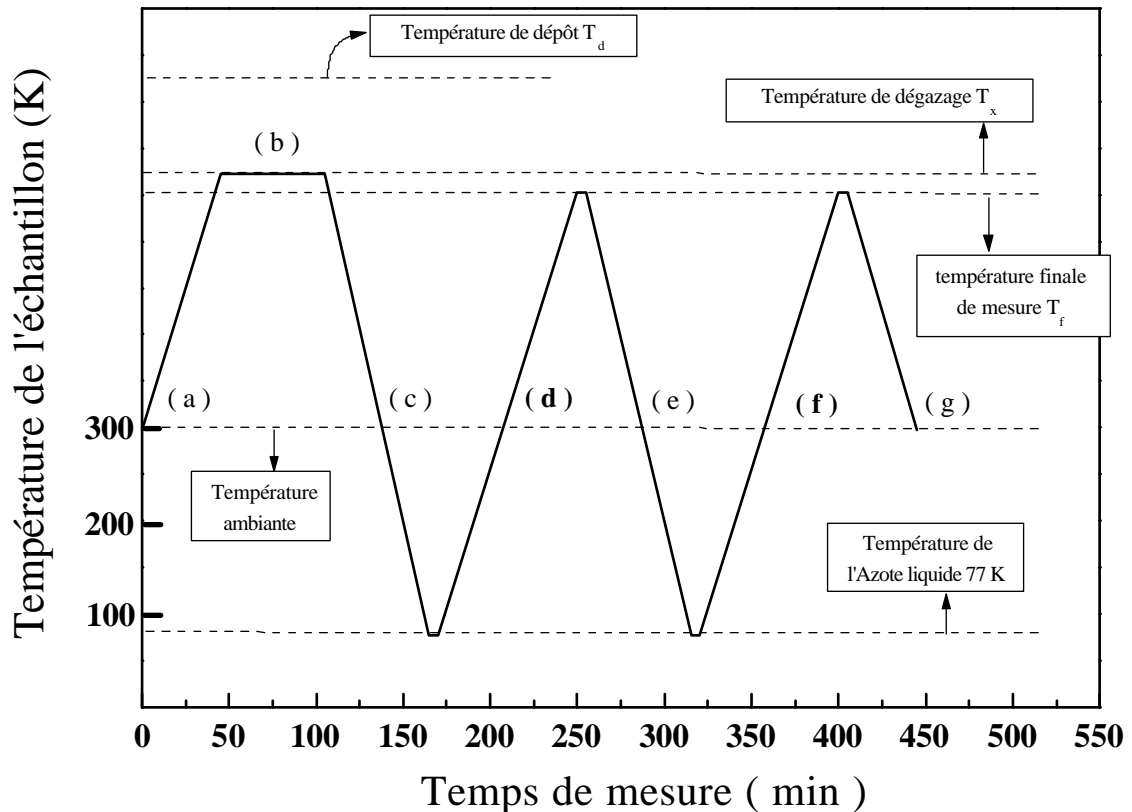


Figure III-6 : Evolution de la température des échantillons pendant la procédure de mesure de la conductivité et de la photoconductivité.

Les différentes étapes notées sur cette figure sont :

- (a)- Un chauffage des échantillons de la température ambiante (295 K) jusqu'à une température T_x .
- (b)- Un recuit de soixante (60) minutes à la température T_x .
- (c)- Un refroidissement des échantillons de la température T_x jusqu'à la température de l'Azote liquide (77 K). Ceci se fait par une circulation d'Azote liquide à l'intérieur du porte échantillons (fig. III-5).
- (d)- Un chauffage de 77 K jusqu'à la température T_f avec une vitesse de chauffage de 6 K/minute.

- (e)- Un refroidissement des échantillons de la température T_f jusqu'à 77 K.
- (f)- Un chauffage de 77 K jusqu'à la température T_f avec la même vitesse de chauffage utilisée dans l'étape (d). Cette montée en température se fait sous éclairage des échantillons par une lumière blanche de 100 mwatts/cm² de puissance.
- (g)- Un refroidissement des échantillons de T_f jusqu'à la température ambiante.

La température de recuit T_x ne dépasse pas 673 K (400 °C), elle est 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 (b) est réalisé afin :

- d'effacer tout effet de mémoire (effet Staebler-Wronski [40]) de l'échantillon dû aux effets de l'exposition des échantillons à toute sorte de lumière parasite. L'états de l'échantillon après ce recuit est considérée dans un "états de référence".
- de durcir la pâte d'argent.
- de dégazer convenablement les échantillons et leur support.

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

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

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma_{ph} - \sigma_{obs}}{\sigma_{obs}} \quad (III-3)$$

Ce rapport est estimé en prenant les valeurs de σ_{obs} et de σ_{ph} à température de mesure ambiante (298 K).

dans le cas de l'impossibilité d'effectuer entièrement cette procédure de mesure, elle est complètement répétée afin de replacer l'échantillon dans son états de référence.

D'autres techniques de caractérisation ont été utilisées pour explorer le matériau. Quelques unes d'entre elles ont été effectuées avec la collaboration d'autres laboratoires.

Ces techniques sont :

- **CPM** : (Méthode du Photocourant Constant). Menée dans notre laboratoire [36]. Cette technique permet de mesurer le coefficient d'absorption optique dans les zones des moyennes et faibles absorptions (fig. I- 3). Son principe est de réguler le flux de lumière

incidente, à chaque longueur d'onde, pour garder constant le courant dû aux charges générées par l'absorption de photons. Le coefficient d'absorption est relié alors directement au flux de lumière.

- **PDS** : (Spectroscopie de Photodéflexion). Menée avec la collaboration des laboratoires GMV* et LSMC**. Comme la CPM, cette technique nous permet aussi de mesurer le coefficient d'absorption optique dans les zones des moyennes et faibles absorptions (fig. I- 3). Mais son principe est différent ; il est basé sur le fait que le matériau se chauffe quand il absorbe de la lumière. L'échantillon est alors mit dans un liquide dont l'indice de réfraction dépend fortement de la température. Après absorption il y a donc création d'un gradient d'indice de réfraction à partir de la surface de l'échantillon. Ce gradient fait subir alors une déflexion à un faisceau laser dont l'incidence est rasante par rapport à la surface de l'échantillon. Le coefficient d'absorption est relié pour cette technique à la déflexion du faisceau laser.
- **Spectroscopie Infrarouge** : effectuée avec la collaboration du laboratoire LCP***. Ces mesures nous permettent d'étudier les différentes configurations des liaisons présentes dans le matériau entre silicium et hydrogène. En effet, les différents groupes de molécules absorbent le rayonnement chacun selon la configuration de la molécule. Ils existe alors plusieurs "**modes de vibrations**" attribués soit à différents groupes moléculaires soit à différentes "**sortes**" de vibrations d'une molécule. Les absorptions, par exemple, autours de 2000 cm^{-1} et de 2100 cm^{-1} sont attribuées aux groupes moléculaires SiH et $[\text{SiH}_2, \text{SiH}_3 \text{ et } (\text{SiH}_2)_n]$ respectivement [41, 42].

Sur la figure III-7 nous représentons un spectre d'absorption IR du silicium amorphe hydrogéné.

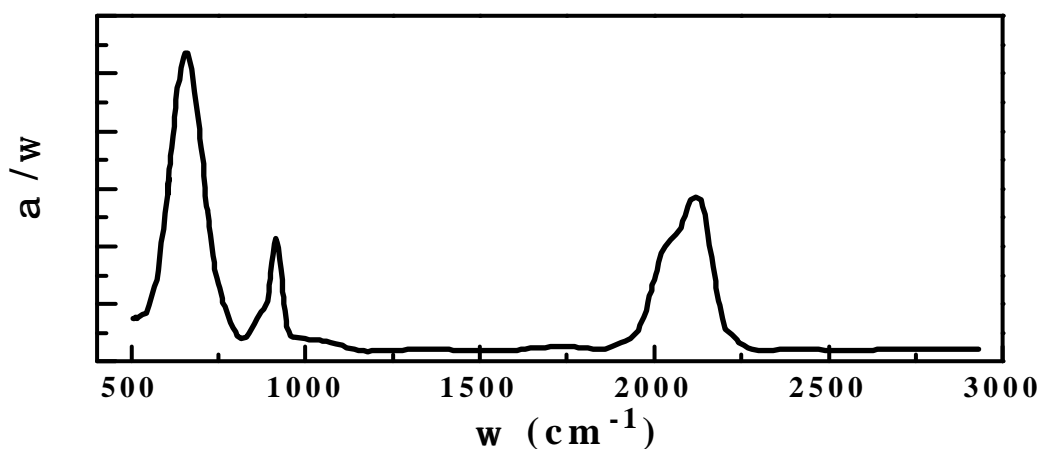


Figure III-7 : Spectre d'absorption IR typique pour un matériau de a-Si:H [43].

Pour l'estimation de la quantité d'hydrogène lié dans le matériau, il est supposé que le matériau est composé d'oscillateurs qui vibrent après absorption de l'onde. le nombre N de ces oscillateurs est déterminé par l'expression :

$$N = A \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (III-4)$$

où : A : constante qui dépend de la bande d'absorption considérée,
 α : coefficient d'absorption,
 ω : fréquence,
 ω_1 et ω_2 : limites de la bande d'absorption.

- **Spectroscopie de diffusion Raman** : effectuée avec la collaboration des laboratoires GMV* et LSMC**. Ces mesures nous permettent de caractériser les différents modes de vibrations atomiques [44]. Une irradiation de l'échantillon par une lumière monochromatique induit une diffusion de lumière de fréquences différentes de celle de la lumière incidente. La différence entre les énergies diffusée et incidente correspond à l'excitation de modes de vibration particuliers. Dans les matériaux désordonnés comme le silicium amorphe hydrogéné, le spectre Raman obtenu est constitué de larges pics. En particulier, les phonons de la branche optique transversale des atomes de silicium sont caractérisés par un très large pic, dissymétrique dont la position et la largeur (en nombre d'onde) dépendent beaucoup des conditions de préparation du matériau. On trouve dans la littérature des positions du pics voisines de 480 cm^{-1} pour le a-Si:H [44]. Dans le silicium monocristallin ce pic est plus étroit et est situé à 520 cm^{-1} . La largeur du pic et sa position sont donc liées à la structure et à son degré de désordre [45].

* Groupe de Microélectronique et Visualisation, Université RENNES 1, Rennes France.

** Laboratoire de Science de la Matière Condensée, Faculté des Sciences, Université PICARDI JULES VERNE, Amiens France.

*** Laboratoire de Chimie des polymères, faculté de chimie, USTHB.

CHAPITRE IV

**RESULTATS
EXPERIMENTAUX**

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats expérimentaux.

Dans la première partie nous nous intéresserons à la vitesse de dépôt. Ce qui nous permettra de cerner les conditions de travail. Dans la deuxième, nous présenterons les résultats des effets de la pression partielle d'hydrogène sur les caractéristiques optiques et électriques du matériau. A partir de ces caractéristiques, nous fixerons les conditions de travail que nous utiliserons dans la troisième partie. Dans cette dernière, nous exposerons les résultats qui mettent en évidence les effets de la température de dépôt sur le matériau. L'étude de ces effets représente l'objectif principal de notre travail.

IV. 1. LA VITESSE DE DEPOT

La vitesse de dépôt est un paramètre très important. Il a été montré, au cours de notre travail et dans des travaux antérieurs du laboratoire, que la méthode de pulvérisation plasma en continu assistée d'un magnétron permet d'obtenir des couches minces de silicium à grande vitesse de dépôt [46, 47]. La vitesse de dépôt reste liée aux autres conditions de dépôt, en particulier aux pressions partielles des gaz.

Dans ce travail nous nous sommes fixés un domaine de pressions partielles d'argon " P_{Ar} " compris entre 5.10^{-3} mbar et 8.10^{-3} mbar. Cette gamme de pression partielle d'argon est le résultat d'une étude faite, au laboratoire [47]. La bonne qualité des échantillons obtenus dans cette étude nous a encouragé à ne pas nous éloigner de cette gamme.

IV. 1. 1. EFFET DE LA PRESSION D'HYDROGENE

Sur la figure IV-1, nous présentons l'évolution de la vitesse de dépôt " V_d " (qui n'est autre que le rapport de l'épaisseur sur le temps de dépôt) en fonction de la pression d'hydrogène " P_{H_2} " pour plusieurs températures de dépôt.

Ces résultats sont obtenus sur des échantillons déposés dans les mêmes conditions de pression partielle d'argon ($P_{Ar} = 8.10^{-3}$ mbar) et de polarisation cible ($V_p = 450$ Volts).

Nous pouvons voir sur cette figure que la vitesse de dépôt diminue quand la pression d'hydrogène augmente.

Cette diminution est souvent mise en évidence pour les méthodes de dépôt ayant comme principe la pulvérisation par un plasma de mélange de gaz [48]. En effet, l'introduction de

l'hydrogène dans l'enceinte fait que la densité d'ions dans le plasma augmente. L'hydrogène étant beaucoup plus léger que l'argon, les ions H^+ ne participent pas d'une manière effective à la pulvérisation. De ce fait le rendement de pulvérisation diminue. Il s'ensuit une diminution de la vitesse de dépôt V_d .

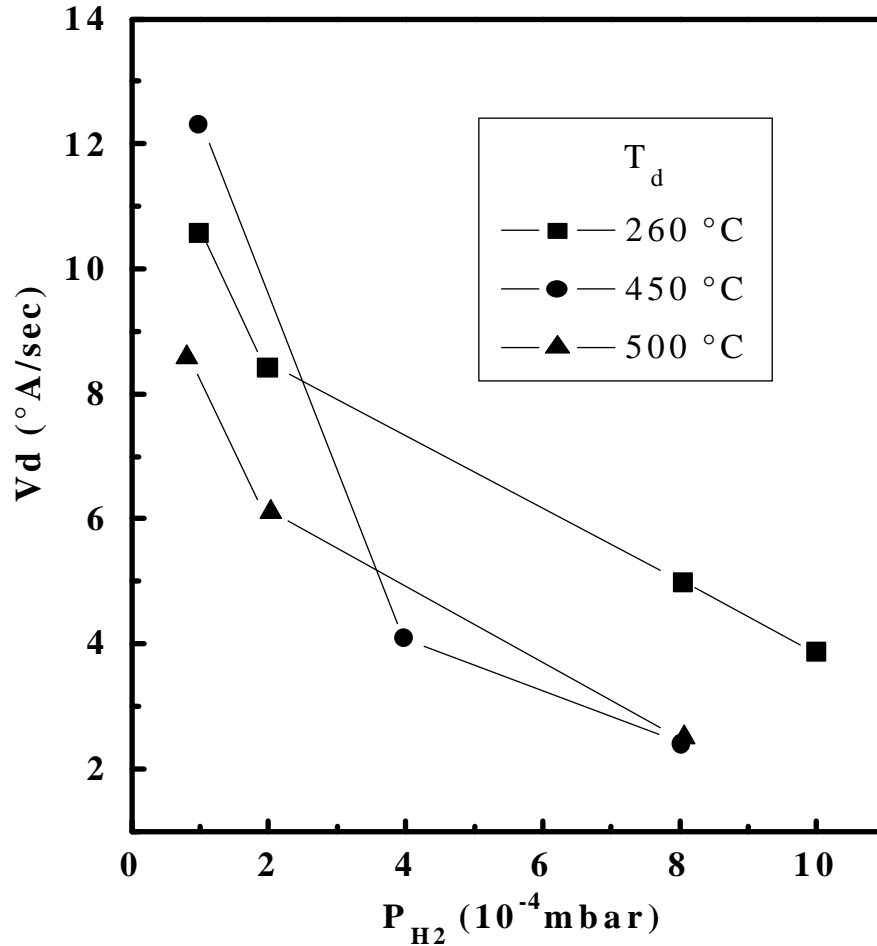


Figure IV-1 : Effet de la pression d' H_2 sur la vitesse de dépôt pour différentes températures de dépôt. ($P_{Ar} = 8.10^{-3}$ mbar, $V_p = 450$ Volts).

IV. 1. 2. EFFET DE LA TENSION CIBLE

La tension de polarisation de la cible " V_p " est synonyme de potentiel d'attraction des ions positifs (V_p étant négative). Il faut donc s'attendre à ce que le rendement de pulvérisation devienne plus important quand $|V_p|$ augmente. Ceci est confirmé par les résultats présentés sur la figure IV-2 qui montrent la variation de la vitesse de dépôt V_d en fonction de la température de dépôt T_d pour trois valeurs de la tension cible V_p : 400 Volts, 450 Volts et 500 Volts.

Notons que la température de dépôt affecte peu la vitesse de dépôt. Par ailleurs, nous n'avons pas pu effectuer beaucoup de dépôts à $V_p = 500$ Volts. En effet, quelques problèmes sont apparus lors des expériences, tels que les effets de pointes qui se traduisent par des arcs électriques plus ou moins importants, ce qui a rendu ces expériences dangereuses pour le dispositif.

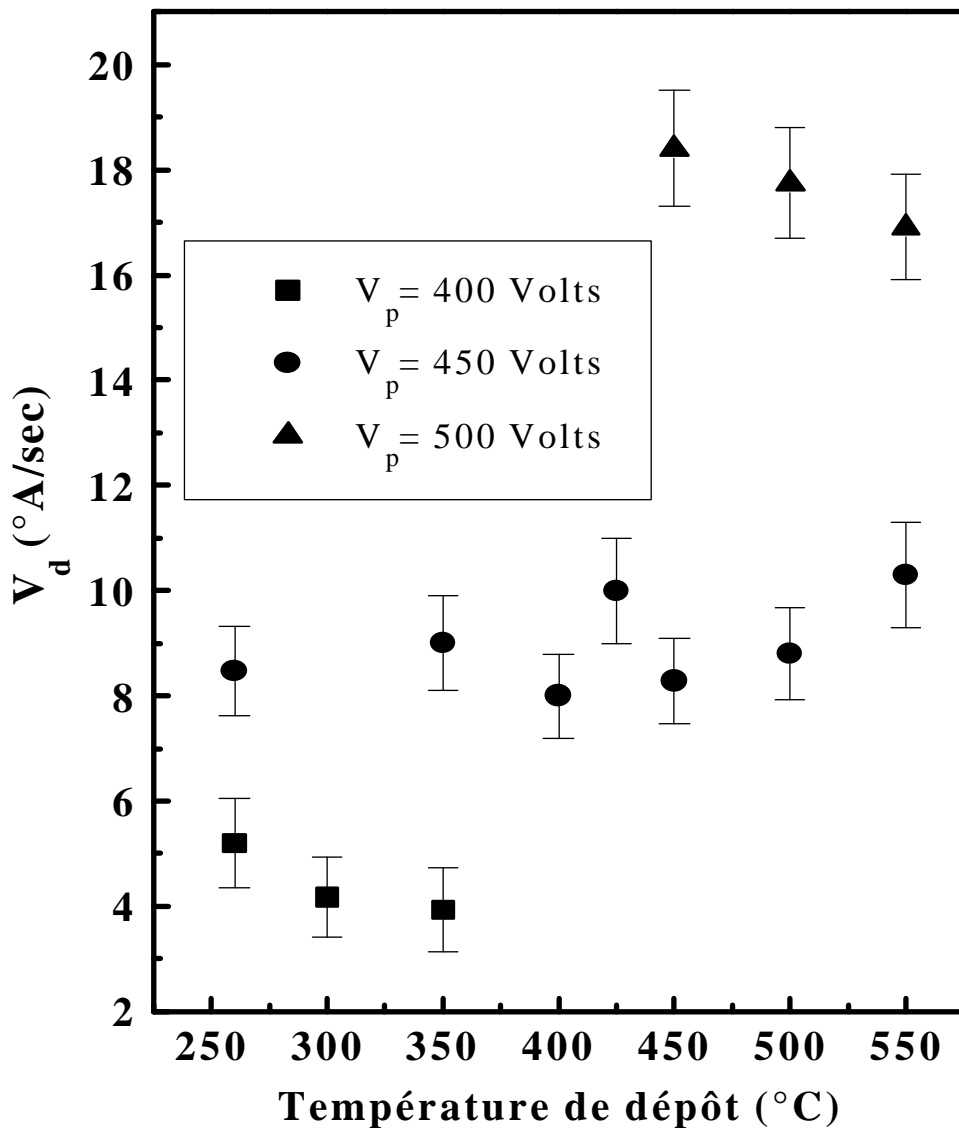


figure IV-2 : Evolution de la vitesse de dépôt V_d en fonction de la température de dépôt T_d pour différentes valeurs de la tension cible V_p . ($P_{H_2} = 3.10^{-4}$ mbar, $P_{Ar} = 5.10^{-3}$ mbar)

IV. 1. 3. EFFET DE LA PUISSANCE DU PLASMA

L'évolution de la vitesse de dépôt V_d en fonction de la puissance du plasma W est représentés sur la figure IV-3. Dans cette figure nous avons reporté des valeurs de V_d concernant des échantillons déposés sous les conditions suivantes :

- Tension de polarisation cible V_p supérieure à 330 Volts et ne dépassant pas 450 Volts.
- Pression partielle d'hydrogène supérieure à $6 \cdot 10^{-5}$ mbar et n'excédant pas $5 \cdot 10^{-3}$ mbar.
- Pression totale des gaz P_{tot} supérieure à $1 \cdot 10^{-3}$ mbar et ne dépassant pas $5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

L'ensemble des vitesses de dépôt obtenues montrent une dépendance linéaire en fonction de la puissance du plasma. Ce résultat a déjà été rapporté par d'autres auteurs [47, 49, 50], mais avec des valeurs de la pente différentes. Cela est dû aux différences entre les groupes de dépôt utilisés par chaque équipe.

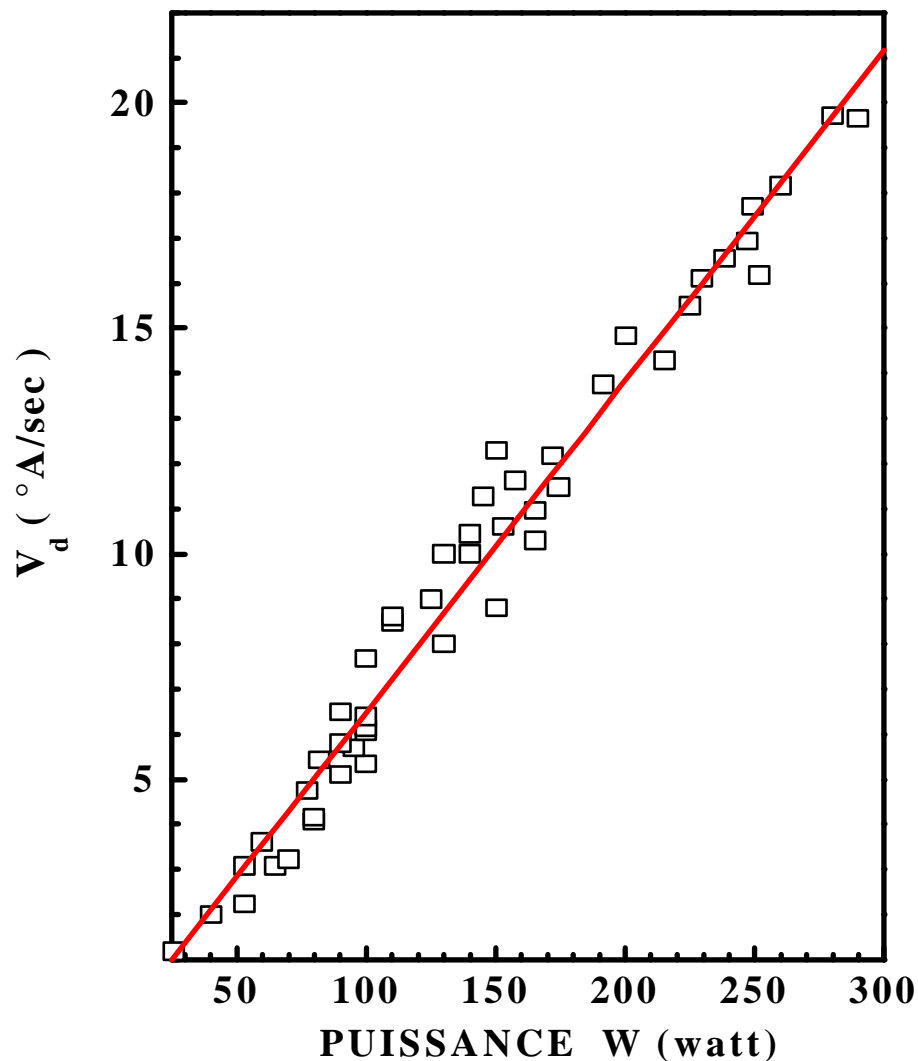


Figure IV-3 : Evolution de la vitesse de dépôt V_d en fonction de la puissance du plasma W .

La vitesse de dépôt dépend pratiquement de tous les paramètres de dépôt, une étude plus précise demande des moyens d'investigation plus appropriés pour l'étude du plasma.

Dans notre travail nous nous intéressons plus particulièrement aux effets de la vitesse de dépôt comme paramètre de dépôt sur les caractéristiques du matériau obtenu.

N'ayant pas rencontré de travaux concernant des couches de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) déposées à des températures supérieures à 500 °C par les méthodes de pulvérisation, nous avons mené nos investigations en deux parties :

- La première est la recherche des conditions (ou paramètres) de dépôt qui nous permettent d'approcher un matériau de bonne qualité, comparable aux matériaux de bonne qualité cités dans la littérature. Dans cette partie nous étudions l'évolution des caractéristiques du matériau en variant la pression partielle d'hydrogène. Cette étude est faite pour trois températures de dépôt : 260 °C, 450 °C et 500 °C.
- La seconde est l'utilisation de ces conditions pour le dépôt de couches dans une plus gamme de température plus étendue, allant de 250 °C à 660 °C. Nous suivront l'évolution des caractéristiques électroniques et structurales, des échantillons ainsi obtenus, pour tenter d'estimer l'effet de la température de dépôt sur les caractéristiques électroniques et structurales du matériau.

IV. 2. EFFET DE LA PRESSION PARTIELLE D'HYDROGENE.

IV. 2. 1. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Dans ce qui suit nous présenterons les variations de la conductivité électrique sous obscurité " σ_{obs} " et de la photoconductivité " σ_{ph} " en fonction de la pression partielle d'hydrogène P_{H_2} .

Sur les figures IV-4, IV-5 et IV-6, nous présentons l'évolution de σ_{obs} et de σ_{ph} concernant des échantillons déposés aux températures de dépôt suivantes : 260 °C, 450 °C et 500 °C respectivement. Pour chaque température de dépôt nous avons plusieurs échantillons déposés à différentes pressions partielles d'hydrogène. La variation de σ_{obs} et de σ_{ph} est présentée en fonction de la température de mesure dans la représentation d'Arrhénius : $\log(\sigma) = f(1000/T)$.

Sur ces figures nous constatons que la conductivité sous obscurité, de toutes les couches étudiées, présente une linéarité aux hautes températures de mesure. Cette linéarité

correspond à un régime de conduction thermiquement activée que l'on peut décrire par l'expression suivante :

$$\sigma_{obs} = \sigma_0 \cdot \exp \left[- \frac{E_a}{k_B T} \right]$$

Où E_a représente l'énergie d'activation thermique de la conductivité électrique.

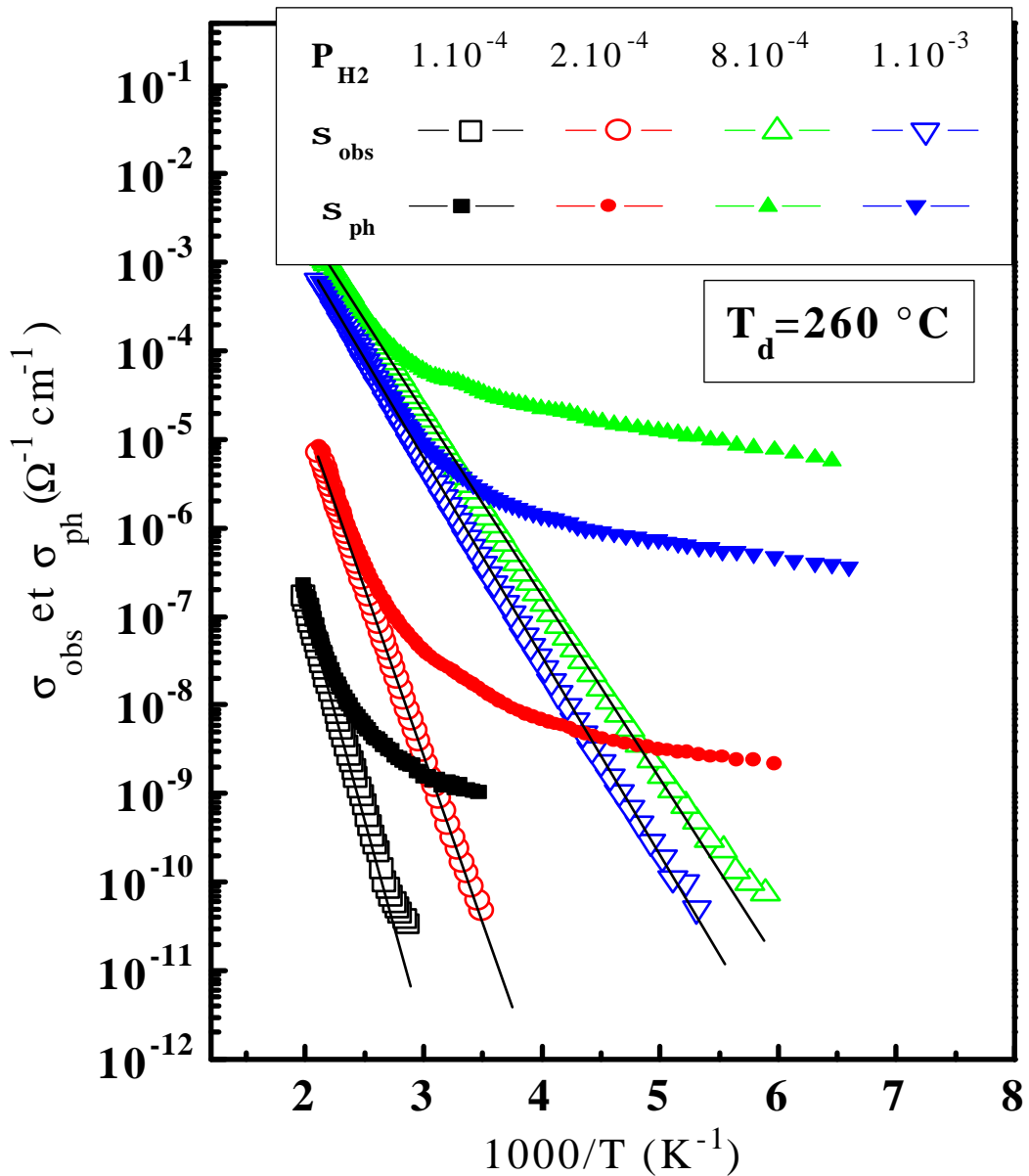


Figure IV-4 : Evolution de σ_{obs} et σ_{ph} en fonction de la pression d'hydrogène ($T_d=260$ °C).

Les valeurs des pressions données sur la figure sont en mbar.

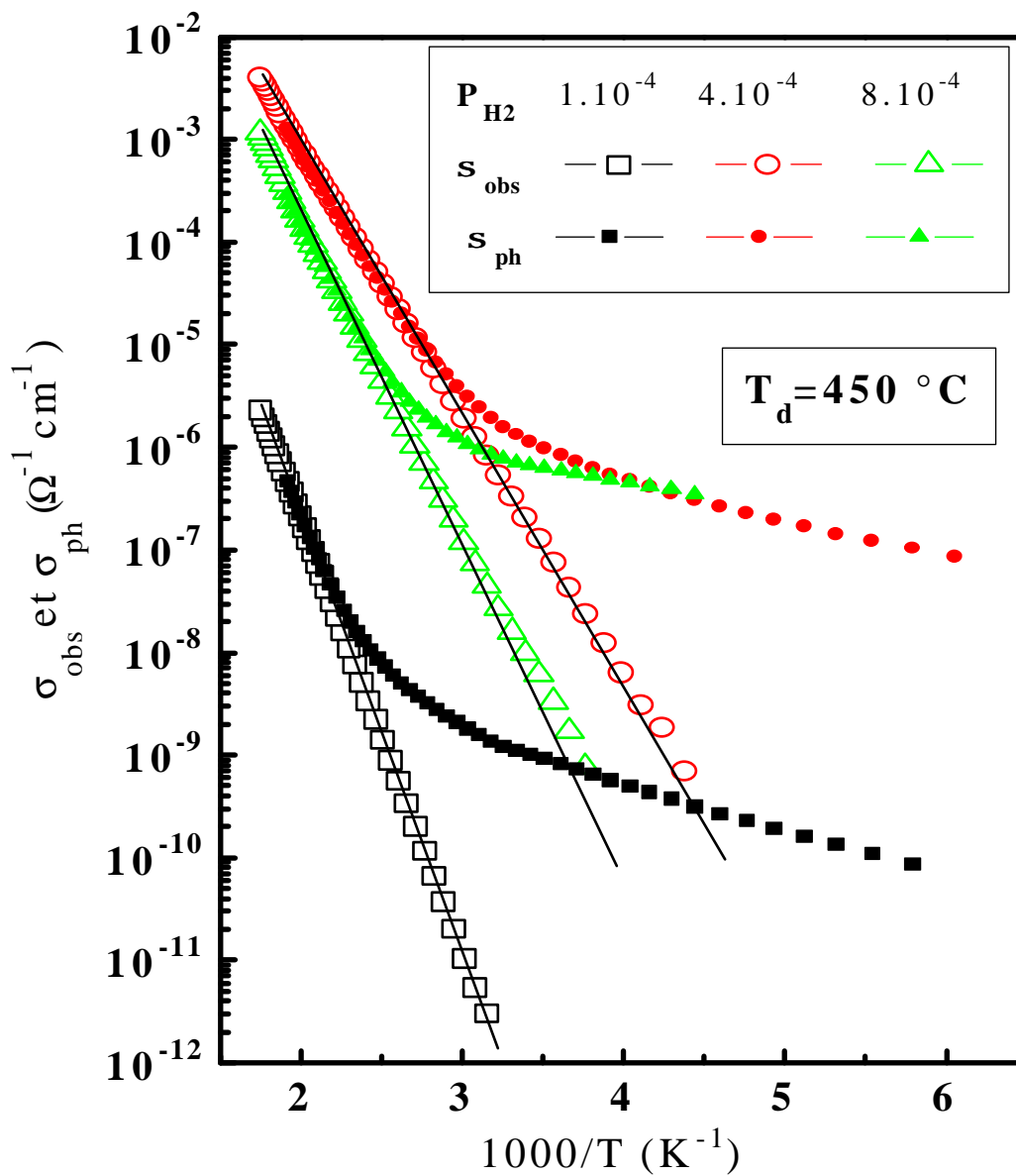


Figure IV-5 : Evolution de S_{obs} et S_{ph} en fonction de la pression d'hydrogène ($T_d=450 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les valeurs des pressions données sur la figure sont en mbar.

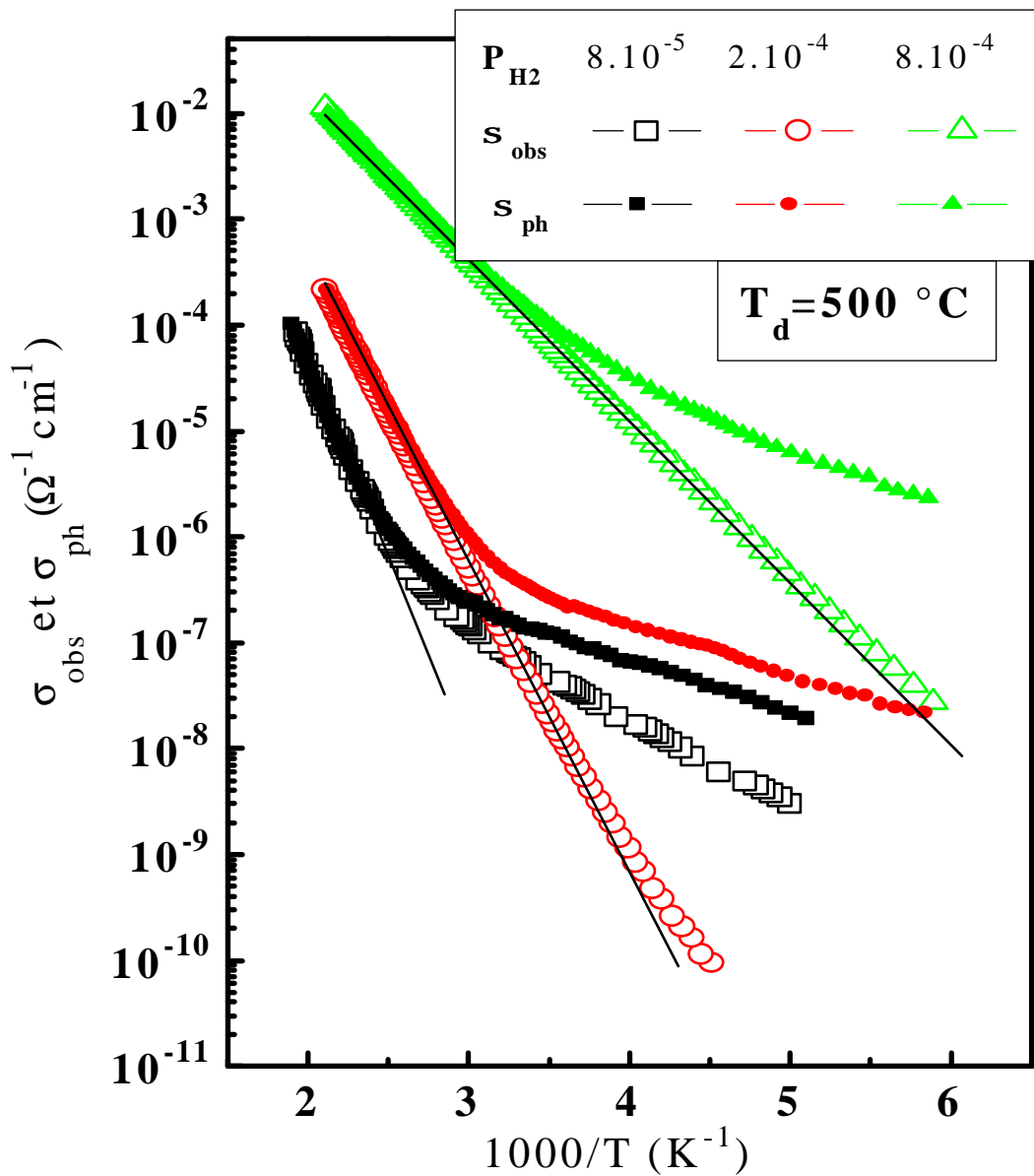


Figure IV-6 : Evolution de S_{obs} et S_{ph} en fonction de la pression d'hydrogène ($T_d=500 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Les valeurs des pressions données sur la figure sont en mbar.

Nous remarquons aussi que l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène P_{H_2} entraîne une augmentation importante de la conductivité. Mais au-delà d'une certaine pression cette dernière diminue. Cette pression "limite" est entre $8 \cdot 10^{-4}$ mbar et $1 \cdot 10^{-3}$ mbar pour la température de dépôt T_d de $260 \text{ } ^\circ\text{C}$ (fig. IV-4). Elle est entre $4 \cdot 10^{-4}$ mbar et $8 \cdot 10^{-4}$ mbar pour $T_d=450 \text{ } ^\circ\text{C}$ (fig. IV-5). Les mêmes remarques sont valables pour $T_d = 500 \text{ } ^\circ\text{C}$, sauf que pour cette température la pression "limite", au-delà de laquelle la conductivité diminue, n'est pas atteinte (fig. IV-6).

L'augmentation de σ_{obs} avec la pression partielle d'hydrogène peut être due à la relaxation du matériau et à la possibilité de formation d'un matériau présentant une structure colonnaire [51] ou microcristalline [52].

La diminution de σ_{obs} quand P_{H_2} dépasse une certaine valeur, peut être due à la détérioration de la surface de la couche. En effet, Katiyar & al [53] ont montré que les couches de a-Si:H, déposées par pulvérisation, subissent un bombardement de plus en plus important quand la pression d'hydrogène augmente dans l'enceinte. Ce qui rend la surface des couches rugueuse et non homogène. Ce bombardement peut aussi être la cause de la création de microcavités dans les couches. Les microcavités rendent particulièrement favorable la formation de liaisons polyhydrides entre le silicium et l'hydrogène, d'où la dégradation des caractéristiques de photoconduction [54].

La figure IV-7 présente l'effet de la pression partielle d'hydrogène sur la valeur de l'énergie d'activation thermique de la conductivité E_a . Rappelons que E_a représente l'écart énergétique entre le niveau de Fermi et la bande de conduction ($E_a = E_c - E_f$), elle est une caractéristique du matériau.

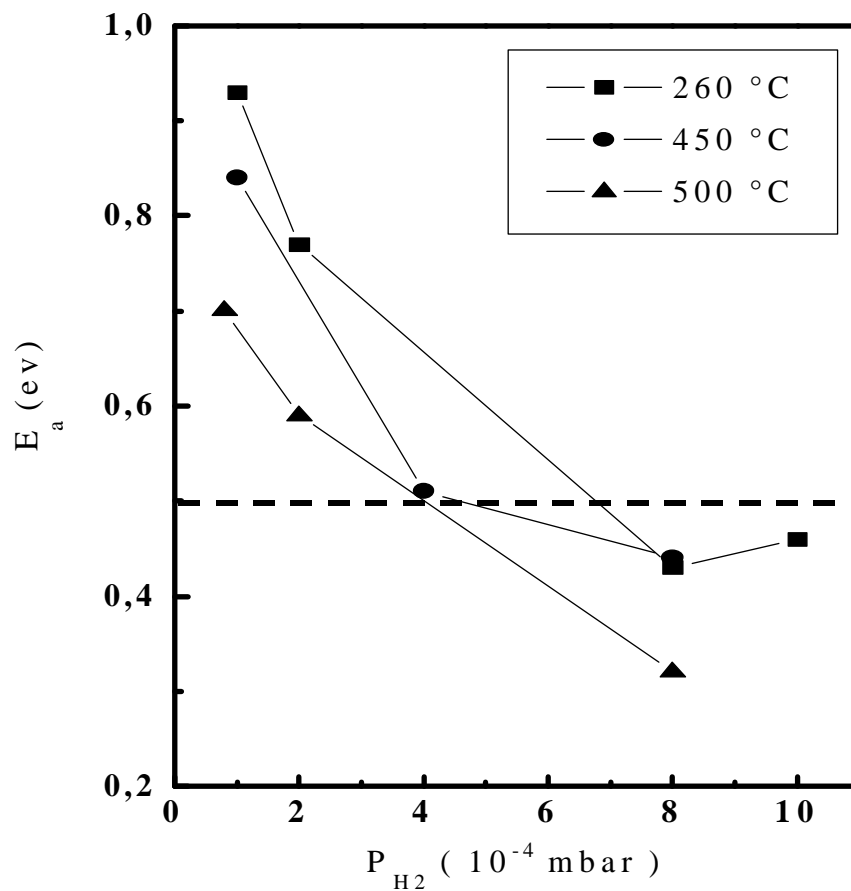


Figure IV-7 : Variation de l'énergie d'activation thermique de σ_{obs} " E_a " en fonction de la pression partielle d'hydrogène " P_{H_2} ".

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

- Le bombardement ionique et électronique de la couche en formation. Ce bombardement se traduit soit par l'augmentation de la rugosité de la surface [53, 55] soit par la formation d'un matériau présentant une structure colonnaire [51].
- La relaxation et la formation d'un matériau présentant une structure d'un matériau microcristallin [52].

Sur les figures (IV-4, IV-5 et IV-6) nous avons représenté la photoconductivité " σ_{ph} ". En comparant σ_{ph} avec σ_{obs} comme référence nous pouvons voir si l'échantillon est photoconducteur ou pas.

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

Sur la figure IV-8, nous traçons les valeurs de σ_{ph} et σ_{obs} mesurés à température ambiante (298K) en fonction de P_{H_2} . Nous évaluons alors la sensibilité à la lumière par le rapport des conductivités ($\Delta\sigma/\sigma$) = $[(\sigma_{ph} - \sigma_{obs}) / \sigma_{obs}]$. Les valeurs de ce rapport sont données au niveau de chaque ensemble (σ_{obs} , σ_{ph}) de la figure IV-8.

Nous pouvons voir sur les courbes de la figure IV-8 que :

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

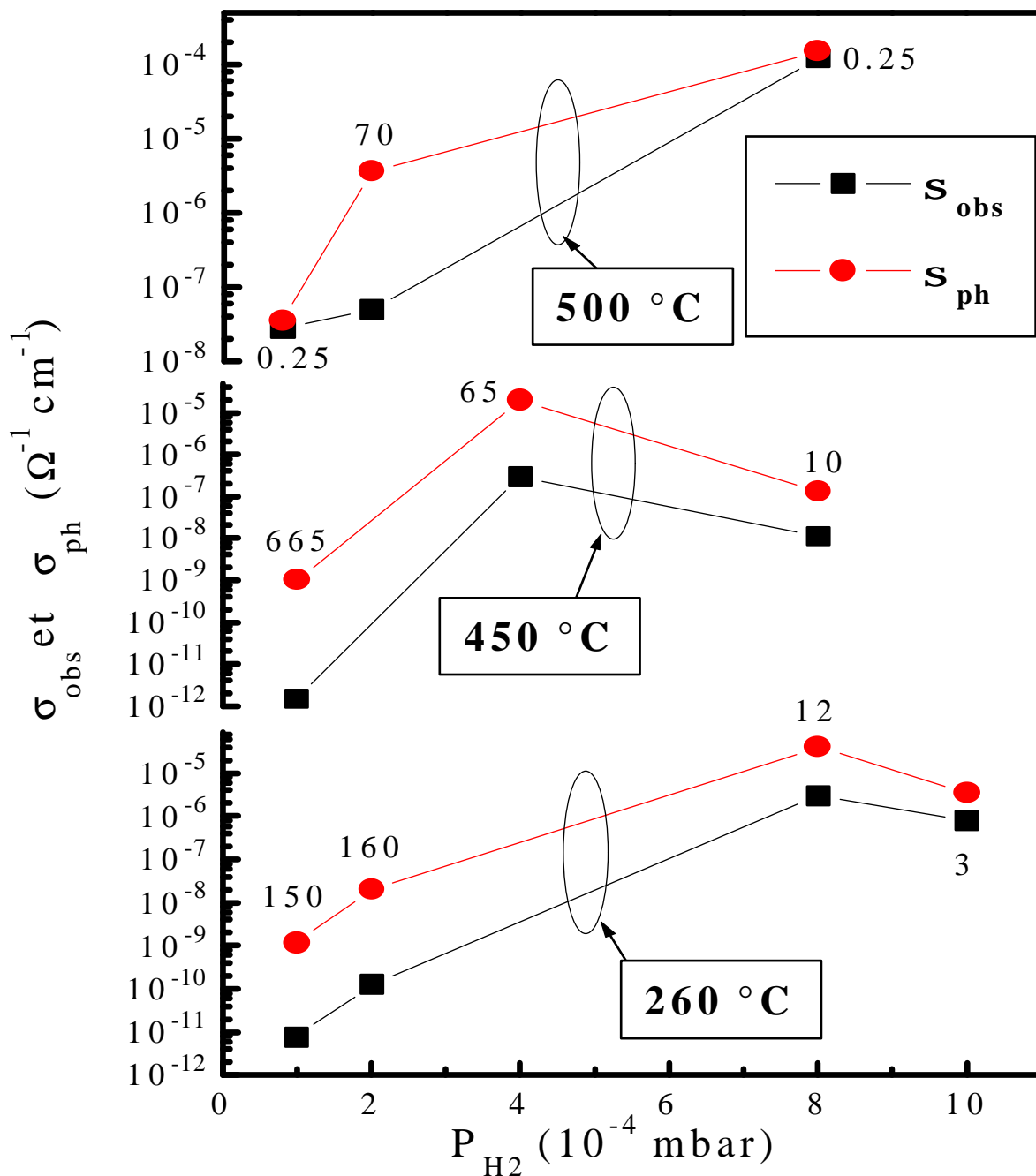


Figure IV-8 : Valeurs de S_{obs} et S_{ph} à température ambiante (298 K) pour les échantillons des figures IV-4, IV-5 et IV-6. Les valeurs de la sensibilité à la lumière sont inscrites au niveau de chaque point.

La diminution de la sensibilité à la lumière, pour $T_d = 260\text{ °C}$ et 450 °C , quand P_{H_2} augmente est peut être due à l'augmentation des liaisons polyhydrides (SiH_2 , SiH_3 , $(SiH_2)_n\dots$). En effet, il a déjà été montré [56] que l'augmentation de P_{H_2} engendre une augmentation de présence de ces liaisons dans le matériau. La présence excessive de ces liaisons dans le silicium hydrogéné engendre une dégradation de ses qualités optoélectroniques en général et de ses qualités de photoconduction en particulier [55].

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

- A basse pression d'hydrogène (8.10^{-5} mbar) : la faible présence de l'hydrogène (moléculaire ou atomique) dans l'enceinte rend difficile sa liaison avec les atomes de silicium pulvérisés. On peut donc s'attendre à une très faible présence d'hydrogène lié dans le matériau et donc à une densité de liaisons pendantes plus importante. Ce qui peut rendre le matériau faiblement sensible à la lumière.
- A forte pression partielle d'hydrogène (8.10^{-4} mbar) : la forte présence d'hydrogène dans l'enceinte augmente la possibilité de liaison entre hydrogène et silicium. Cependant, la faible vitesse de dépôt, enregistrée lors des dépôts à haute pression d'hydrogène (fig. IV-1), ne favorise pas le piégeage de l'hydrogène dans la matrice [46]. D'autant plus que la température de dépôt est élevée ($T_d = 500\text{ °C}$), ce qui empêche la rétention de l'hydrogène lié lors du dépôt.

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

IV. 2. 2. CARACTERISTIQUES OPTIQUES

La variation des paramètres optiques : coefficient d'absorption "**a**", l'indice de réfraction "**n**" et l'épaisseur "**d**", est traitée dans cette partie. Ces paramètres sont obtenus à partir du traitement des spectres de transmission optique.

Les figures IV-9—IV-11 représentent le coefficient d'absorption "**α**" en fonction de l'énergie de photons "**hν**" pour les échantillons des figures IV-5—IV-7 respectivement. Nous représentons sur les mêmes figures le coefficient d'absorption du silicium cristallin pour comparaison.

Le gap optique " E_g " est estimé par l'intersection de la droite extrapolée de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ (représentation de TAUC) avec l'axe des énergies " $h\nu$ ". L'estimation de E_g se fait de la même manière pour tous les échantillons.

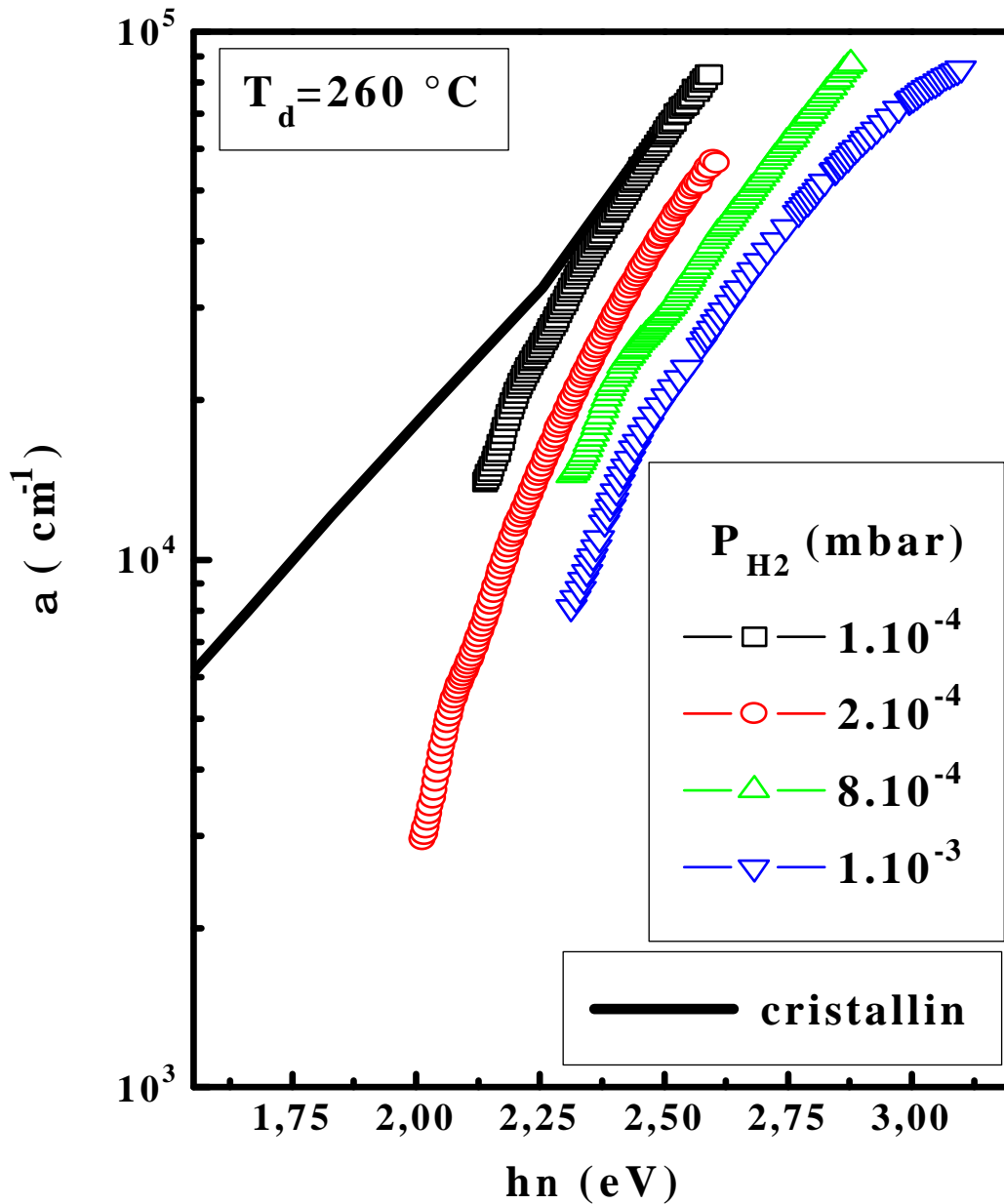


Figure IV-9 : Evolution du coefficient d'absorption en fonction de hn pour les couches déposées à $T_d = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ et à différentes pressions d'hydrogène P_{H_2} .

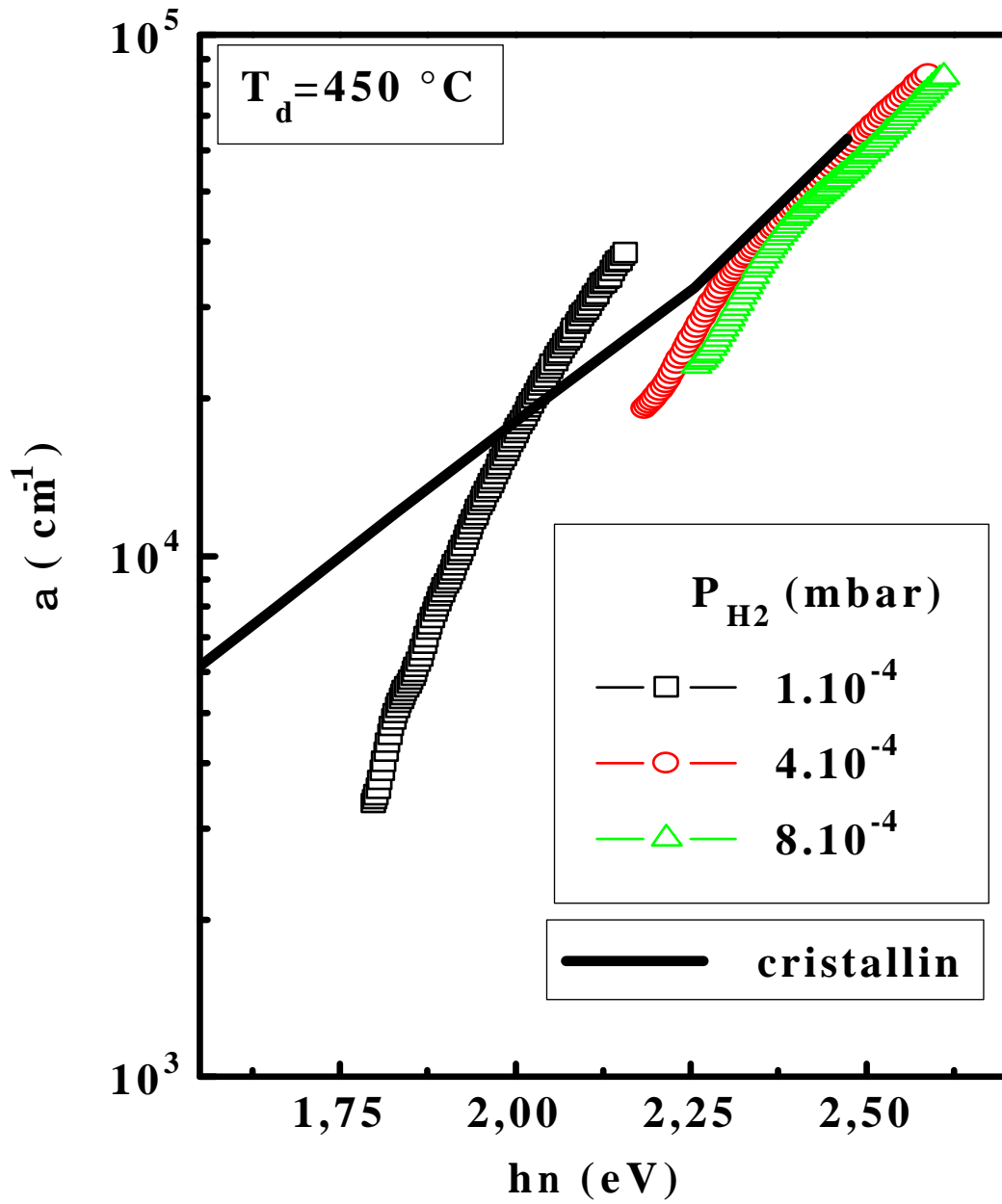


Figure IV-10 : Evolution du coefficient d'absorption en fonction de hn pour les couches déposées à $T_d = 450 \text{ } ^\circ\text{C}$ et à différentes pressions d'hydrogène P_{H_2}

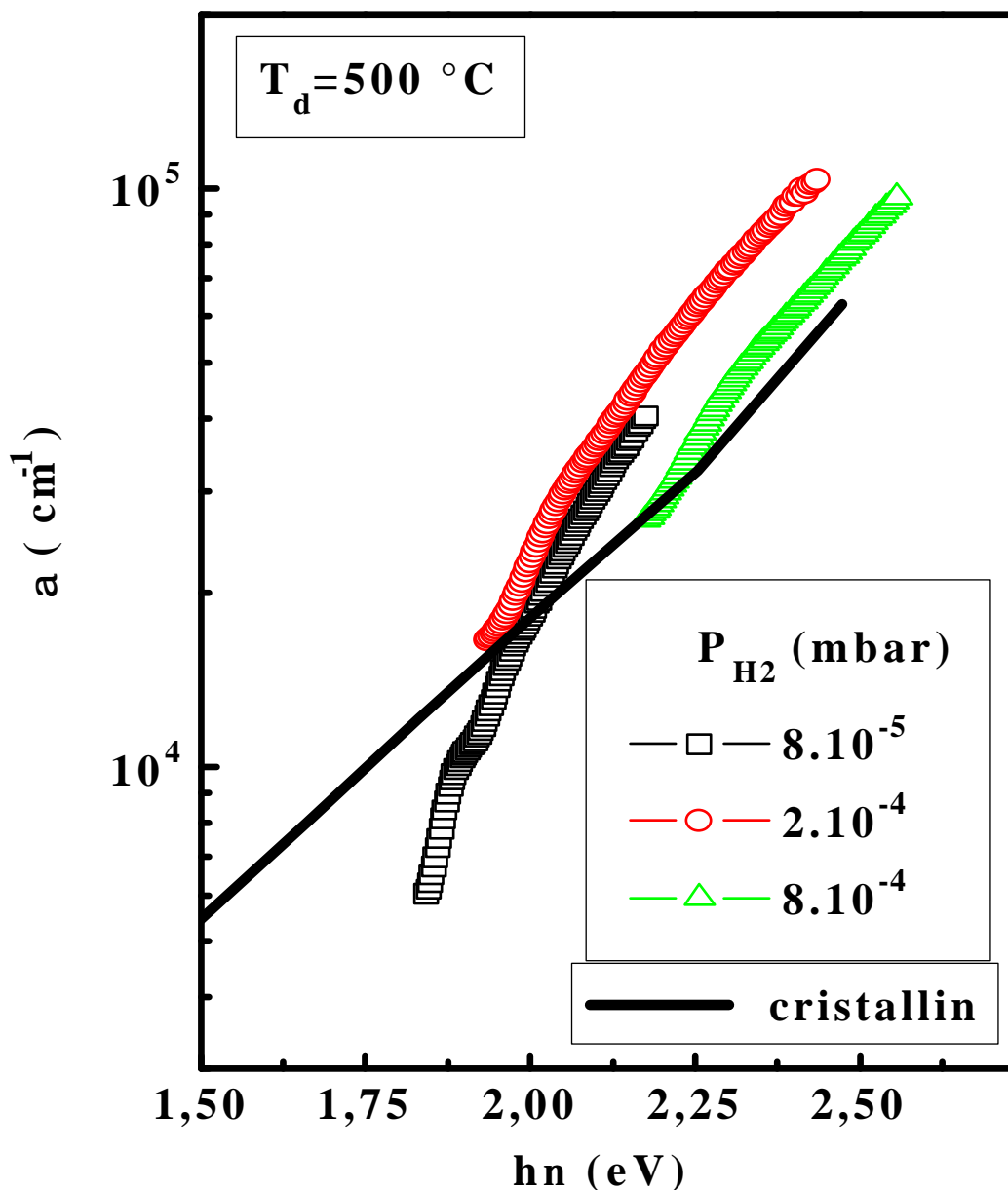


Figure IV-11 : Evolution du coefficient d'absorption en fonction de hn pour les couches déposées à $T_d = 500$ °C et à différentes pressions d'hydrogène P_{H_2}

Sur les trois figures (IV-9, IV-10 et IV-11), nous remarquons un déplacement du front d'absorption vers les grandes énergies de photons quand P_{H_2} augmente. Dans la représentation de TAUC, la variation de la pente est très légère pour ces trois températures de dépôt (260 °C, 450 °C et 500 °C).

Nous avons donc, pour ces trois températures :

- $T_d = 260$ °C (fig. IV-9), la pression partielle d'hydrogène P_{H_2} augmente de 1.10^{-4} mbar à 1.10^{-3} mbar. Cette augmentation est accompagnée par un déplacement du front

- d'absorption vers les grandes énergies de photons. Par ce déplacement, la valeur de α s'éloigne de plus en plus de celle du silicium cristallin. On note aussi une augmentation du gap optique E_g de 1.90 eV à 2.06 eV (fig. IV-12) quand P_{H_2} augmente de 1.10^{-4} mbar à 1.10^{-3} mbar.
- $T_d = 450$ °C (fig. IV-10), l'augmentation de P_{H_2} de 1.10^{-4} mbar à 8.10^{-4} mbar fait que le coefficient d'absorption se déplace vers les grandes énergies de photons. Mais en se déplaçant, sa forme tend vers celle du silicium cristallin. On note par ailleurs, que α varie peu quand P_{H_2} augmente de 4.10^{-4} mbar à 8.10^{-4} mbar. Quant au gap optique E_g , il augmente de 1.67 eV à 1.87 eV quand P_{H_2} augmente de 4.10^{-4} mbar à 8.10^{-4} mbar.
 - $T_d = 500$ °C (fig. IV-11), pour cette température de dépôt nous avons fait varier la pression P_{H_2} entre 8.10^{-5} mbar et 8.10^{-4} mbar. On remarque alors que le déplacement du front d'absorption est peu important quand P_{H_2} augmente de 8.10^{-5} mbar à 2.10^{-4} mbar. Par ailleurs, l'allure du coefficient d'absorption a tendance à rejoindre celle du silicium cristallin pour $P_{H_2} = 8.10^{-4}$ mbar. Quant au gap optique E_g , il augmente de 1.67eV à 1.87 eV quand P_{H_2} augmente de 8.10^{-5} mbar à 8.10^{-4} mbar.

Le déplacement du front d'absorption vers les grandes énergies de photons quand P_{H_2} augmente, a été rapporté [57]. Il peut être accompagné d'une variation du gap optique et d'une variation de la pente de la droite de corrélation dans la représentation de TAUC : $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ dont plusieurs exemples sont représentés en page 70.

Ce déplacement peut être attribué aux effets suivants :

- L'augmentation de la teneur en hydrogène dans le matériau avec l'augmentation de la pression d'hydrogène. Ce qui rend la bande interdite plus large [57]. Rappelons que les transitions, dans le domaine des énergies de photons d'étude, se font entre la bande de valence et la bande de conduction (§ Chap. I-3).
- La formation d'un matériau qui se présente dans une structure colonnaire [51] ou microcristalline [52]. Ce qui peut se voir quand la forme du coefficient d'absorption tend vers celui du silicium cristallin. Ceci semble être le cas pour les échantillons déposés à 450 °C et 500 °C avec des pressions partielles d'hydrogène élevées (figure IV-10 et figure IV-11).

Sur la figure IV-12 nous représentons la variation du gap optique E_g en fonction de P_{H_2} pour les échantillons des figures IV-9, IV-10 et IV-11.

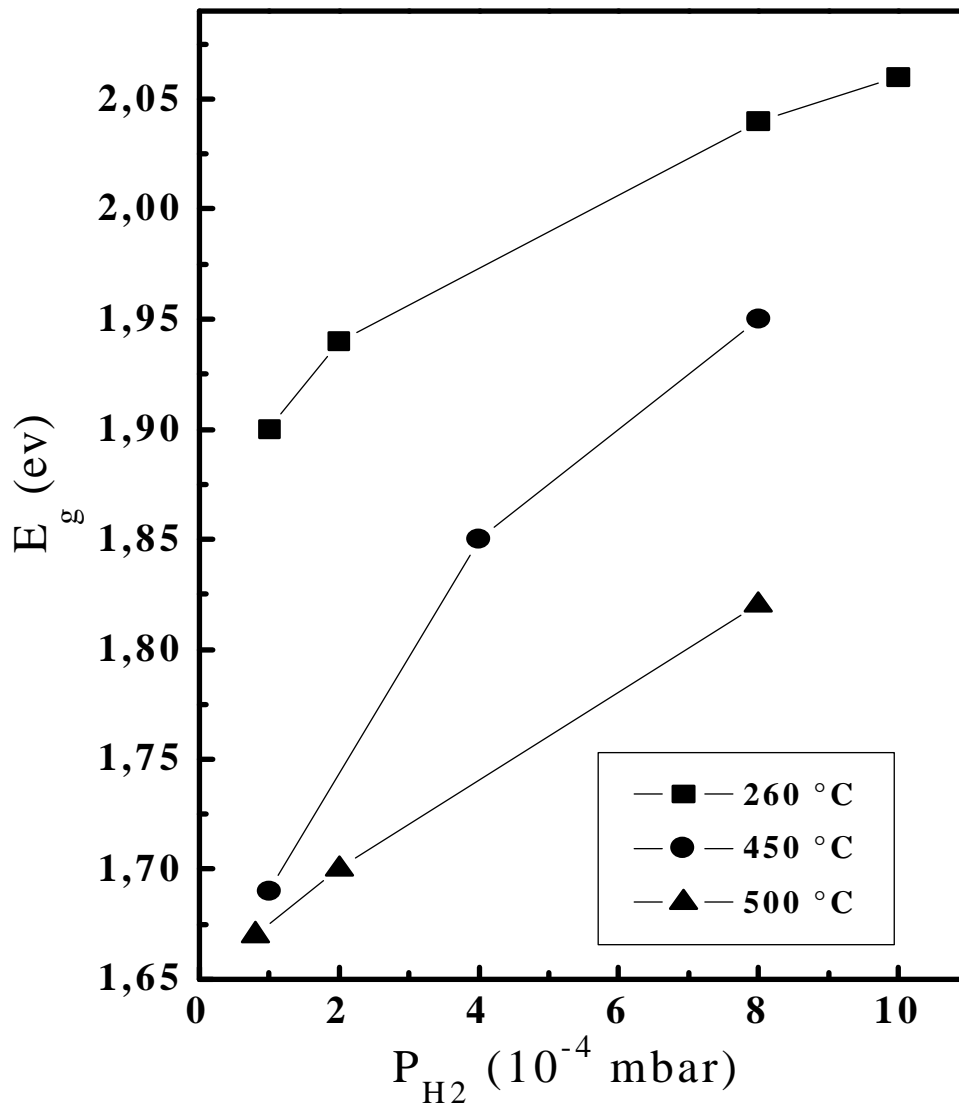


Figure IV-12 : Evolution du gap optique E_g en fonction de P_{H_2} pour différentes températures de dépôt T_d .

Nous pouvons remarquer sur la figure IV-12 que le gap optique E_g augmente avec P_{H_2} pour toutes les températures de dépôt. Notons que toutes les études entreprises pour l'évaluation de l'effet de l'hydrogène sur le (a-Si:H) montrent que le gap optique E_g augmente quand la teneur en hydrogène dans le matériau augmente [41, 42, 57].

L'interprétation de cette évolution est la suivante :

Tout d'abord il y a compensation des liaisons pendantes (la liaison Si-H est covalente et fortement énergétique, 3.3 eV contre 2.3 eV pour la liaison Si-Si). Cette compensation fait passer les états d'énergie (dus aux liaisons pendantes) loin dans la bande de valence. Ensuite, la croissance de E_g est essentiellement due à un remaniement de la densité d'états

dans le gap (prés des bords de bandes surtout), par l'incorporation de l'hydrogène. Cette incorporation de l'hydrogène peut d'autre part être responsable de la relaxation du matériau. Il y a aussi les différentes configurations de liaison entre silicium et hydrogène (SiH , SiH_2 , $(\text{SiH}_2)_n$ et SiH_3) qui influent sur la valeur du gap optique. En effet, il a déjà été observé que pour un même taux d'hydrogène, différentes valeurs de E_g peuvent être obtenues selon la manière dont l'hydrogène se lie [41, 42].

IV. 2. 3. DISCUSSION ET CONCLUSION

Dans cette partie du travail, nous avons suivi l'évolution des paramètres optoélectroniques du matériau en fonction de la pression d'hydrogène et pour différentes températures de dépôt.

Nous avons montré que l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène P_{H_2} entraîne une augmentation de σ_{obs} et σ_{ph} de plusieurs décades. D'un autre côté, l'énergie d'activation thermique de la conductivité électrique " E_a " diminue quand P_{H_2} augmente. Sa valeur est inférieure à 0.5 eV pour $P_{\text{H}_2} > 8 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Nous avons pu voir aussi que, dans la gamme des faibles pressions d'hydrogène, le matériau déposé aux faibles températures de dépôt présente une résistivité électrique importante (faible conductivité électrique). Quant au matériau déposé à haute température de dépôt, il n'est plus sensible à la lumière.

D'un autre côté, dans la gamme des hautes pressions d'hydrogène, la sensibilité à la lumière est très faible pour toutes les températures de dépôt. Dans cette gamme de P_{H_2} nous rencontrons des phénomènes qui dégradent la qualité du matériau, par exemple : le bombardement ionique excessif, la création de microcavités dans le matériau...

La figure IV-8 montre que le choix de P_{H_2} est très important pour l'obtention d'un matériau photoconducteur. On voit bien que pour des pressions d'hydrogène d'environ $2 \cdot 10^{-4}$ mbar, pour les températures de dépôt d'étude, nous obtenons des matériaux photoconducteurs.

Les figures IV-1 et IV-2 montrent que la vitesse de dépôt est relativement élevée (comprise entre $10 \text{ \AA}/\text{sec}$ et $15 \text{ \AA}/\text{sec}$) pour des pressions pression partielle d'hydrogène de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ mbar à $4 \cdot 10^{-4}$ mbar et pour une tension cible $V_p = 450$ Volts. Il est à noter que le plasma reste stable pour ces valeurs de P_{H_2} et V_p .

La vitesse de dépôt peut être augmentée en polarisant la cible avec une tension plus importante ou en augmentant la puissance du plasma. Mais cela conduit à ce que les couches en formation sont soumises à un bombardement ionique et électronique plus important. Ce qui cause une dégradation certaine des propriétés optoélectroniques du matériau. Nous assistons aussi à des effets électriques dangereux tels que les arcs (effets de pointes) par exemple.

De cette étude, nous retenons les paramètres de dépôt donnés dans le tableau IV-1. Ces derniers permettent d'obtenir :

- Un matériau photoconducteur.
- Une vitesse de dépôt comprise entre $10 \text{ \AA}/\text{sec}$ et $15 \text{ \AA}/\text{sec}$.
- Une stabilité du plasma.

Pression partielle d'hydrogène P_{H2} (mbar)	Pression partielle d'argon P_{Ar} (mbar)	Pression Totale P_{tot} (mbar)	Polarisation cible V_p (volts)
$2 \cdot 10^{-4}$ à $4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$ à $8 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	450

Tableau IV-1 : Paramètres de dépôt retenus.

Nous fixerons approximativement ces paramètres de dépôt pour la suite du travail. Nous ferons varier la température de dépôt " T_d " pour observer ses effets sur les caractéristiques du matériau. La variation de T_d s'étalera sur une gamme de température allant de $260 \text{ }^\circ\text{C}$ à $660 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV. 3. EFFET DE LA TEMPERATURE DE DEPOT.

Dans cette partie nous étudierons les effets de la température de dépôt sur les caractéristiques du silicium déposé en couches minces.

La température de dépôt stimule d'importantes modifications dans la structure et la texture du matériau. Pour étudier cela, nous présentons une série d'échantillons déposés dans la gamme de température de dépôt allant de $260 \text{ }^\circ\text{C}$ à $660 \text{ }^\circ\text{C}$ et sous les conditions notées dans le Tableau IV-1.

Nous utiliserons la conductivité électrique, le coefficient d'absorption optique et d'autres caractéristiques pour suivre les effets de la température de dépôt.

IV. 3. 1. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

La variation de la conductivité électrique en fonction de la température " $\sigma(T)$ " reste décrite par la relation d'Arrhénius (§ chap. I-2). Ce comportement est attribué à une conduction dans les états étendus de la bande de conduction. Dans la représentation d'Arrhénius nous retrouvons la variation linéaire à haute température (à partir de 250 K). Cette variation est observée sur l'ensemble des échantillons étudiés. Pour montrer cela, nous représentons sur la figure IV-13, $\sigma_{\text{obs}}(T)$ relevée sur quelques échantillons de la série d'étude.

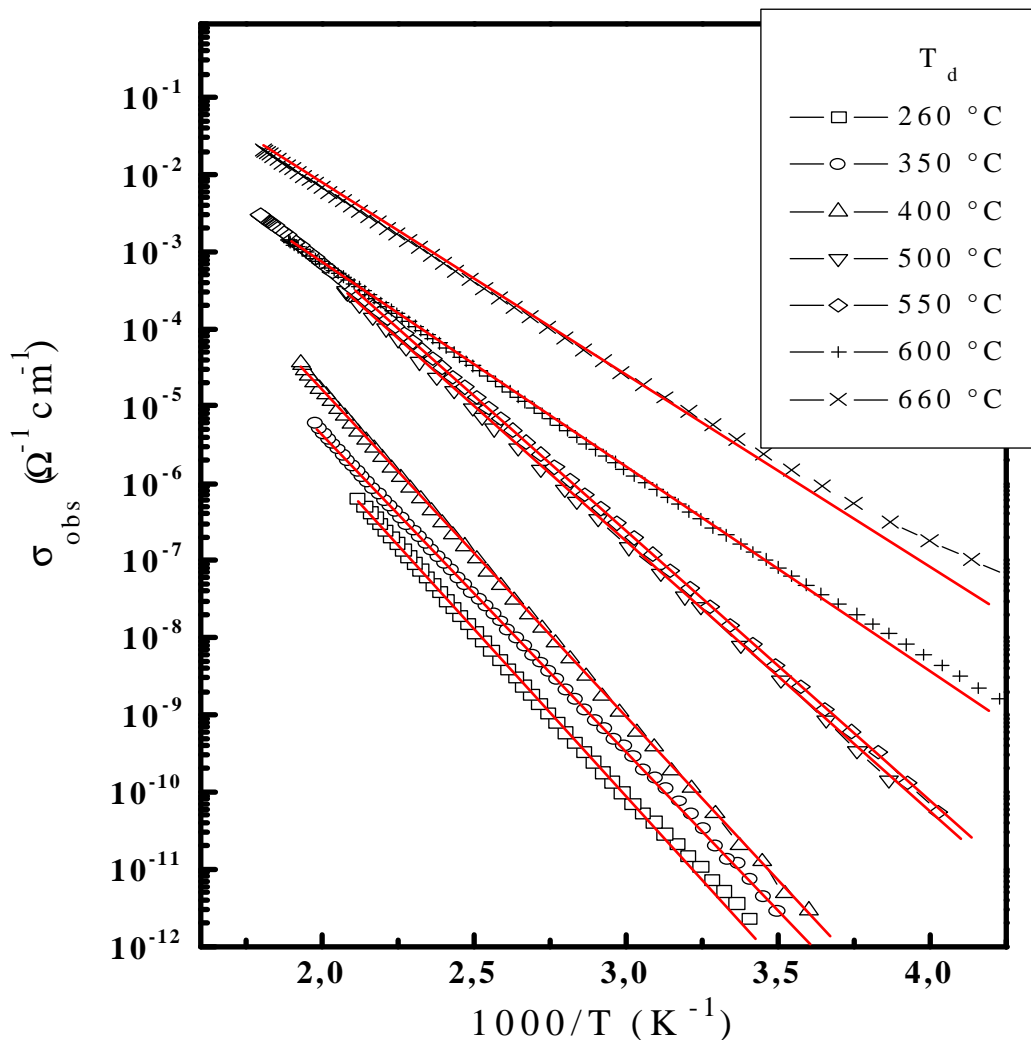


Figure IV-13 : Représentation d'Arrhénius de la conductivité électrique sous obscurité pour différentes températures de dépôt.

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

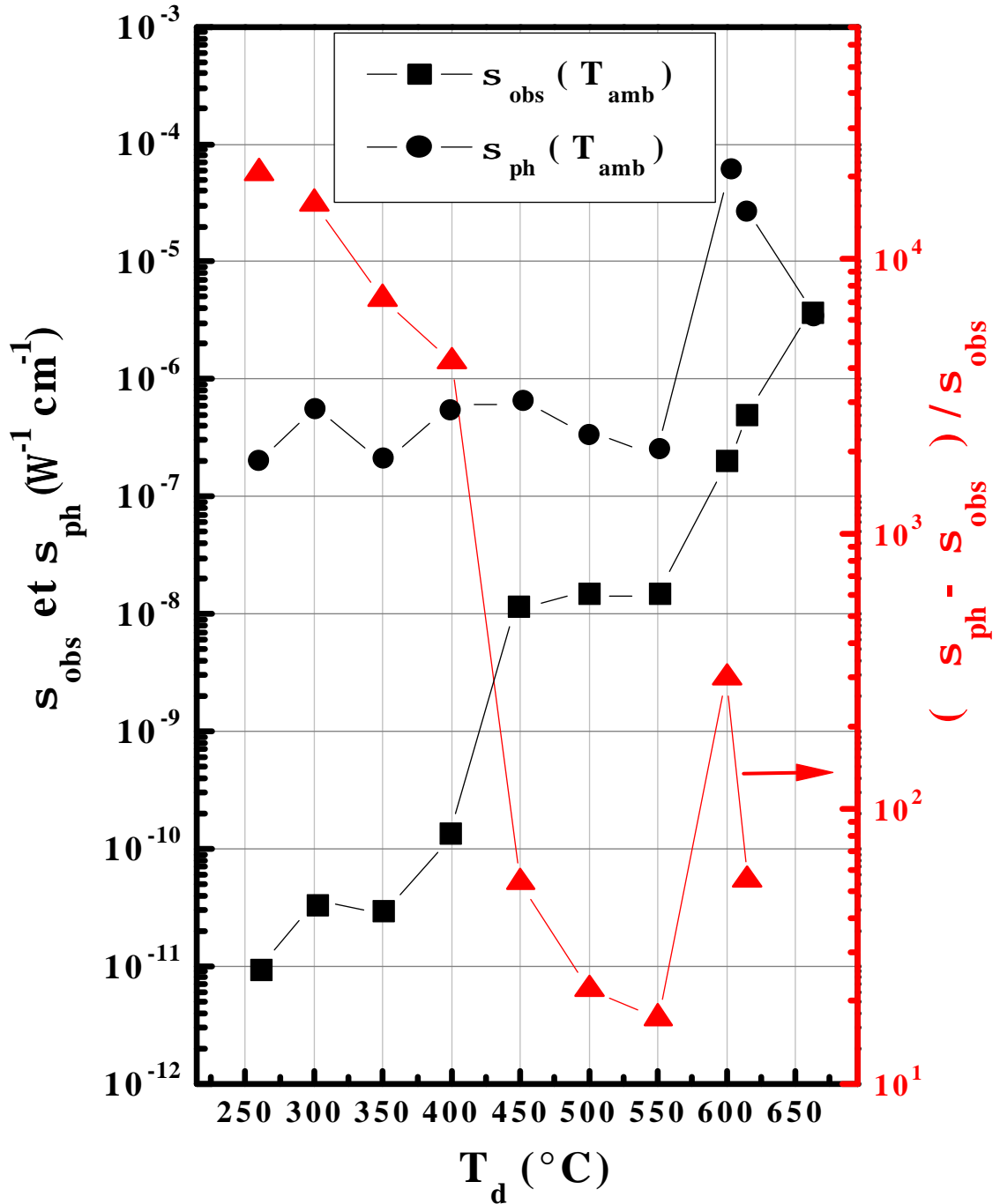


Figure IV-14 : Valeurs de s_{obs} , et de s_{ph} mesurées à température ambiante (298 K) et le rapport $[(s_{ph} - s_{obs}) / s_{obs}]$ en fonction de la température de dépôt T_d .

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

Ces comportements peuvent être expliqués comme suit :

L'augmentation de la température de dépôt engendre des modifications importantes de la structure du matériau. Ce dernier peut se présenter avec un ordre qui porte à plus grande distance quand la température de dépôt augmente. Il peut aussi se présenter avec une compacité plus importante (voir l'évolution de l'indice de réfraction statique " n_s " en fonction de T_d fig. IV-17), comme il peut présenter une structure plus relaxée. Tout cela fait que la conductivité sous obscurité σ_{obs} augmente.

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

Quant à l'augmentation de σ_{ph} pour la température de dépôt autour de 600 °C, elle est surprenante, du moment que le matériau ne retient qu'une infime quantité d'hydrogène (voir figure IV-20). Ceci ne peut être expliqué que par un changement de la structure du matériau.. Cette dernière ne peut être celle du polycristallin car celui ci n'est pas photoconducteur. Il apparaît donc qu'autour de la température de dépôt de 600 °C, le matériau obtenu est tel que sa conductivité sous obscurité et sa photoconductivité sont élevées.

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

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

La sensibilité s'annule pour l'échantillon déposé à 660 °C. ce dernier point n'est pas représenté sur la figure IV-14 (échelle Logarithmique).

IV. 3. 2. CARACTERISTIQUES OPTIQUES

L'indice de réfraction statique " n_s " et le coefficient d'absorption α sont sensibles aux modifications du matériau dues aux effets de l'augmentation de la température de dépôt. Le front d'absorption est obtenu à partir des mesures de transmission optique, il nous permet de suivre les effets de la température de dépôt dans la région de forte absorption. Afin de comparer les échantillons on peut considérer Le front d'absorption à partir de 10^4 cm^{-1} pour l'ensemble des échantillons.

Dans les régions de moyenne et faible absorptions, le coefficient d'absorption est obtenu par les mesures de PDS et CPM.

Sur la figure IV-15 nous avons représenté l'évolution du coefficient d'absorption dans les représentations : α et $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ pour les échantillons d'étude. Sur les mêmes figures, nous avons représenté α et $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ du silicium cristallin.

A partir de la figure, on peut distinguer deux gammes de températures :

- Dans la gamme de température de dépôt allant de 260 °C à 550 °C, le front d'absorption se déplace vers les faibles énergies de photons. Ce déplacement est plus explicite dans la représentation de Tauc $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ (fig. IV-15 A2). Nous pouvons voir cela par le glissement de la droite de corrélation vers les faibles énergies de photons. Ceci conduit donc à une diminution du gap optique, mais avec une légère variation de la pente de la droite de corrélation.
- Par contre, dans la gamme de température de dépôt allant de 600 °C à 660 °C, les effets se manifestent par une diminution du coefficient d'absorption et un déplacement du front d'absorption vers les grandes énergies de photons. Le coefficient d'absorption tend vers celui du silicium cristallin quand la température de dépôt augmente (fig. IV-15 B1). Dans la représentation de Tauc, ces modifications se traduisent par une chute de la pente de la droite de corrélation (fig. IV-15 B2). Ceci montre bien une modification de la structure du matériau vers une structure polycristalline. Nous remarquons aussi sur les figures IV-15 B1 et IV-15 B2 que le coefficient d'absorption, de l'échantillon déposé à $T_d = 660 \text{ °C}$, est le plus proche de celui du silicium cristallin.

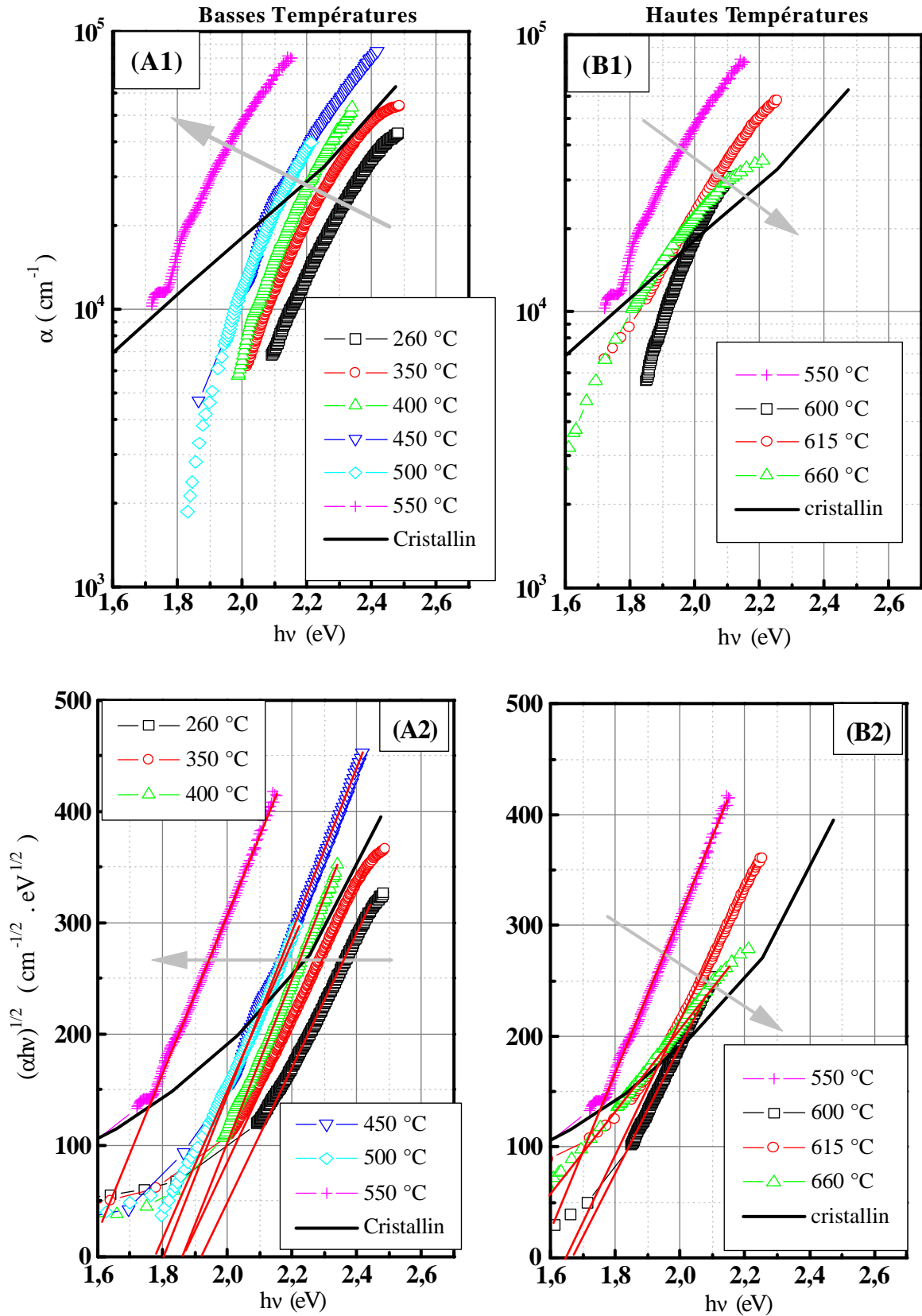


Figure IV-15 : Coefficient d'absorption "a" et $(ah\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, obtenu par transmission optique, pour des échantillons déposés à des températures de dépôt allant de 260 °C à 660 °C. a et $(ah\nu)^{1/2}$ du silicium Monocristallin sont représentés sur les mêmes figures.

Sur la figure IV-16 nous avons représenté la variation du gap optique E_g en fonction de la température de dépôt T_d . Nous déterminons ces valeurs par l'extrapolation de la droite de corrélation de $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ vers l'axe des énergies de photons $h\nu$. Cette manière de déterminer E_g est couramment utilisée pour le matériau amorphe, dans ce travail nous l'utiliserons pour l'ensemble des échantillons étudiés. Nous représentons sur la même figure la pente de la droite de corrélation B . Nous écrivons alors $(\alpha h\nu)^{1/2} = A + B.h\nu$.

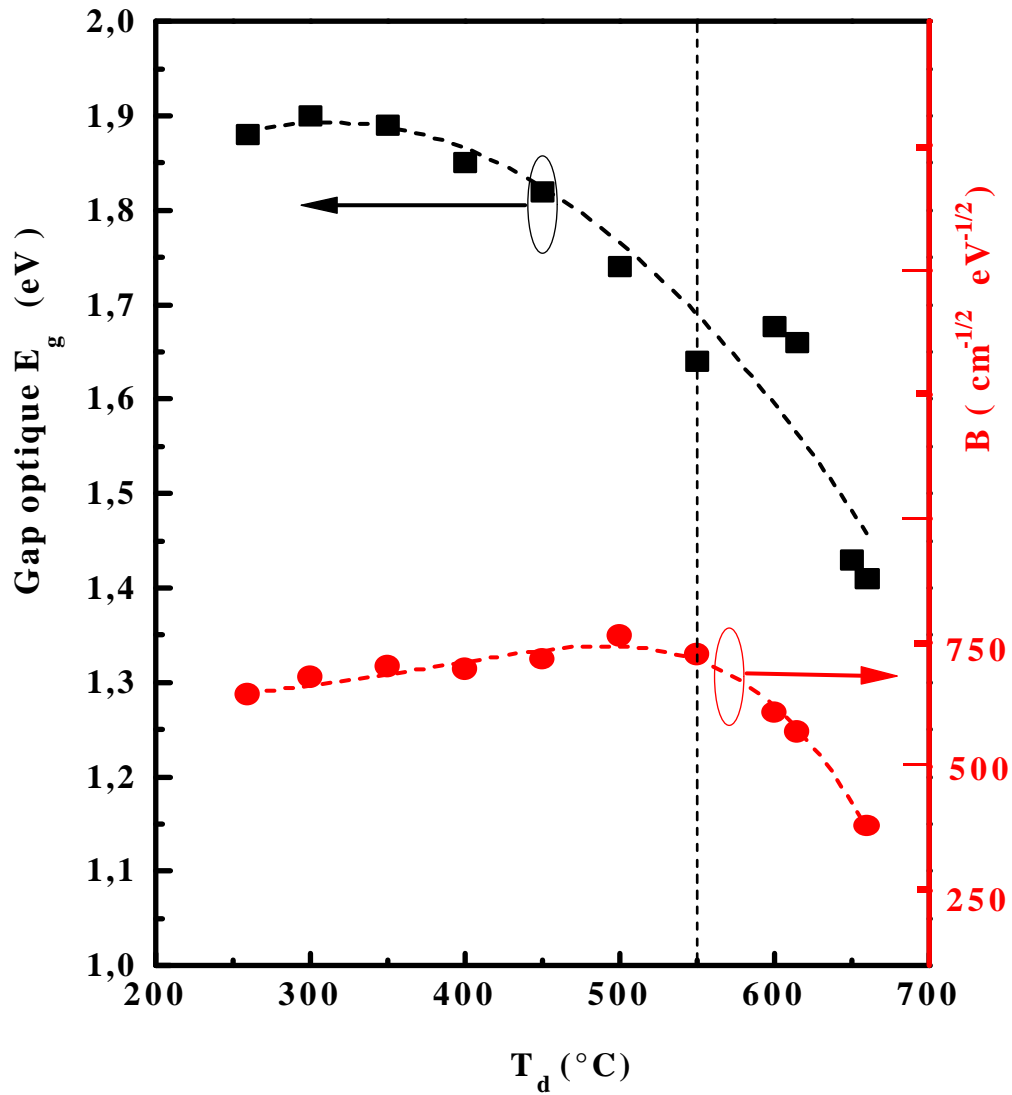


Figure IV-16 : Variations du Gap optique E_g et de la pente de la droite de corrélation de $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ en fonction de T_d .

Nous remarquons alors que l'augmentation de la température de dépôt entraîne une diminution du gap optique. En effet, quand la température de dépôt augmente de 260 °C à 660 °C E_g diminue de 1.90 eV à 1.40 eV. Cette valeur de 1.40 eV est proche de celles obtenues sur des échantillons cristallisés par recuit thermique à des températures supérieures à 620 °C [37].

L'évolution de la pente de la droite de corrélation B varie peu quand la température de dépôt augmente jusqu'à 550 °C, ce qui montre que le matériau ne change pas de texture. Par contre, pour les échantillons déposés à des températures de dépôt supérieures à 550 °C, la pente B diminue. Ceci dénote que la structure du matériau change quand il est déposé à ces températures.

La figure IV-17 présente l'indice de réfraction statique " n_s ", des échantillons d'étude, en fonction de la température de dépôt T_d .

Nous remarquons sur cette figure que les effets de la température de dépôt se manifestent par l'augmentation de l'indice de réfraction statique n_s . Cette augmentation est souvent attribuée à l'augmentation de la compacité du matériau [41, 42], i. e. , le matériau est plus dense.

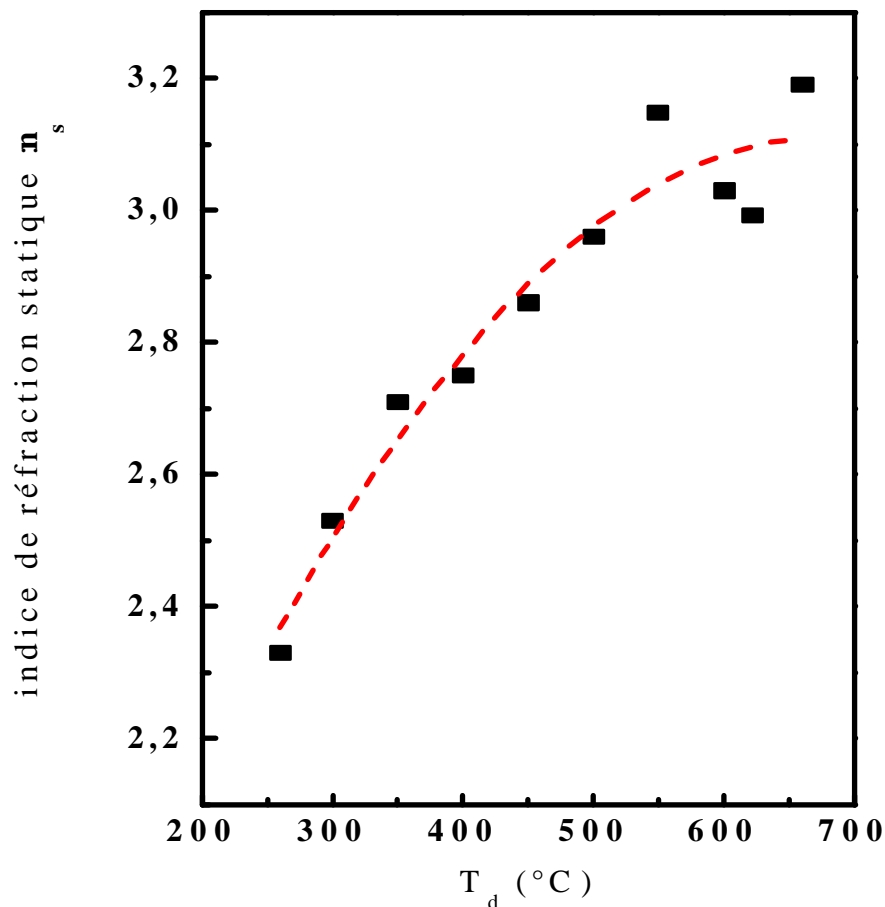


Figure IV-17 : variation de l'indice de réfraction statique en fonction de T_d .

IV. 3. 3. DENSITE DE DEFAUTS

La transmission optique s'avère peu précise pour l'obtention de $\alpha(h\nu)$ dans les domaines des moyennes et basses absorptions. Pour ceci nous avons utilisé deux autres techniques : la Spectroscopie de Photodéflexion (PDS) et la Méthode du photocourant Constant (CPM). Rappelons que l'étude du coefficient d'absorption aux moyennes et basses énergies de photons nous permet l'extraction de (§ chap. I-3) :

- La densité d'états de défauts dans le gap " N_d ", en cm^{-3} , dans le domaine des faibles absorptions. N_d représente la densité d'états proches du niveau de Fermi.
- L'énergie d'Urbach " E_0 " dans le domaine de moyenne absorption. E_0 représente l'inverse de la pente de la Queue de Bande de Valence (QBV) (fig. I-1 b) dans la représentation $\log(g(E))$ en fonction de l'énergie E .

Nous avons représenté sur la figure IV-18 l'évolution de l'énergie d'Urbach E_0 en fonction de la température de dépôt T_d . Ces valeurs de E_0 sont obtenues à partir des mesures PDS. Celles obtenues à partir des mesures CPM sont similaires.

Sur cette figure on distingue :

- Une légère diminution de la valeur de 110 meV à une valeur de 90 meV quand T_d augmente de 260 °C à 350 °C.
- Une augmentation de 90 meV à 150 meV quand T_d augmente de 350 °C à 450 °C.
- Une diminution de 150 meV à 70 meV quand T_d augmente de 450 °C à 550 °C.
- Enfin, une augmentation de 70 meV jusqu'à une valeur avoisinant 200 meV quand T_d augmente de 550 °C à 660 °C.

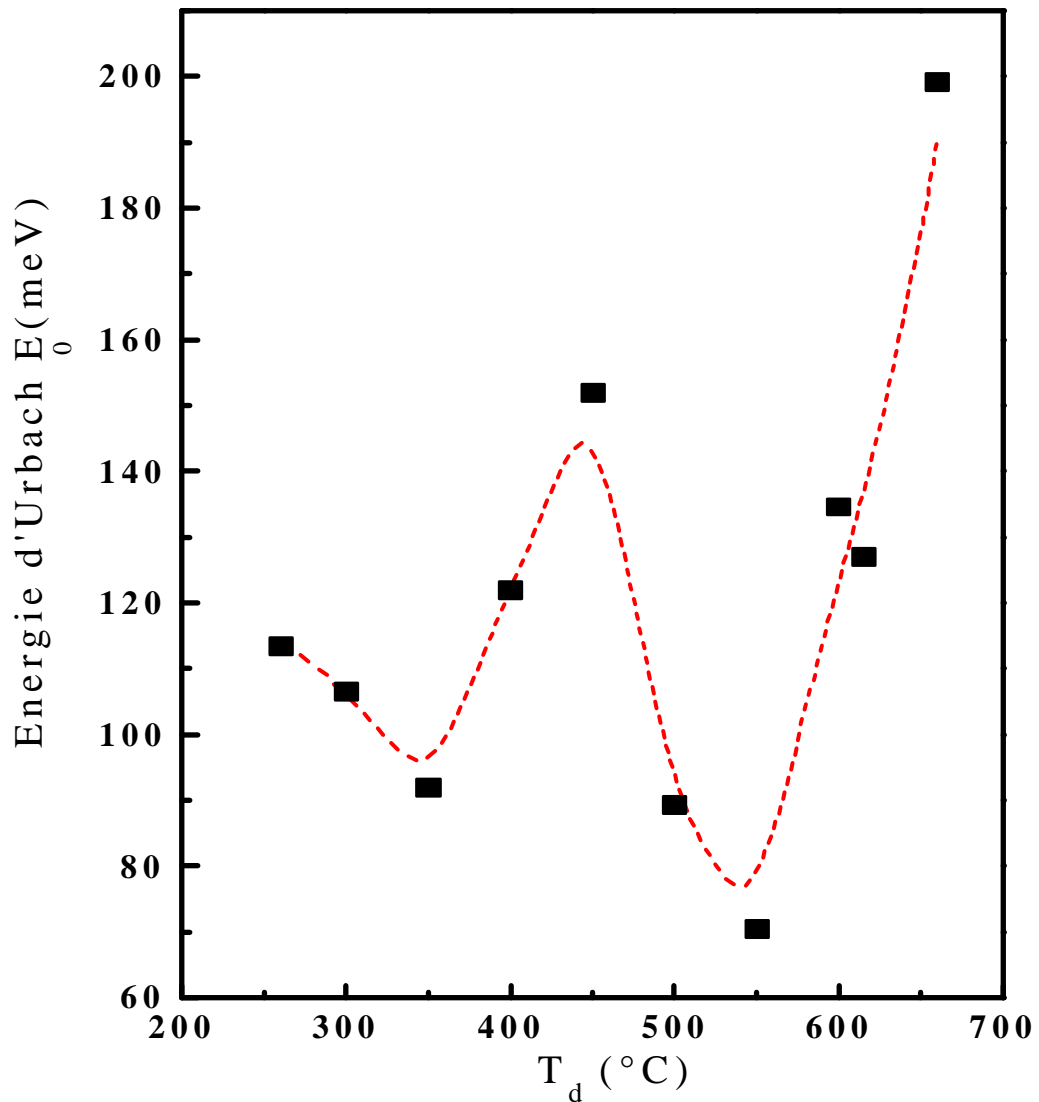


Figure IV-18 : Evolution de l'énergie d'Urbach E_0 en fonction de T_d .

Quant à la variation de la densité de défauts N_d en fonction de la température de dépôt T_d , elle est représentée sur la figure IV-19.

Les valeurs de la densité de défauts N_d sont légèrement différentes quand elles sont extraites à partir du coefficient d'absorption obtenu par PDS ou par CPM. Mais Nous remarquons que les allures des deux courbes, N_d en fonction de T_d , restent similaires.

Dans la description et la discussion de ces résultats, nous prendrons en considération les valeurs de N_d extraites à partir des mesures CPM.

L'analyse de la variation de $N_d = f(T_d)$ sur la figure IV-19, permet de distinguer des gammes de températures de dépôt T_d comme suit :

- Entre 260 °C et 400 °C, la densité de défauts N_d diminue de $8.50 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à $1.02 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.
- Lors du passage de T_d de 400 °C à 450 °C nous obtenons une augmentation de la densité de défauts N_d de $1.02 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à $2.75 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.
- Entre 450 °C T_d et 550 °C, N_d diminue rapidement de $2.75 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à $1.87 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,
- Entre 550 °C T_d et 660 °C, N_d augmente rapidement de $1.87 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ jusqu'à atteindre la valeur de $1.17 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (valeur PDS car la CPM n'étant plus utilisable puisque l'échantillon n'est plus photoconducteur).

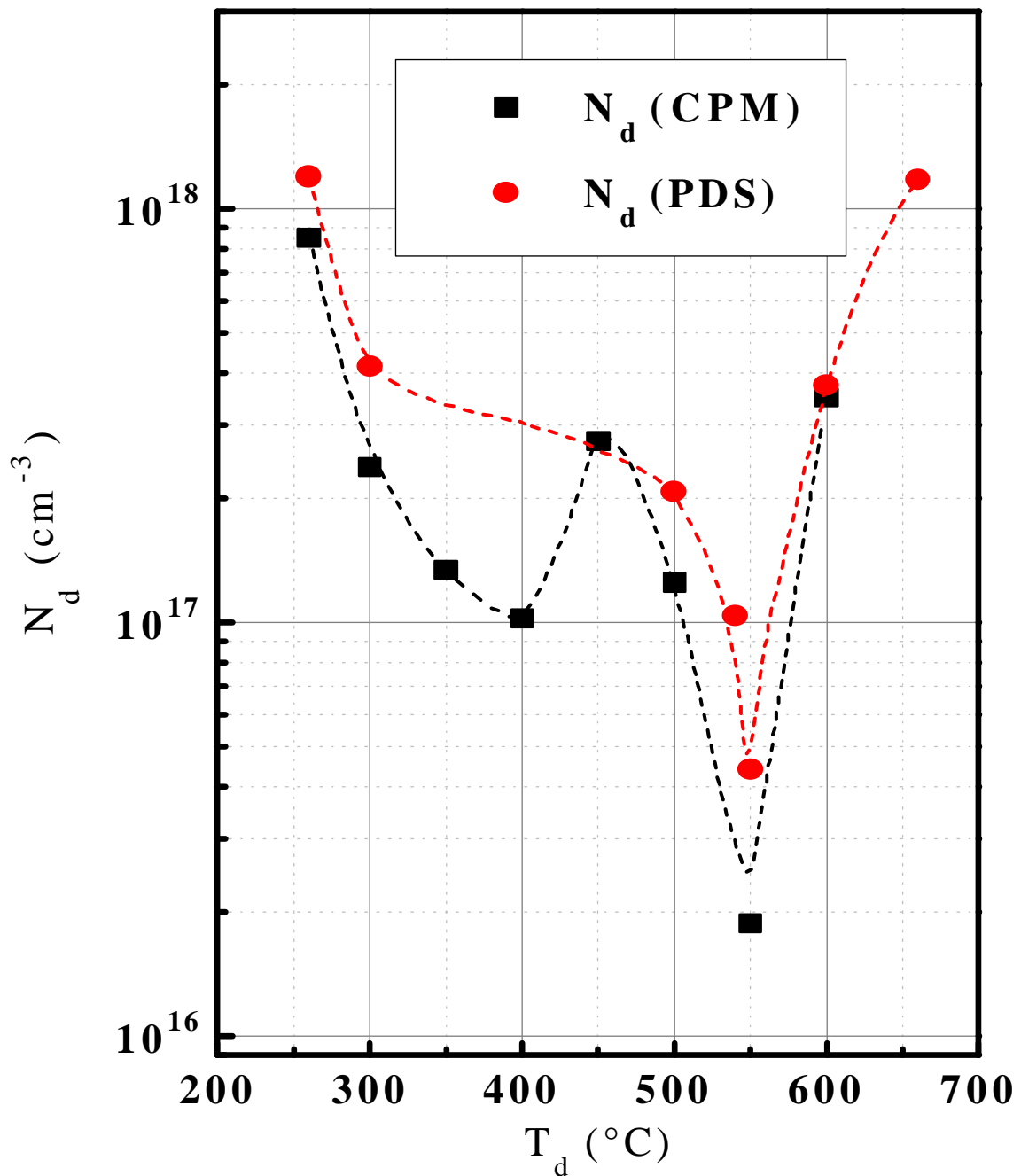


Figure IV-19 : Variation de la densité de défauts N_d (PDS) et N_d (CPM) en fonction de T_d .

IV. 3. 4. TENEUR EN HYDROGENE

Afin d'étudier les liaisons entre hydrogène et silicium dans le matériau, des mesures de transmission infrarouge ont été effectuées sur quelques échantillons de notre étude.

Après traitement des spectres de transmission IR, nous avons utilisé les pics d'absorption autour de 2000 cm^{-1} et de 2100 cm^{-1} pour étudier les liaisons entre hydrogène silicium. Le pic d'absorption à 2000 cm^{-1} est attribué aux liaisons monohydrides (SiH). Celui autour de 2100 cm^{-1} est souvent attribué aux liaisons polyhydrides [SiH_2 , SiH_3 , $(\text{SiH}_2)_n$] [43, 60].

La figure IV-20 montre le taux d'hydrogène lié dans le matériau " C_H " en fonction de la température de dépôt. Pour l'évaluation de C_H , nous avons attribué le pic d'absorption autour de 2000 cm^{-1} aux liaisons monohydrides et celui autour de 2100 cm^{-1} aux liaisons polyhydrides.

Nous remarquons alors, sur cette figure, une chute considérable de C_H entre l'échantillon déposé à 550 °C et celui déposé à 600 °C . Et ce pour les deux types liaisons : monohydrides (2000 cm^{-1}) et polyhydrides (2100 cm^{-1}). Notons qu'il reste un faible taux d'hydrogène dans le matériau (autour de 0.025%), même quand l'échantillon est préparé à des températures de dépôt supérieures à 600 °C .

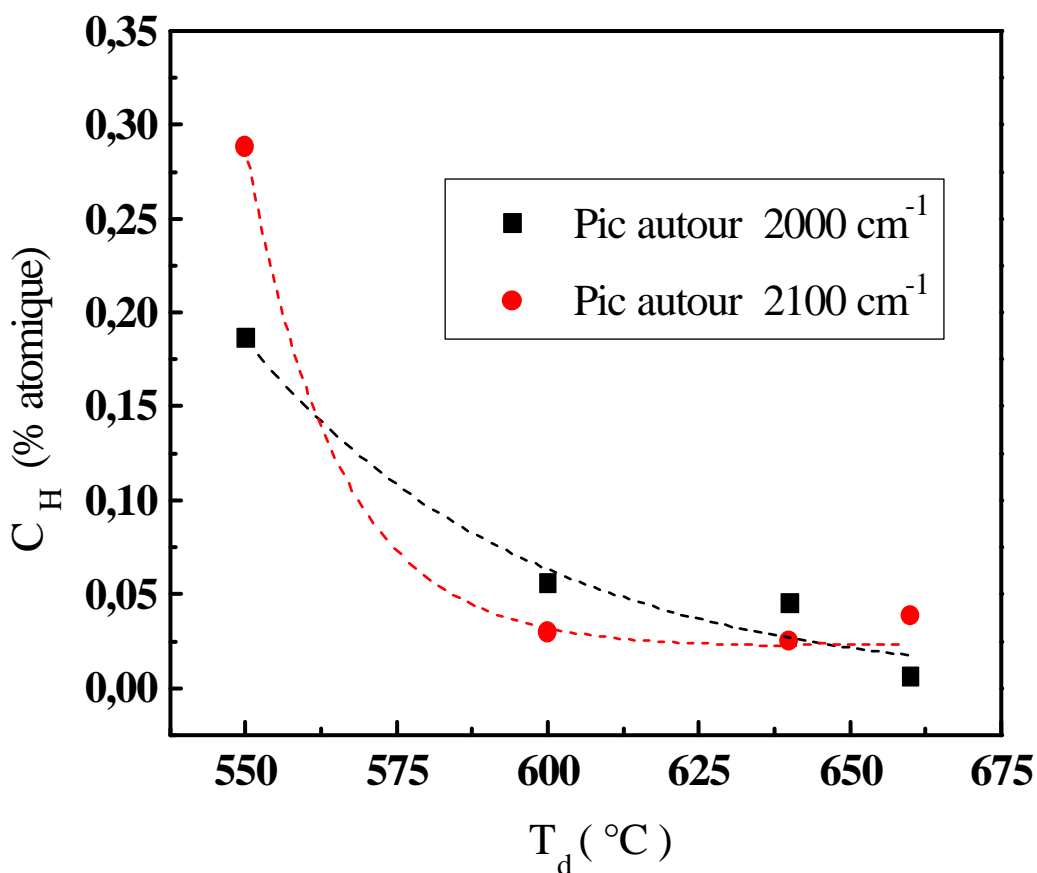


Figure IV-20 : Taux d'hydrogène C_H associé aux pics d'absorption à 2000 cm^{-1} et à 2100 cm^{-1} .

IV. 3. 4. SPECTRES RAMAN

La spectroscopie Raman nous renseigne sur la structure du matériau puisqu'elle sollicite les vibrations du réseau. Nous l'avons utilisé afin d'explorer le matériau.

Nous présentons ici les résultats de mesures effectuées sur deux types d'échantillons, ceux déposés à 600 °C et à 660 °C. Nous les comparerons à un échantillon déposé à 300 °C et cristallisé par recuit thermique à 620 °C pendant 75 heures [37]. Les spectres de ces échantillons, ainsi que celui relevé sur le silicium cristallin, sont représentés sur la figure IV-21. Ils sont notés comme suit :

- (a) : Spectre de l'échantillon déposé à 600 °C.
- (b) : Spectre de l'échantillon déposé à 660 °C.
- (c) : Spectre de l'échantillon déposé à 300 °C et cristallisé à 620 °C.
- (d) : Spectre du silicium cristallin.

L'ajustement du pic principal de chaque spectre peut se faire par une Gaussienne. Nous pouvons extraire ainsi la position des pics et leurs largeurs à mi-hauteur. Nous donnons les résultats de ces ajustements dans le tableau ci-après.

Le silicium cristallin présente un pic étroit centré autour de 522 cm^{-1} . Il représente le pic de référence.

Quant au matériau cristallisé, il présente un pic principal autour de 518 cm^{-1} . Il est proche de celui du Monocristallin, mais il est moins étroit.

En ce qui concerne nos échantillons, ils présentent des pics principaux autour de 480 cm^{-1} pour l'échantillon déposé à 600 °C, et autour de 522 cm^{-1} pour celui déposé à 660 °C. A cette dernière température de dépôt le pic est plus fin que celui de l'échantillon cristallisé. Nous pouvons donc dire que l'échantillon déposé à 660 °C présente une structure ou texture polycristalline. Tandis que celui déposé à 600 °C reste amorphe.

La température de dépôt semble donc avoir un grand effet sur la structure du matériau. Il est encore amorphe pour la température de dépôt de 600 °C, alors qu'il est polycristallin pour la température de dépôt de 660 °C.

Echantillons	Température de dépôt T_d (°C)	Position du Pic (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})
(a)	600	480	126.6
(b)	660	522	6.4
(c)	300 – 620*	518	8.3
(d)	Cristallin	522	3.8

* déposé à 300 °C et cristallisé à 620 °C.

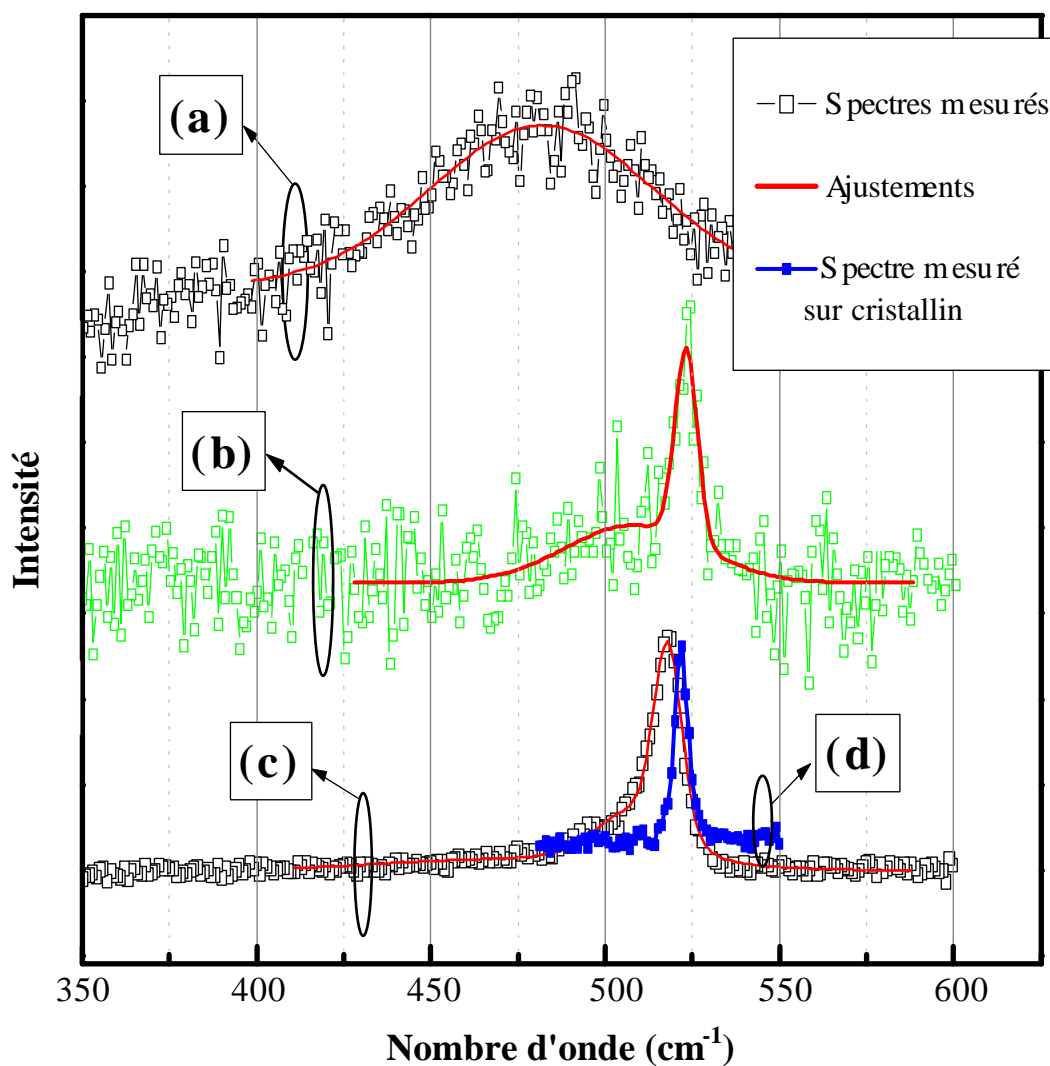


Figure IV-21 : Spectres Raman de :

- (a) : Echantillon déposé à 600 °C.
- (b) : Echantillon déposé à 660 °C.
- (c) : Echantillon déposé à 300 °C et cristallisé à 620 °C pendant 75 heures.
- (d) : Silicium Monocristallin.

CHAPITRE V

DISCUSSION

V. DISCUSSION.

V. 1. INTRODUCTION

L'objet de ce travail est l'étude du silicium déposé en couches minces par "pulvérisation en continu assistée d'un magnétron". Nous nous sommes intéressés aux effets de la température de dépôt " T_d ", particulièrement aux hautes températures de dépôt (>500 °C), sur les caractéristiques du matériau. A notre connaissance, ce domaine de température par cette méthode de dépôt reste encore inexploré.

V. 2. CHOIX DES CONDITIONS DE DEPOT

Dans cette étude, nous avons exploré la qualité du matériau déposé dans une gamme de température de dépôt allant de 260 °C à 660 °C. Les autres paramètres de dépôt (P_{Ar} , P_{H_2} et V_p) ont été maintenus constants. Nous les avons fixés comme suit :

- La pression partielle d'argon " P_{Ar} " est maintenue entre 5.10^{-3} mbar et 8.10^{-3} mbar. Dans cette gamme de pression d'argon, le plasma reste stable et le matériau obtenu présente de bonnes qualités [47].
- La tension de polarisation de la cible " V_p " est maintenue à 450 Volts. Une tension plus faible que 450 Volts ne permet pas d'obtenir de grandes vitesses de dépôt (fig. IV-2). Tandis que l'utilisation d'une tension plus importante est dangereuse pour le groupe de dépôt.
- La pression partielle d'hydrogène P_{H_2} est maintenue, quant à elle, entre 2.10^{-4} mbar et 4.10^{-4} mbar. Dans cette gamme, nous obtenons des vitesses de dépôt comprises dans la gamme citée ci-dessus et le matériau est photoconducteur. Et ce pour toutes les températures de dépôt d'étude (fig. IV-8).

Ces paramètres de dépôt nous ont permis d'obtenir des échantillons photoconducteurs à des vitesses de dépôt comprises entre $10 \text{ \AA}/\text{sec}$ et $15 \text{ \AA}/\text{sec}$. Ils nous assurent aussi la stabilité du plasma lors d'un dépôt et sa reproductibilité pour les autres dépôts.

V. 3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Pour le suivi des effets de la température de dépôt sur le matériau, nous avons utilisé plusieurs méthodes de caractérisation :

- Mesure de la conductivité sous obscurité σ_{obs} et de la photoconductivité σ_{ph} .
- Mesure de la transmission optique qui nous a permis d'extraire l'épaisseur "d", l'indice de réfraction statique "n_s" et le coefficient d'absorption optique (front d'absorption) "α". Dans la représentation de TAUC ($\sqrt{\alpha h\nu}$ en fonction de $h\nu$), nous déterminons le gap optique "E_g".
- Mesure du coefficient d'absorption dans les zones de moyenne et de faible absorptions par les techniques PDS et CPM. Ces mesures nous donnent accès à la densité d'états de défauts "N_d" et à l'énergie d'Urbach "E₀".
- Mesure de transmission IR qui nous permet d'accéder aux types de liaisons entre hydrogène et silicium dans le matériau.
- Mesure de la diffusion Raman qui nous permet d'explorer la structure du matériau.

V. 4. EFFETS DE LA TEMPERATURE DE DEPOT

L'évolution des différentes caractéristiques du matériau en fonction de la température de dépôt, est représentée sur la figure V-1. Les grandeurs représentées sont données en unités arbitraires. Nous représentons donc sur cette figure :

Figure V-1 (a) : Le taux d'hydrogène lié dans le matériau "C_H" (estimé à partir des mesures de transmission IR). Nous représentons aussi sur cette figure les valeurs de la conductivité sous obscurité "S_{obs}" et de la photoconductivité "S_{ph}" (mesurées à température ambiante).

Figure V-1 (b) : Le gap optique "E_g" et la pente de la droite de corrélation "B" du coefficient d'absorption "α" dans la représentation de TAUC ($\sqrt{\alpha h\nu}$ en fonction de $h\nu$).

Figure V-1 (c) : La densité d'états de défauts "N_d" et la l'énergie d'Urbach "E₀". Les grandeurs représentées sont extraites à partir des mesures CPM, sauf pour la température de dépôt de 660 °C, elles sont extraites à partir des mesures PDS.

Figure V-1 (d1) : Spectre Raman de l'échantillon déposé à 600 °C.

Figure V-1 (d2) : Spectre Raman de l'échantillon déposé à 660 °C.

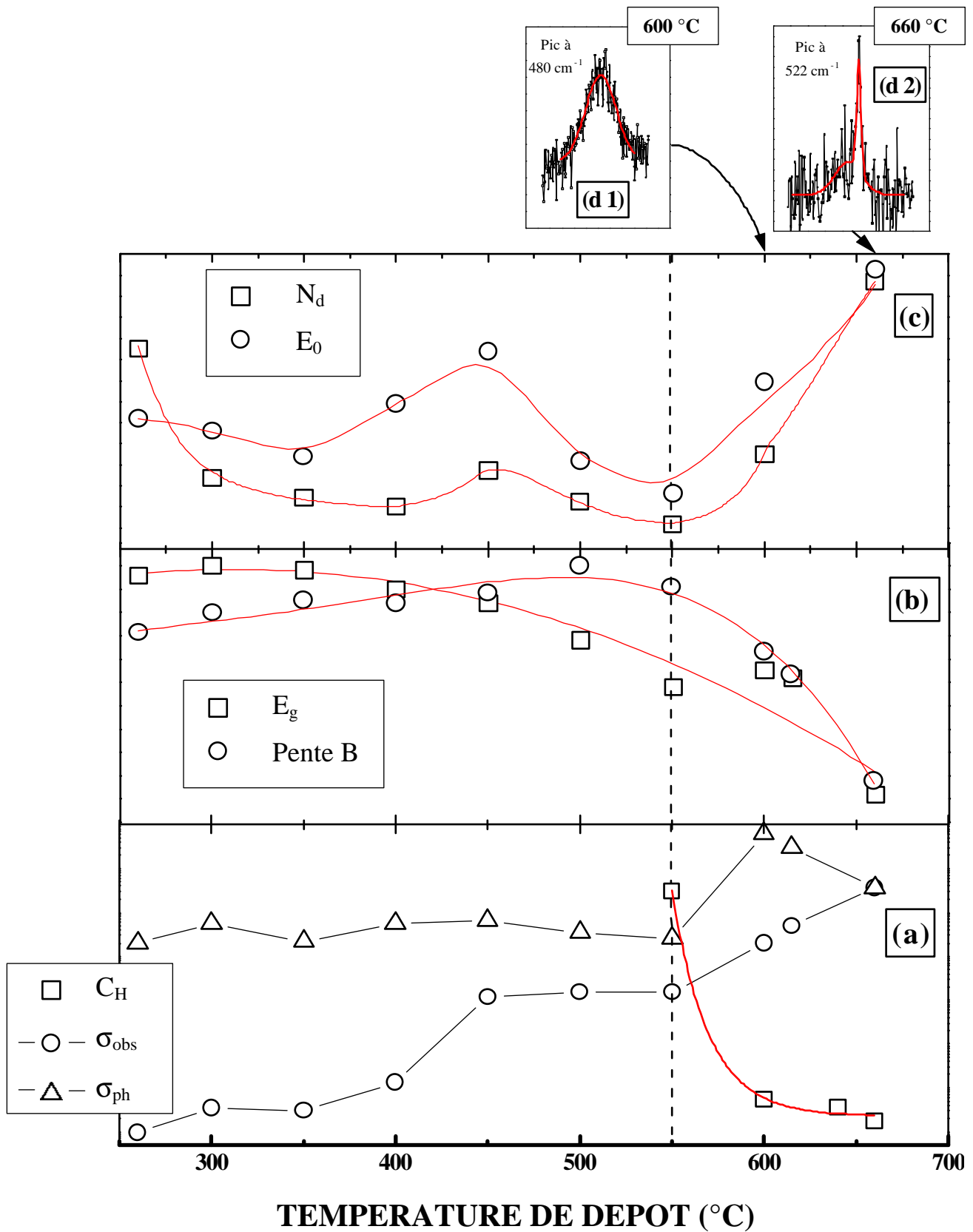


Figure V-1 : C_H , σ_{obs} et σ_{ph} (a) ; E_g et B (b) ; N_d et E_0 (c) en fonction de la température de dépôt. Spectre Raman des échantillons déposés à 600 °C (d1) et à 660 °C (d2).

Cette figure montre bien que la température de dépôt de 550 °C marque une transition importante du matériau. En effet, nous observons que la densité d'états de défauts " N_d " est l'énergie d'Urbach " E_0 " montrent un "minimum" pour la température de dépôt de 550 °C ; ces grandeurs augmentent au-delà de cette température. Cette augmentation dénote que les liaisons pendantes ne sont pas compensées par l'hydrogène. Ceci est dû à la chute du taux d'hydrogène dans le matériau (fig. v-1 a). Par ailleurs, la pente "B" montre une chute, au-delà de cette température de dépôt (550 °C), traduisant ainsi un changement de la structure du matériau. Ceci coïncide avec l'augmentation de la photoconductivité " σ_{ph} " pour des températures de dépôt autour de 600 °C.

Le changement de phase est très clair quand la température de dépôt atteint 660 °C. En effet, les spectres Raman montrent que, en deçà de la température de dépôt de 600 °C, le matériau reste amorphe (fig. V-1 d1). Il devient polycristallin pour la température de dépôt de 660 °C (fig. V-1 d2).

Cette transition (à partir de 550 °C) est confirmée aussi par le fait du renversement du déplacement du front d'absorption. Ce déplacement se fait vers les grandes énergies de photons quand la température de dépôt augmente à partir de 550 °C. Il tend vers le coefficient d'absorption du silicium cristallin (fig. IV-15 B1). Le plus proche de ce dernier étant celui de l'échantillon déposé à 660 °C. Ce dernier échantillon, étant polycristallin, présente de meilleures caractéristiques que les échantillons déposés amorphes puis cristallisés. En effet, son spectre Raman donne un pic (centré autour de 522 cm^{-1}) plus fin que celui (centré autour de 518 cm^{-1}) de l'échantillon déposé amorphe puis cristallisé. Rappelons que le pic Raman du silicium cristallin est le plus fin et centré autour de 522 cm^{-1} (fig. IV-21). De plus, la conductivité de l'échantillon déposé à 660 °C est plus importante que celles des échantillons déposés amorphes puis cristallisés [61].

Le matériau déposé à des températures de dépôt inférieures à 550 °C peut être considéré comme "amorphe". Ceci est confirmé par le spectre Raman, de l'échantillon déposé à une température de 600 °C (fig. V-1 d1). Il présente le pic typique des matériaux amorphes. Cela est confirmé aussi par le fait que la pente du coefficient d'absorption optique α (dans la représentation de TAUC) varie peu quand la température de dépôt augmente dans cette gamme (fig. IV-15 A2).

Le matériau présente quand même quelques modifications quand la température de dépôt augmente de 260 °C à 550 °C. Elles sont dues à une combinaison de deux effets. Le premier consiste en la relaxation du matériau quand la température de dépôt augmente. Le

second effet, quant à lui, consiste en la diminution de l'hydrogène dans le matériau, celui-ci n'arrive pas à se fixer quand la température de dépôt augmente. Ce qui fait que les liaisons pendantes sont de moins en moins compensées.

Nous remarquons alors que la photoconductivité σ_{ph} varie très peu et que la conductivité sous obscurité σ_{obs} augmente lentement. Nous observons aussi une diminution de la densité de défauts N_d et de l'énergie d'Urbach E_0 . Mais lors du passage à la température de dépôt de 450 °C nous notons une augmentation de N_d et de E_0 ainsi qu'une brusque augmentation de σ_{obs} . Ceci survient sans modification notable de B et de E_g . Ces modifications de comportement sont dues à l'absence de quelques types de liaisons entre silicium et hydrogène dans le matériau.

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans ce travail nous nous sommes proposé d'étudier le silicium hydrogéné déposé en couches minces dans le Laboratoire de Physique des Matériaux (Couches Minces et Semiconducteurs). L'élaboration se fait par la technique de "pulvérisation en continu assistée d'un magnétron". La cible à pulvériser est un bloc de silicium cristallin de très haute pureté. Le silicium est pulvérisé à l'aide d'un plasma d'un mélange de gaz d'argon et d'hydrogène. L'avantage majeur de cette technique réside dans le contrôle des paramètres de dépôt indépendamment les uns des autres. En effet, les sources du matériau (silicium et hydrogène) sont découplées. Le taux d'hydrogène dans l'enceinte est directement lié à la pression d'hydrogène injecté. Ce qui n'est pas le cas dans les techniques utilisant la décomposition de gaz (ex. le Silane). La vitesse de dépôt, quant à elle, est directement liée à la puissance du plasma (fig. IV-3). Elle est relativement élevée pour cette technique, nous avons pu atteindre des vitesses de dépôt de l'ordre de 30 Å/sec.

Dans la présente étude nous avons suivi les effets de la température de dépôt sur la qualité de notre matériau. La température de dépôt s'étale dans une gamme allant de 260 °C à 660°C. Nous nous sommes intéressés particulièrement aux hautes températures de dépôt (au-delà de 500 °C), domaine qui reste inexploré. Nous avons fixé les autres paramètres de dépôt après une étude de chacun sur le plasma et sur le matériau. Ils ont été fixés afin d'assurer une stabilité et une reproductibilité du plasma et d'obtenir un matériau photoconducteur à une vitesse de dépôt comprise entre 10 Å/sec et 15 Å/sec.

Plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en œuvre pour suivre l'évolution du matériau avec la température de dépôt.

Nous avons utilisé les caractéristiques électriques de conductivité sous obscurité " σ_{obs} " et de photoconductivité " σ_{ph} "; les caractéristiques optiques représentées par le coefficient d'absorption optique " α " et l'indice de réfraction statique " n_s ". Pour l'évaluation de la densité d'états de défauts " N_d " et l'énergie d'Urbach " E_0 ", nous avons utilisé la PDS et la CPM. Les différents types de liaisons entre silicium et hydrogène ont été explorés à partir des spectres de transmission infrarouge. A partir de ces spectres nous avons évalué le taux

d'hydrogène " C_H " relatif à chaque type de liaison. Nous avons exploré la structure du matériau à l'aide des spectres de diffusion Raman.

A la lumière des caractéristiques obtenues sur des échantillons déposés avec les conditions choisies, nous avons pu voir que la température de dépôt de 550 °C représente une frontière pour l'obtention d'un matériau amorphe. Au-delà de cette température, la structure du matériau commence à changer pour devenir polycristalline à la température de dépôt de 660 °C. Ce matériau polycristallin présente de meilleures caractéristiques que le matériau déposé amorphe puis cristallisé [61].

Le matériau déposé à des températures autour de 600 °C présente des propriétés particulières. En effet, il est photoconducteur même s'il présente une grande densité de défauts. Son analyse par diffusion Raman montre qu'il est amorphe malgré que la pente de son coefficient d'absorption montre que cette structure a déjà entamé la modification vers le polycristallin. Ceci dénote que le matériau déposé à une température de dépôt autour de 600 °C, est un matériau amorphe qui peut présenter une structure particulière.

Ces propriétés particulières de la structure ont fait l'objet de plusieurs publications dont les plus récentes sont celles de Treacy et Al. [8, 9], elles sont attribuées au fait que la structure présente un ordre à moyenne distance. Ces matériaux particuliers sont appelés " matériaux paracristallins ".

REFERENCES

-
- [1] N. F. Mott, *Phil. Mag.*, 19 (1969) 835.
- [2] N. F. Mott and E. A. Davis, *Phil. Mag.*, 22 (1970) 903.
- [3] J. Tauc, *J. Amorphous & Liquid S.C.*, J. Tauc Ed. p. 175 (1974).
- [4] N. Wyrsh, F. Finger, T. J. McMahon and M. Vanecek, *J. Non. Cryst. Solids* 137/138, 347 (1991).
- [5] S. C. Moss and J. F. Theye, *Phys. Rev. Lett.*, 23 (1969) 581.
- [6] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem.*, 54 (1932) 3841.
- [7] K. Yamamoto, in: *Ultrasonic Spectroscopy and its Applications to Materials Science*, 1984.
- [8] M. M. J. Treacy, J. M. Gibson and P. J. Kebabian *Journ. of Non Crystalline Solids*, 231 (1998) 99.
- [9] M. M. J. Treacy and J. M. Gibson, *Acta Crystallog.* A52 (1996) 212.
- [10] T. D. Moustakas, *J. Electron. Mater.*, 8 (1979) 391.
- [11] A. Madan, P. G. Lecomber and W. E. Spear, *J. Non-Cryst. Solids*, 20 (1976) 239.
- [12] M. Aoucher, thèse de Magister, USTHB, Alger (1984).
- [13] M. Hanabusa, N. Namiki and K. Yoshihara, *Appl. Phys. Lett.* 35 (1979) 626.
- [14] R.E. Vitturo et K. Weiser, *J. of Non Cryst Solids*, 77 & 78 (1985) 753.
- [15] D. Kaplan, N. Sol et G. Velasco, *Appl. Phys. Lett.*, 33 (1978) 440.
- [16] A. Gheorghiu, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, (1982).
- [17] R. Rogel, M. Sarret, T. Mohamed-Brahim, O. Bonnaud, J. P. Kleider, *Journal of Non-Crystalline Solids* 266-269 (2000) 141.
- [18] P. Roca i Cabarocas, thèse de Doctorat, Université de Paris VII (1988).
- [19] R. C. Chittick, J. H. Alexander and H. F. Sterling, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 77.
- [20] J. C. Knights, *Phil. Mag.*, 34 (1976) 663.
- [21] D. E. Carlson and C. W. Magee, *Appl. Phys. Lett.*, 33 (1978) 81.
- [22] P. E. Vanier, F. J. Kampas, R.R. Coderman et G. Rajeswaran, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 1812.
- [23] P. Roca i Cabarocas, R. Vanderhagen, M. L. Thèye, Y. Boizem, D. Mencaraglia, Z. Djebour, J. Sib, J. P. Kleider et C. Lengeau, *Proc. of 10th european Photovoltaic Solar Energy Conference*, Lisbon (1991).
- [24] Debabrata Das, S. N. Sharma, Ratnabali Banerjee, *Jour. of Non-Crystalline solids* 211 (1997) 229.

-
- [25] P. Münster, M. Sarret, T. Mohamed-Brahim et O. Bonnaud, présenté au : European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow (2000).
- [26] E. C. Molenbroek, A. H. Mahan et A. Gallagher, *J. Appl. Phys.* 82, 1909 (1997).
- [27] S. Bauer, W. Herbst, B. Schröder, et H. Oechsner, W. Frammelsberger et H. Schade, présenté au 14th EC PVSEC, Barcelona, (1997).
- [28] S. Bauer, R. O. Dusane, W. Herbst, F. Diehl, B. Schröder et H. Oechsner, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 43 (1996) 413-424.
- [29] A. A. Kumbhar et S. T. Kshirsagar, *Thin Solid Films* 283 (1996) 49-56.
- [30] R. W. Collins and J. M. Cavese *J. Appl. Phys.* 62 (10), 15 November 1987.
- [31] T. D. Moustakas, dans *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Semiconductors and Semimetals, Vol. 21-A, édité par I. Pankove, Academic press, New York (1984) p. 55.
- [32] W. Paul et D. A. Anderson, *Sol. Energy Mater.* 5, 229 (1981).
- [33] H. Rubel, B. Schröder et J. Geiger, *Jour. of Vac. Science and Technology A* 4, 1855 (1986).
- [34] L. Maissel, *Hand book of thin films technology*, édité par : L. Maissel and R. Glang, Mac Graw Hill book company (1970).
- [35] M. Gurvith, *J. Appl. Phys.*, 55 (1984) 1550.
- [36] A. Fedala, thèse de magister, USTHB, (en cours).
- [37] G. Farhi, thèse de magister, USTHB, (1998).
- [38] K. Laïhem, thèse de magister, USTHB, (1999).
- [39] J. Perrin, thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Université Paris 6, (1978).
- [40] D. Staebler and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 31, 4 (1977) 292.
- [41] J. C. Knights, G. Lucovski and R. J. Nemanich, *Phil. Mag. B*, 37, (1978) 467.
- [42] M. H. Brodski, M ; Cardona and J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B*, 16, (1977) 3556.
- [43] E. C. Freeman and W. Paul, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 4288.
- [44] J. Mort, Proc. 30th Session of the Scottish Universities. Summer School in Physics, 475 (1972).
- [45] W. B. Jackson and C. C. Tsai, *Phys. Rev. B*, Vol. 45 (12), 6564 (1992).
- [46] R. Cherfi, G. Farhi and M. Aoucher, *Solid State Phenomena*, Vol 67 / 68 (1999) 113.
- [47] N. Beldi, thèse de magister U.S.T.H.B. Alger, (1993).

-
- [48] M. Pinarbassi, N. Maley, A. Myers et J. R. Abelson, *Thin Solide Films*, 171 (1989) 217.
- [49] N. Savvides, *J. Appl. Phys.* , 55 (1984) 4232.
- [50] T. Drüsdeau, M. Ekler et R. Bindeman, *Phys. Stat. Sol.*, 108 (1988) 285.
- [51] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* , 11 (1974) 666.
- [52] N. Ababou, Thèse de Doctorat 3^e cycle, Grenoble France, (1983).
- [53] M. Katiyar, Y. H. Yang and J. R. Abelson, *J. Appl. Phys.* 77 (12), (1995) 6247.
- [54] A. Rahal, Thèse de doctorat d'état, U. S. T. H. B. , (2001).
- [55] M. Pinarbassi, N. Maley, M. J. Kushner, A. Myers, J. R. Abelson and J. A. Thornton, *J. Vac. Technol. A*7 (3), (1989) 1210.
- [56] M. Pinarbassi, L. H. Chou, N. Maley, A. Myers, D. Leet and J. A. Thornton, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 3, N° 4, (1987) 331.
- [57] P. Bouchut et A. Chenevas-Paule, *Journal de Physique*, Tome 42, (1981) p C1-439.
- [58] Ziman, *Principles of the theory of solids*, Cambridge University press, (1969) p. 139.
- [59] P. D'Antonio and J. H. Konnert, *AIP Conf. Proc.* 73 (1981) 117.
- [60] H. Fritzsche, *Sol. Energy Mater.* , 3, (1980), 447.
- [61] G. Farhi, R. Cherfi, M. Aoucher and K. Zellama, *Solid State Phenomena*, Vol 80/81, (2001) 127.

Résumé

Les multiples applications du silicium en couches minces et de ses alliages, font que ces matériaux soient très étudiés dans plusieurs laboratoires. Ces matériaux peuvent être élaborés par plusieurs techniques de dépôt. Nous avons utilisé la technique de "Pulvérisation en Continu Assistée d'un Champ Magnétique" d'une cible de silicium sous plasma d'argon et d'hydrogène. Cette technique permet de découpler les sources du matériau. Ce qui n'est pas le cas pour les techniques de décomposition d'un gaz par exemple.

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés du matériau et nous avons suivi son évolution en fonction de la température de dépôt. Cette étude est menée alors sur des échantillons déposés dans une gamme de température allant de 260 °C à 660 °C et à des vitesses de dépôt comprises entre 10 Å/sec et 15 Å/sec.

Pour étudier le matériau, nous avons mesuré la conductivité sous obscurité σ_{obs} , la photoconductivité σ_{ph} ; le coefficient d'absorption optique α et l'indice de réfraction statique n_s . Pour l'évaluation de la densité d'états de défauts, nous avons utilisé les techniques PDS et CPM. La structure du matériau a été explorée à l'aide de la diffusion Raman.

L'évolution de ces caractéristiques en fonction de la température de dépôt, nous a amené à distinguer plusieurs zones de température. La température de 550 °C apparaît comme une frontière de séparation entre deux tendances. Plus bas que 550 °C, le matériau est amorphe. Il montre une diminution de la densité de défauts avec l'augmentation de la température de dépôt.

Au-delà de 550 °C, le matériau reste amorphe, mais dans cette zone, la densité de défauts augmente avec l'augmentation de la température de dépôt. Le matériau devient polycristallin à la température de dépôt de 660 °C.

Les caractéristiques du matériau déposé autour de 600 °C présente des particularités : sa photoconductivité est relativement élevée et ce avec une densité de défauts importante. Ceci suggère un matériau amorphe avec une structure particulière.