

Annexe 1

Mécanisme de croissance des couches

1- Processus de pulvérisation au niveau de la cible :

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, la pulvérisation résulte donc du transfert de la quantité de mouvement entre une particule incidente et un atome de la cible.

Trois mécanismes de pulvérisation décrits dans le chapitre II peuvent être identifiés: le régime à atomes de recul unique, le régime linéaire de cascades collisionnelles et le régime de pic thermique.

Dans la gamme d'énergie dans laquelle nous travaillons, c'est le mécanisme de cascades collisionnelles qui gouverne principalement le processus de pulvérisation. Il est possible de calculer la fraction d'énergie transférée ε dans une collision binaire entre un ion incident M_1 et un atome de la cible M_2 . Elle s'écrit sous la forme:

$$\varepsilon = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}$$

Dans notre cas, on pulvérise une cible de silicium ($M_{Si}=28$) par un gaz d'argon et d'Hydrogène ($M_H=1$ et $M_{Ar}=40$), on obtient alors, pour l'argon, un taux de transfert de $\varepsilon=0.968$. Ce taux de transfert étant très proche de 1, on en déduit que la majorité de l'énergie est transférée de l'ion incident à l'atome percuté de la cible.

En revanche, le taux de transfert d'un ion hydrogène sur un atome de la cible est de l'ordre de 0.133. L'énergie qui est transférée par un tel ion à l'atome percuté est très faible. Il est donc peu probable que l'atome se déplace et qu'il réalise avec son voisin une collision suffisamment énergétique pour le mettre en mouvement.

Cependant, dans le cas de la pulvérisation du silicium par l'hydrogène, nous ne pouvons pas négliger la pulvérisation chimique.

De nombreuses études concernant la pulvérisation du silicium par un plasma d'hydrogène pur ont été réalisées [1-3]. Les études sur le mécanisme de réaction du plasma d'hydrogène avec la cible de silicium ont montré que les produits de réaction sont principalement des espèces SiH_2 et SiH_3 et, de plus la réaction dépend de la température du substrat. Les radicaux ainsi produits interagissent avec la surface du dépôt de silicium en cours de croissance en cassant les liaisons

Si-Si et Si-H et en reconstruisant d'autres, ce qui conduit à la relaxation du réseau vers l'état cristallin [4].

Pour quantifier le processus de pulvérisation purement physique au niveau de la cible de silicium, un logiciel (SRIM dans sa version 2000) développé par J.P.Biersak et J.F.Ziegler [5] a été utilisé. Ce logiciel est fondé sur la simulation des trajectoires des particules individuelles à travers leurs collisions successives, par la méthode de Monte Carlo. Chaque ion arrive sur la surface du matériau avec une énergie, une position et une direction données. L'ion change ensuite de direction à chaque collision et il suit un chemin rectiligne entre deux chocs élastiques. Les pertes d'énergie subies le long de ce chemin sont alors entièrement dues aux collisions inélastiques. L'histoire de la particule se termine lorsque son énergie est inférieure à une valeur spécifiée au préalable ou bien lorsque sa position est située hors de la cible.

L'accélération que subit la particule est essentiellement due au potentiel d'autopolarisation de la cible, dont la valeur pour nos échantillons ne varie pas de manière significative avec la pression et est de l'ordre de -320 eV. On peut donc raisonnablement en déduire que l'énergie des ions Argon est de l'ordre de 320 eV. Cette énergie se situe dans la limite de validité en énergie du programme SRIM pour les atomes d'argon. (masse 40)

Dans la simulation présentée ci-dessous, le processus de pulvérisation, à l'aide du logiciel SRIM, d'une cible de silicium par un gaz Argon. La statistique a été faite en utilisant $100\ 000$ ions. Nous avons représenté sur la figure 1 la distribution en énergie des particules de silicium pulvérisées en fonction de l'énergie d'impact.

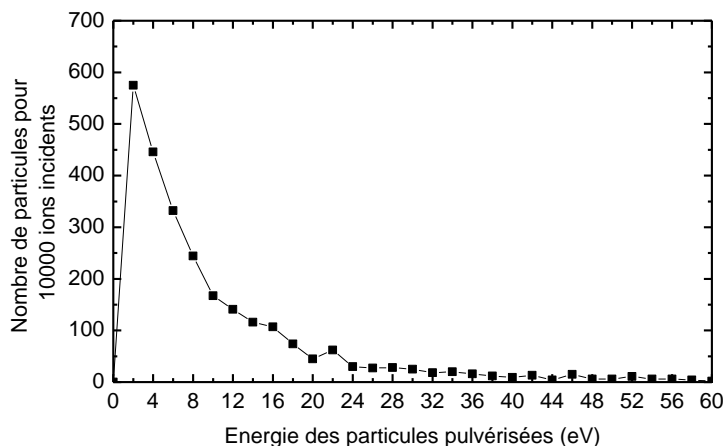


Figure 1 : Distribution en énergie des particules de silicium pulvérisées pour une énergie incidente

On constate que le maximum de l'énergie d'impact des particules de silicium pulvérisées se situe dans la gamme de 2 à 4eV.

2- Modèle de croissance :

De nombreuses modélisations et études expérimentales sur la croissance de couches minces déposées par pulvérisation ont montré un lien direct entre le processus énergétique de dépôt et la microstructure des couches. Le paramètre pertinent qui permet de différencier les types de croissance est l'énergie des atomes arrivant sur le substrat, lequel dépend de nombreux paramètres tels que la pression, le rapport entre les masses du gaz de plasma et de la cible et de l'orientation du substrat.

Nous avons vu dans le chapitre II que dans le cas des énergies incidentes de l'ordre de quelques eV à quelques dizaines d'eV, le modèle de croissance utilisé est le modèle de relaxation aux joints de grains proposé par Finegan et Hoffman [6]. Ce modèle est le plus souvent utilisé pour expliquer les contraintes en tension dans les couches polycristallines. Il est basé sur les forces d'attraction entre les colonnes de grains qui entraînent une déformation élastique (relaxation) des joints de grains.

Comme nous l'avons spécifié dans le paragraphe précédent, l'énergie des particules pulvérisées est faible et inférieure à 10 eV. De plus, nous avons observé à l'aide de la microscopie électronique en transmission et la diffraction des RX, une croissance colonnaire avec une orientation préférentielle des grains suivant la direction (111).

L'analyse de la microstructure, à l'aide de la réflectométrie des Rayons X et de la microscopie à force atomique, et des contraintes présentes dans le matériau, a révélé des contraintes en tension et une importante porosité. Tous ces paramètres, nous, permettent donc d'utiliser le modèle de relaxation des joints de grains.

De plus, les contraintes internes en tension sont relativement faibles. Ce résultat peut s'expliquer par le modèle d'impuretés [7] :

Une structure poreuse est encline à l'inclusion d'un gaz et à une oxydation interne [7]. La conséquence de ceci est la formation de contraintes en compression induites par les impuretés qui ont pour effet de diminuer les contraintes en tension voire de changer complètement la nature des contraintes.

L'oxygène reste sans doute l'impureté qui a le plus d'effet et réduit en général les contraintes en tension. Certains auteurs ont attribué la diminution des fortes contraintes en

tension dans le chrome évaporé à la formation d'oxyde chromé aux joints de grains qui empêche ainsi la coalescence des grains [7]. Cette interprétation peut être vue comme l'inverse du modèle de relaxation des joints de grains, selon laquelle l'oxydation entraîne une diminution de la distance de relaxation, induite par la modification de l'énergie de surface au voisinage des surfaces libres.

Nous avons constaté en spectroscopie d'absorption infrarouge la présence systématique des bandes centrées autour de 1060 et de 1150 cm^{-1} , qui sont généralement attribuées aux modes d'étirement asymétriques des liaisons Si-O-Si. L'évolution de ces bandes au cours du temps a mis en évidence le caractère ex-situ de cette contamination ce qui montre une migration de l'oxygène dans le volume de la couche à travers les pores.

En conclusion, les résultats obtenus sur l'étude structurale des couches minces de nc-Si : H sont en bon accord avec les prédictions des modèles de relaxation des joints de grains et d'impuretés.

Cependant ces divers modèles, ne peuvent expliquer à eux seuls les différences microstructurelles, que nous avons observé, entre les échantillons.

En effet, nous avons observé d'une part une augmentation de la fraction cristalline et de la porosité et d'autre part une diminution de la vitesse de dépôt avec la pression totale.

Dans la suite, nous allons exposer les travaux extraits de l'article de Myers [8]. Dans cet article, l'auteur a présenté en détail l'énergie et la distribution angulaire des espèces pulvérisées arrivant sur le substrat, en se basant sur des simulations Monte Carlo des processus de transport des particules. Ce modèle a été appliqué dans le cas du a-Si :H déposé par pulvérisation magnétron dc d'une cible de silicium sous un plasma constitué d'un mélange d'argon, dont la pression a varié de 0.03 à 0.6 Pa, et d'hydrogène.

Sur la Figure 1 (a, b) est représentée la probabilité que les atomes de silicium arrivent sur le substrat avec une énergie donnée, pour deux pressions d'argon, 0.03 Pa et 0.6 Pa, respectivement.

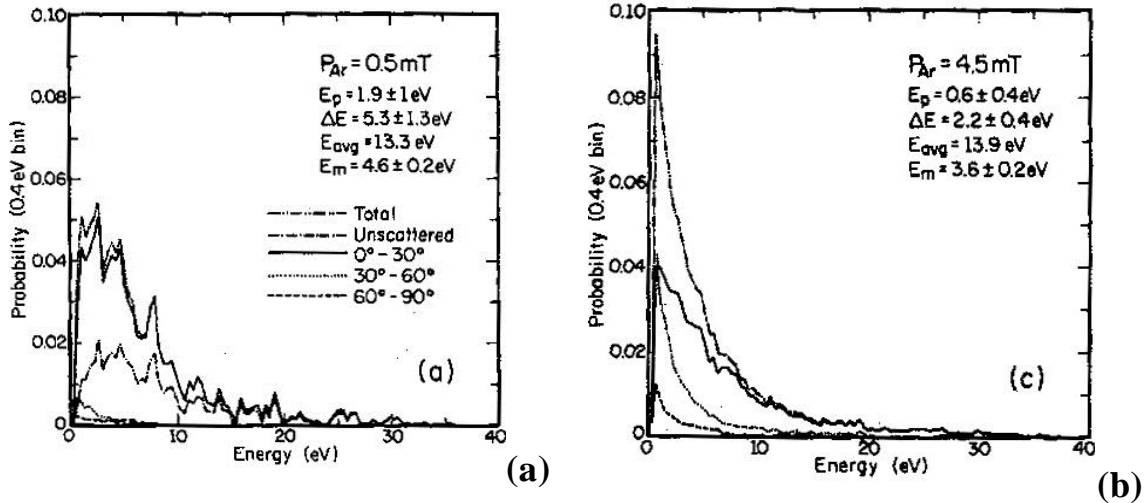


Figure 1 : Probabilité que les atomes de silicium arrivent sur le substrat avec une énergie donnée, pour deux pressions d'argon (a) 0.5 mTorr (0.03 Pa) et (b) 4.5 mTorr (0.6 Pa) [8].

Les résultats de la simulation montrent que la distribution en énergie ainsi que la probabilité que les atomes de silicium arrivent sur le substrat avec une énergie donnée, dépendent de la pression d'argon. L'augmentation de la pression totale tend d'une part à diminuer la distribution en énergie des atomes de Si arrivant sur le substrat et d'autre part à augmenter la probabilité d'avoir des particules de basses énergies et donc d'avoir des particules thermalisées ou quasithermalisées (énergie $< 0.26 \text{ eV}$). Le pourcentage de particules quasithermalisées augmentent de 5.3% pour une pression de 0.2 Pa à 31% pour une pression de 0.7 Pa. Cette augmentation entraîne une diminution de la probabilité qu'un atome de silicium arrive sur le substrat. Dans notre cas, nous avons utilisé des pressions d'argon plus élevées d'Argon variant de 0.6 à 2.1 Pa (car on a utilisé 30% Ar et 70% H_2 dans le mélange gazeux), on peut donc supposer que la majorité des atomes de silicium sont quasithermalisés. Tous ces résultats peuvent donc expliquer la diminution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale (2 à 4 Pa) pour nos échantillons (Tableau 1).

Pression totale (Pa)	Vitesse moyenne de dépôt ($\text{\AA}/\text{s}$)
2	7.00
3	2.50
4	1.75

Tableau 1 : Vitesse de dépôt en fonction de la pression totale

Un autre résultat important de l'effet de l'augmentation de la pression totale décrit par Myers et al, est l'augmentation de la distribution angulaire des particules arrivant sur le substrat. La distribution angulaire des atomes de silicium arrivant sur le substrat pour une pression de 4.5 mTorr (0.6 Pa) est représenté sur la Figure 2.

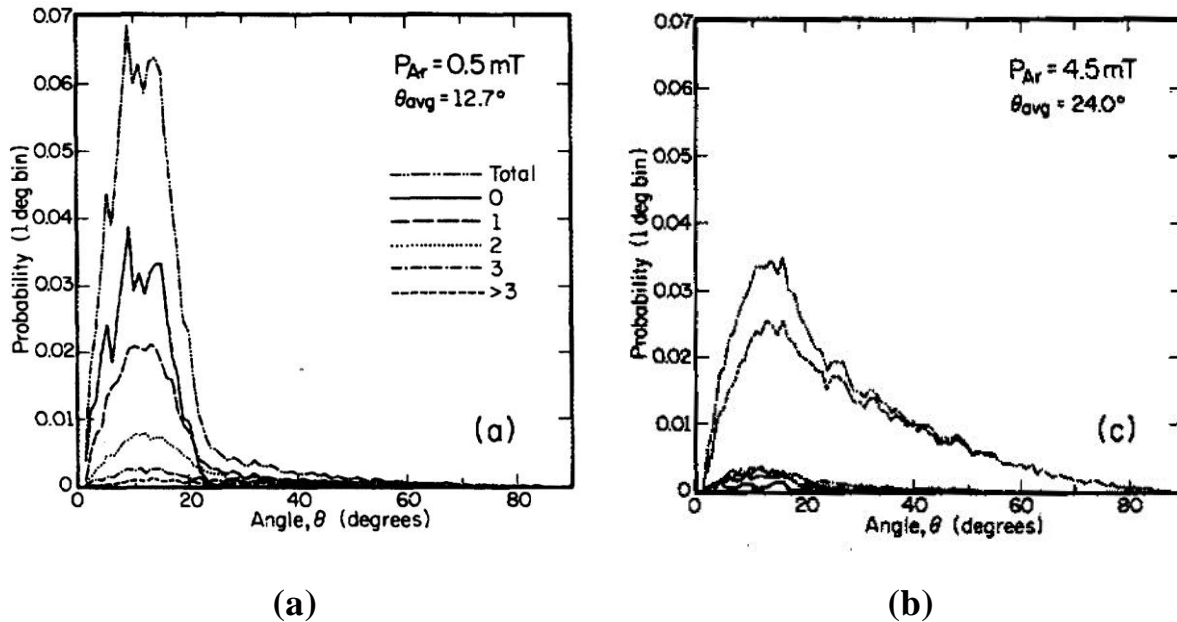


Figure 2 : Distribution angulaire des atomes de silicium arrivant sur le substrat pour une pression de 4.5 mTorr (0.6 Pa) [8].

Les résultats de ces simulations montrent d'une part que la probabilité qu'un atome de silicium arrive sur le substrat avec un angle particulier diminue et d'autre part de la distribution angulaire augmente avec la pression d'Argon.

Si l'on se base donc sur les travaux effectués par Myers et sur la structure colonnaire de nos couches, l'augmentation de la pression totale aurait pour effet d'augmenter la probabilité que les particules rencontrent une colonne. Les colonnes jouent alors le rôle de barrière, empêchant ainsi le remplissage des porosités par les espèces arrivant sur le substrat.

Cet effet a été rapporté par Thornton [9] pour des couches polycristallines déposées à des températures de substrat T_S relativement faible par rapport à la température de fusion T_m du matériau déposé (c'est à dire pour $T_S/T_m < 0.3$), ce qui est le cas de nos échantillons ($T_S/T_m \approx 0.2$).

-
- [1]- A. Achiq, Thèse de Doctorat de l'Université de Caen, France (1998).
 - [2]- A. Achiq, R. Rizk, F. Gourbilleau, P. Voivenel, *Thin Solid Films*, 74-78, 348 (1999).
 - [3]- Y. Sun, R. Nishitani, T. Miyasato, *Jpn. J. Appl. Phys* 33, 1645 (1994).
 - [4]- C. C. Tsai, G. B. Anderson, R. Thompson and W. Wecker, *J. Non-Cryst. Solids* 111, 151 (1989).
 - [5]- W. Eckstein, *Computer simulation of Ion Solid Interaction* ed. Springer Verlag (2000).
 - [6]- J. D. Finegan and R. W. Hoffman *J. Appl. Phys.* 30, 597 (1959).
 - [7]- H. Windishman, *Crit. Rev. In Sol. State and Mater Sci*, 17, 547 (1992).
 - [8]- A.M. Myers, J. R. Doyle, J. R. Abelson and D. N. Ruzic, *J. Vac. Sci. Technol*; A9, 614, (1991).
 - [9]- J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol*; A4, 3059 (1986).