

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**Université Ibn Khaldoun - Tiaret**  
Faculté des Sciences de la Matière  
Département de Physique

## **Mémoire**

Présenté par

**Aouinet Mechri**

Pour obtenir le diplôme de

***Master***

**Spécialité: Génie des Matériaux**

**Sujet :**

*Etude microstructurale du silicium nanocristallin  
hydrogène déposé par pulvérisation cathodique  
magnétron radio fréquence (RFMS)*

Soutenue le 17 Juin 2014

Devant le jury:

<b>Mr A. BOUAZA</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>
<b>Mr D. SENOUCI</b>	<b>M.A.A</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr L. HALLIS</b>	<b>M.A.A</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr R. BAGHDAD</b>	<b>Professeur</b>	<b>Directeur de Mémoire</b>

## **Dédicace**

*Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je  
vous  
porte, ni la plus profonde gratitude que je vous témoigne. Pour tous les  
efforts et les sacrifices que vous avez fait pour me voir un jour réussir  
vous êtes la plus grande bénédiction de DIEU.*

*A ma mère qui a tout sacrifiée pour moi ; qui a rendu très simple tout ce  
qui était compliqué pour moi.*

*A mon père qui ma toujours aidé tout au long de ma vie  
et mon père : ABED*

*”رحمه الله و اسكنه فسيح جنانه”*

*A ma femme A mes enfant A mes très chers amis*

*Pour tout ceux que me connaissent et qui m'aiment  
A toute personne que j'ai connu même si c'est pour une minute dans ma  
vie.*

**AOUINET MECHRI**

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé en collaboration entre le laboratoire de Génie Physique de l'Université Ibn-Khaldoun, Tiaret (Algérie).*

*J'exprime ma profonde reconnaissance au Docteur **Rachid BAGHDAD**, directeur du groupe "Conception et Modélisation des Matériaux pour l'Optoélectronique C2MO", pour m'y avoir accueilli, pour avoir assuré la direction de ce mémoire de master. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée et la liberté de travail qu'il m'a laissé prendre durant mon séjour dans le laboratoire de Génie Physique.*

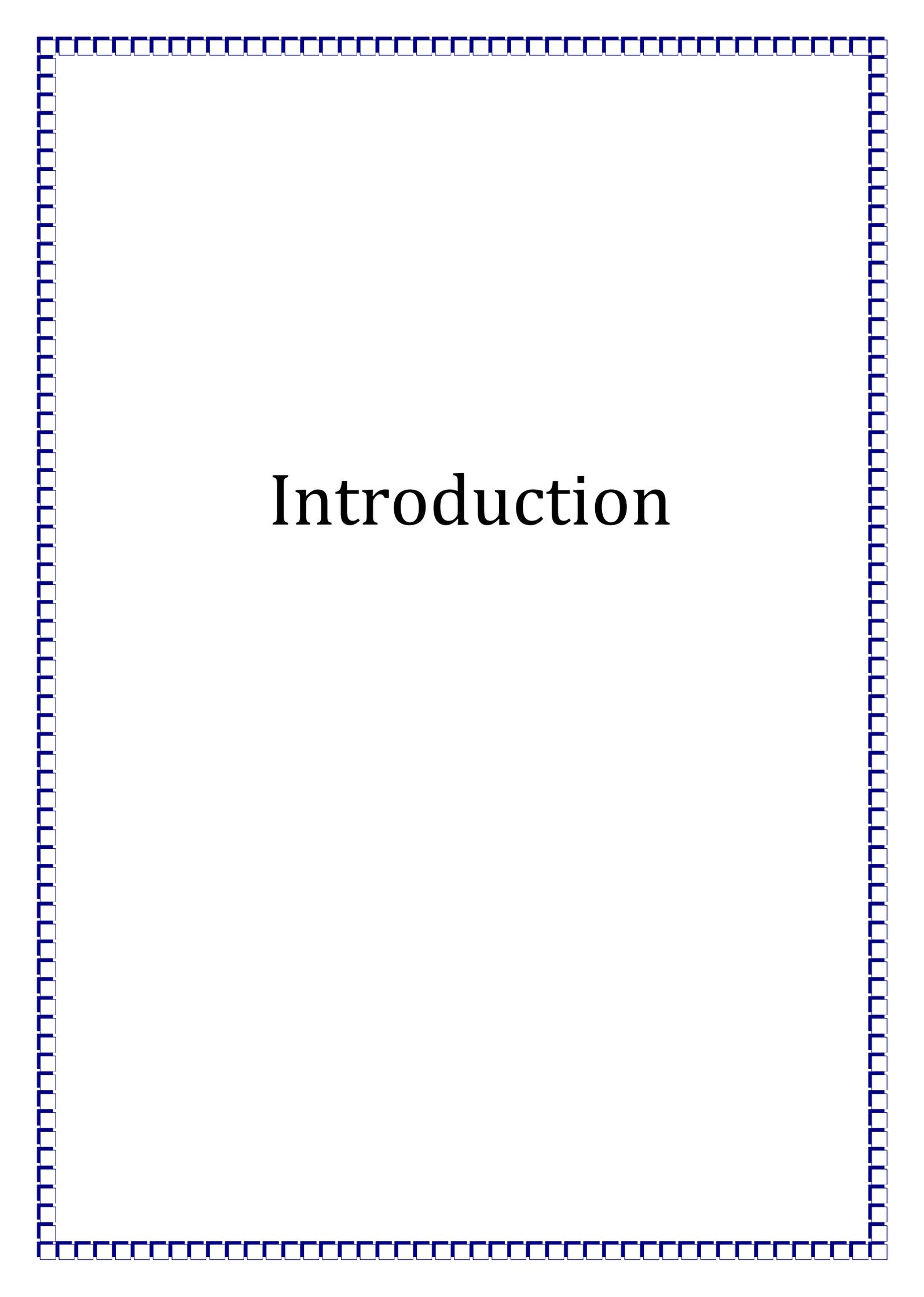
*Je voudrais également remercier le Professeur **A. BOUAZA**, Directeur du laboratoire de Génie Physique d'être le président de mon jury.*

*Je remercie aussi les Docteurs **D. SENOUCI** et **L. HALLIS**, de m'avoir fait honneur d'être parmi les membres du jury.*

## Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b><u>Chapitre I : Généralités sur le silicium Techniques de dépôt des couches minces.....</u></b>	<b>4</b>
I- Propriétés du silicium monocristallin, amorphe et nanocristallin .....	4
I-1- Cas du silicium monocristallin (c-Si) .....	4
I-2- Cas du silicium amorphe .....	5
I-3- Cas du silicium amorphe hydrogéné .....	9
I-4- Cas du silicium micro ou nanocristallin.....	12
I- Méthodes générales de dépôt des couches minces.....	16
I-1- Les techniques à dissociation chimique en phase vapeur (CVD).....	16
a- <i>CVD thermique</i> .....	16
b- <i>HOMOCVD</i> .....	18
c- <i>Dissociation par voie optique (Photo-CVD)</i> .....	18
d- <i>Dissociation par voie électrique (PECVD)</i> .....	18
I-2- Dépôt en phase vapeur physique « PVD » .....	19
a- <i>Evaporation sous vide</i> .....	19
b- <i>Epitaxie par jet moléculaire (MBE)</i> .....	20
c- <i>L'ablation laser</i> .....	21
d- <i>La pulvérisation cathodique</i> .....	21
II- Conditions de dépôt de nos échantillons .....	33
II-1- préparation des substrats.....	33
II-2- Préparation des échantillons .....	33
Références .....	35
<b><u>Chapitre II : Techniques de caractérisation .....</u></b>	<b>38</b>
I- Introduction.....	38
II- Profilométrie.....	38
III- Spectroscopie infrarouge.....	39
IV- Spectroscopie Raman.....	49
Références .....	61

<b><u>Chapitre III : Résultats et discussions</u></b> .....	<b>63</b>
I- Introduction.....	63
II- Spectroscopie d'absorption infrarouge .....	64
III- Spectroscopie de diffusion Raman.....	74
V- Synthèse et conclusion.....	76
Références .....	77
<b><u>Conclusion</u></b> .....	<b>79</b>
<b><u>Annexe 1 : Mécanisme de croissance des couches</u></b> .....	<b>80</b>



# Introduction

L'étude des semi-conducteurs à base de silicium a toujours été en étroite relation avec le développement de la technologie des dispositifs électroniques ou photovoltaïques. Cependant les recherches ont toujours revêtu un double intérêt, pratique et théorique, permettant d'une part d'étudier les systèmes désordonnés, et d'autre part de déboucher sur la fabrication de nouveaux matériaux ou de dispositifs utilisables en microélectronique ou en conversion photovoltaïque.

En effet, le silicium abonde sur notre planète, sa teneur dans la croûte terrestre est estimée à 27% en masse ce qui le classe au second rang, après l'oxygène (O<sub>2</sub>). Toutefois, l'obtention du silicium monocristallin s'est avérée très coûteuse et pour pallier à cet inconvénient technico-économique de nouveaux axes de recherches ne cessent de se développer afin de réaliser de nouveaux matériaux à base de silicium, comme le silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) et le silicium micro/ nanocristallin hydrogéné ( $\mu$ /nc-Si :H).

Le silicium amorphe, dont les liaisons pendantes sont saturées par hydrogénation et en relaxant les contraintes du matériau, dues au fait que l'on peut construire un système amorphe « presque parfait » avec des liaisons de type sp<sup>3</sup>. L'hydrogène dans le silicium amorphe contribue à diminuer la densité d'états électronique dans la bande interdite. Le silicium amorphe hydrogéné présente l'avantage d'avoir un fort coefficient d'absorption et une aptitude à être déposé en grandes surfaces. Néanmoins ce matériau a une mobilité des porteurs faible et se dégrade sous illumination prolongée (effet Staebler-Wronski).

Le silicium déposé en couches minces, sous forme nanocristalline, a connu un regain d'intérêt depuis le début des années 90 ; grâce à ses caractéristiques importantes qui sont, la grande échelle d'intégration et les faibles coûts de production. Aujourd'hui, une véritable industrie du silicium micro/nanocristallin et de ses alliages est en place. Les multiples applications concernent entre autre la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire, les transistors en couches minces ou TFT (Thin Film Transistors) pour écrans plats à cristaux liquides à matrice active, ou encore les tambours xérogaphiques pour photocopieurs et les détecteurs pour la radiographie X...etc.

Sur le plan fondamental, le silicium micro/nanocristallin appartient à une autre famille de matériaux différente de celles de l'amorphe et du cristallin. Le  $\mu$ /nc-Si :H est en effet un matériau hétérogène composé de petites cristallites, de tailles 3 à 50 nm en général,

« baignant » dans une matrice amorphe; cette hétérogénéité confère au matériau des propriétés particulières [1], ouvrant la voie à de nouvelles activités de recherche. La première publication relative au dépôt du silicium microcristallin date d'il y a 30 ans [2], mais les mécanismes de croissances de ce matériau sont encore l'objet de controverse. Si l'hydrogène est en effet reconnu comme élément déterminant dans sa formation, son rôle spécifique dans la nucléation des cristallites de même que la zone (surface ou volume) où se déroule cette nucléation est aujourd'hui un sujet à débat. D'autre part, l'hétérogénéité du  $\mu$ /nc-Si :H conduit à une grande dispersion de ses propriétés ; ce qui rend la comparaison des résultats expérimentaux obtenus par des groupes de recherche différents très délicate.

Cette forme qui semble plus stable que le silicium amorphe a d'ores et déjà fait l'objet de multiples travaux visant à proposer diverses méthodes de fabrication et de caractérisation. Le silicium micro/nanocristallin s'obtient par deux voies. La première est le dépôt direct sous forme micro/nanocristalline, le substrat étant chauffé de 200 à 500°C selon les techniques ; la deuxième voie est la cristallisation de la couche amorphe après le processus de dépôt par un recuit thermique à une température généralement élevée. Cependant l'élaboration de couches minces de silicium micro/nanocristallin de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur pour la fabrication de transistors en couches minces, d'hétérojonctions ou encore de cellules solaires nécessite la production de telles couches avec des vitesses de dépôts relativement élevées. Un autre objectif majeur est de faire croître ces couches minces à partir d'un procédé à basse température (< 200°C) qui soit compatible avec l'utilisation de substrats (verres ou polymères) sujets à des problèmes de stabilité thermique.

L'objectif de ce travail est l'étude du rôle de l'hydrogène dans la cristallisation du silicium déposé par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence (RFMS) à différentes puissances radiofréquences, nos échantillons ont été déposés à la température ambiante et à la pression de 3 Pa.

Afin d'accéder à tous les renseignements possibles sur notre matériau, nous avons eu recours à plusieurs techniques de caractérisation telles que la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR), la spectroscopie Raman.

Nous présentons dans le premier chapitre l'état de l'art et des généralités sur le silicium.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des différentes techniques de dépôt utilisées pour la fabrication de ces couches minces de silicium. Nous insisterons plus particulièrement sur la pulvérisation cathodique radiofréquence à cathode magnétron qui a été utilisée au cours de cette étude les différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées au cours de ce travail..

Nous présenterons dans le troisième chapitre sera consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus sur les propriétés vibrationnelles et des propriétés structurales Les résultats obtenus pour les propriétés optoélectroniques seront présentés et discutés dans le chapitre III. Nous terminerons l'exposé par une conclusion générale.

**Bibliographie de l'introduction**

[1]- C. Godet, Thèse de Doctorat, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay (1987).

[2]- S. Veprek et V. Mareck, solid-State Electronics (Pergamon, New-York), vol. 11, p.683 (1968).

# Chapitre I

*Généralités sur le silicium*  
*Techniques de dépôt des*  
*couches minces*

## **I- Propriétés du silicium monocristallin, amorphe et nanocristallin :**

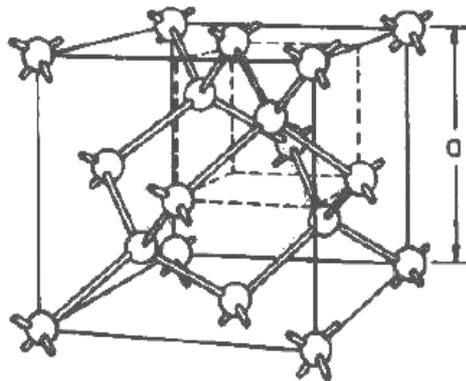
Nous présenterons dans ce chapitre les structures atomique et électronique du silicium amorphe et nanocristallin et les comparer à celles de l'élément de base, le silicium monocristallin.

Ces dernières années ont vu le développement d'un grand nombre de techniques originales pour le dépôt des films minces. La nécessité d'inventer de nouveaux matériaux pour les besoins du traitement de surface, de la microélectronique, des photopiles et du stockage de l'information, a motivé de nombreuses innovations techniques. Parmi toutes ces innovations, les méthodes de dépôt assisté par plasma sont parmi les plus fécondes, qu'il s'agisse d'une simple pulvérisation cathodique ou de processus plus complexes par exemple un plasma réactif.

### **I-1- Cas du silicium monocristallin (c-Si) :**

Le silicium abonde dans toutes les roches courantes (excepté les calcaires) ; sa teneur dans la croûte terrestre est estimée à 27% en masse, ce qui le classe au second rang, après l'oxygène O<sub>2</sub>. On ne le trouve jamais à l'état natif, mais plutôt sous forme de silice (dioxyde de silicium, SiO<sub>2</sub>, composant principal du sable) et de silicates (en particulier les aluminosilicates). Bien que du silicium impure ait été isolé, vers 1820, par le suédois Jöns Jacob Berzelius, ce n'est qu'en 1854 que le Français Henri Sainte-Claire-Deville obtient un échantillon pur cristallisé.

Le silicium cristallin est l'élément de la colonne IV de la table de classification périodique, il présente une couche électronique externe contenant 4 électrons ([Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup> et forme des liaisons de type sp<sup>3</sup> avec les atomes voisins (liaison covalente Si-Si à une énergie de 2.5 eV). Il résulte de cette hybridation sp<sup>3</sup> une structure cristallographique de type diamant avec un paramètre de maille a=5.43 Å, figure I-1 [1] :



**Figure I-1 : Structure diamant.**

Cette structure atomique admet la symétrie de translation qui caractérise l'arrangement atomique des semi-conducteurs cristallins et elle va obéir à la théorie quantique par les fonctions d'onde de Bloch sous la forme  $\phi(\vec{r}) = U_k(\vec{r})\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$  où  $U_k(\vec{r})$  sont des fonctions périodiques de même période que le potentiel cristallin, et  $\vec{k}$  le vecteur d'onde associé à la première zone de Brillouin. Cette périodicité va donner une bande d'énergie interdite vide dans laquelle ne se trouve aucun état ( $E_g=1.1$  eV) entre la bande de valence ( $E_V$ ) et la bande de conduction ( $E_C$ ) voir figure I-2.

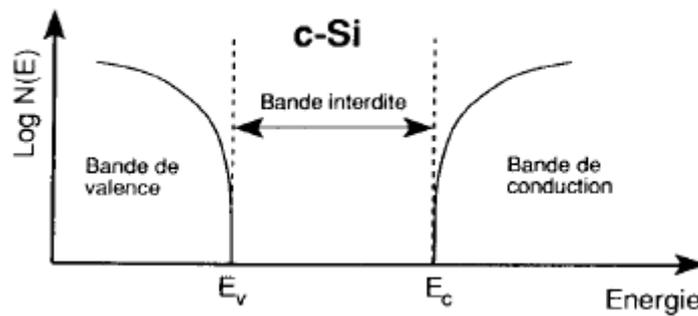
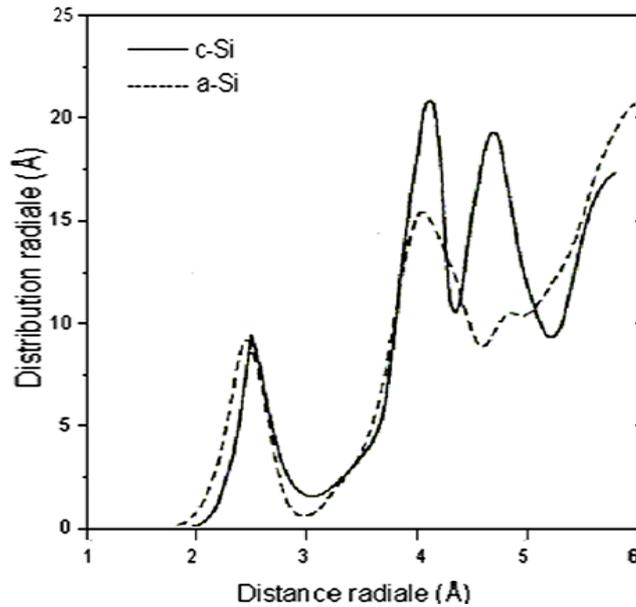


Figure I-2 : Bandes d'énergie des semi-conducteurs cristallins.

### I-2- Cas du silicium amorphe :

#### *a- Structure atomique :*

L'étude des semi-conducteurs amorphes est très complexe comparée à celle des semi-conducteurs cristallins (c-Si). En effet la structure d'un semi-conducteur amorphe est caractérisée par la perte d'ordre à longue distance. Cependant, l'ordre à courte distance s'étendant aux premiers atomes voisins et, dans une moindre mesure, aux seconds est conservé. Cette propriété a été soulignée pour la première fois par Moss et Graczyk [2]. L'analyse de la fonction de distribution radiale F.D.R du silicium amorphe obtenue à partir des mesures de diffraction électronique, comparée à celle du silicium cristallin [3] conduit aux constatations suivantes (voir figure I-3) :



**Figure I-3 : Fonctions de distribution radiale associées au silicium cristallin (c-Si) et au silicium amorphe (a-Si).**

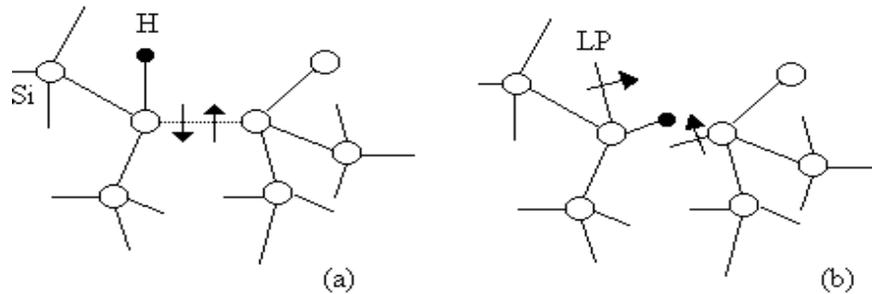
- la présence d'un premier pic, qui a pratiquement la même position que celle associée au cristal indiquant que la distance inter atomique dans le a-Si, est pratiquement la même que celle dans c-Si. L'aire sous ce pic est également la même que celle sous le pic associé au cristal, c'est à dire qu'il y a le même nombre de premiers voisins (4 atomes) dans l'amorphe et dans le cristal.
- La présence d'un deuxième pic suggère que le nombre de seconds voisins est le même que dans le cristal (12 atomes).
- Enfin, l'absence du troisième pic dans le cas du a-Si indique que l'ordre à longue distance est perdu dans celui-ci. Seul persiste donc, l'ordre à courte distance. Ce dernier dépend du nombre des premiers voisins, de leur distance et des angles que font les liaisons entre elles.

Dans la structure amorphe, le tétraèdre reste l'élément de base. Cependant, le second pic FDR est plus large dans le cas de l'amorphe ; ceci suggère une légère fluctuation de la position ( $0.03 \text{ \AA}$ ) due à une dispersion ( $\delta\theta = 109^{\circ},28'$ ) de l'angle de liaison, et une légère distorsion ( $\delta a/a$  peut aller jusqu'à 3%) de la longueur de liaison.

La conséquence immédiate des fluctuations de ces angles de liaisons ainsi que celles observées pour les angles diédraux est de faire apparaître des particularités cristallographiques présentes dans le a-Si, telles que l'existence d'anneaux à nombre impair d'atome (5 ou 7) ou de liaisons pendantes ; contrairement au cristal qui n'est formé que d'anneaux comportant un nombre pair d'atomes.

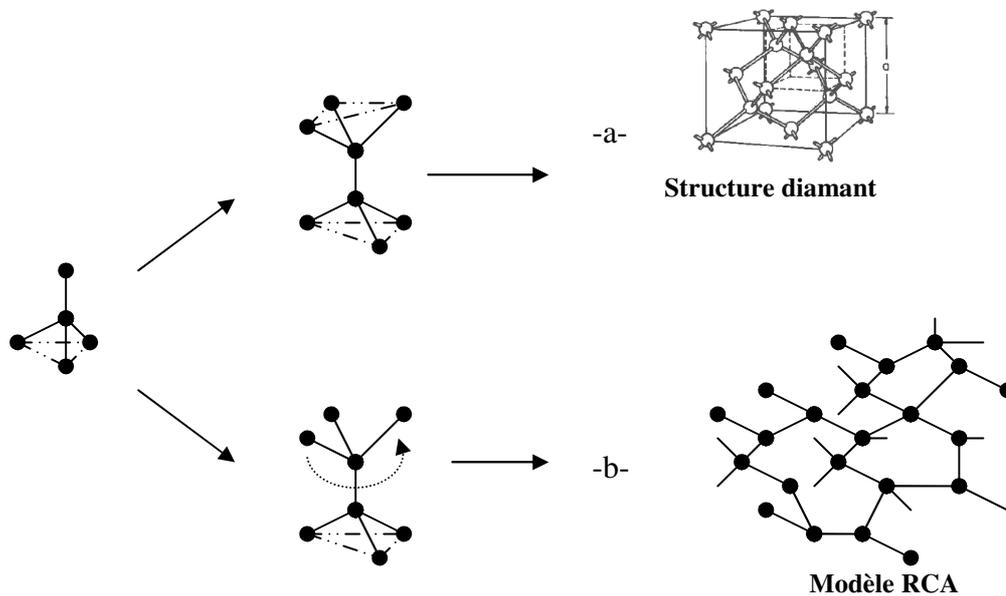
Il est clair que le silicium amorphe présente des défauts, telles que les liaisons pendantes qui sont des liaisons Si qui ne sont pas satisfaites (voir figure I-4), et les

hétérogénéités structurales à différentes échelles. Il est d'autre part évident que ces défauts et inhomogénéités doivent dépendre très fortement, en nature, en proportion et en distribution de la technique de préparation et des conditions de dépôt.



**Figure I-4 : Représentation schématique de (a) la rupture de la liaison Si-Si (b) diffusion H et de la création de deux liaisons pendantes LP[4].**

Plusieurs modèles topologiques ont été proposés pour décrire la structure atomique du silicium amorphe, le plus célèbre est celui du réseau continu aléatoire (RCA) [5], qui considère que chaque atome est toujours parfaitement coordonné sous forme tétraédrique avec ses proches voisins, mais tout en laissant libre la valeur de l'angle diédral. Voir figure I-5 :

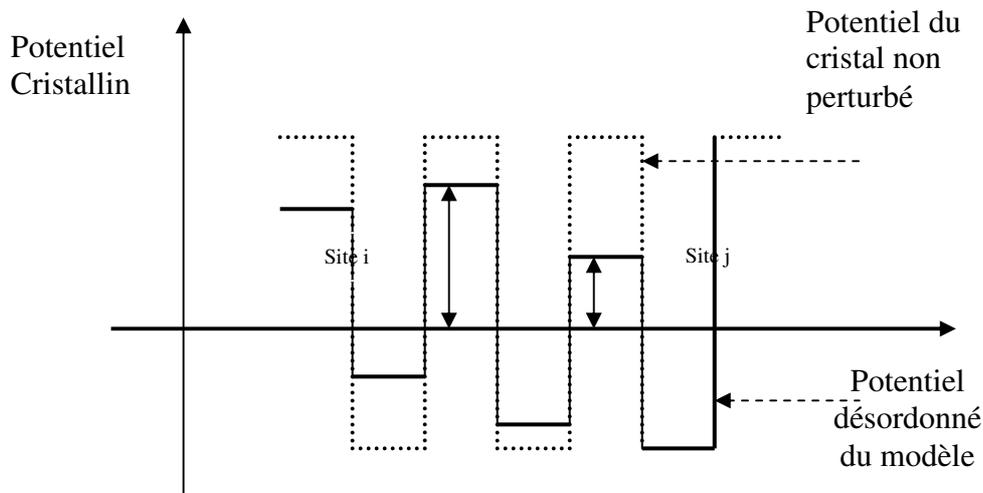


**Figure I-5 : Empilement de l'unité tétraédrique : a- Cas du réseau cristallin (structure diamant), b- Cas de l'amorphe (Modèle RCA).**

### **b- Structure électronique :**

L'absence d'ordre à longue distance n'autorise pas l'application de la théorie des bandes d'énergie et ne permet pas la description des états électroniques par une structure de bande  $E(k)$ .

Les états électroniques d'un semi-conducteur monocristallin parfait sont décrits par des fonctions d'ondes de Bloch délocalisées sur tout le matériau. On sait également que les défauts (impuretés, lacunes, dislocations) peuvent introduire des états localisés dans le gap. A partir du modèle du potentiel aléatoire, Anderson [6], a montré que les états localisés peuvent aussi être engendrés par le désordre. On utilise une approche de liaisons fortes et le fait que ce modèle est basé sur un arrangement périodique de puits de potentiel dont la profondeur varie aléatoirement autour d'une valeur moyenne (voir figure I-6), on montre que selon l'intensité de l'écart du puits par rapport à la moyenne, les états électroniques peuvent être soit étendus sans toutefois être des états de Bloch soit encore un mélange d'états localisés et étendus. Ces états localisés se manifestent dans les queues de bandes.



**Figure I-6 : Formes des puits de potentiel (Hauteurs des puits aléatoires).**

Bien que le modèle d'Anderson montre l'effet du désordre sur la nature des fonctions d'onde des électrons dans un amorphe, il ne précise ni la nature chimique ni la nature géométrique du désordre. Weaire et Thorpe [7], ont été les premiers à montrer que dans le silicium amorphe pur (a-Si) l'ordre à courte distance (ie : liaisons fortes avec des interactions entre 1<sup>er</sup> voisins) sont séparés en énergie par un gap et que dans chaque bande la moitié des états sont localisés.

Singh [8], a montré que la fluctuation des angles et des longueurs des liaisons conduit à la formation d'étroites queues de bandes d'états séparées en énergie par un gap et que le désordre électronique introduit des états au sommet de celles-ci.

La distribution en énergie de la densité d'états de queues de bandes a été beaucoup étudiée théoriquement et expérimentalement. Cette densité a été étudiée, par Halperin et Lax [9], en utilisant l'approche de la localisation des porteurs libres par la fluctuation de l'énergie potentielle avec une longueur de corrélation  $L$  et un minimum d'énergie de localisation qui ne dépend pas du désordre.

Néanmoins, à trois dimensions la densité des queues de bandes est en désaccord avec la forme exponentielle observée dans le coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie des photons qui est attribuée aux transitions faisant intervenir les états de queues de bandes. Soukoulis et al [10] ont complété les travaux de Halperin et Lax et ont suggéré que le minimum de l'énergie de localisation dépend du désordre comme l'avait proposé Thouless [11].

Selon Soukoulis et al [10], la densité d'états des queues de bandes est précisément

exponentielle et elle est de la forme :

$$N(E) \approx \exp\left(-\frac{8\pi\hbar^2\xi_0}{m^*w^2L^3}\right)|E|$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck,  $m^*$  est la masse effective des porteurs localisés,  $\xi_0$  est la valeur critique de la longueur de corrélation pour des fluctuations d'amplitude des états étendus,  $w^2$  est la variance du potentiel aléatoire et  $|E|$  est l'énergie mesurée au seuil de mobilité  $E_c$ .

### I-3- Cas du silicium amorphe hydrogéné :

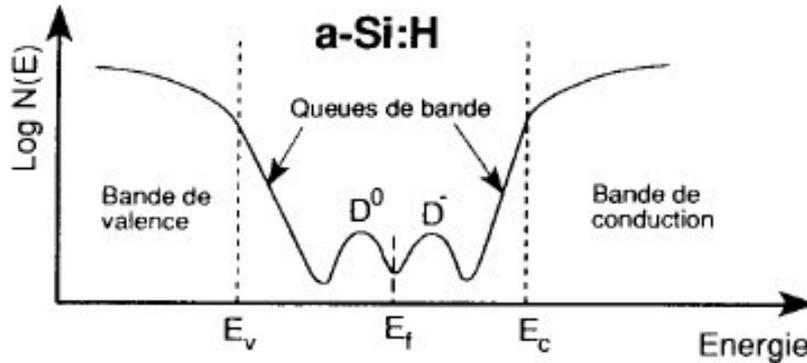
Le silicium amorphe pur, non hydrogéné, préparé par diverses techniques, s'est révélé être un matériau peu intéressant du point de vue des applications. Cela est dû essentiellement à la valeur élevée de la densité des états profonds ( $10^{19}$ - $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ ) qui limite son utilisation en tant que semi-conducteur.

#### a- Rôle de l'hydrogène :

Comparativement au silicium cristallin qui contient une densité d'états dans la bande interdite de l'ordre de  $10^{10}/\text{cm}^3$ , le silicium amorphe pur, a-Si, contient une densité d'états dans la bande interdite de l'ordre de  $10^{19}$ - $10^{20}/\text{cm}^3$ . De tels défauts jouent le rôle de pièges pour les porteurs et par conséquent altèrent les propriétés électroniques de ce matériau.

Pour obtenir du silicium amorphe d'une qualité électronique meilleure, il faudrait réduire cette densité d'états en passivant le plus grand nombre possible de défauts, qui sont principalement des liaisons brisées.

L'hydrogène est l'un des candidats le mieux adapté pour accomplir cette tâche, car il peut saturer ces liaisons brisées. L'hydrogène incorporé dans le matériau a-Si conduit à la diminution de la densité d'états dans la bande interdite  $10^{19}/\text{cm}^3$  à  $10^{15}/\text{cm}^3$ , et un tel matériau devient plus facile à doper que le a-Si pur [12]. (voir figure I-7) :



**Figure I-7 : Schéma de la densité d'état du a-Si :H.**

De même que l'incorporation de l'hydrogène induit la diminution de la densité d'états dans le pseudo-gap, la densité d'états localisés dans les queues de bandes, due au désordre, et aux liaisons tendues ou distordues (distance inter atomique plus longue ou angle de liaison anormal), s'en trouve également diminuée (voir figure I-8). En effet, l'hydrogène relaxe la matrice amorphe, en réduisant les distorsions des angles, ce qui est en bon accord avec les résultats de la F.D.R obtenus pour des échantillons de a-Si post-hydrogénés qui révèlent que l'hydrogène, altère la forme des pics. Ces résultats sont interprétés comme étant dus à une relaxation du voisinage immédiat du site Si-H résultant de la diminution des contraintes locales [13-14].

Cependant, les effets de l'hydrogénation restent difficiles à comprendre [15].

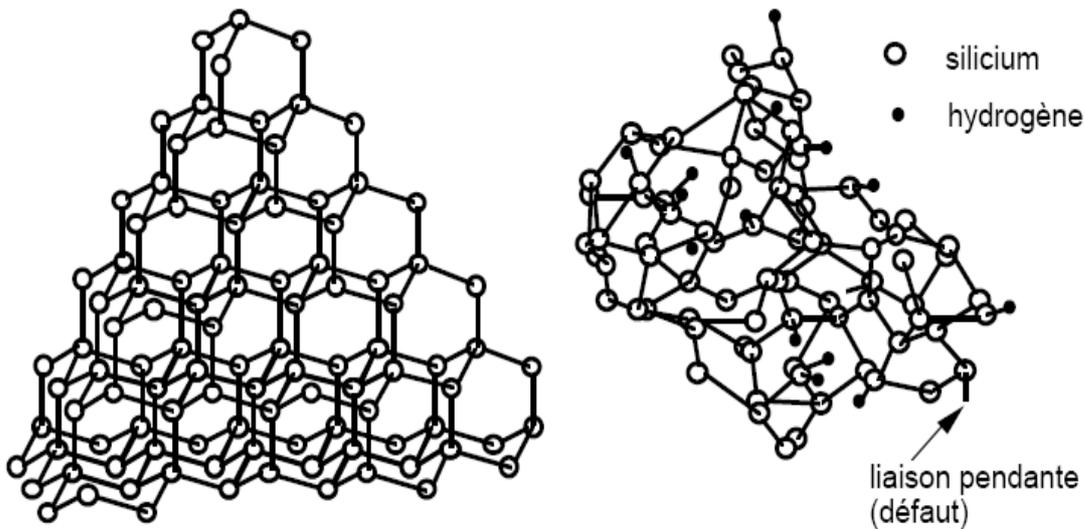


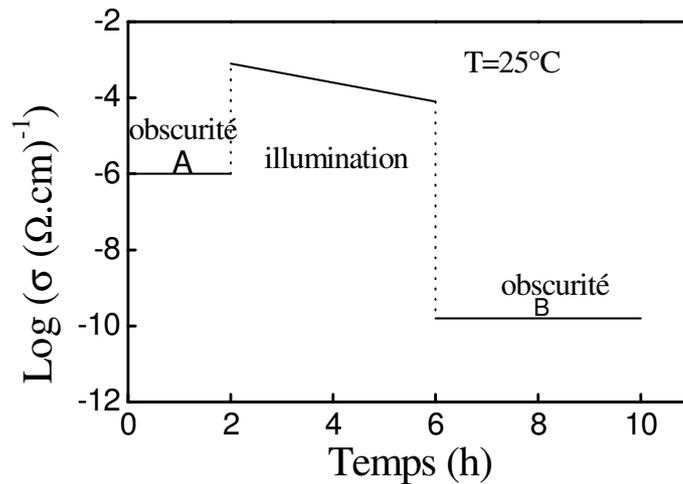
Figure I-8 : Structure cristalline et amorphe.

L'hydrogène non lié joue aussi un rôle important dans la relaxation de la matrice amorphe. Il a été établi, expérimentalement, qu'il existe des "microcavités" de la taille d'environ d'une centaine d'atomes de Si (atomes manquants) occupées par de l'hydrogène moléculaire sous pression [16-17].

Il existe également dans le a-Si :H des hétérogénéités consistant en une structure biphasique, l'une composée d'îlots à quelques pour cent d'hydrogène (3%) principalement sous forme de liaison Si-H, et l'autre de zone dite 'tissu' à plus grande concentration d'hydrogène [18], où les atomes d'hydrogène peuvent occuper différents types de sites autres que celui de la liaison Si-H isolée. Tapissant les surfaces de ces microcavités, des liaisons pendantes peuvent se reconstruire en contractant des liaisons éventuellement faibles ; celles-ci vont alors donner lieu à des états liants et anti-liants participant aux queues de bandes.

L'hydrogène joue aussi un rôle crucial dans certains mécanismes microscopiques observés dans la a-Si :H, en particulier dans la métastabilité photo induite et thermique. La dégradation des propriétés électroniques induite par ces deux phénomènes est en effet généralement attribuée à la mobilité de l'hydrogène lié avec cependant une différence fondamentale dans le rôle qu'il peut jouer. Dans le première cas, l'hydrogène est supposé venir se fixer sur l'une des liaisons pendantes créées sous illumination grâce à l'énergie de recombinaison des paires électron trou photo excitées, ce qui empêche leur reconstruction lorsque cesse l'illumination [19]. Dans le deuxième cas, il diffuse de façon dispersive d'un site à l'autre et casse les liaisons distordues Si-Si ; les liaisons pendantes ainsi créées seront stabilisées ensuite par l'hydrogène [20], ce qui explique la métastabilité à basses températures lorsque celui-ci ne peut plus diffuser.

L'éclairement intense et prolongé ou l'exposition à une irradiation d'ions, d'électrons ou de rayons X, du a-Si:H peut présenter certains effets métastables : 'effet *Stabler-Wronski*' [21-22]. Il a été observé que la photoconductivité décroît d'un facteur de l'ordre de 10 durant l'éclairement. Après éclairement la conductivité sous obscurité décroît d'environ 5 ordres de grandeur par rapport à celle mesurée avant l'éclairement (voir figure I-9).



**Figure I-9 : Décroissance de la conductivité en fonction du temps d'illumination.**

Cet effet peut être '*guéri*' par un recuit thermique, mais il reste l'inconvénient majeur quant à l'efficacité opérationnelle des cellules solaires. Plusieurs modèles ont vu le jour afin d'expliquer ce phénomène, parmi lesquels celui basé sur la rupture des liaisons faibles Si-Si par photoexcitation [23], donnant ainsi naissance à deux liaisons pendantes métastables supplémentaires. Un atome d'hydrogène provenant d'un site Si-H proche, s'intercale entre les deux nouvelles liaisons brisées.

Un autre modèle a été proposé par Adler [24], suggère que la diffusion de l'hydrogène ainsi que la rupture de la liaison faible Si-Si ne jouent pas de rôle dans le processus. Ce modèle suppose un changement dans la charge ou dans les états d'hybridation des liaisons pendantes.

#### **I-4- Cas du silicium micro ou nano-cristallin :**

Outre l'effet Staebler-Wronski qui est particulièrement dommageable pour les applications photovoltaïques, les couches de a-Si:H sont très absorbantes dans la gamme des hautes énergies (< 2eV) et leur conductivité peu satisfaisante.

Le silicium, nano ou microcristallin hydrogéné ou non, comprend des cristallites enveloppées dans une matrice amorphe. La taille et la forme de ces cristallites peuvent être

caractérisées directement par microscopie électronique à haute résolution [25], et la microscopie à force atomique [26], les quelles révèlent une forme ellipsoïdale des cristallites dans des films nanocristallins.

Cette forme ellipsoïdale a été attribuée à l'anisotropie de croissance des différents plans cristallins (mesurés selon différentes directions cristallographiques) [27]. L'autre grand intérêt du  $\mu\text{-Si:H}$  vient du fait qu'il peut être élaboré à des températures  $< 300^\circ\text{C}$  et sa technologie est totalement compatible avec celle du  $\text{a-Si:H}$  [28]. Cette basse température de dépôt est un grand avantage du  $\mu\text{-Si:H}$  par rapport au silicium polycristallin dont la température de dépôt est de l'ordre de  $500\text{-}650^\circ\text{C}$  [29]. De nombreuses observations macroscopiques ainsi que des caractérisations microscopiques ont été réalisées, en utilisant diverses techniques, sur la structure des couches  $\mu\text{-Si:H}$  telles que la diffraction des rayons X [30], la microscopie électronique en transmission, la spectroscopie Raman [31, 32], la spectroscopie d'absorption infrarouge [33]. Toutes les études structurales montrent que le silicium microcristallin hydrogéné est défini comme un matériau structurellement inhomogène constitué de petites cristallites, ayant une taille de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, enveloppées dans une matrice amorphe.

Le silicium nano/microcristallin hydrogéné peut être déposé à basse température ( $<300^\circ\text{C}$ ) et en utilisant les mêmes techniques de dépôt que le  $\text{a-Si:H}$  telles que la décomposition du gaz silane  $\text{SiH}_4$  dans une décharge luminescente (PECVD) [34, 35], la pulvérisation cathodique d'une cible de silicium monocristallin pur [36,37,38], la décomposition thermique d'un dihydruure [39], ou par recuit laser ou thermique d'une couche de silicium amorphe [40].

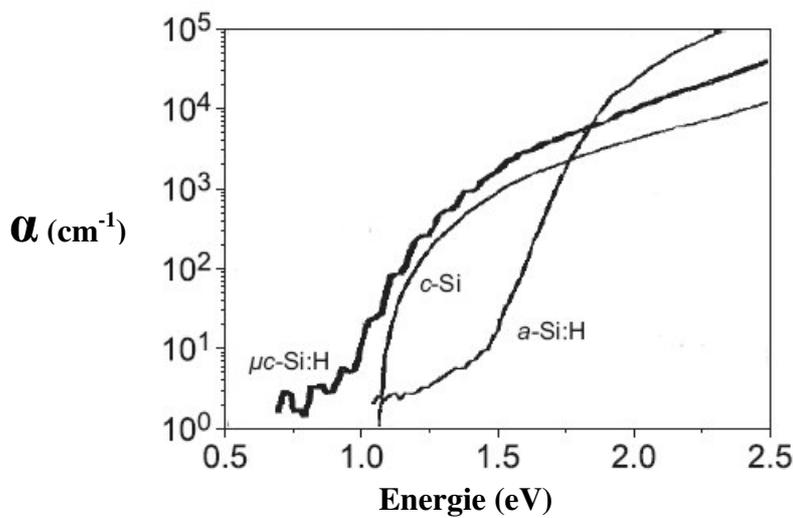
Les propriétés des couches de silicium nano/microcristallin dépendent fortement de la fraction volumique cristalline qui varie de quelques pourcents à plus de 90%, de la taille moyenne des cristallites et de leur distribution, mais également de la nature des joints de grains, de la matrice amorphe, de la fraction de vide, ou encore du contenu et de la configuration des liaisons atomiques de l'hydrogène.

Une compréhension du mécanisme de croissance de ce matériau est importante pour contrôler plus précisément les propriétés structurales et optoélectroniques de celui-ci.

Plusieurs modèles ont été proposés pour la croissance de couches du silicium nano/microcristallin hydrogéné déposées par PECVD. Dans ces modèles l'hydrogène a le principal rôle pour la formation de ce matériau. Le premier modèle se base sur l'idée que les atomes d'hydrogène réagissant avec la surface et augmentent la diffusion de surface des radicaux adsorbés tels que  $\text{SiH}_3$  à travers une couverture suffisante de la surface de croissance

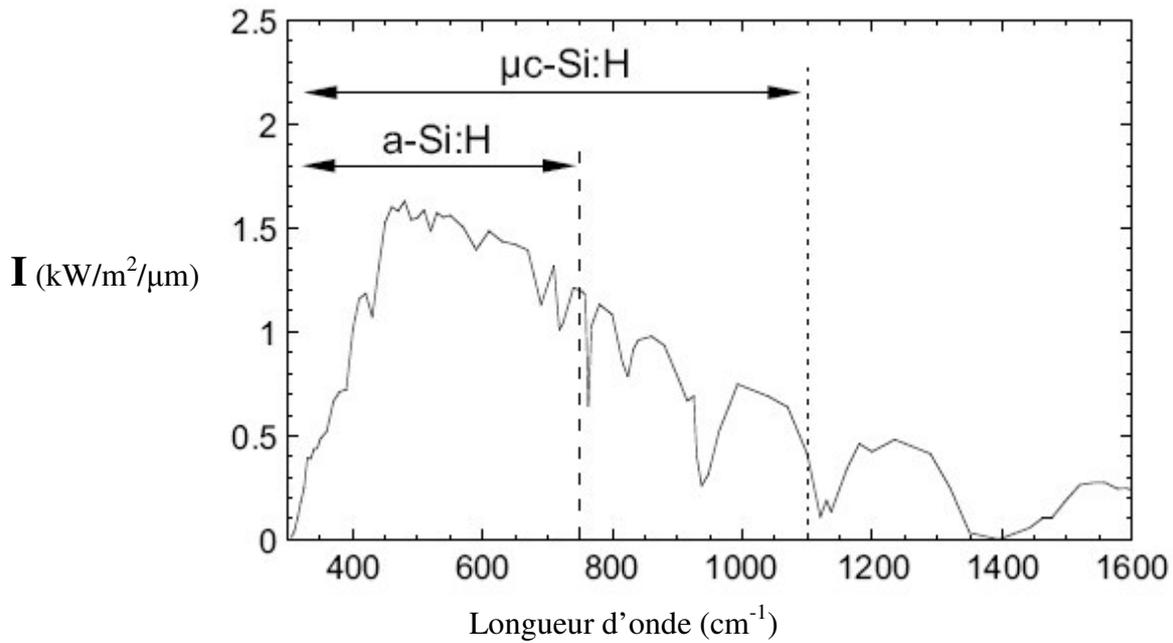
de la couche avec l'hydrogène [41]. Dans le deuxième modèle les atomes agissent comme un 'décapant' pour former des espèces volatiles et réalisent une condition d'équilibre chimique entre le dépôt et le décapage de la surface de la couche en croissance [42]. Dans le dernier modèle, les atomes d' $H_2$  diffusent à l'intérieur de la zone de croissance d'environ plusieurs dizaines de nm et agissent sur la transformation de la phase amorphe en phase cristalline [43].

Les propriétés optoélectroniques du nano/micro Si :H sont très différentes de celles du c-Si et du a-Si :H. Ainsi le nano/micro Si :H peut absorber les photons de faibles énergies alors que le silicium amorphe absorbe efficacement les photons de hautes énergies (figure I-10) :



**Figure I-10 : Coefficients d'absorption typiques du c-Si, a-Si :H et  $\mu$ c-Si :H, [44].**

Une cellule solaire à base de a-Si :H absorbe les photons de longueur d'onde inférieure à 600 nm (bleu-vert) alors qu'une cellule à base de Si nano/microcristallin peut absorber les photons de longueur d'onde supérieure (rouge, proche infrarouge) (Figure I-11) :



**Figure I-11 : Spectre solaire AM1.5 ( $1000\text{W/m}^2$ ) en fonction de la longueur d'onde.**

Il a été montré qu'à température ambiante le silicium nano/micro hydrogéné a une conductivité à l'obscurité  $\sigma_d$  de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  suivant les groupes de recherche [45,46].

Depuis que le nano/micro Si :H été obtenu par transport chimique en utilisant un plasma d'hydrogène en 1968 par Veprek et al. [47], ce matériau n'a pas tout de suite été utilisé comme matériau actif dans les cellules solaires et dans les transistors en couches minces. En effet le nano/micro Si :H montrait un fort caractère semi-conducteur de type n et une large densité de défauts.

Dès les années 1990, l'équipe IMT de Neuchâtel (Suisse) a élaboré en série une cellule en silicium amorphe et une cellule en silicium microcristallin qui donnèrent lieu à des cellules solaires tandem du type 'micromorphe' qui permettent d'absorber davantage de lumière et donc d'avoir un rendement de conversion plus important que les cellules solaires simples en silicium amorphe ou même que les tandem a-Si :H/a-Si :H [48]. Tout ceci montre par conséquent l'intérêt de développer les études menées sur le silicium micro/nano-cristallin hydrogéné ( $\mu/\text{nc-Si :H}$ ).

## I- Méthodes générales de dépôt des couches minces :

L'appellation couche mince est réservée à des films d'épaisseur micrométrique ou submicrométrique. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition). La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure II-1

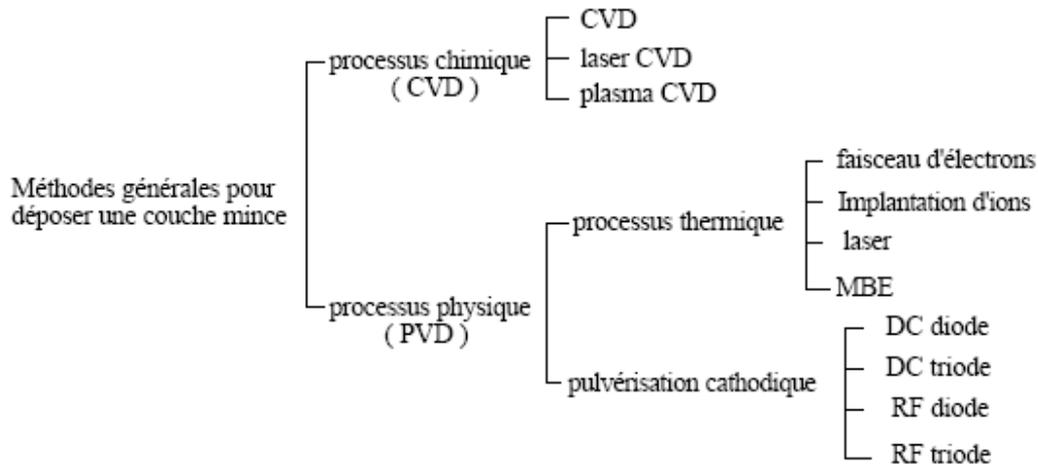


Figure II-1 : Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide

### I-1- Les techniques à dissociation chimique en phase gazeuse (CVD):

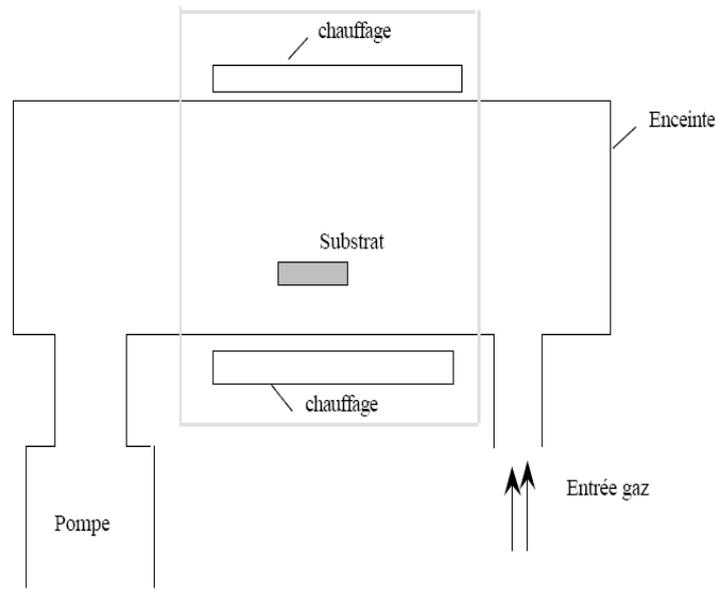
#### a- CVD thermique :

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode de dissociation chimique d'un ou de plusieurs constituants d'une phase gazeuse (ex :  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiH}_6$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,...). Ces gaz réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, et un phénomène de transport. La réaction chimique est au cœur de ces disciplines : elle détermine la nature, le type et les espèces présentes. Il existe deux types de réacteurs : le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide.

Dans le cas du réacteur à paroi chaude, la paroi est chauffée directement ( $>500^\circ\text{C}$ ) et comme la température de dissociation du silane  $\text{SiH}_4$  est supérieure à celle de l'exodiffusion

de l'hydrogène on obtient alors des couches de mauvaise qualité. Pour palier à ce défaut, les chercheurs utilisent du disilane ou le trisilane puisqu'ils se dissocient à une température de (350°C à 400°C) [49]. On opère aussi à plus faibles pression à peu près 75 mTorr, pour lesquelles des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (**LPCVD** : Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) [50].

Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé, elle se produit à pression atmosphérique (**APCVD**), voir figure II-2, ce qui va permettre l'utilisation d'un minimum de quantité de gaz et obtenir des couches avec un minimum de défauts. L'inconvénient majeur de ce procédé est la faible vitesse de dépôt (1µm/h).



**Figure II-2 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes.**

### **b- HOMOCVD :**

Le principe de cette technique est semblable au procédé thermique classique seulement on refroidit le substrat afin de le garder à une température basse dans un environnement chaud afin d'éviter la diffusion de l'hydrogène dans le film lors du dépôt et par la suite on garantit des couches de bonne qualité. Mais cette technique présente un inconvénient qui est la condensation du silane sur les parois du réacteur qui pose des problèmes pour une application à grande échelle [51].

**c- Dissociation par voie optique (Photo-CVD) :**

La photo-CVD est basée sur la décomposition d'un gaz grâce à l'énergie apporté par des photons issus d'une source lumineuse qui peut appartenir au domaine Infrarouge ou Ultraviolet. Les photons IR provenant en général d'un laser CO<sub>2</sub> à une faible énergie (0.1eV) et sont incapables de dissocier directement les gaz [52-53]. Les rares espèces produites par cette dissociation interagissent entre elles pour donner une poudre de silicium déposé sur le substrat et on obtient une couche fortement poreuse.

En rayonnement UV, les molécules sont décomposées soit par absorption directe d'un photon, soit par collision avec une particule excitée [54]. Les inconvénients de cette technique sont :

- une faible vitesse de dépôt,
- Un coût de revient très élevé.

Une autre méthode [55], consiste à remplacer le laser par une lampe qui fournit les photons nécessaires à la décomposition du gaz.

**d- Dissociation par voie électrique (PECVD) :**

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle « CVD plasma » ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Le gaz précurseur (silane) se dissocie à travers un plasma créée par l'ionisation des molécules du gaz induite par un champ électrique.

La décharge électrique qui entretient le plasma peut être continue, ce qui ne permet pas un dépôt sur un substrat isolant à cause de l'accumulation des charges sur ce dernier. Avec une décharge alternative (Radiofréquence généralement à 13.56 MHz), différents types de substrats pouvant être utilisés y compris les substrats isolants. Lorsqu'on augmente la fréquence de décharge (VHF : 30 à 300 MHz ou micro-onde ( $\approx$  GHz)), on pourra avoir des vitesses de dépôt plus élevées [56], dues à une grande dissociation du gaz sans affecter la qualité des couches.

La dissociation du silane dilué dans de l'hydrogène conduit à la formation des espèces d'hydrures [57] qui vont jouer un rôle dans la cristallisation des couches. En ajustant les paramètres de dépôt, on peut obtenir des couches à base de silicium (a-Si:H, nano, poly ou micro Si:H) de bonne qualité [58].

Les avantages de ce procédé sont les suivants : il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques. On obtient une bonne qualité des couches, un excellent recouvrement des marches, et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production.

De plus, elle offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs, ce qui permet d'éliminer une étape de gravure et de planétarisation de la surface. Les inconvénients sont les suivants : les films sont peu denses, ils sont souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore...), tous les matériaux ne peuvent pas être déposés par CVD, et la mise en œuvre du système est une procédure relativement lourde.

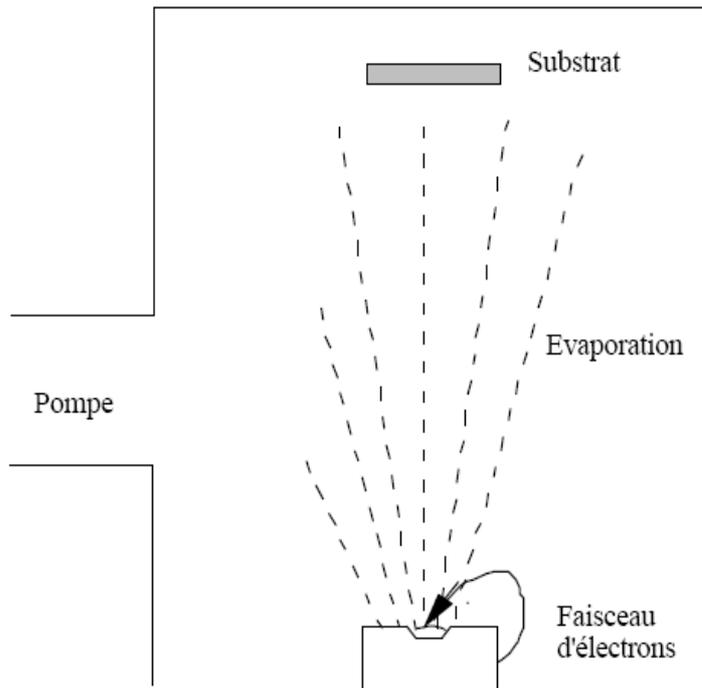
### **I-2- Dépôt en phase vapeur physique « PVD » :**

Le dépôt en phase vapeur physique PVD présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. Par exemple, les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

Pour le cas de l'évaporation du silicium, l'énergie nécessaire peut être obtenue par voie thermique, par faisceau d'électron ou par laser.

#### **a- Evaporation sous vide :**

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température [59]. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat [60]. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV ou à l'aide d'un laser. Le premier sert à l'évaporation de matériaux faciles à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat est également du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. La vitesse de dépôt varie généralement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la figure II-3.



**Figure II-3 : Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons.**

L'évaporation est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent : il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceaux d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins. Le défaut majeur de cette technique est l'obtention de couches poreuses [61], ce qui impose un recuit in situ afin d'éliminer cette porosité.

#### **b- Epitaxie par jet moléculaire (MBE) :**

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit dans certains cas à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à  $10^{-6}$  torr pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJT, ou MBE)  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  Torr. Cependant elle ne

convient pas à la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels nous devons faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.

Les couches sont obtenues par le biais de cellules spécifiques (cellules de Kundsén) [62], au sein desquelles les matériaux à déposer sont évaporés en formant un flux de particules qui se condensent sur un substrat porté à une température adéquate. L'inconvénient de cette technique est le coût de production assez dissuasif pour des applications à grande échelle.

#### **c- L'ablation laser :**

Cette technique a été proposée par l'équipe de Bell Core [63]. Il s'agit encore d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, typiquement laser Eximère ou laser YAG. Un avantage considérable de cette technique est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés dans un gaz inerte ou réactif pour certains dépôts spécifiques [64].

Le processus d'ablation laser est plus complexe, puisqu'il se forme localement une 'plume' de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide [65].

#### **d- La pulvérisation cathodique :**

Nous allons développer plus en détail le principe de cette technique car c'est celle-ci qui va être utilisée dans le cadre de ce travail.

**d-1- Historique** : c'est en 1852 que *Grove* et plus tard *Plucker* montrèrent que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, entraînent à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste. Ce phénomène, longtemps perçu comme l'effet limitatif de la durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris que cent ans plus tard pour être étudié et développé pour la production des couches minces.

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel type de matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Les matériaux très volatils

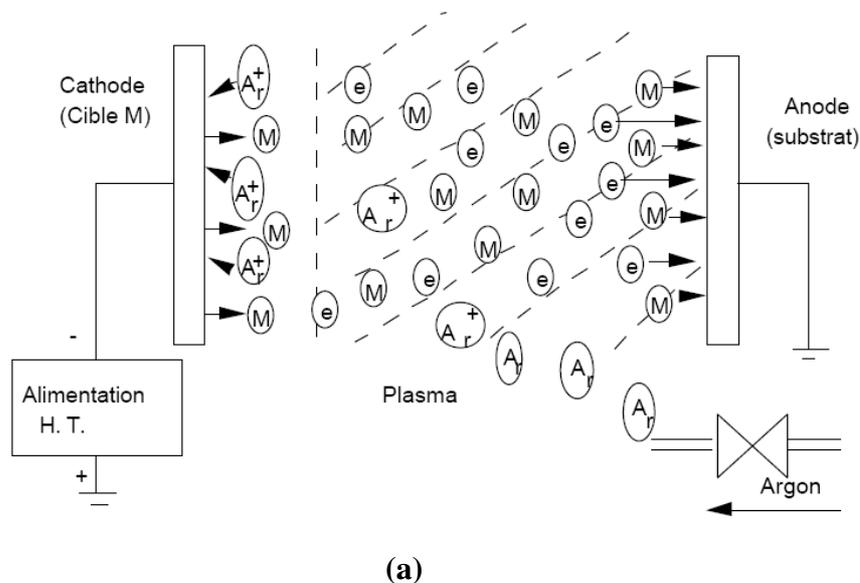
posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stoechiométriques à cause du système de pompage.

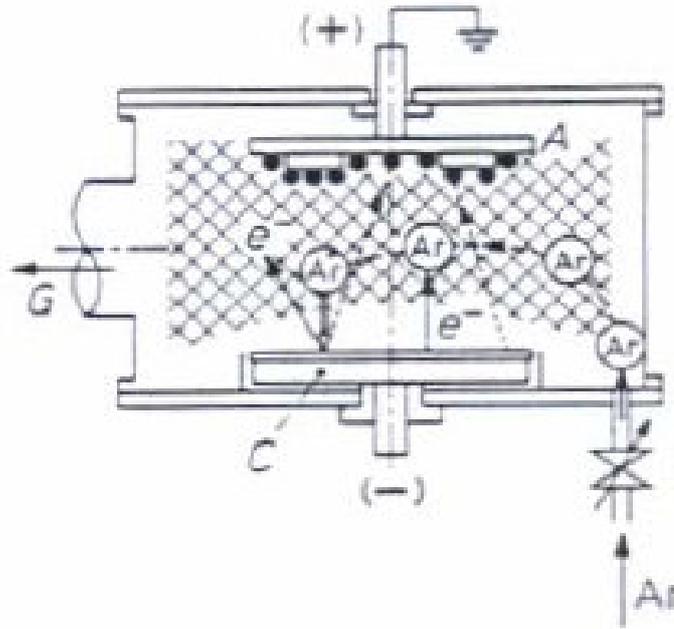
La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Elle a donné lieu à de nombreuses applications.

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de  $10^{-6}$  torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'hydrogène  $H_2$  ou de l'azote  $N_2$ . Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, radiofréquence, triode à courant continu ou haute fréquence.

#### **d-2- principe général :**

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau à déposer (cible), lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode est présenté sur les figure II-4 (a) et (b):





A : Anode servant de porte-substrat

C : cible (cathode)

Ar : Argon

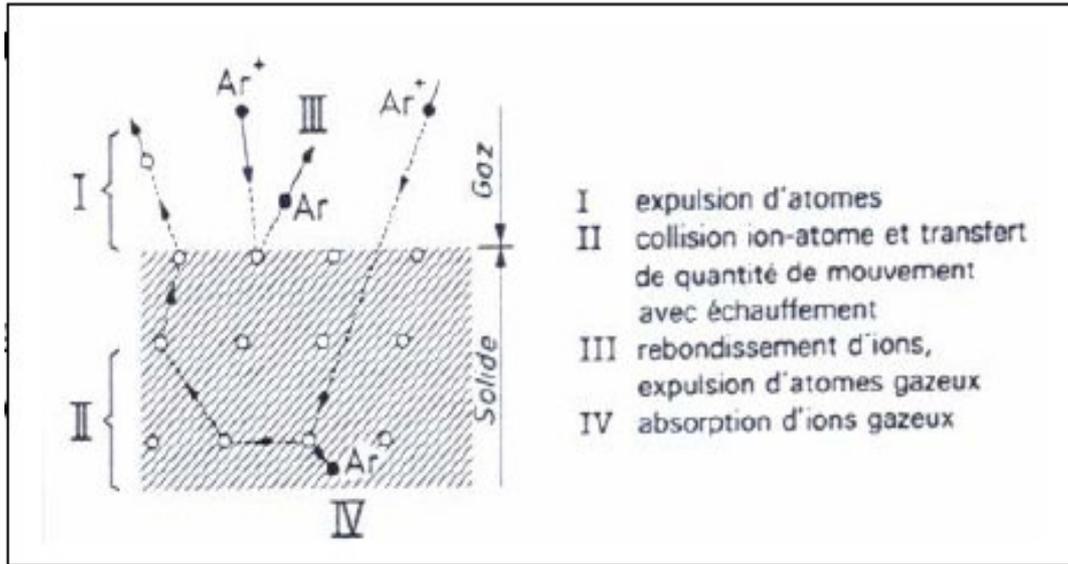
G : Groupe de pompage

(b)

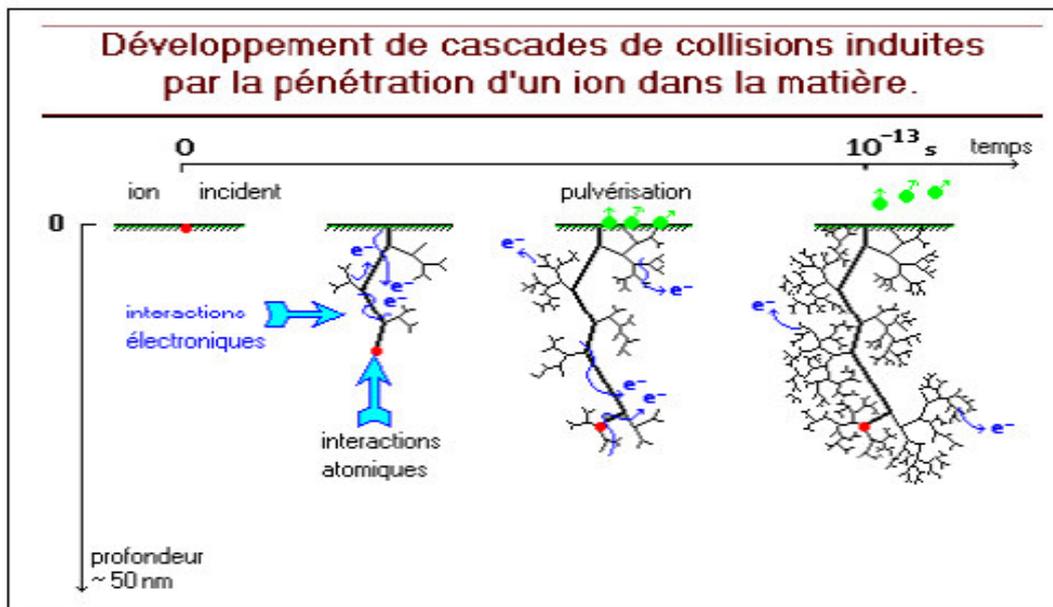
**Figure II-4 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode.**

Ces particules sont généralement des ions d'argon  $\text{Ar}^+$  du plasma, accélérés dans le champ électrique de la cible qui est généralement le matériau à déposer, portée à une tension négative de 3 à 5 kV par rapport à celle du plasma. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres.

L'éjection d'atomes est un effet purement mécanique dû au choc des ions sur le matériau que l'on veut déposer ; il se produit une espèce de sablage à l'échelle atomique. On communique aux atomes du matériau une énergie mécanique par cession de la quantité de mouvement de l'ion incident attiré par la cible. Cet atome va communiquer sa quantité de mouvement aux atomes environnants et ainsi de proche en proche, jusqu'à éjecter les atomes de surface. Le schéma de principe est représenté sur les figure II-5 (a) et (b) :



(a)



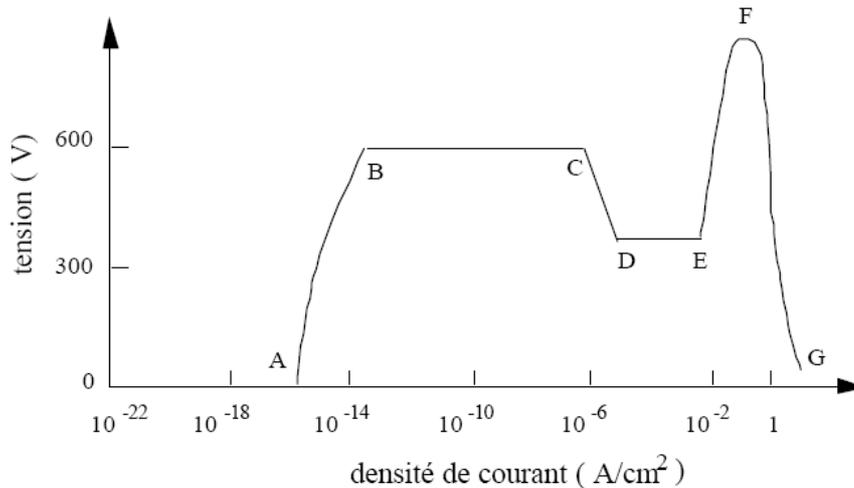
(b)

Figure II-5 : (a) et (b) : Schéma de principe de la pulvérisation.

**d-3- la décharge lumineuse :**

Après avoir fait le vide dans l'enceinte, on laisse remonter la pression jusqu'à environ  $10^{-1}$  ou  $10^{-2}$  torr en introduisant un flux contrôlé d'argon et en gardant un pompage dynamique pour maintenir une circulation de gaz pur. Il apparaît une décharge lumineuse entre les électrodes lorsqu'une haute tension est appliquée entre celles-ci. La décharge est auto-entretenu grâce à l'émission d'électrons secondaires. Quelle est l'origine de cette

décharge lumineuse ? Nous l'expliquerons en présentant la courbe courant – tension entre ces deux électrodes décrite sur la figure II-6 :



**Figure II-6 : La courbe tension – courant entre les deux électrodes lors d'une décharge lumineuse dans un dispositif de pulvérisation cathodique diode.**

#### **d-3-i- La décharge obscure :**

Lorsqu'une tension est appliquée entre les deux électrodes, les ions et les électrons présents dans l'enceinte se déplacent et forment un courant sous l'action du champ électrique. Le courant augmente très lentement avec la tension car lorsque la tension appliquée est inférieure à 600 Volts, il n'y a pas assez d'énergie pour ioniser de nouvelles particules. Donc la densité reste constante dans la gamme de  $10^{-16}$  à  $10^{-14}$  ampère/cm<sup>2</sup>. Dans ce cas, un courant circule entre les deux électrodes mais il n'y a pas de luminescence. C'est la zone AB de la figure II-6. Cette zone s'appelle la décharge obscure.

#### **d-3-ii- La décharge Thompson :**

Quand la tension appliquée est supérieure à 600V, la vitesse des électrons s'accroît. Le courant croît car la collision entre les électrons et les atomes neutres n'est plus élastique. L'électron possède alors assez d'énergie cinétique pour ioniser l'atome d'argon. Les électrons primaires et secondaires continuent à être accélérés par le champ électrique, ce qui provoque de nouvelles ionisations. C'est la zone BC de la figure.

#### **d-3-iii- La décharge lumineuse normale :**

Au-delà du point C, le courant augmente soudainement et la tension diminue. C'est la zone CD, suivie de la zone DE où il apparaît une décharge lumineuse normale. L'émission d'électrons et d'ions est provoquée par la collision des électrons sur les atomes neutres. A ce moment, la décharge lumineuse se maintient même avec une tension très

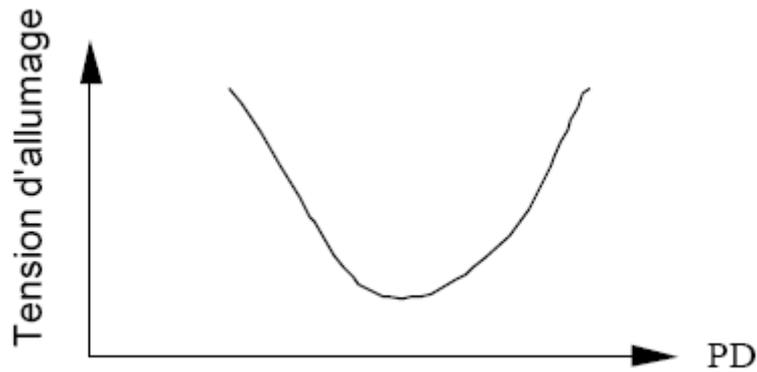
faible. Après le point D, l'intensité du courant ne dépend que du matériau de la cathode et de sa forme géométrique, du type de gaz et de sa pression. L'intensité du courant croît avec la pression dans ce régime de la décharge luminescente normale. Si la surface de la cathode a une forme concave, l'intensité du courant peut être de quelques dizaines de fois plus grande que celle d'une cathode plate et lisse.

La zone cathodique est le siège d'une très forte concentration en ions positifs qui se déplacent, toutes choses égales par ailleurs, beaucoup moins vite que les électrons. Partout ailleurs, les deux densités spatiales positive et négative ont le même ordre de grandeur et se neutralisent respectivement sauf au voisinage de l'anode où il y a une concentration importante d'électrons. Ainsi, chaque électrode est entourée d'une sorte de « gaine » d'ions de signe contraire à celui de sa charge. A l'intérieur de cette gaine (où les charges d'espace sont d'un seul signe), les conditions sont très semblables à celles qui existent dans une diode ordinaire à cathode émettrice.

Dans la zone DE, l'intensité du courant est encore faible car la chute cathodique reste constante tant que la gaine cathodique luminescente ne recouvre pas complètement la surface de la cathode. Afin de disposer d'un fort courant anodique, la pulvérisation cathodique fonctionne dans la zone EF où l'on observe le régime de la décharge luminescente anormale.

#### **d-3-iiii- La décharge luminescente anormale :**

Dans le régime de la décharge anormale (Zone EF), la surface de la cathode est complètement recouverte. Dans cette zone, si l'on augmente le courant au-delà du point E, la tension augmente. La chute de potentiel de la cathode dépend de l'intensité du courant et de la pression du gaz parce que dans la décharge luminescente normale, quand le courant s'accroît au delà d'une certaine valeur, la luminescence remplit toute la région de la cathode. Si le courant augmente encore, les couches d'ions au voisinage de la cathode ne peuvent s'étendre, ceci diminue la distance entre la cathode et les couches d'ions  $d_n$  (voir paragraphe suivant). En conséquence, il faut augmenter la chute de potentiel de la cathode pour que les ions aient une plus grande énergie de bombardement de la cathode. Ceci produit beaucoup d'électrons secondaires ce qui augmente le courant. Pour un gaz et un matériau donné, la tension d'allumage  $V$  ne dépend que du produit de la pression du gaz  $P$  et de la distance  $D$  entre les deux électrodes :  $V = PD$ . Cette relation s'appelle la loi de Paschen comme indiquée sur la figure II-7 :



**Figure II-7 : Courbe de Paschen.**

Cette figure nous montre que la tension d'allumage passe par une valeur minimum. Si la pression est trop basse ou si la distance entre électrodes est trop petite, les électrons secondaires ne peuvent pas provoquer de collision ionisante avant de rejoindre l'anode. Si la pression est trop haute ou si la distance entre les électrodes est trop grande, les ions produits par choc peuvent perdre leur énergie à cause des collisions inélastiques. Ces ions ont alors une énergie trop faible pour provoquer l'ionisation d'électrons secondaires au contact de la cathode. Dans la plupart des dispositifs de pulvérisation cathodique, il vaut mieux que le produit  $PD$  soit à droite de la tension minimum d'allumage. Dans les dispositifs où la distance entre les électrodes est petite, il faut augmenter la pression afin de provoquer le démarrage de la décharge lumineuse.

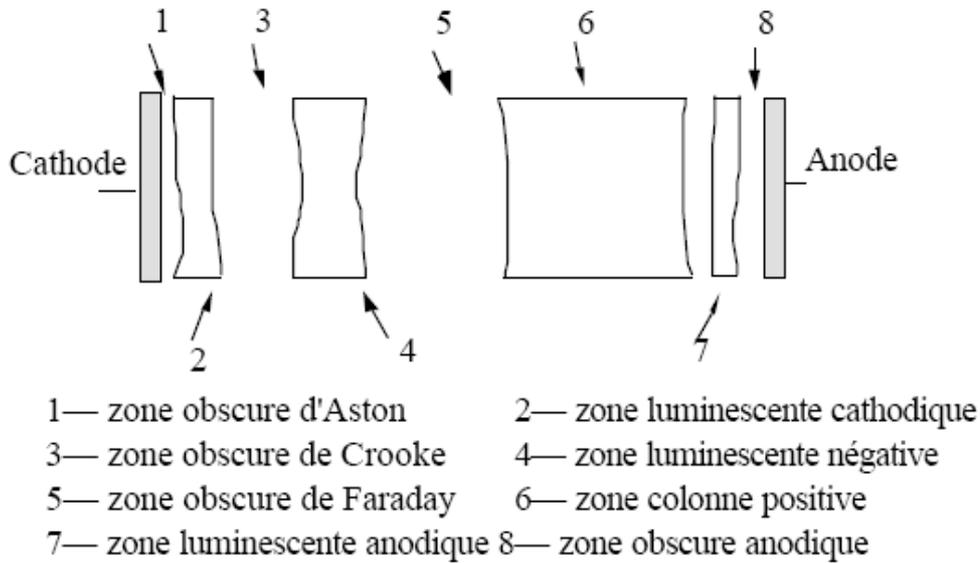
Pour déposer un film uniforme, la pulvérisation cathodique doit être réalisée dans une condition de décharge lumineuse anormale pour que la surface de la cathode (cible) puisse être couverte complètement afin de couvrir le substrat uniformément (l'anode).

#### **d-3-iiii- La décharge lumineuse d'arc :**

Si l'on travaille en régime de décharge anormale, une augmentation du courant risque de transformer la décharge lumineuse anormale en décharge lumineuse d'arc. La tension entre les deux électrodes s'abaisse alors brutalement et le courant augmente rapidement comme s'il y avait un court circuit entre les deux électrodes. En effet, la décharge d'arc provoque l'émission d'une grande quantité d'électrons à la surface de la cathode. Ceux-ci provoquent à la fois des ionisations et des recombinaisons dans les couches ioniques, ce qui fait disparaître la chute de potentiel de la cathode : c'est le court circuit. La décharge se concentre alors dans la zone entourant la cathode. Cette brutale augmentation de courant peut être à l'origine de la destruction de la cathode et du circuit d'alimentation électrique.

#### d-4- Les différentes zones de la décharge lumineuse :

Les différentes zones de la décharge lumineuse sont décrites sur la figure II-8



**Figure II-8 : Les différentes zones de la décharge lumineuse.**

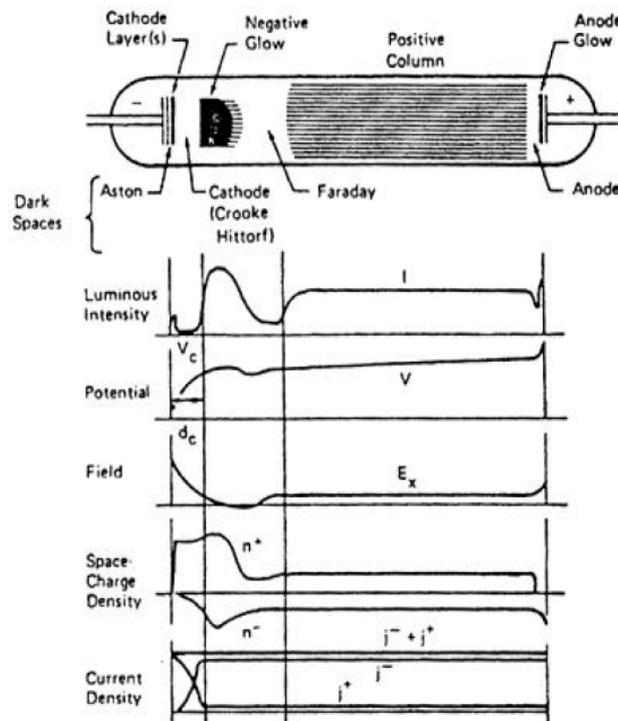
La formation de ses zones peut être expliquée de la manière suivante : au début, la tension appliquée entre ces deux électrodes est faible, les quelques électrons émis par la cathode provoquent l'ionisation des atomes. Donc tout près de la zone cathodique se forme une zone obscure d'Aston (zone 1, Figure II-8). Dans un système diode où il n'y a pas de filament pour émettre des électrons, la zone d'Aston est large et dans un système à cathode chaude, cette zone est étroite. A droite de la zone obscure d'Aston se situe une zone brillante. C'est la zone lumineuse de la cathode (zone 2) car les électrons accélérés provoquent l'excitation des atomes et ces atomes excités émettent un rayonnement lumineux : la « luminescence cathodique ». Si les électrons sont encore accélérés par un champ électrique, ils provoquent l'ionisation par le choc inélastique sur les atomes neutres. Dans cette zone les ions positifs qui viennent de la zone lumineuse négative et qui possèdent une faible vitesse, peuvent se recombiner avec les électrons en provoquant la luminescence.

Après avoir traversé la zone lumineuse, les électrons sont accélérés. Ils ont donc des difficultés à se recombiner avec des ions, et donc ils traversent donc une zone sans luminescence : c'est là l'origine de la zone obscure de Crooke (zone 3). Quand ces électrons quittent cette région, ils ont acquis une énergie suffisante pour provoquer des ionisations.

Par suite de la valeur de leur masse, les ions se déplacent lentement vers la cathode. Ils forment une charge d'espace qui s'accumule dans cette zone. C'est pourquoi c'est dans cette région que s'effectue la plus grande partie de la chute de potentiel, étant donné que la densité

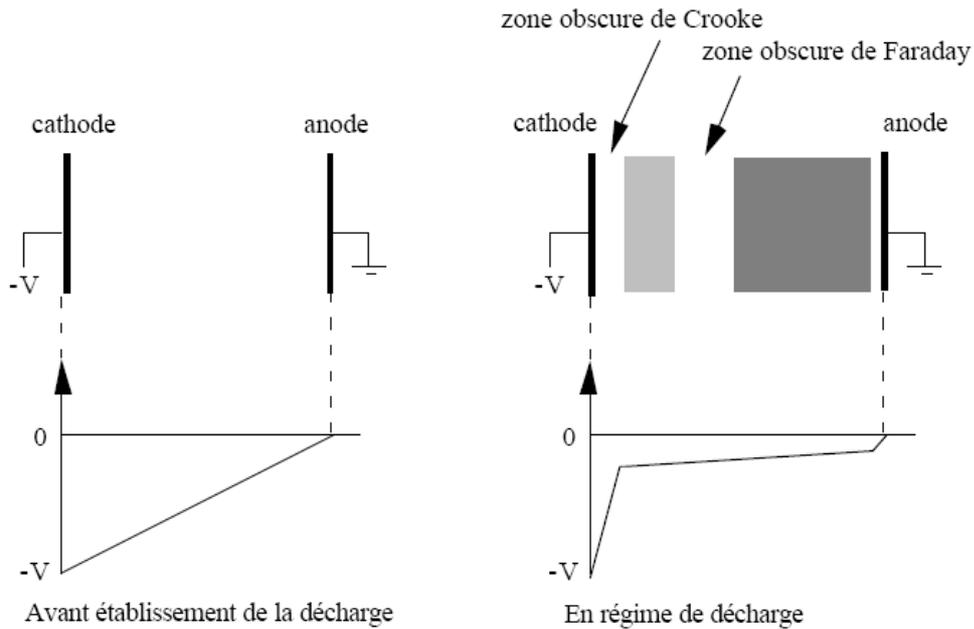
des ions est très forte, les électrons vont perdre une grande partie de leur énergie par suite des chocs inélastiques avec les ions. Dans cette zone, il y a donc une grande probabilité de recombinaison des électrons avec les ions, ce qui provoque la luminescence négative (zone 4). Après avoir traversé la zone luminescente négative, la plupart des électrons ont perdu leur énergie et seule une faible proportion d'entre eux peut sortir de cette zone.

Ces électrons sont accélérés progressivement après avoir passé la zone obscure de Faraday (zone 5) et provoquent l'ionisation par choc avec les atomes. Cette quantité d'électrons est très faible, ces ions ne peuvent former une charge d'espace dense, donc le reste de la décharge est quasiment équipotentielle. L'évolution du potentiel est présentée sur la figure II-9.



**Figure II-9 : L'évolution des paramètres entre les deux électrodes.**

Une présentation simplifiée du principe de la décharge luminescente entre deux électrodes est présentée sur la figure II-10. C'est donc dans la zone obscure de Crooke que les ions, formés dans le plasma par choc avec les électrons, sont accélérés. Ces ions bombardent la cathode avec une énergie de plusieurs kilovolts provoquant l'éjection des atomes de la cathode. Si l'on désire modifier la direction incidente des ions bombardant la cathode, il faudra donc agir à son voisinage, dans la zone de Crooke. Voir figure II-10 :



**Figure II-10 : Principe de la décharge lumineuse entre les deux électrodes.**

#### **d-4- Géométrie des électrodes :**

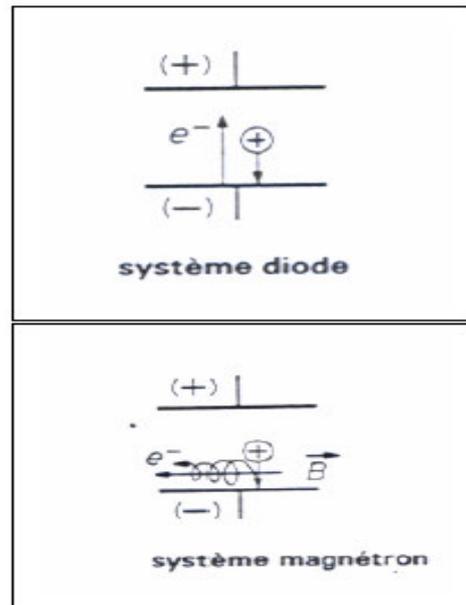
La distance entre les électrodes doit être optimisée. En effet, si la distance est trop grande, la décharge est concentrée au centre de ces deux électrodes ; cela provoque le bombardement exclusif du centre de la cathode. Si la distance est trop petite, la décharge est dispersée, ce qui provoque un bombardement sélectif du bord de la cathode ; dans ces deux cas, l'homogénéité du film, est mauvaise. En général, cette distance doit être de quelques centimètres. Dans tous les cas, il faut un refroidissement de la cathode car la dissipation d'énergie résultant de l'impact des ions peut provoquer la fusion de celle-ci.

#### **d-5- Cathode magnétron :**

##### **-Effet magnétron :**

Une décharge diode DC est entretenue par les électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz s'éloignent perpendiculairement et sont captés par l'anode. Si on superpose au champ électrique un champ magnétique  $\vec{B}$ , perpendiculairement à celui-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

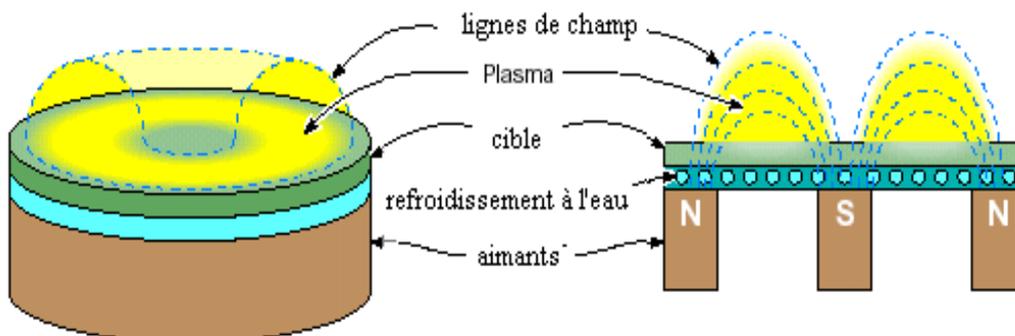
Figure II-11:



**Figure II-11 : représentation schématique du système diode et magnétron.**

En utilisant la cathode magnétron c'est-à-dire en plaçant des aimants autour de la cathode, on imposera aux électrons des trajectoires qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétique créées par ces aimants. Ainsi, la distance que va parcourir les électrons s'accroît et on aura plus de probabilité pour qu'un électron rencontre un atome neutre du gaz, ce qui va augmenter le flux des ions positifs qui servent au bombardement de la cible après que le degré d'ionisation se soit accru.

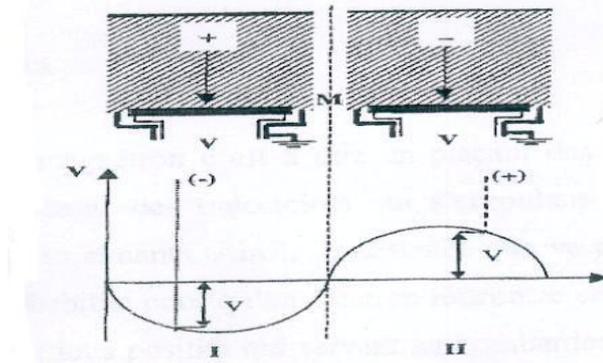
La forme des lignes de champ permet de maintenir les électrons dans un espace limité près de la cathode. Par la suite les électrons n'ioniseront que les atomes situés dans cet espace. Figure II-12 :



**Figure II-12 : Représentation schématique d'une cathode magnétron.**

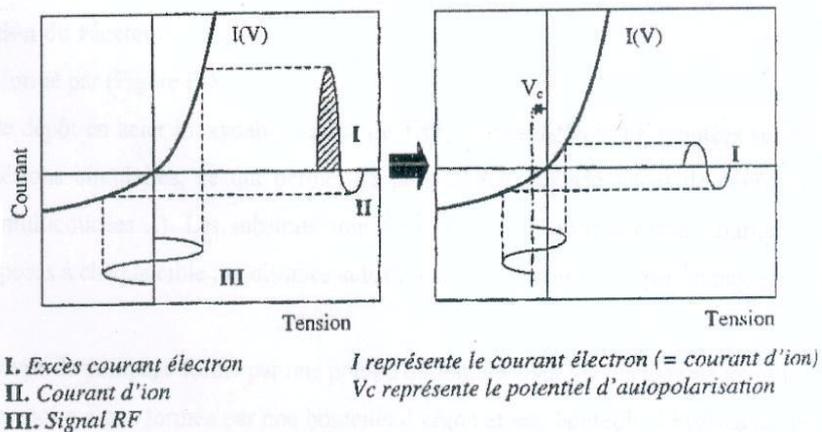
**d-6- Excitation radiofréquence :**

Dans le cas d'une électrode isolante, lors du bombardement de la cible par les ions d'argon, on a une accumulation de ces ions positifs à la surface. Cette accumulation va conduire à la formation d'un potentiel positif à cette surface qui va diminuer le potentiel négatif responsable de l'attraction des ions d'Ar<sup>+</sup> et donc empêcher la pulvérisation. Pour y remédier, on applique une tension alternative dont la fréquence est dans le domaine des ondes radio soit 13.56 MHz, figure II-13 :



**Figure II-13: Attraction des ions et pulvérisation.**

Pendant l'alternance négative les ions d'argon sont attirés sur la cible et pulvérisent le matériau, on aura la surface chargée positivement, formation du potentiel d'auto polarisation (figure II-14). Pendant l'alternance positive : Ce sont les électrons qui sont attirés à leur tour sur la cible. Ils neutralisent alors les charges positives qui s'y sont accumulées

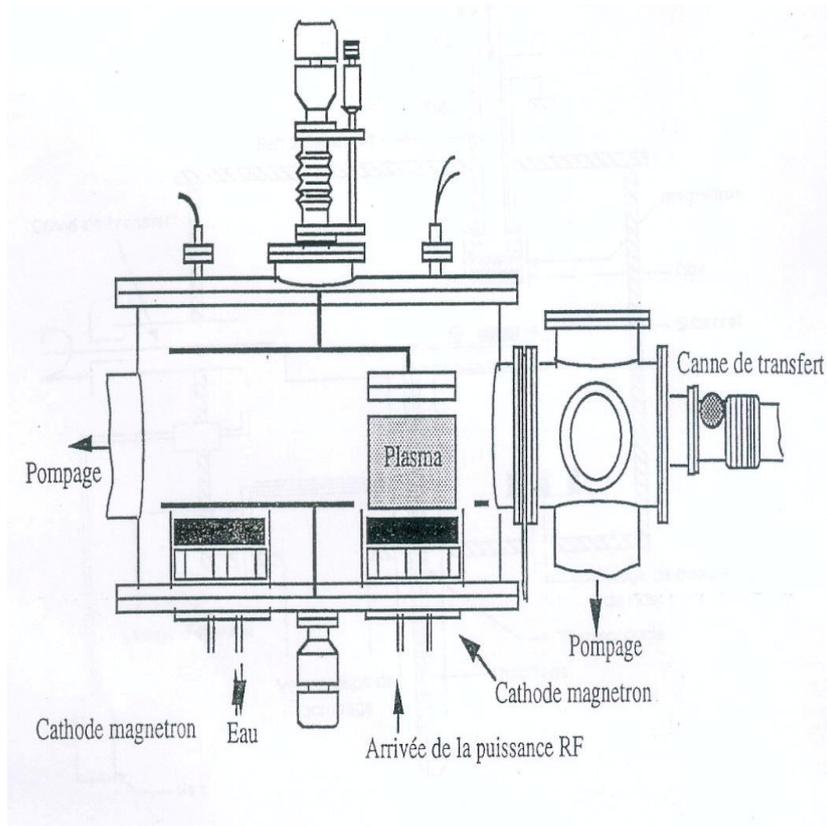


**Figure II-14 : Formation du potentiel d'auto polarisation.**

**e- Description du réacteur :**

Le réacteur est formé par (Figure II-15) :

- Un bâti de dépôt en acier inoxydable équipé de trois cibles différentes, montées sur des cathodes magnétrons circulaires, ce qui permet de programmer des séquences de dépôt très variées (p-i-n, multicouches...). Les substrats sont disposés sur un porte substrats tournant et peuvent être exposés à chaque cible ; la distance substrat cible est commandée par un passage de translation ;
- Un groupe de pompage formé par une pompe turbo moléculaire et une pompe ionique ;
- Les débits de gaz sont contrôlés séparément à l'aide de débitmètres capacitifs. Les gaz traversent une chambre de mélange avant d'arriver dans le bâti du dépôt ;
- Un générateur de puissance en radiofréquence à 13.56 MHz. L'adaptation de l'impédance de sortie du générateur à l'impédance d'entrée de la décharge est obtenue par un circuit d'accord en capacité- self- capacité, dont les capacités sont ajustables ;
- Un sas de chargement qui peut être isolé de l'enceinte et qui permet de maintenir constamment le bâti de dépôt sous vide.



**Figure II-15: Schéma d'un réacteur de la pulvérisation réactive assistée par magnétron.**

## **II- Conditions de dépôt de nos échantillons :**

### **II-1- préparation des substrats :**

Pour nos dépôts, nous avons utilisé deux types de substrats. Nous avons utilisés d'une part, des substrats en silicium cristallin non dopé orienté (100), pour des mesures microstructurales (spectroscopies infrarouge et Raman, diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission), et d'autre part, des substrats en quartz pour les mesures optique et électrique (transmission et réflexion optique, spectroscopie de déflexion photothermique (PDS), la méthode du photocourant constant (CPM), ellipsométrie et conductivité électrique en fonction de la température sous obscurité).

Avant tout dépôt, les substrats ont été nettoyés par un procédé chimique dans une cuve à ultrasons en utilisant des bains successifs de trichloréthylène, d'acétone et d'alcool. Après leur introduction dans l'enceinte de dépôt, ils subissent un nettoyage in-situ sous forme d'un décapage ionique (etching). Pour cet effet, nous avons utilisé un plasma d'argon pur à la pression et avec la puissance radiofréquence du dépôt.

**Références du chapitre I :**

- [1]- S.M. Sze, dans *Physics of Semiconductor Devices*, édité par John Wiley and Sons (1981).
- [2]- S.C. Moss et J.F. Graczyk, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1167 (1969).
- [3]- J.I. Pankove et J.E. Berkeyheiser, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 705 (1980).
- [4]- S.C. Moss et J.F. Graczyk *Proc.Int.Conf. on the Physics of semiconductors.* éd. S.P. Keller, J.C. Hensel and Fister, p568 (USA, E.C,1970).
- [5]- D.E. Polk et D.S. Bourdeaux, *Phys. Rev. Lett.* **31**,92 (1973).
- [6]- P.W. Anderson, *Phys. Rev. B***109**,1792(1958).
- [7]- D. Weaire et M. Thorpe, *Phys. Rev B* **4**, 2508 (1971).
- [8]- S. Singh, *Phys. Rev*, **B 23**, 4156 (1978).
- [9]- I. Halperin, M. Lax, *Phys. Rev B* **148**,722 (1966) et 153, 802 (1967).
- [10]- C.M. Soukoulis, M.H. Cohen et E.N. Economou, *Phys. Rev B* **16**, 3556 (1977).
- [11]- J. Thouless, *Phys. Rev. Lett* **39**, 1167 (1977).
- [12]- P.G. Le Comber, W. Spear, *Doped amorphous semiconductors Topic in Applied Physics Vol 36* eds. M.H. Brodsky, p251 (Springer Verlag, Berlin 1979).
- [13]- P. Deruet, M. Laridjani, M. Essamet, Y. Marfaing, J. Dixmier ; *J. of. Non-Cryst.Solids* **59/60**, 189 (1983).
- [14]- S.T. Kshirsagar, J.S. Lanin, *Phys. Rev B* **25**, 2916 (1982).
- [15]- R. Meaudre, P. Jensen et M. Meaudre *Phys. Rev B* **38**, 12449(1988).
- [16]- P.A. Fedders, R. Fisch, R.E. Norberg *Phys. Rev B* **31**, 6887 (1985).
- [17]- Y.J. Chabal, C.K.N. Patel, *Phys. Rev. Lett* **53**, 210 (1984).
- [18]- J.A. Reimer, R.W. Vanghan, J.C. Knoghts, *Phys. Rev. Lett* **44**, 193 (1986).
- [19]- M.Stutzmann, W.B.Jackson et C.C.Tsai *Phys. Rev. B* **32**, 23 (1985).
- [20]- R.A. Street et K. Winer. *Phys. Rev. B* **40**, 6236 (1989).
- [21]- D.L. Stabler et C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett* **37**, 292, (1977).
- [22]- D.L. Stabler et C.R. Wronski, *J. Appl. phys* **51**, 3262(1980).
- [23]- J.I. Pankove et J.E. Berkeyheisser, *Appl. Phys. Lett* **37**, 705(1980).
- [24]- D. Adler, *J. Phys. Colloq* **C4-3**, 42 (1981).
- [25]- T. Noma, T. Yonharaet H. Kuomoui, *Appl. Phys. Lett* **59**, 653(1991).
- [26]- E. Bardet, J.E. Bourré, M. Cumirot, J. Dixmier, *J. Non. Cryst. Sol* **198-200**, 867(1996).
- [27]- E.F. Kennedy, L. Csepregi et T.W. Sigmon, *J. Appl. Phys* **78**, 48(1977).
- [28]- J. Meier, S. Dubail, R. Fluckiger, D. Fischer, H. Keppner, et A. Shah, in *Proceedings of the IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, (New York), 409-412,IEEE, (1994).

- [29]- A. Harbeke, Polycrystalline Semiconductors, Physical Properties and Applications. Berlin : Springer, (1985).
- [30]- A. Matsuda, T. Yoshida, S. Yamasaki et K. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. **20**,L439 (1981).
- [31]- Z. Iqbal et S. Veprek, J.Phys.C : Solid State Phys. **15**, 377(1982).
- [32]- R.J. Nemanich, E.C. Buehler, Y.M. Legrice, R.E. Shroder, G.N. Parsons, C. Wang, G. Lucovsky et J.B. Boyce, J. Non-Cryst. Solids **114** , 813(1989).
- [33]- D. Stryahilev, F. Diehl, B. Schröler, M. Scheib et A.I. Belogorokhov, Phil. Mag. **B 80**, N°10, 1799(2000).
- [34]- S. Usui et M. Kikuchi, J. Non-Cryst. Solids, **34**, 1(1979).
- [35]- K. Tanaka, K. Nakagawa, A. Matsuda, H. Yamamoto, S. Ymasaki, H. Okushi, S. Izima, Jpn. J. appl. Phys. **19**,L305 (1980).
- [36]- G.F. Feng, M. Katiyar, Y.H. yang, JR. Abelson et N. Maley, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **283**,501 (1993).
- [37]- T.D. Moustakas, H. Paul Maruska et R. Friedman, J. Appl phys. **58** ,983 (1985).
- [38]- A. Achiq, R. Rizk, F. Gourbilleau, P. Voivenel, Thin Solid Films **74**, 348 (1999)).
- [39]- J. Hanna, T. Ohuchi et M. Yamamoto, J. Non-Cryst. Solids **198-200**, 887(1999).
- [40]- D. Toet, S. Eittel, P.V. Santos et M. Heintze, J. Non-Cryst. Solids **198-200**,887(1996).
- [41]- A. Matsuda, J. Non-cryst. Solids **59-60**, 767(1983).
- [42]- S. Veprek, Z. Iqbal, H.R. Oswald et A.P. Webb, J. Phys. **C 14**, 295(1981).
- [43]- K. Nakamura, K. Yoshino, S. Takeoka et I. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 442 (1995).
- [44]- Z. Remes, Thèse de l'université de Prague (1999).
- [45]- Y. He, C. Yin, G. Cheng, L. Wang, X. Liu et G.Y. Hu, J. Appl. Phys. **75**,797 (1993)
- [46]- P. Alpuim, V. Chu et J.P. Conde, J. Appl. Phys. **86**, 3812 (1999).
- [47]- S. Veprek et V. Macerek, Solid.State.Electronics (Pergamon, New York) **11**, 683 (1968).
- [48]- J. Meier, P. Torres, R. Platz, S. Dubail, U. Kroll, J.A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, C. Hof, D. Fischer, H. Kepper, A. Shah, K.D. Ufert, P. Giannoulès et J. Koehler, Mat. Res. Soc. Symp.Proc.420, 3,(1996).
- [49]- P. Roca i Cabarocas, Thèse de Doctorat de Paris VII (1988).
- [50]- D. Briand, Thèse de l'Université de Rennes I (1995).
- [51]- E. Bardet, Thèse de l'Université de Paris VII (1997).
- [52]- M. Ehbrecht, F. Huisken, Phys. Rev **B 59**, 2975 (1999).
- [53]- S. Botti, R. Coppola, F. Gourbilleau, R. Rizk, J. App. Phys **88**, 3396 (2000).
- [54]- S. Ghosh, A. De, S. Ray et A.K. Buara, J. Appl. Phys **71**, 5205 (1992).

- [55]- A. Yamada, T. Oshima, M. Konagai, K. Takahashi, J. Electron, Mater, **24**,1511(1955).
- [56]- S. Suzuki, M. Konodo, A. Matsuda, Tech. Dig. Int PVESC-12,559, KEJU, Korea (2001).
- [57]- G. Turban, Thèse de Doctorat d'Etat de l'Institut de Physique de l'Université de Nantes (1981).
- [58]- P.Roca i Cabarroccas, S. Hamma, S.N. Sharma, G. Viera, E. Bertran, J. Costa, J. Non. Crys. Solids, **227-230**, 871 (1998).
- [59]- H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal, A. Burneau, Appl. Phys. Lett**72**, 3157 (1998).
- [60]- J.J. Bessot, Cours du vide, manuel des couches minces, l'évaporation sous vide (1990).
- [61]- J.C. Bean, J.M. Poate, App .Phys. Lett **36**, 59 (1980)).
- [62]- Y. Le Conte, Thèse de Doctorat de l'université de Caen (2003).
- [63]- D. Dijkamp, Y.H. Min Lee, W.L. Mc, Appl. Phys. Lett. **51**, 619 (1987).
- [64]- M. Suziki, T. Makino, Y.Yamada, Appl. Phys. Lett,**76**, 1389 (1998)).
- [65]- D. Bchisey, G.K. Hubler, Pulsed laser Deposition of Thin films, Wiley (1994).



# Chapitre II

*Techniques de  
caractérisation*

## II-Introduction :

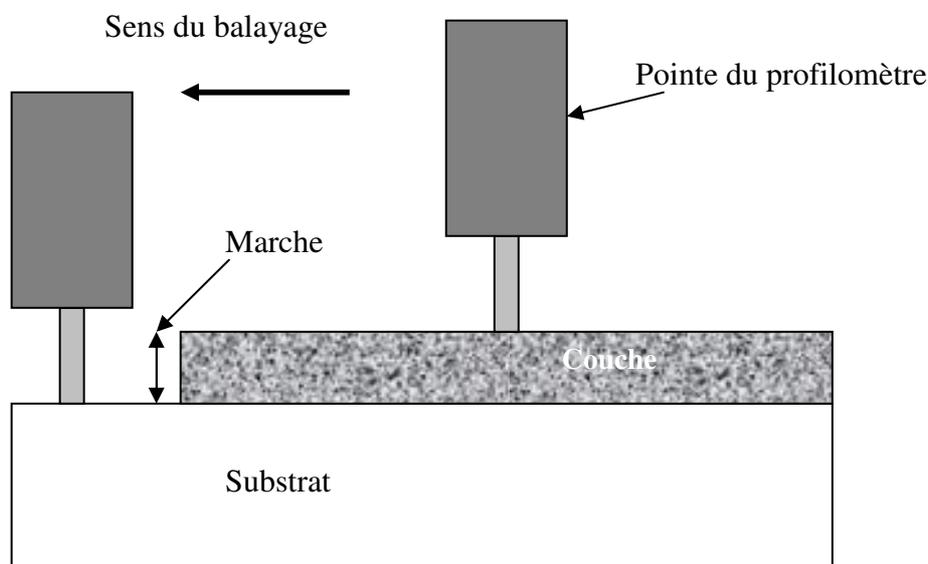
Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées pour les différentes caractérisations des couches élaborées.

## II- PROFILOMETRIE :

La profilométrie est une technique simple qui permet d'obtenir assez rapidement l'épaisseur des couches, même pour des épaisseurs de quelques nanomètres.

Le principe de la profilométrie est simple. Un cylindre métallique dont l'extrémité est formée d'un cône ou d'un pyramidon de diamant est amené à la surface d'un échantillon. L'altitude  $0$  est alors relevée. Alors, l'échantillon posé sur un plateau motorisé, se déplace. La pointe diamant qui reste toujours en contact avec la surface de l'échantillon oscille en fonction de la topologie de la couche.

La figure II-1 représente le schéma de principe d'une mesure d'épaisseur. On a réalisé une marche sur la surface de l'échantillon, avant la mesure, qui permet à la pointe diamant de toucher le substrat. La hauteur de la marche est égale donc à l'épaisseur de la couche.



*Figure II-1 : Schéma d'une mesure d'épaisseur.*

## **II- LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :**

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les atomes et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

Sous l'effet d'analyse du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont vibrer à des fréquences caractéristiques de chaque groupement moléculaire.

Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectrophotomètres mesurent les modes de vibrations en nombres d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration.

Les propriétés optoélectroniques du silicium nano/micro- cristallin hydrogéné ( $\mu\text{-Si:H}$ ) sont directement liées à l'environnement local des atomes de silicium. On pourra déterminer grâce à cette spectroscopie la concentration totale d'hydrogène ainsi que celle de l'hydrogène lié sous les différentes configurations des liaisons Si-H [1, 2].

Plusieurs études réalisées sur le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) déposé par plusieurs techniques notamment la décomposition chimique en phase vapeur (PECVD) du silane et la pulvérisation cathodique [1-4], ont permis de déterminer le nombre et la nature des liaisons silicium-hydrogène dans le a-Si:H.

### **II-1- Modes de vibration des liaisons Si-H :**

#### **a- Modes de vibration moléculaire :**

L'étude du mouvement d'une molécule isolée peut être décrite, en première approximation, par le principe de Born-Oppenheimer, qui considère indépendants les mouvements de translation ( $E_T$ ), de rotation ( $E_R$ ), de vibration ( $E_V$ ) des noyaux d'une part et des électrons d'autre part. Dans cette approximation, l'énergie de la molécule s'écrit :

$$E_{\text{molécule}} = E_T + E_R + E_V + E_e$$

D'une façon générale, la spectroscopie moléculaire s'intéresse à l'énergie  $E_R$ ,  $E_V$  et  $E_e$  de la molécule. En spectroscopie infrarouge, nous nous intéresserons aux vibrations de l'édifice moléculaire représenté par  $E_V$ .

Dans le cas d'une molécule possédant  $N$  atomes, nous avons  $3N$  degrés de liberté. Les vibrations moléculaires font intervenir  $3N-6$  degrés de liberté, on aura donc  $3N-6$  oscillateurs indépendants à qui on associe des coordonnées normales. Du fait de la symétrie de la molécule plusieurs vibrations peuvent avoir la même fréquence de vibration (i.e. dégénérescence).

La spectroscopie infrarouge s'intéresse au couplage entre le rayonnement électromagnétique incident et un de ces modes. Si la fréquence du champ et celle d'un mode vibratoire coïncident, on a alors un phénomène de résonance qui donne naissance à une bande d'absorption de l'énergie incidente.

L'activité infrarouge d'une liaison n'apparaît que si le moment  $\bar{m}$  subit une variation au cours de la vibration. Pour les molécules ayant un centre de symétrie les règles de sélection font que seuls les modes de vibration anti-symétrique par rapport à ce centre sont actifs en infrarouge.

#### **b- Modes de vibrations dans les solides :**

Dans le cas des solides, les modes vibratoires sont étudiés en termes de vibrations collectives du réseau atomique [5], ils sont quantifiés par des quasi-particules : les phonons.

L'activité infrarouge des liaisons dans le solide sera conditionnée par la présence de moments dipolaires permanents entre atomes d'électronégativités différentes, ou l'apparition de moments dipolaires au cours de la vibration. Pour les édifices cristallins ayant des centres de symétrie les règles de sélection réduisent le nombre de modes observables en infrarouge. Les bandes d'absorption sont de type Lorentzien. Dans le cas de matériaux amorphes, la disparition de la notion d'ordre à longue distance et par conséquent des règles de sélection nous permettent d'observer tous les modes actifs. Les bandes d'absorption observées ont en général des allures de gaussiennes, dont la largeur à mi-hauteur dépend du désordre présent dans le matériau.

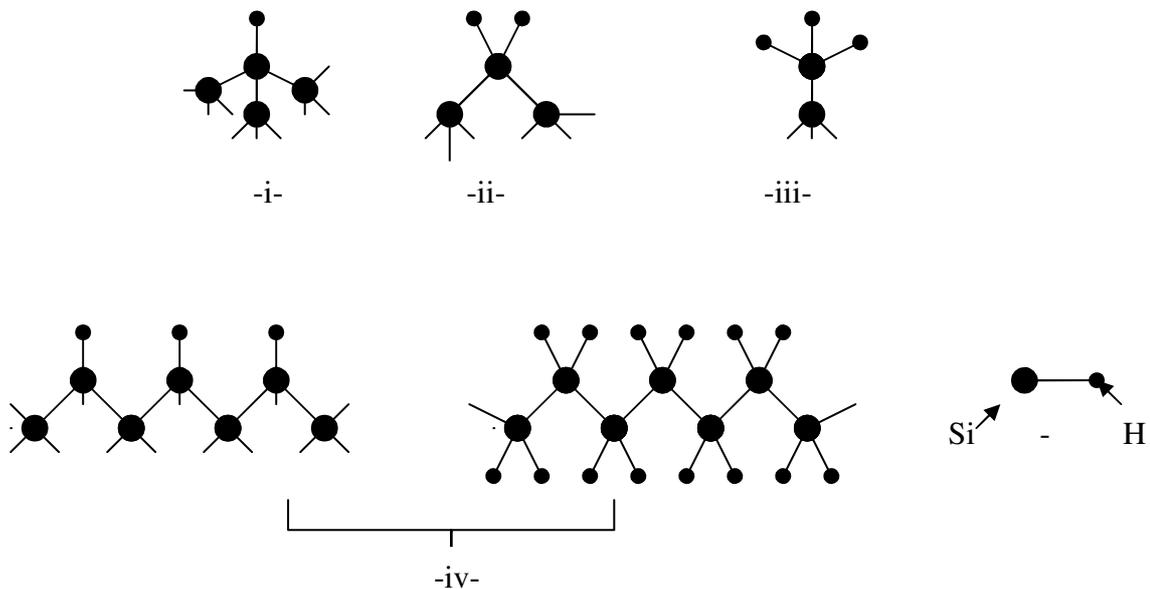
L'étude des modes collectifs des liaisons Si-Si, qui apparaissent dans le a-Si :H à basse fréquence (en dessous de  $500 \text{ cm}^{-1}$ ), sont difficilement étudiés par spectroscopie infrarouge. L'activité infrarouge de ces liaisons est faible car il n'existe pas de dipôles électriques permanents au sein de ces liaisons.

Après avoir traité les conditions nécessaires pour observer une absorption infrarouge, nous présenterons quantitativement les différents types de modes de vibrations qui caractérisent cette absorption.

***c- Modes de vibrations des groupements hydrogénés dans le a-Si :H :***

Dans le cas du silicium amorphe hydrogéné, on peut distinguer différents groupements hydrogénés ( voir Figure III-2):

- i- Un seul atome H sur Si.
- ii- Deux atomes H sur Si ; **Groupe dihydride** Si-H<sub>2</sub>.
- iii- Trois atomes H sur Si ; Si-H<sub>3</sub>.
- iv- Des chaînes de liaisons (Si-H)<sub>n</sub> et (Si-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> dites **Groupes polyhydriques**.



***Figure II-2 Modes de vibrations des groupements hydrogénés dans le a-Si :H***

Deux types de vibrations peut subir une liaison d'un atome d'hydrogène en liaison avec un atome de silicium : les vibrations de valence et les vibrations de déformations :

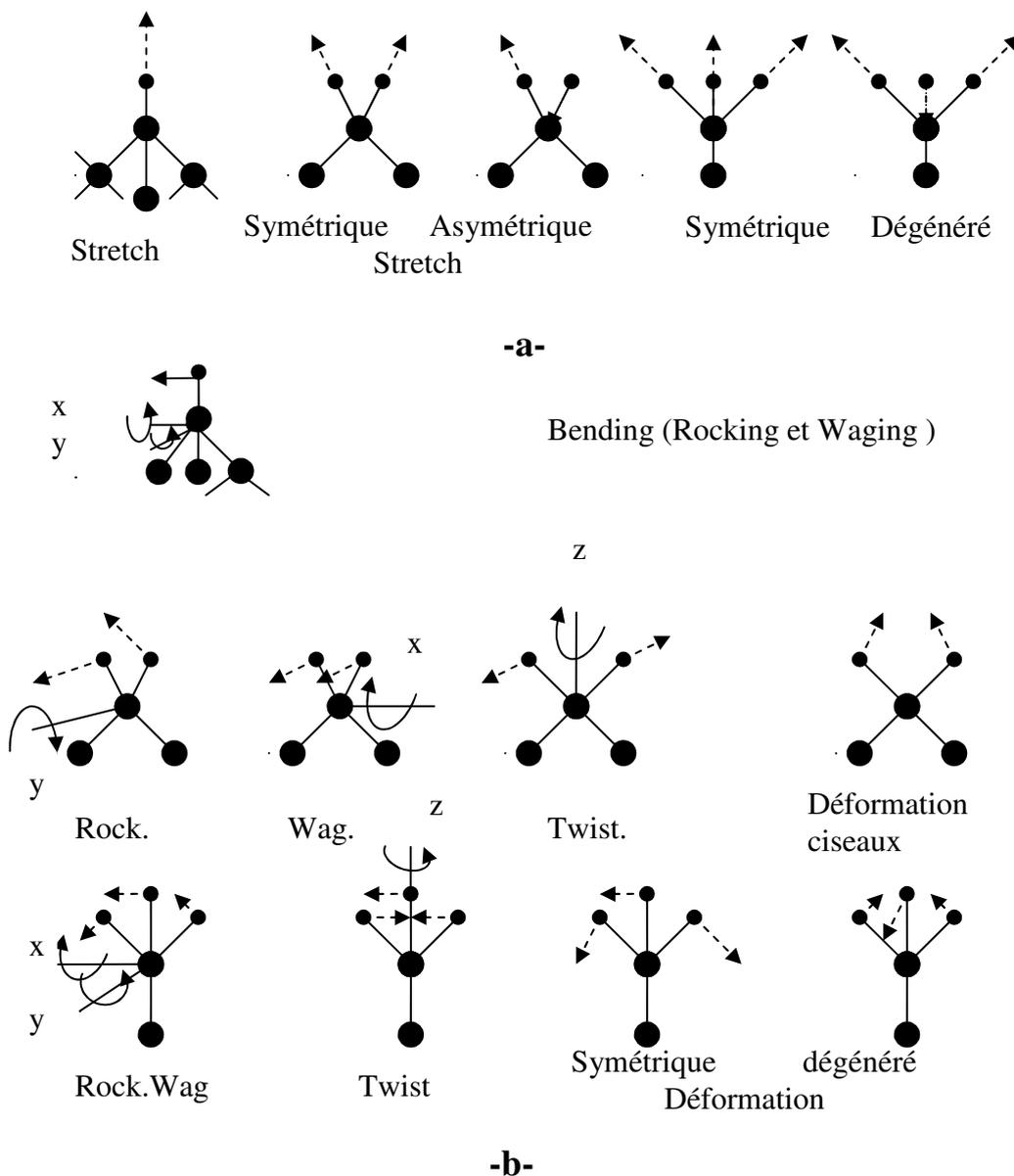
***d- Modes de valence (Stretching) :***

Cette vibration correspond à un étirement le long de l'axe de la liaison entre deux atomes (voir la figure III-3-a). Il apparaît à 2000 cm<sup>-1</sup> pour la liaison Si-H. Le mode de valence des groupements Si-H<sub>2</sub> est observé à des fréquences autour de 2090 cm<sup>-1</sup>. Les bandes caractéristiques de Si-H<sub>2</sub>, (SiH)<sub>n</sub> et (SiH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> sont très voisines. On pourra différencier ces modes de vibrations, par l'étude des modes de déformation de ces liaisons qui donnent des bandes d'absorption distinctes.

**e- Modes de déformation :**

Parmi les modes de déformation (bending), on distingue (voir figure III-3) :

- i- Le cisaillement dans le plan de la liaison (scisoring).
- ii- Le balancement hors du plan (wagging).
- iii- Le balancement dans le plan (rocking).
- iv- La torsion perpendiculaire (twisting).



**Figure II-3 : a- Modes de valence ; b- modes de déformation.**

Le spectre infrarouge du silicium amorphe hydrogéné est composé généralement de trois bandes d'absorption principales associées aux différents modes de vibration des liaisons Si-H : les modes d'étirements « *stretching* » autour de  $1900-2250\text{ cm}^{-1}$  ; les modes de flexion

« *bending* » autour de  $800-1000\text{ cm}^{-1}$  et les modes de balancement « *wagging* » autour de  $600-700\text{ cm}^{-1}$  [5, 6, 7]. La bande d'absorption apparaissant autour de  $630-640\text{ cm}^{-1}$  résulte des modes de balancement « *wagging* ou *rocking* » de tous les types des liaisons Si-H et Si-H<sub>n</sub>. Ces modes ne révèlent rien sur le type des configurations des liaisons Si-H (voir figure III-4).

Le mode « *stertching* » à  $2000\text{ cm}^{-1}$  est souvent attribué aux vibrations des liaisons monohydriques Si-H isolées.

La bande qui se trouve vers  $2080-2100\text{ cm}^{-1}$  est généralement associée aux vibrations des groupements des liaisons monohydriques Si-H dans les microcavités et/ou des liaisons dihydriques Si-H<sub>2</sub>, (Si-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

Une autre bande pourra exister. Elle est située vers  $2140\text{ cm}^{-1}$  est généralement attribuée aux liaisons Si-H<sub>3</sub> ou aux liaisons (Si-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

Les bandes correspondantes aux modes de flexion n'existent que pour des groupements polyhydrogénés Si-H<sub>2</sub>, (Si-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> et Si-H<sub>3</sub>. Deux cas peuvent être observés :

- Une bande situées autour de  $875\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux groupes polyhydriques Si-H<sub>2</sub> associée à la bande des modes d'étirement centrée autour de  $2090\text{ cm}^{-1}$ .
- Un doublet, dont les composantes sont centrées autour de  $840\text{ cm}^{-1}$  et  $900\text{ cm}^{-1}$ , indique la présence des groupes polyhydriques Si-H<sub>2</sub> et (Si-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> dont les proportions relatives sont intimement liées aux conditions de dépôt.

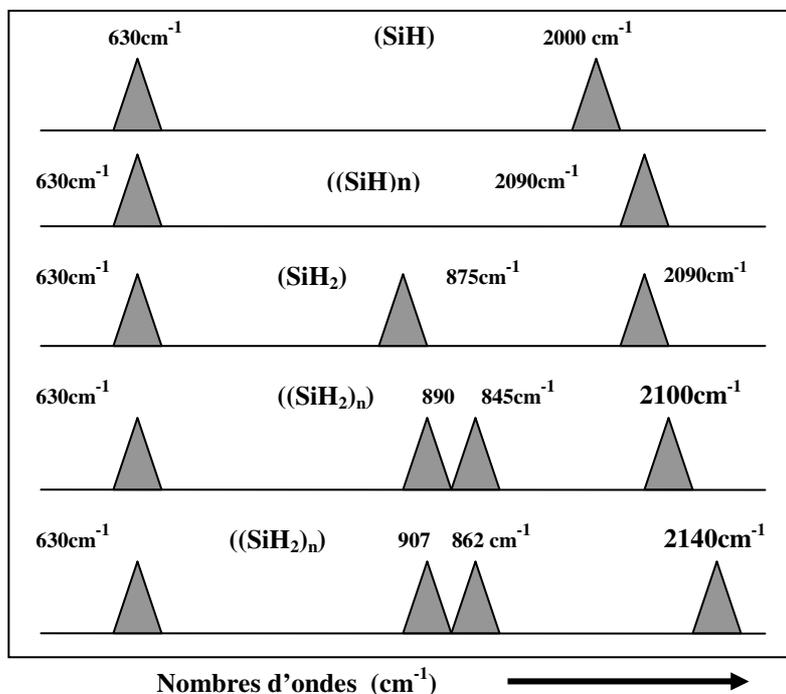


Figure II-4 : Modes de vibration du a-Si :H.

## 2- Traitement des spectres infrarouge :

Les mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourier : Brucker Vector 33 sur une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  (voir le schéma de principe sur la figure III-5).

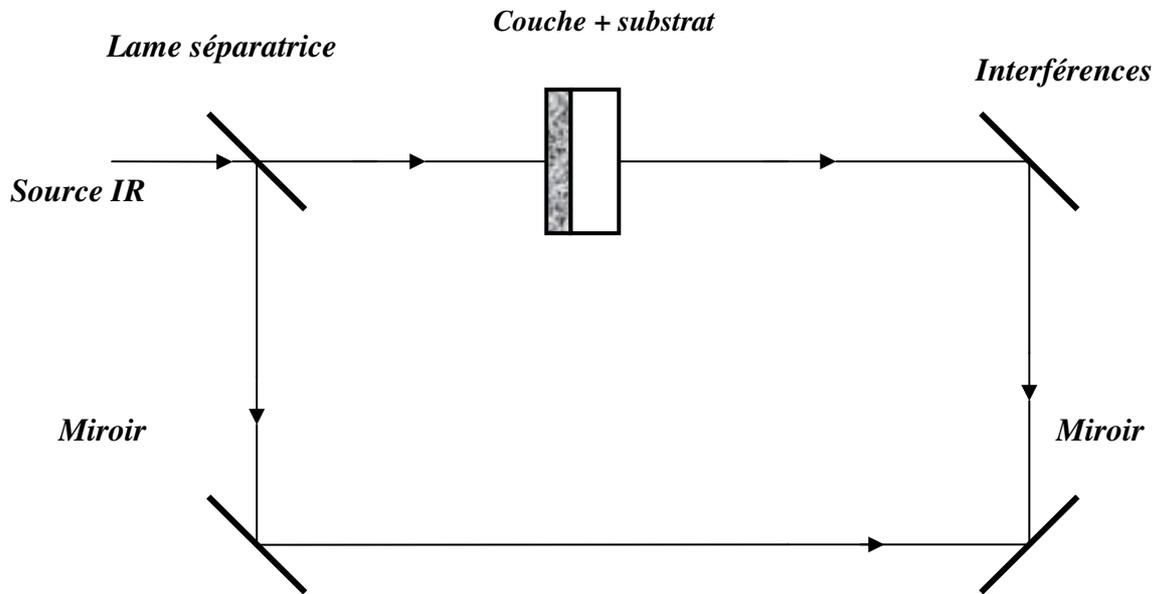


Figure II-5 : Schéma de principe du dispositif expérimental de la spectroscopie infrarouge.

Dans le cas des faibles absorptions, la transmission mesurée s'écrit sous la forme d'un produit d'un terme représentant l'absorption de la couche par un terme ( $T_0$ ) :

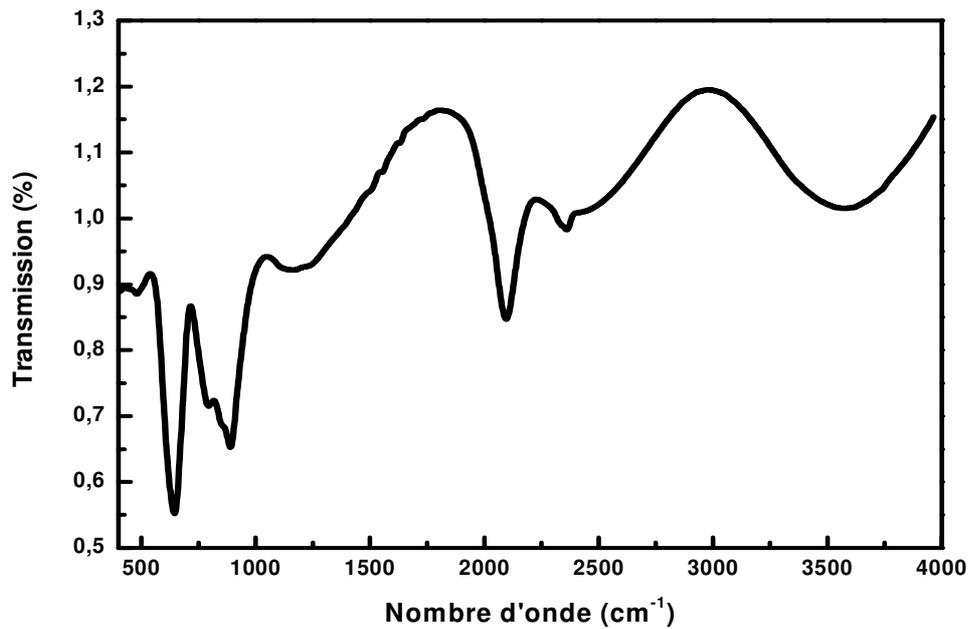
$$T_{mes} = T_0 e^{-\alpha d}$$

Où  $T_0$  est de la forme :

$$T_0 = \frac{1}{A + B \cos\left(\frac{4\pi n d}{\lambda}\right)} ; \text{correspondant à } \alpha = 0$$

Et où A et B représentent respectivement la valeur moyenne et l'amplitude des oscillations et ne dépendent que des indices du substrat et de la couche. Ces oscillations sont dues à des franges d'interférences résultant des réflexions internes multiples à l'intérieur du substrat, mais également des réflexions à l'interface substrat/film. Du spectre de transmission infrarouge de la couche (voir un exemple sur la figure III-6), on peut donc extraire le coefficient d'absorption  $\alpha$  :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right), \text{ d étant l'épaisseur de la couche,}$$



*Figure II-6: Spectre typique de transmission infrarouge mesuré sur un de nos échantillons.*

Le calcul du coefficient d'absorption  $\alpha$  passe d'abord par la détermination de  $T_0$ . La détermination de  $T_0$  est très importante pour le calcul de  $\alpha$ , car on peut faire des erreurs allant jusqu'à 30 % sur la valeur de  $\alpha$  si  $T_0$  n'est pas correctement déterminé [1]. Pour cela on repère sur le spectre une zone d'absorption. On sélectionne autour de cette zone les parties du spectre, ne correspondant à aucune absorption. Un ajustement mathématique se fait en utilisant le développement limité au troisième ordre de la fonction  $T_0 = A_1 + A_2x + A_3x^2 + A_4x^3$ . Une fois  $T_0$  obtenue, appelée aussi ligne de base, on calcul alors le spectre d'absorption infrarouge. On présente sur la figure III-7 un exemple d'un spectre typique d'absorption infrarouge.

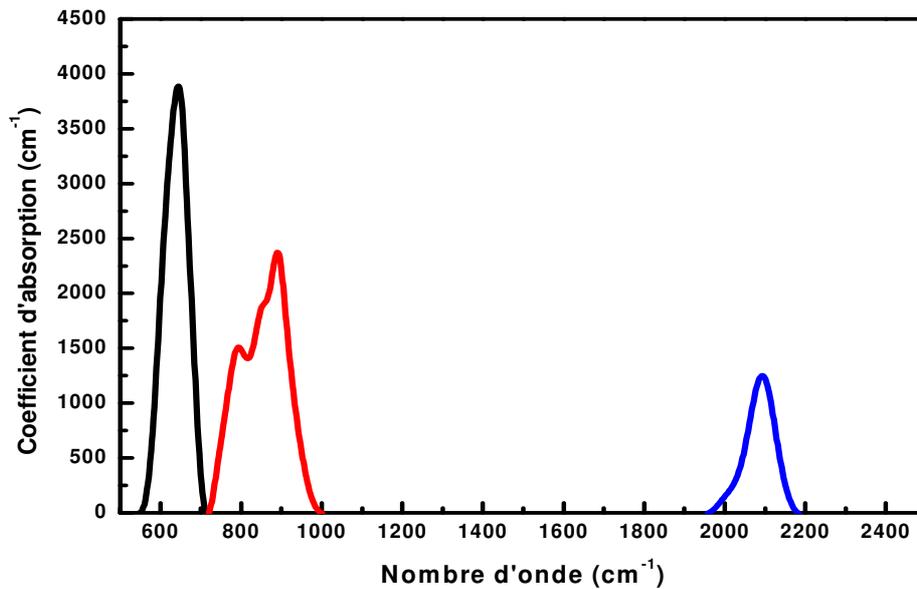


Figure II-7 : Spectre typique d'absorption infrarouge.

### 3- Calcul du contenu total en hydrogène et oxygène lié :

L'équation du mouvement  $x(t)$  du dipôle est donnée par :

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} + \mu \gamma \frac{dx}{dt} + \mu \omega_0^2 x = (e^*) E(t) \quad (\text{II-1})$$

avec :  $E(t) = E \cdot e^{j\omega t}$  : champ local sinusoïdal appliqué au dipôle ;

$\mu$  : la masse réduite du dipôle ;  $e_s^*$  : charge effective statique du dipôle ;  $\gamma$  : facteur d'amortissement (directement lié à la largeur de la raie) ;  $\omega_0 = \sqrt{k_0/\mu}$  : fréquence propre d'oscillation ( $k_0$  constante de rappel du dipôle).

La solution de l'équation (III-1) est de la forme :

$$x(t) = \frac{(e_s^*) E(t)}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\gamma\omega} \quad (\text{II-2})$$

Un matériau soumis à un champ  $\vec{E}_0(t)$  a, par définition, une constante diélectrique complexe  $\epsilon_r = (n + jk)^2$  égale à :

$$\epsilon_r = \frac{E_0(t)}{E(t)} = 1 + \frac{N(e_s^*)x(t)}{\epsilon_0 E(t)} \quad (\text{II-3})$$

Avec  $N(\text{cm}^{-3})$  est le nombre de dipôles vibrants par unité de volume ;  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $E(t)$  est le champ local du matériau.

En remplaçant  $x(t)$  dans (III-3) on a :

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{N(e_s^*)}{\mu\varepsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega\gamma} \quad (\text{II-4})$$

La contribution  $\Delta\varepsilon_r$  d'une vibration infrarouge active de fréquence  $\omega_0$ , à la constante diélectrique complexe  $\varepsilon_r = (n + jk)^2$ , s'écrit [8] :

$$\Delta\varepsilon_r = \varepsilon_r - 1 = \frac{N(e_s^*)}{\mu\varepsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega\gamma} \quad (\text{II-5})$$

La règle de somme appliquée au mode s'écrit :

$$\frac{1}{2} \pi \omega_p^2 = \int_{\omega_i} \omega \text{Im}(\varepsilon_r(\omega)) d\omega \quad (\text{II-6})$$

Avec  $\omega_p = \frac{N(e_s^*)^2}{\mu\varepsilon_0}$  est le carré de la fréquence de plasma du dipôle  $\omega_p$ .

Par définition la partie imaginaire de la constante diélectrique est égale :

$$\text{Im} \varepsilon_r(\omega) = \frac{nc\alpha(\omega)}{\omega} \quad (\text{II-7})$$

où  $\alpha$ ,  $n$  et  $c$  sont respectivement le coefficient d'absorption, l'indice du milieu à la fréquence d'excitation et la vitesse de la lumière.

L'équation (III-6) devient :

$$\frac{1}{2} \pi \frac{N(e_s^*)^2}{\mu\varepsilon_0} = \int_{\omega_i} nc\alpha(\omega) d\omega \quad (\text{II-8})$$

$N$  reste relativement constant dans la bande d'absorption et il est d'usage de le sortir de l'intégrale :

$$\frac{1}{2} \pi \frac{N(e_s^*)^2}{\mu\varepsilon_0} = nc \int_{\omega_i} \alpha(\omega) d\omega \quad (\text{II-9})$$

Le nombre de liaisons vibrantes  $N$  par unité de volume est alors donné par :

$$N = \frac{2\mu\varepsilon_0 nc}{\mu\varepsilon_0} \int_{\omega_0} \alpha(\omega) d\omega \quad (\text{II-10})$$

Pour une bande étroite et symétrique on a :

$$N = \frac{2\mu\varepsilon_0 nc \omega_0}{\mu(e_s^*)} \int_{\omega_0} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{1}{\Gamma} \int_{\omega_0} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (\text{II-11})$$

$\Gamma$  est par définition la force d'oscillateur de la liaison :

$$\Gamma = \frac{\pi e_s^{*2}}{2\mu\epsilon_0 n c \omega_0} \quad (\text{II-12})$$

Les spectres d'absorption infrarouge peuvent nous renseigner sur la concentration d'hydrogène lié sous une certaine configuration, et ceci grâce à l'équation :

$$N = \frac{2\mu\epsilon_0 n c \omega_0}{\mu(e_s^*)} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = AI \quad (\text{II-13})$$

Avec  $A = \frac{2\mu\epsilon_0 n c \omega_0}{\pi e_s^{*2}}$  et  $I = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ , l'absorption intégrée. Ce qui va conduire à une proportionnalité entre le nombre de liaisons dans une configuration donnée et l'absorption intégrée correspondante.

Langford et al [9], ont évalué la valeur de A, ils ont trouvé que  $A_{640} = (2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  (pour les bandes du mode wagging à  $640 \text{ cm}^{-1}$ ),  $A_{2000} = (9.1 \pm 0.2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  (pour les bandes stretching à  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ), et  $A_{2100} = (2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (pour les bandes du mode stretching à  $2100 \text{ cm}^{-1}$ ).

La détermination de la concentration en pourcentage est calculée, suivant la relation [5] :

$$C(\text{at}\%) = \frac{A_i}{r} \cdot 100 \cdot I \quad (\text{II-14})$$

Où  $r = 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  désigne la densité volumique atomique du a-Si:H prise égale à celle du silicium cristallin.

Généralement le contenu en oxygène lié est calculé d'après la relation suivante [10] :

$$C_{\text{Si-O}} = A_{\text{Si-O}} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (\text{II-15})$$

Où  $A_{\text{Si-O}} = 2.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$

## IV- SPECTROSCOPIE RAMAN :

### 1- Généralités :

L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 [11], par **Raman** et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg [12] et Mandelstam [13] dans des travaux sur les solides. Raman en fut récompensé par le prix Nobel en 1930.



*Sir Chandrasekhra Venkata RAMAN (1888-1970).*

Cet effet consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer à côté de la lumière diffusée sans changement de fréquence. Il est caractéristique de l'échantillon étudié et est lié aux vibrations des édifices atomiques constituant l'échantillon observé. La spectroscopie Raman constitue donc, avec la spectroscopie infrarouge une des branches de la spectroscopie de vibration. Le développement pendant les années 1940 et 1950 de spectromètres infrarouge industriels, d'emploi facile et bien adaptés aux besoins analytiques, sonna le déclin des techniques Raman.

Les choses en étaient là vers 1960 lorsque l'apparition et le développement spectaculaire des sources de lumière laser apportèrent enfin l'outil idéalement adapté à l'excitation monochromatique qu'attendaient les rares partisans du Raman. Le laser fut le germe d'une véritable révolution des techniques de spectrométrie Raman qui s'est poursuivie et amplifiée par l'apport de multiples technologies et qui s'est traduite par la mise au point de spectromètres de hautes performances donnant accès à un vaste champ d'applications.

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive qui se satisfait d'échantillons de très petite taille et qui en outre peut être utilisée à distance par

l'intermédiaire de fibres optiques. Par ailleurs, la gamme actuelle des rayonnements d'excitation permet le plus souvent de s'affranchir du problème de la fluorescence et il est possible de travailler sans préparation particulière de l'échantillon.

Cette technique est donc susceptible d'applications nombreuses, même dans des milieux peu accessibles (haute pression, température extrême, environnement toxique ou radioactif).

## 2- Effet Raman :

Lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique est loin de toute fréquence de vibration moléculaire, c'est le phénomène de diffusion, lié à la polarisabilité moléculaire, qui est prépondérant. Cette polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit  $\vec{P}$  sous l'effet du champ électrique  $\vec{E}$ , qui s'écrit sous la forme :

$$\vec{P} = \overline{\alpha} \vec{E}$$

Où  $\overline{\alpha}$  est un tenseur de rang 2, représenté par une matrice d'ordre 3, symétrique:

$$\overline{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Si le champ  $\vec{E}$  oscille à la fréquence  $\nu$  :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t)$$

Et si la molécule vibre à la fréquence  $\nu_v$  et que cette vibration de coordonnée normale  $Q$  fasse intervenir une variation d'un élément  $\alpha_{ij}$  du tenseur  $\overline{\alpha}$ , nous pouvons écrire au 1<sup>er</sup> ordre :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q$$

Avec  $Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$

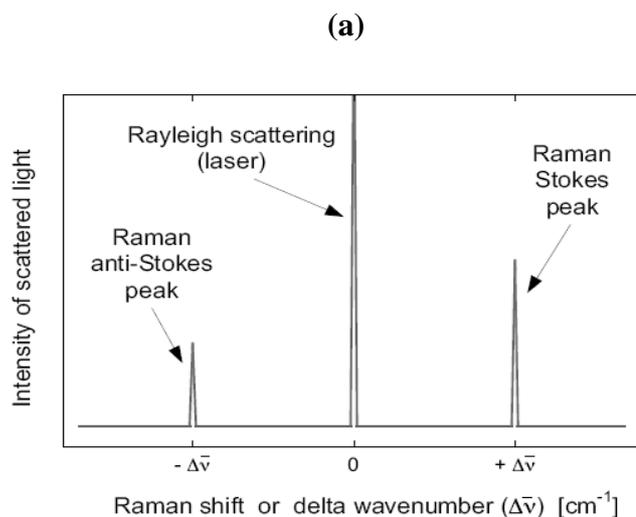
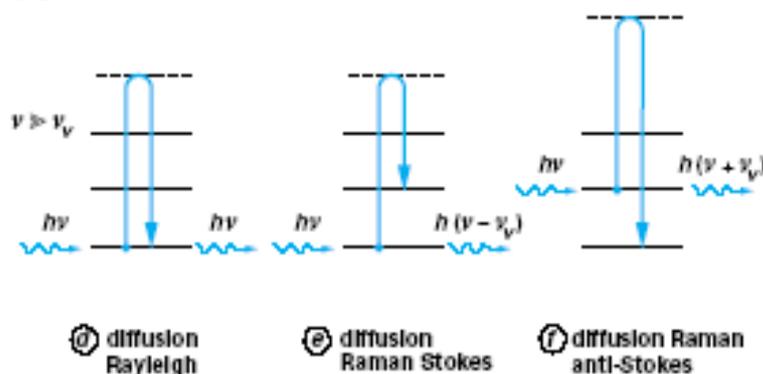
L'expression du champ électrique diffusé  $E_{diff}$ , proportionnel à  $P$ , comporte donc, outre un terme en  $\cos(2\pi\nu t)$  qui correspond à une diffusion sans changement de fréquence et que l'on appelle **diffusion Rayleigh** ou diffusion élastique, un produit de deux fonctions sinusoïdales de fréquences différentes qui peut s'écrire sous forme d'une somme de deux termes :

$$E_{diff} \approx P = (\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_v)t]$$

Ces deux termes indiquent un rayonnement diffusé inélastiquement aux fréquences  $\nu + \nu_V$  et  $\nu - \nu_V$ . C'est cette diffusion que l'on appelle diffusion ou effet Raman respectivement anti-Stokes ou Stokes. Ce phénomène n'aura lieu que si la dérivée  $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q}\right)_0$  est non nulle, c'est-à-dire uniquement pour les mouvements donnant lieu à une variation de la polarisabilité de la molécule.

**En résumé :**

*l'effet Raman repose sur l'interaction d'une onde électromagnétique monochromatique de fréquence  $\nu_0$  (laser) avec la matière (mouvement de vibration ou de rotation de molécules ou d'atomes dans un cristal). Les photons incidents interagissent avec le matériau à étudier. La majeure partie du faisceau incident est diffusée élastiquement sans changement d'énergie (diffusion Rayleigh), mais une très petite partie des photons du faisceau (typiquement  $10^{-6}$  environ) est diffusée inélastiquement (diffusion Raman). La différence entre l'énergie avant et après interaction correspond à l'énergie de vibrations (faisant intervenir un phonon). Selon le cas où le phonon est émis ou absorbé, les photons diffusés ont alors une fréquence  $\nu_0 - \Delta\nu$  (raie Stokes) ou  $\nu_0 + \Delta\nu$  (raie anti-Stokes), figure III-8 :*



**FigureII-8 : Description schématique et simplifiée de l'effet Raman ;(a) interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle, (b) absorption de phonons (anti-Stokes), émission de phonons (Stokes), Raman (inélastique) bande de diffusion autour de la ligne de diffusion Rayleigh (élastique) ( $\Delta\nu = \nu - \nu_V$ ).**

D'un point de vue expérimental, le laser est une source de lumière d'excitation qui est idéale pour la spectroscopie Raman. Par ailleurs, le laser est une radiation monochromatique à une fréquence très stable afin de détecter la diffusion inélastique de la lumière. La position de la bande 'Raman' est indépendante de la longueur d'onde utilisée (exception faite pour la diffusion Raman résonante), tous les types de laser dont l'émission est autour de 400-800nm peuvent être utilisés [14].

### 3- Le spectre Raman :

Le spectre Raman est une représentation du déplacement de l'intensité ou bien la diffusion Raman est présentée comme une fonction du déplacement Raman exprimé par le déplacement du nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ). Le nombre d'onde, qui est inversement proportionnel à la longueur d'onde ( $\lambda$ ), est pris comme unité de mesure pour le spectre Raman, puisqu'il est directement proportionnel à la fréquence de vibration.

Un phonon dans le silicium cristallin à la température ambiante a une fréquence typique de l'ordre de  $\nu \approx 1.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [15]. Généralement les valeurs des fréquences sont divisées par la vitesse de la lumière dans le vide ( $c$ ) exprimée en  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . La quantité résultante est un nombre d'onde absolu (en unités de  $\text{cm}^{-1}$ ), qui est défini par :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Le déplacement Raman ( $\Delta\bar{\nu}$ ) correspondant à l'axe des x du spectre Raman est calculé

comme suit :

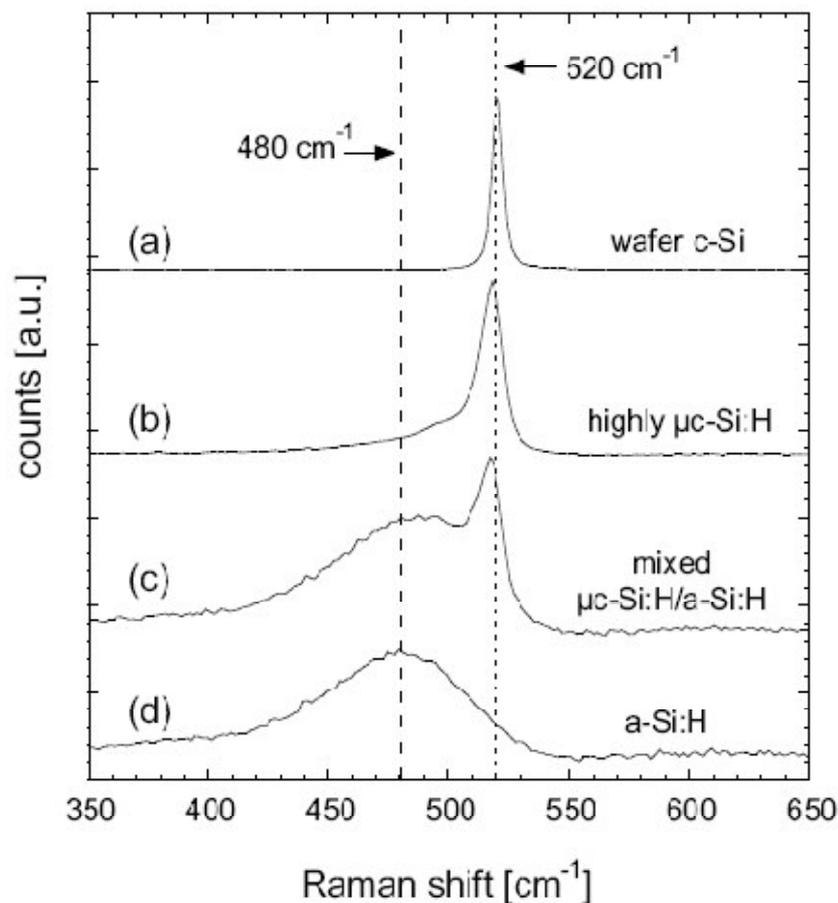
$$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_{laser} - \bar{\nu}_{Raman} = \frac{10^7}{\lambda_{laser}(\text{nm})} - \frac{10^7}{\lambda_{Raman}(\text{nm})}$$

Où  $\bar{\nu}_{Raman}$ , correspond à la lumière diffusée qui est déterminé par le spectromètre Raman et  $\bar{\nu}_{laser}$  est une constante connue et fixée ( $\bar{\nu}_{laser} \approx 19450 \text{ cm}^{-1}$  pour la ligne 514 nm du laser Ar et  $\bar{\nu}_{laser} \approx 15800 \text{ cm}^{-1}$  pour la ligne 633 nm du laser HeNe). La position de la bande dans le spectre Raman ( qui est  $\Delta\bar{\nu}$  et non pas  $\bar{\nu}_{Raman}$ ) est cependant indépendante de l'excitation de la longueur d'onde utilisée.

### 4- Application au silicium amorphe:

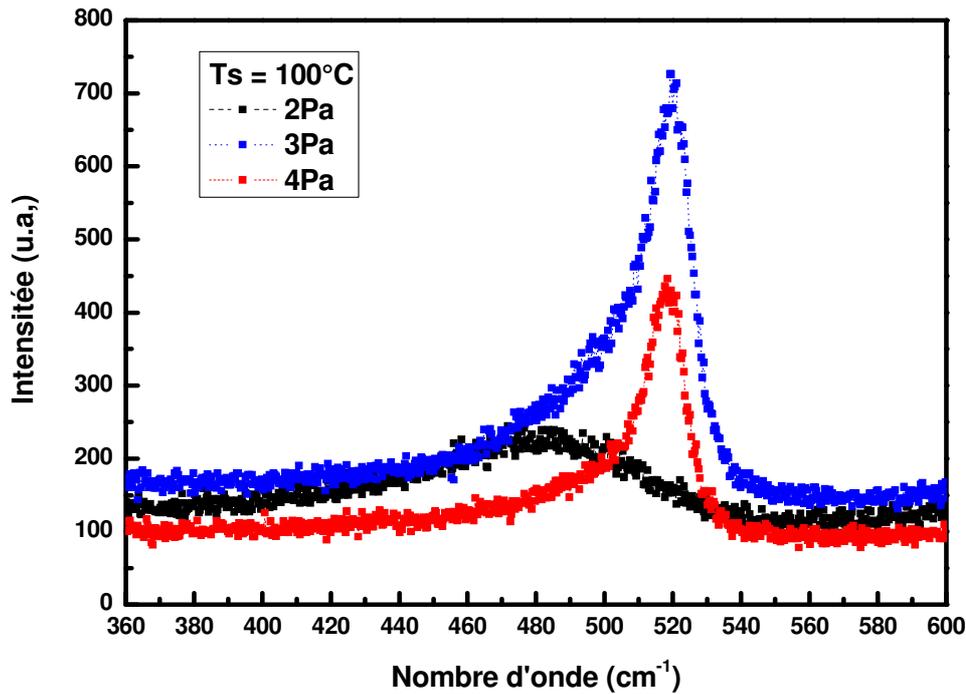
Le spectre Raman du silicium amorphe est caractérisé par 4 bandes. Le pic le plus intense correspondant au mode transverse optique (**TO**) est localisé autour de  $480 \text{ cm}^{-1}$ , les autres bandes se situent autour de  $380 \text{ cm}^{-1}$  (longitudinale optique (**LO**),  $310 \text{ cm}^{-1}$  (longitudinale acoustique (**TA**) et  $150 \text{ cm}^{-1}$  (transverse acoustique (**TA**)).

La figure III-9, montre bien les spectres Raman (i.e. le pic Stokes) obtenus pour un wafer de (c-Si) et sur différents films de silicium [16]. Pour le silicium cristallin c-Si (figure III-9-a), le pic Raman est une étroite bande symétrique de forme lorentzienne centrée autour de  $520.5 \text{ cm}^{-1}$  à température ambiante [17]. Ce pic présente le mode transverse optique **TO** du c-Si. Pour une couche fortement microcristalline (figure II-9-b), nous observons que la principale bande est centrée autour de  $518 \text{ cm}^{-1}$ , et la largeur de la bande est légèrement plus large que celle du c-Si. Par ailleurs la bande du  $\mu\text{c-Si:H}$ , est fortement asymétrique par rapport à celle du c-Si, et montre un déplacement vers les basses fréquences qui est dû à un effet de confinement des photons [17]. Cette modification du pic Raman peut être expliquée à l'aide du modèle de la longueur de corrélation [18]. Le spectre du Raman du a-Si:H (figure III-d) est bien présenté par la bande vers  $480 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique du mode **TO** du silicium amorphe. Enfin Le spectre Raman (figure II-9-c) de la couche déposée au seuil de transition  $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$ , est composé de la somme des deux bandes, celle du silicium fortement cristallin et celui de silicium hydrogéné complètement amorphe.



**Figure II-9 :** Exemples de spectres Raman obtenus pour : (a) Wafer de c-Si, (b) couche de  $\mu\text{c-Si:H}$  fortement microcristalline, (c) couche au seuil de transition entre  $\mu\text{c-Si:H}$  / a-Si:H et (d) un échantillon de a-Si:H [16].

Sur la figure II-10, sont présentés trois spectres Raman typiques, obtenus pour trois de nos échantillons déposés à différentes pressions et à la même température du substrat. Ces spectres reflètent bien le caractère amorphe pour la couche déposée à 2 Pa, la transition entre l'amorphe et le microcristallin pour la couche déposée à 3 Pa et celui fortement cristallin (pour celle déposée à 4 Pa).



**Figure II-10 :** Spectres Raman typiques obtenues pour trois échantillons déposés à la température  $T_s=100^\circ\text{C}$  et à différentes pressions 2, 3 et 4 Pa [Thèse de Doctorat d'état R.Baghdad, 2007].

La longueur de corrélation citée plus haut, est liée à la taille moyenne des cristallites dans le film ou à la distance moyenne entre les défauts dans les cristaux [17-18]. Si on considère que les cristallites ont une forme sphérique, l'intensité Raman du premier ordre due à la composante cristalline du matériau s'écrit sous la forme :

$$I(\omega) = \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 L_C^2 / 4) d^3 q}{[\omega_0 - \omega(q)]^2 + (\Gamma/2)^2}$$

Où  $L_C$  est la longueur de corrélation,  $\omega_0$  est la fréquence du pic Raman du premier ordre du silicium monocristallin ( $\omega_0 = 520.5\text{cm}^{-1}$ ),  $q$  est exprimé en unité de  $2\pi/a_0$  avec  $a_0 = 0.357\text{ nm}$  étant le paramètre du silicium cristallin et  $\Gamma$  la largeur à mi-hauteur du pic

**TO.** Comme la taille des cristallites est supérieure au paramètre de maille, on suppose que l'on peut écrire la relation de dispersion des phonons  $\omega(q)$  comme suit :

$$\omega(q) = [A + B \cos(\pi q / 2)]^{1/2}$$

Où  $A = 1.714 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  et  $B = 1.000 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  sont obtenus expérimentalement par la diffusion des neutrons [19].

Le pic Raman est aussi affecté par la présence de contraintes dans la couche et/ou par un effet de recuit dû à l'irradiation laser durant l'expérience qui peut entraîner des désagréments dans la structure cristalline [20-21]. Les contraintes peuvent être déduites du spectre Raman par l'équation suivante :

$$\sigma = -250 \Delta\omega (\text{cm}^{-1}) \quad [22]$$

Où  $\sigma$  exprimé en MPa, caractérise la contrainte coplanaire et  $\Delta\omega = \omega_s - \omega_0$  avec  $\omega_0$  correspondant au nombre d'onde du phonon optique d'un échantillon de silicium cristallin libre de contrainte et  $\omega_s$  au nombre d'onde d'un échantillon contraint.

### 5- Evaluation de la fraction cristalline déduite à partir du spectre Raman :

La fraction cristalline ( $F_C$ ) d'un échantillon est définie par :

$$F_C = \frac{V_C}{V_{\text{exp}}}$$

Où  $V_C$  est le volume cristallin et  $V_{\text{exp}}$  et le volume total de diffusion Raman. Pour un matériau composé d'une phase mixte (i.e.  $V_{\text{exp}} = V_a + V_C$  avec  $V_a$  est le volume amorphe), alors les intensités intégrés de la diffusion Raman pour les deux phases amorphe et cristalline est exprimée par [23] :

$$I_a = \sum_a V_a = \sum_a (1 - F_C) \cdot V_{\text{exp}}$$

$$I_C = \sum_C V_C = \sum_C F_C \cdot V_{\text{exp}}$$

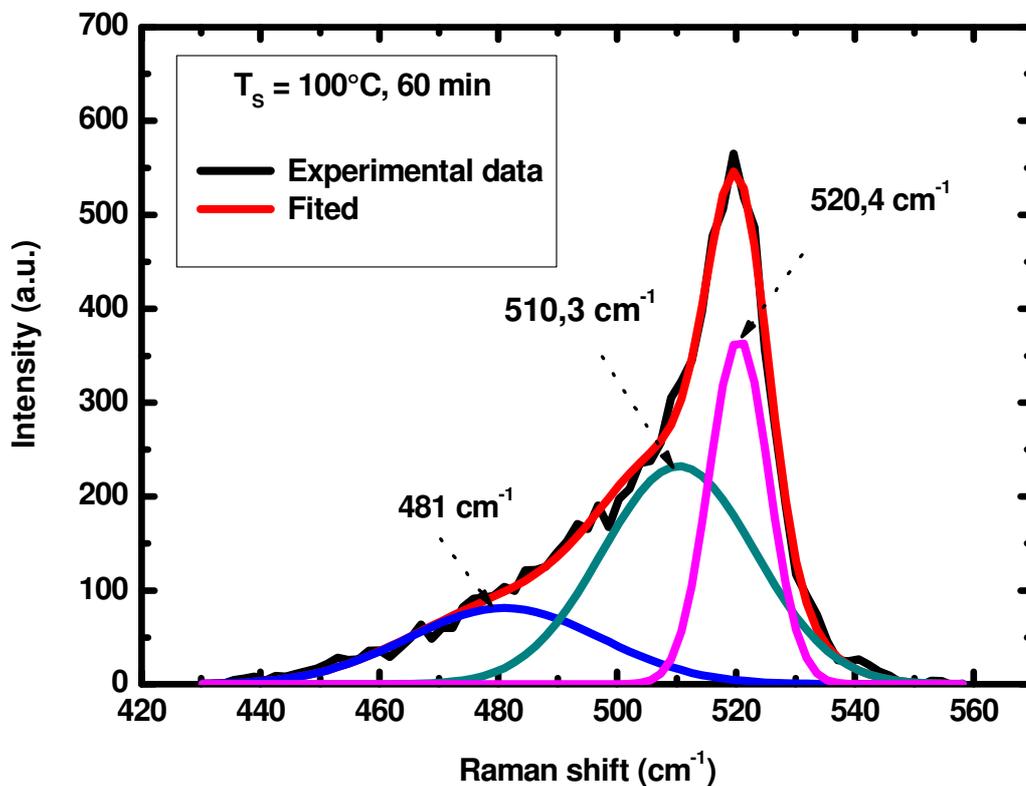
Où  $\sum_{a,c}$  est la section efficace intégrée de la diffusion Raman du mode **TO** pour les phases amorphe et cristalline, respectivement. De ces équations, nous pouvons accéder à la fraction cristalline :

$$F_C = \frac{I_C}{(I_C + y \cdot I_a)}$$

Où  $y$  est définie comme le rapport des sections efficaces de la diffusion Raman [24] :

$$y = \frac{\sum_c}{\sum_a}$$

Les valeurs de  $I_a$  et de  $I_c$  sont déduites de la décomposition en différentes gaussiennes du mode **TO** du spectre Raman.  $I_a$  représente l'aire intégrée de la gaussienne correspondant à la structure amorphe ( $480 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $I_c$  correspond à l'aire totale des gaussiennes correspondant à la structure cristalline ( $510$  et  $518 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous présentons sur la figure III-10 un exemple de décomposition en gaussiennes du mode TO, d'un spectre Raman obtenu pour une couche déposée à température ambiante et à la pression de 3 Pa.



*Figure II-10 : exemple de déconvolution d'un spectre de diffusion Raman dans le mode TO.*

La valeur de  $y$  est encore un sujet de discussion. Plusieurs groupes de recherche ont publié des valeurs de  $y$  variant de 0.88 à 1 [25]. D'autre part,  $y$  dépend de la taille des

crystallites (longueur de corrélation  $L_c$ ) et de la longueur d'onde d'excitation. Pour une taille de cristallites de 20 nm, la relation donnée par Bustarret et al [23] :

$$y(L_c) = 0.1 + \exp\left[-\left(L_c/250\right)\right]$$

Où  $L_c$  est en Å. On obtient alors on obtient une valeur de  $y \approx 0.55$  pour une longueur d'onde d'excitation de 514nm et  $y \approx 0.23$  pour une longueur d'excitation de 633 nm. Dans notre travail, nous prendrons  $y = 1$ , puisque ce facteur ne reflète pas la fraction cristalline, nous utiliserons le rapport simple entre les intensités intégrées du pic Raman. Ce rapport est évalué à partir de la déconvolution du spectre Raman, comme étant le rapport des aires intégrés des pics relatifs à la phase cristalline sur l'aire totale :

$$F_c = \frac{I_c}{(I_c + I_a)}$$

Les mesures de la diffusion Raman sur nos échantillons ont été réalisées sur un spectrophotomètre Jobin-Yvon T64000, avec un laser Argon délivrant un faisceau de longueur de d'onde 514.5 nm. L'excitation par le laser et la collection de la lumière diffusée, se fait dans la configuration de rétro diffusion à travers l'objectif (x100/0.95) d'un microscope optique. Le diamètre du spot est d'environ 1µm. Afin d'éviter toute détérioration de l'échantillon au cours de l'analyse, la puissance du laser est inférieure à 4 mW. Dans ces conditions, la densité d'irradiation est de l'ordre  $6.4 \cdot 10^8$  mW/cm<sup>2</sup>. Ces mesures ont été effectuées à température ambiante dans la gamme 200-700 cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 3 cm<sup>-1</sup>.

## **V- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION CONVENTIONNELLE (METC) ET A HAUTE RESOLUTION (METHR) :**

L'interaction électron matière engendre deux principaux phénomènes. En traversant le nuage électronique de l'atome, l'électron peut par collision céder une partie de son énergie à un électron, et subir alors une diffusion inélastique. Lorsque les électrons arrivent sur les plans réticulaires en position de Bragg, ils vont être diffusés dans les directions particulières. On parle de diffraction. Il s'agit d'une interaction élastique.

L'image en microscopie électronique en transmission est formée par les électrons diffusés élastiquement et par ceux qui ont faiblement réagi avec le matériau étudié. On observe dans le plan focal - image de l'objectif un diagramme de diffraction 2 D représentant une section plane de l'espace réciproque (perpendiculairement à la direction de propagation des électrons incidents). A l'aide d'un diaphragme placé dans le plan focal - image de l'objectif, on peut sélectionner soit le faisceau transmis (image en champ clair) soit l'un des faisceaux diffractés (image en champ sombre).

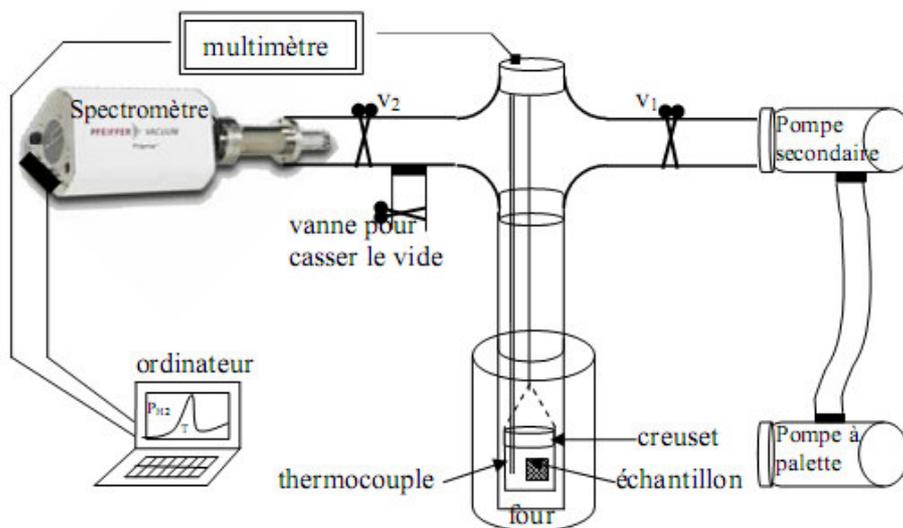
La microscopie électronique en transmission à haute résolution consiste à placer, dans le plan focal - image de l'objectif, un diaphragme dont l'ouverture est suffisamment grande pour laisser passer le faisceau transmis et au moins un faisceau diffracté. On observe alors un contraste supplémentaire (de phase) lié à la structure du matériau et provenant de l'interférence entre les faisceaux diffractés et le faisceau transmis dans le plan focal - image de l'objectif.

Toutes les mesures de microscopie électronique en transmission et à haute résolution ont été réalisées au laboratoire SIFCOM de l'université de Caen à l'aide d'un microscope de type JEOL 2011 FEG à 200kV et d'un microscope de type Topcon respectivement. Leur résolution spatiale est de 6 Å et de 1.8 Å respectivement.

Tous nos films ont été observés le long de la direction cristallographique [110] afin d'avoir le faisceau d'électrons parallèle à l'interface film/substrat.

#### IV- EXODIFFUSION DE L'HYDROGENE:

L'expérience de l'exodiffusion de l'hydrogène, ou effusion thermique de l'hydrogène, consiste à chauffer progressivement l'échantillon dans une enceinte sous vide jusqu'à l'effusion complète (vers 700°C). L'hydrogène exodiffusé est mesuré à l'aide d'un spectromètre de masse. La figure III-11 montre le schéma du dispositif expérimental utilisé.



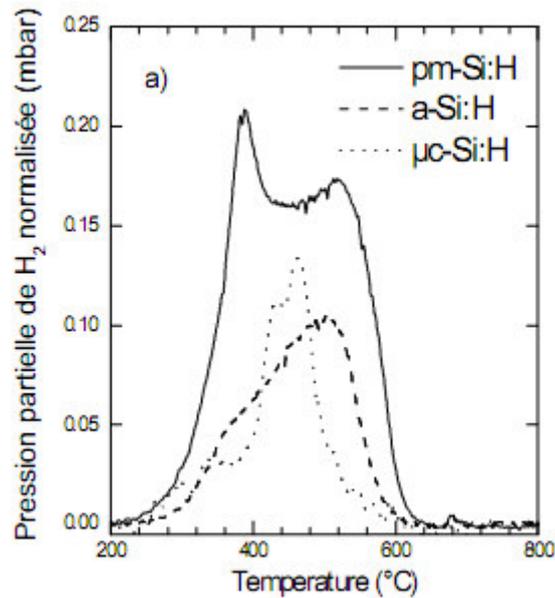
**Figure II-11 : Schéma de l'expérience d'exodiffusion de l'hydrogène.**

Les spectres d'exodiffusion d'hydrogène représentent l'évolution de la pression partielle de l'hydrogène dans l'enceinte en fonction de la température.

L'effusion de l'hydrogène implique deux processus:

- 1- La rupture des liaisons de l'hydrogène avec le silicium, chaque type de liaison étant caractérisé par une énergie bien définie, ce qui permet de détecter la présence d'espèces avec différentes énergies de liaison. On distingue en général entre l'hydrogène faiblement lié WBH (weakly bonded hydrogen) qui effuse à des basses températures (<400°C) et l'hydrogène fortement lié TBH (Tightly Bonded Hydrogèn) effusant à hautes températures (>400°C).
- 2- Le transport de l'hydrogène vers l'extérieur de la couche qui est contrôlé par sa diffusion à travers l'échantillon. La diffusion thermiquement activé est décrite par une loi d'Arrhenius de type:  $D = D_0 \exp(-E_a / KT)$ .

Quand la température croît, les liaisons hydrogène-silicium se cassent et l'hydrogène libéré diffuse hors de la couche. La diffusion de l'hydrogène dépend de la structure du matériau et de son dopage. Sur le figure II-12, sont représentés les spectres d'exodiffusion de l'hydrogène des couches de silicium amorphe, polymorphe et microcristallin qui montrent que l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice de silicium dépend de la structure du matériau.



**Figure II-11 : Spectre d'exodiffusion de l'hydrogène des couches de silicium amorphe ( $a\text{-Si:H}$ ), polymorphe ( $pm\text{-Si:H}$ ) et microcristallin ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) [26].**

Le contenu en hydrogène du matériau est obtenu à partir de la mesure de la surface du spectre d'effusion ( $S_{\text{spectre}}$ ), qui est proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène. Pour un échantillon dont la surface est  $S_c$  et l'épaisseur  $d$ , le contenu en hydrogène par  $\text{cm}^3$  est  $C_H = A(S_{\text{spectre}} / (d \cdot S_c))$ , où  $A$  est déterminé par rapport à un échantillon de référence dont la concentration est connue (mesurée par ERDA par exemple). Ainsi, les mesures d'exodiffusion de l'hydrogène permettent de donner des informations sur le mode d'incorporation de l'hydrogène et de mesurer son contenu.

**Références du chapitre II :**

- [1]- M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, Phys. Rev **B 16**, 3556 (1977).
- [2]- M. Luckovsky, R.J. Nimanich et J.C. Knights, Phys. Rev **B 16**, 2064 (1979).
- [3]- E.C. freeman et W. Paul, Phys. Rev **B18**, 4288 (1978).
- [4]- G.A.N. Connell et J.R. Pawlik, Phys. Rev **B 13**, 787 (1976)).
- [5]- M.H. Brodsky, Thin Solid Films **40**, 23 (1977).
- [6]- M. Lucovsky, R.J. Niamanich et J.C. Knights, Phys. Rev **B 16**, 2064 (1979).
- [7]- M. Cardona, Phys. Stat. Sol (b)**118**, 463 (1983).
- [8]- M. Cardonna et Güntherodt « light Scattering in solids (I to IV) », Topics in applied Physics (Springer Verlag, New York 1982-1985).
- [9]- A.A. Langford, M.L. Fleet, B.P. Nelson, W.A. Langford et N. Maley, Phys. Rev **B 45**, 13367 (1992).
- [10]- G. Talukder, J.L.C. Cornish, P. Jennings, G.T. Hefter, B.W. Clare et J. Livingstone, J. Appl. Phys **71**, 403 (1992).
- [11]- G. Landsberg Zeitschr. 4. Physik **43**, 773. 1927: **45**, 442.1927.
- [12]- G. Landsberg et Mandelstam, 13 July 1928, Naturwik.
- [13]- C.V. Raman et K.S. Krishman, Nature **121/3048**, 501 (1928).
- [14]- W.H.Weber et R. Merlin, Raman scattering in materials science (Springer,2000). ISSN 0933-033X, ISBN 3-540-67223-0.
- [15]- S.M. Sze, Physics of semiconductors, 2<sup>nd</sup> ed. (John Wiley et Sons, 1981).ISBN 0-85226-846-7.
- [16]- Corinne Droz, Thèse de Doctorat ès Science. Institut de Microélectronique, Université de Neuchâtel, Suisse, 2003.
- [17]- H. Richter, Z.P. Wang et L. Ley, Solid. State. Commun.**39**, 625 (1981).
- [18]- I.H. Campbell et P. M.Fauchet, Solid. State .Commun **58**,739 (1986).
- [19]- R. Tubino, L. Piseri et G. Zerbi, J. Chem. Phys. **56**, 1022 (1972).
- [20]- T.R. Hart, R.L. Aggarwal et B. Lax, Phys. Rev. **B 1**, 638 (1970).
- [21]- R. Tsu et J.G. Hernandez, Appl. Phys. Lett. **41**, 1016 (1982).
- [22]- E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F.H. Pollak et M. Cardona, Solid State Commun, **8**, 133 (1970).
- [23]- E. Bustarret, M.A. Hachiba at M. Brunel, Appl. phys. Lett. **52**, 20676 (1954).
- [24]- R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S.S. Chao, S.C. Lee et K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **40/6**, 534 (1982).

[25]- R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S.S. Chao, S.C. Lee et K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **40/6**, 534 (1982).

[26]- F. Kail, Doctorat de l'Université de Reims Champagne Ardenne, France, 2005.

# Chapitre III

## *Résultats et discussions*

### ***I- Introduction :***

Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats obtenus à partir de l'étude des propriétés microstructurales des couches de nc-Si :H. Cette étude porte sur les propriétés vibrationnelles caractérisées par les spectroscopies d'absorption infrarouge (FTIR) et la diffusion Raman. Nos échantillons ont été déposés à la température ambiante et à la pression de 3 Pa. Le tableau 1, présente les différentes puissances radiofréquences, les épaisseurs de nos films ainsi que la tension de dépôt générée par la puissance RF.

Echantillons	Puissance RF (Watts)	Epaisseurs (Å)		Vb (Volts)
		Substrat c-Si (100)	Substrat en Verre	
SiAmb100W	100	813	720	-200
SiAmb150W	150	3580	2670	-271
SiAmb180W	180	5320	4160	-274
SiAmb200W 1 <sup>er</sup> dépôt	200	5670	4780	-292
SiAmb200W 2 <sup>ème</sup> dépôt	200	8350	7400	-290
SiAmb230W	230	8671	7660	-301
SiAmb250W	250	8880	7866	-340

***Tableau 1 : Conditions de dépôt des échantillons de nc-Si :H (Pression = 3 Pa et Ts = Ambiante).***

## II- Spectroscopie d'absorption infrarouge :

Afin de voir l'effet de la puissance radio fréquence sur nos échantillons, nous avons présenté sur la figure 1, les bandes d'absorption infrarouge typiques dans la zone 400-2400  $\text{cm}^{-1}$ , obtenus sur nos films déposés à la pression totale de 3 Pa et à la température de dépôt ( $T_s = \text{Ambiante}$ ).

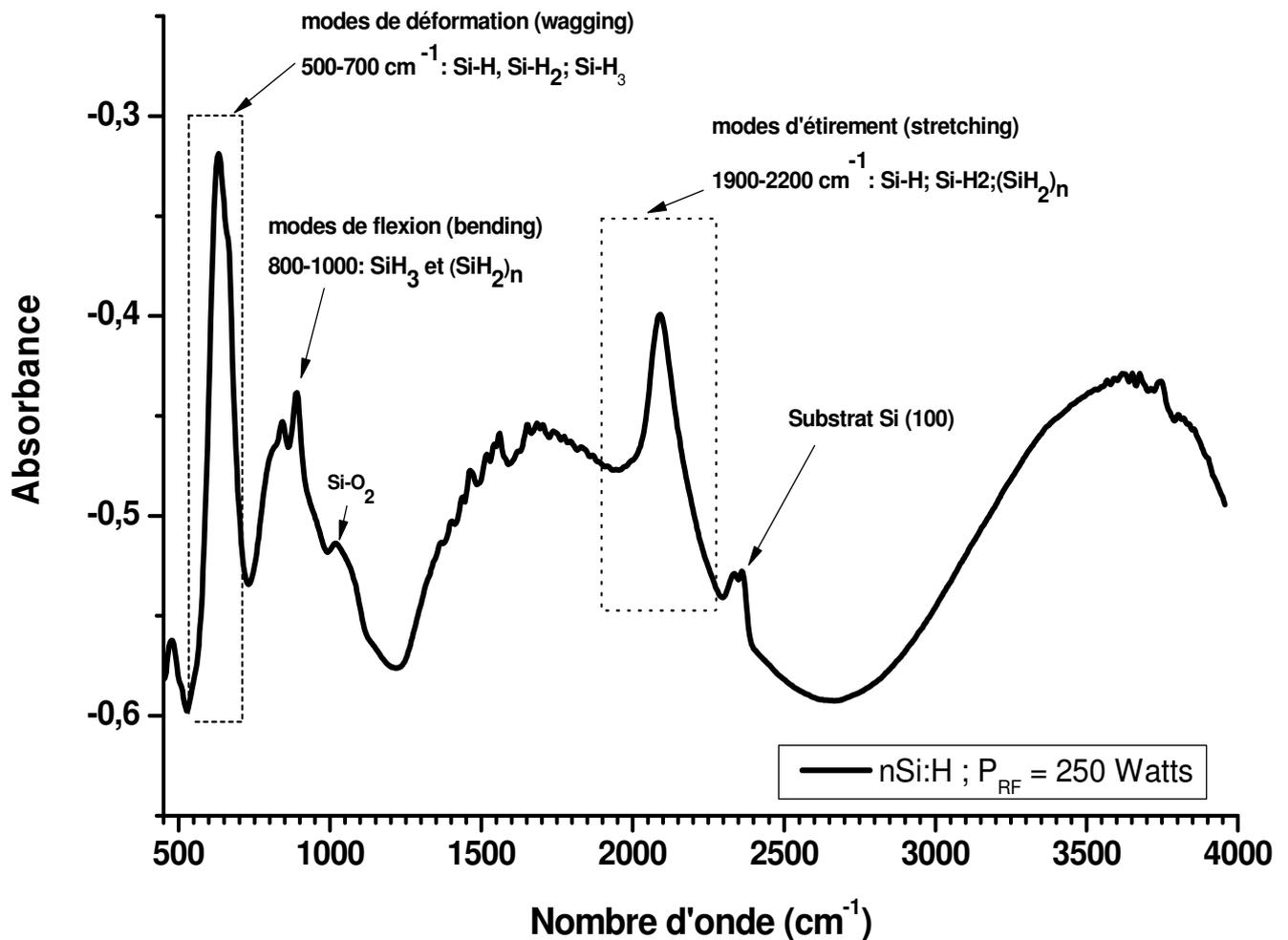


Figure 1 : Spectre d'absorption infrarouge obtenue pour l'échantillon déposées à 3 Pa à  $T_s = \text{Ambiante}$  et  $P_{RF} = 250 \text{ W}$ .

Pour les modes de vibration des liaisons silicium-hydrogène, on distingue généralement trois bandes d'absorption localisées dans les domaines de déformation [*wagging* 500–700  $\text{cm}^{-1}$ ], de flexion [*bending* 800-1000  $\text{cm}^{-1}$ ] et d'étirement [*stretching* 1900-2200  $\text{cm}^{-1}$ ]. On peut observer également une bande localisée entre 950 -1150  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées généralement aux modes d'étirement asymétrique de la liaison Si-O-Si [1-2]. Il

nous a été très difficile dans le cas de nos couches de déterminer, du fait de la présence des franges d'interférences, l'existence de la bande entre  $3100$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée généralement aux vibrations des liaisons OH [3]. Nous n'avons présenté qu'un seul exemple sur la figure IV-1, pour les modes bending liés aux liaisons  $\text{Si-H}_x$  et pour ceux liés aux liaisons  $\text{Si-O-Si}$ , obtenus pour les échantillons déposés à  $250$  Watts. Nous discuterons dans la suite les résultats d'analyse des différents modes de vibrations des liaisons  $\text{Si-H}$ .

#### a- Mode Wagging :

La figure 2, présente l'effet de la puissance radiofréquence sur les modes de déformations (wagging) déduites à partir des spectres d'absorption infrarouge de nos films.

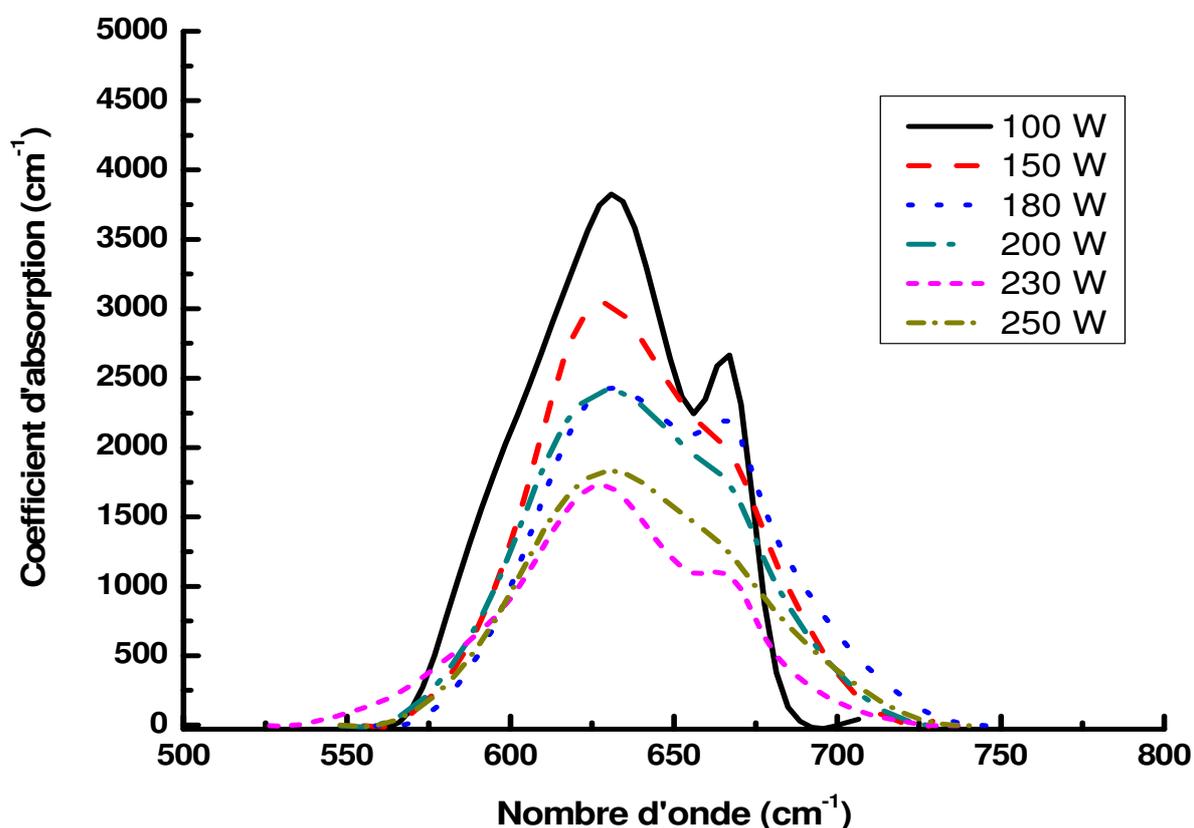


Figure 2 : Spectres d'absorption infrarouge obtenue pour des échantillons déposés à différentes puissances radiofréquences.

Cette bande s'étendant de (500 à 700  $\text{cm}^{-1}$ ), est la signature des modes de vibrations des différentes liaisons de l'hydrogène avec le silicium, telles que Si-H, Si-H<sub>2</sub> et Si-H<sub>3</sub>. Nous remarquons sur la figure III-2 que les bandes d'absorption présentent une bande asymétrique associée à ces modes ; ce qui suggère la présence de plusieurs bandes. Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres groupes de recherches pour du silicium micro/nanocristallin déposé dans différentes conditions [4,5]. Ce décalage pourrait être dû à un environnement différent de la liaison Si-H. Il est également important de noter qu'à une pression donnée, ou à une température  $T_S$  du substrat donnée, l'augmentation de la température, ou respectivement de la pression entraîne une diminution de l'intensité de cette bande d'absorption, suggérant une décroissance de la quantité totale de l'hydrogène lié quand on augmente soit  $T_S$  soit la pression totale. De la même manière la variation

Le tableau 2, résume les différents modes de liaisons des groupements SiH<sub>x</sub> (x=1, 2, 3), qui ont été rapportés par différents groupes de recherche, d'après S. Lebib et al [6].

Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaisons	Matériaux	Références
625	Si <sub>3</sub> -Si-H	Silicium poreux	[7, 8]
660	Si-Si-H <sub>2</sub>	Silicium poreux	[7, 8]
715	Si-Si-H <sub>3</sub> ?	Silicium poreux	[7, 8]
620	-----	$\mu\text{c-si :H}$	[9]
630	-----	$\mu\text{c-si :H}$	[9]
660		$\mu\text{c-si :H}$	[9]
638	Si-H	a-Si :H	[10, 12]
622-634	Si-H	pm-Si :H	[10]

**Tableau 2: Résumé des différents modes SiH<sub>x</sub> rapportés par des différents groupes de recherches [6].**

Nous avons donc ajusté cette bande avec une somme de gaussiennes. Ces ajustements mathématiques permettent de déterminer le centre, la largeur à mi-hauteur et l'amplitude de chaque gaussienne ainsi que l'aire des différentes contributions. Par ailleurs cette décomposition nous permet d'accéder à la concentration totale de l'hydrogène lié dans nos films.

Un exemple de décomposition est présenté sur la figure 3. Nous pouvons constater pour l'échantillon déposé à 3 Pa et  $T_S = \text{Ambiante}$  et à  $P_{RF} = 250 \text{ W}$ , que la bande est asymétrique

et elle peut être décomposée généralement en deux ou trois contributions autour de 615, 630 et 660  $\text{cm}^{-1}$ . Ce type de décomposition du mode wagging a déjà été rapporté par d'autres chercheurs [5]. La contribution additionnelle centrée aux alentours de 660-670  $\text{cm}^{-1}$  serait due aux complexes polyhydriques  $\text{Si-H}_2$  et  $\text{SiH}_3$ , dans les joints de grains et sur les plans  $\text{Si}(111)$  et  $\text{Si}(100)$  des cristallites, suggérant la présence de structures cristallines dans nos films [4, 5, 7, 9, 20].

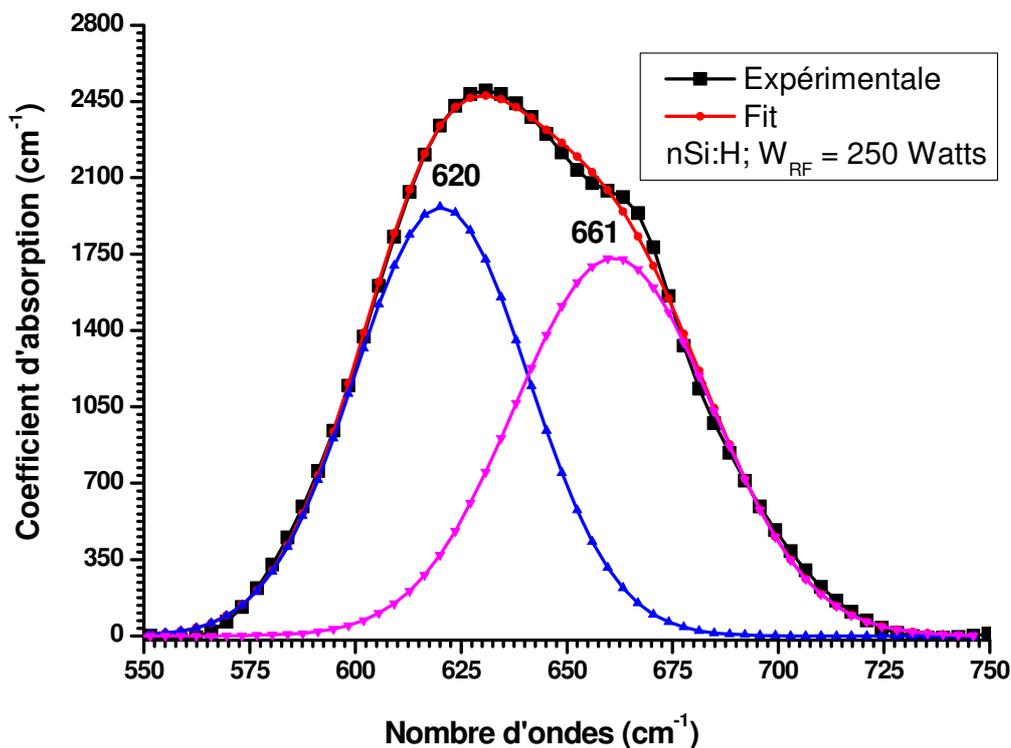


Figure 3: Exemple de décomposition de la bande des modes wagging pour deux échantillons déposés à 250 Watts.

#### **b- Mode Bending :**

Nos films présentent une large bande autour de 750-950  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande peut être sous la forme :

- Soit une seule bande centrée aux alentours de 876  $\text{cm}^{-1}$  indiquant à priori la présence de groupements  $\text{SiH}_2$ .
- Soit d'un doublet centré aux alentours de 845 et 907  $\text{cm}^{-1}$ , pouvant être associés à la présence de groupements polyhydriques  $\text{Si-H}_2$  et  $(\text{Si-H}_2)_n$ . Cependant certains

auteurs [12], attribuent la bande centrée aux alentours de  $845\text{ cm}^{-1}$  aux modes de déformation asymétrique des liaisons  $\text{SiH}_3$ .

Nous résumons dans le tableau 3, les différents types de modes de vibrations et les configurations associées, rapportées dans la littérature.

Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaisons	Matériaux	Références
845	$\text{Si-H}_2$	nc-Si :H, a-Si :H	[12, 11]
859	$\text{Si-H}_3$ symétrique	nc-Si :H	[11]
873-876	$\text{SiH}_2$	pm-Si :H	[10]
890	$\text{SiH}_2$	nc-Si :H, a-Si :H	[12, 11]
905	$\text{SiH}_3$ dégénéré	nc-Si :H	[11]
906	$\text{Si}_2\text{-Si-H}_2$	Silicium poreux	[7]
907	$\text{SiH}_3$ symétrique	a-Si :H	[12]

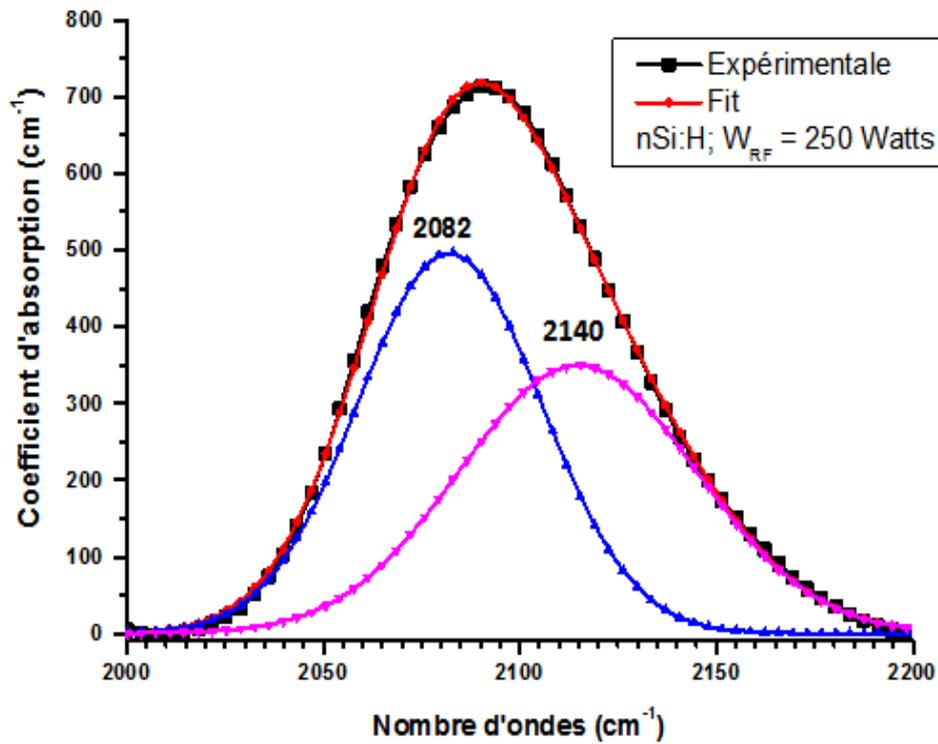
*Le Tableau 3 résume les différents modes dans cette région.*

### *c- Mode Stretching :*

Tous les spectres d'absorption infrarouge présentent une bande décalée vers les grands nombres d'ondes, qu'on peut décomposer en deux gaussiennes centrées autour de  $2090\text{ cm}^{-1}$  et  $2140\text{ cm}^{-1}$  qui sont associées aux bandes  $845\text{-}907\text{ cm}^{-1}$  dans le mode bending. L'absence de bande à  $2000\text{-}2010\text{ cm}^{-1}$  (i.e. absence de complexes Si-H isolés) et la présence de ces deux bandes dans le mode stretching a plusieurs interprétations dont l'une d'elles est que le doublet peut être attribué à la présence de liaisons  $(\text{Si-H}_2)_n$  ou  $\text{Si-H}_2$  localisées sur les surfaces (111) et (100) des cristallites de silicium. Cette observation est déduite de l'étude des modes d'étirements de l'hydrogène adsorbé sur la surface de silicium cristallin [4, 21, 22].

La bande située vers  $2140\text{ cm}^{-1}$  pourrait également être attribuée aux liaisons  $\text{Si-H}_3$  ou aux groupements  $(\text{Si-H}_2)_n$  [12, 23]. Ces dernières bandes à  $2100$  et  $2140\text{ cm}^{-1}$  sont les signatures d'un matériau peu compact et poreux.

Un exemple de décomposition en gaussiennes est représenté sur la figure 4, pour le même film déposé à 250 watts.



*Figure 4 : Exemples de décomposition en gaussiennes des pics stretching de la couche mince de n-si :H déposée à 250 W.*

Nous présentons dans le tableau 4, un résumé des différents modes de vibrations et leurs configurations associées, rapportés dans la littérature pour le mode stretching.

Position (cm <sup>-1</sup> )	Liaisons	Matériaux	Références
1995-2002	Si-H en volume	a-Si :H	[12, 13, 14]
2025	Surface des lamelles de (111)	c-Si	[15]
2033	Si-H en volume	a-Si :H après traitement du plasma par H <sub>2</sub>	[16]
2030-2035	Si-H sur les surfaces des amas et nanocristaux	pm-Si :H	[10, 17]
2024	Si-H en volume	μc-Si ;H	[11]
2050	Surface des lamelles de (111)		
2069-2072	Si-H sur la surface Si(111)	nc-Si :H	[11]
2075	Si-Si-H <sub>3</sub> ?	Silicium poreux	[7]
2079	Si-H en surface	a-Si :H	[18]
2081-2083	Si-H sur la surface (111)	nc-Si :H	[11]
2083-2090	Si-H sur les plans (111)	μc-Si ;H	[9]
2087	Si-H sur la surface (110)	nc-Si :H	[11]
2088	Si <sub>2</sub> -Si-H <sub>2</sub>	Silicium poreux	[7]
2094	SiH <sub>2</sub> en volume	a-Si :H	[14]
2106-2112	SiH <sub>2</sub> en surface	a-Si :H exposé au D	[14]
2099	SiH sur les surfaces Si(100)	nc-Si :H	[11]
2114	Si <sub>3</sub> -Si-H	Silicium poreux	[7]
2114	SiH <sub>2</sub> isolées	a-Si :H exposé au D	[14]
2136-2140	SiH <sub>3</sub> en volume	nc-Si :H	[14]
2130-2140	SiH <sub>3</sub> en surface	a-Si :H	[19]
2137	Si <sub>2</sub> -Si-H <sub>2</sub>	Silicium poreux	[7]
2147	Si-Si-H <sub>3</sub> ?	Silicium poreux	[7]
2179	SiH <sub>4</sub> en volume	a-Si :H exposé au D	[14]

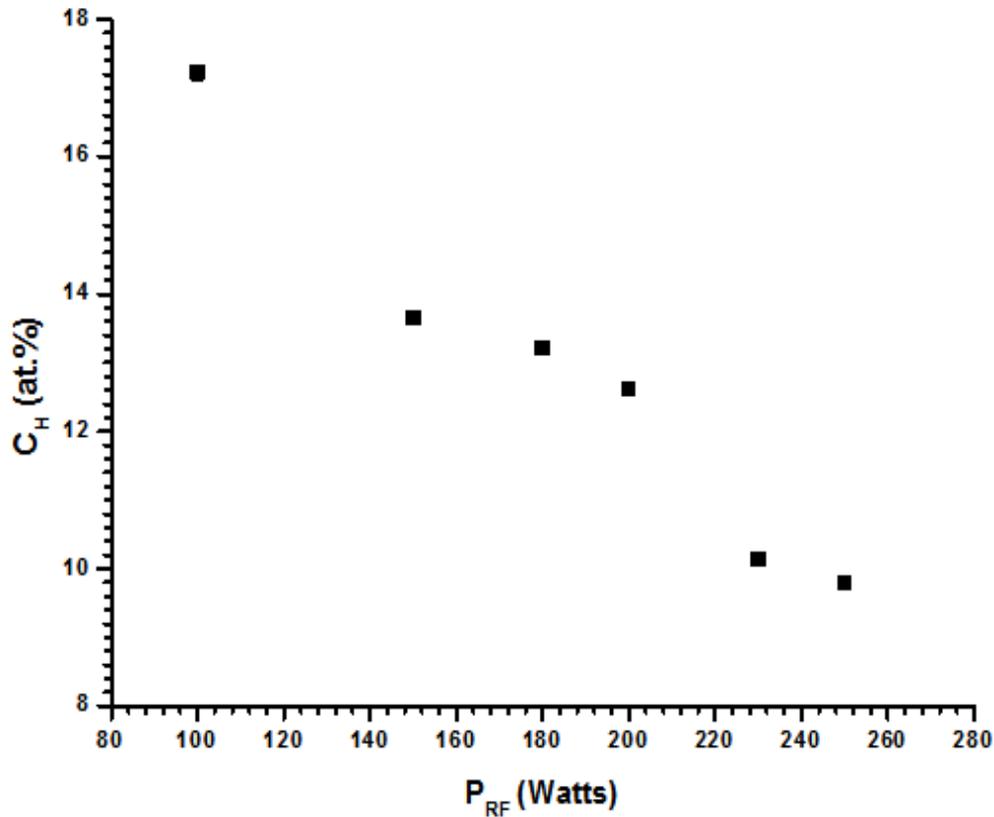
**Tableau 4 : résumé des différents modes de vibrations et leurs configurations associées.**

Les changements de la nature de l'environnement des liaisons Si-H observées dans les spectres d'absorption infrarouge dans les modes stretching et wagging quand on augmente la puissance radiofréquence, démontre la transformation structurale de la phase amorphe à la phase cristalline.

Le contenu total en hydrogène lié (C<sub>H</sub>) dans nos couches est calculé à partir de l'intensité intégrée déduite des spectres d'absorption infrarouge du mode de vibration rocking-wagging en utilisant la relation [24] :

$$C_H = \left( \frac{A_\omega}{N_{Si}} \right) \int \left( \frac{\alpha d \omega}{\omega} \right) \cdot 100 \text{at\%}$$

Où  $A_o = 1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , est la force d'oscillateur du mode wagging et  $N_{\text{Si}} = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  est la densité atomique volumique du silicium cristallin.



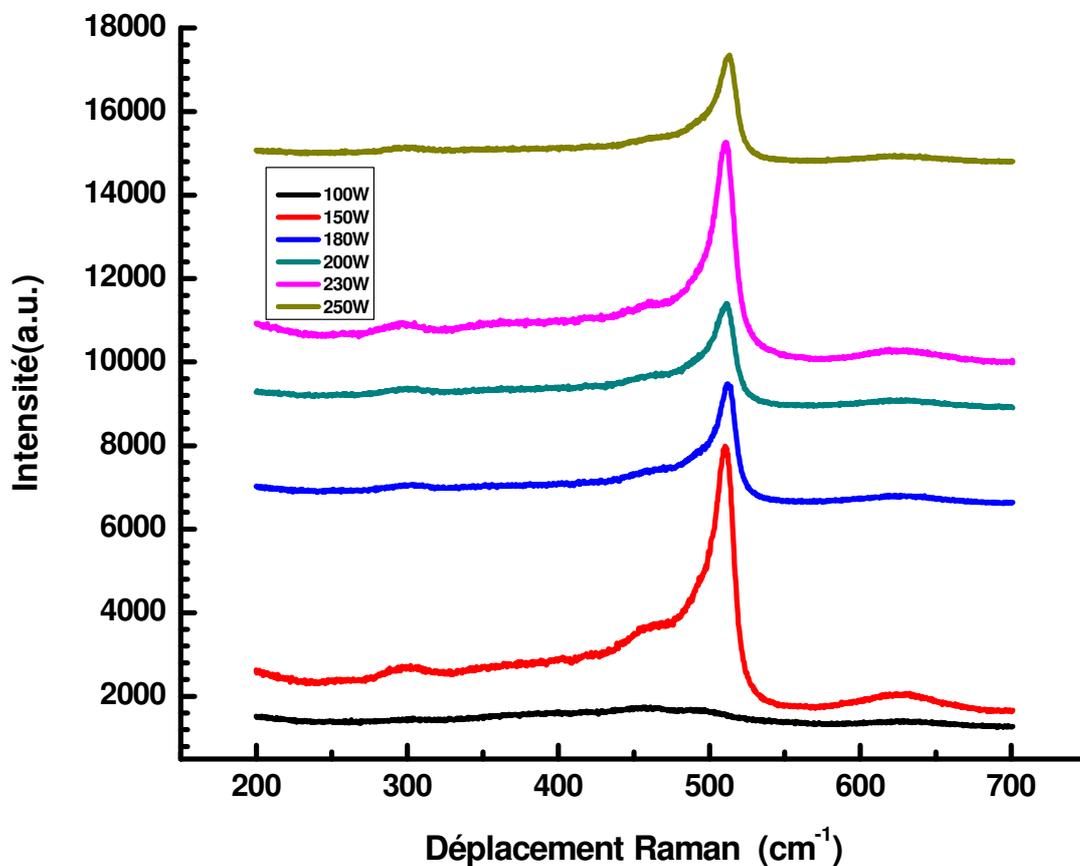
*Figure 5 : Variation du contenu total en hydrogène lié en fonction de la puissance radiofréquence.*

La figure 5, nous montre bien que le contenu total en hydrogène lié décroît avec l'augmentation de la puissance RF, où on observe en même temps la transition de nos films de la phase amorphe à la phase cristalline en augmentant la puissance radiofréquence. Par ailleurs, l'incorporation de petites quantités d'hydrogène dans ce genre de couches est généralement accompagnée d'un processus de cristallisation [9, 23, 25-27].

Nous pouvons supposer qu'une partie de l'hydrogène est piégée sous forme moléculaire dans les microcavités présentes dans le matériau ou liée à l'oxygène sous forme de molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

### III- Spectroscopie de diffusion Raman :

Nous avons complété les mesures de spectroscopie infrarouge décrite précédemment, par des mesures de spectroscopie de diffusion Raman. La figure 8, montre les spectres typiques de diffusion Raman, dans la gamme de fréquences ( $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ) correspondant à la diffusion du premier ordre du mode TO des vibrations Si-Si, pour nos échantillons déposés à  $T_s = \text{ambiante}$  et à la pression totale  $3\text{ Pa}$ , comme il est indiqué sur la figure 8.

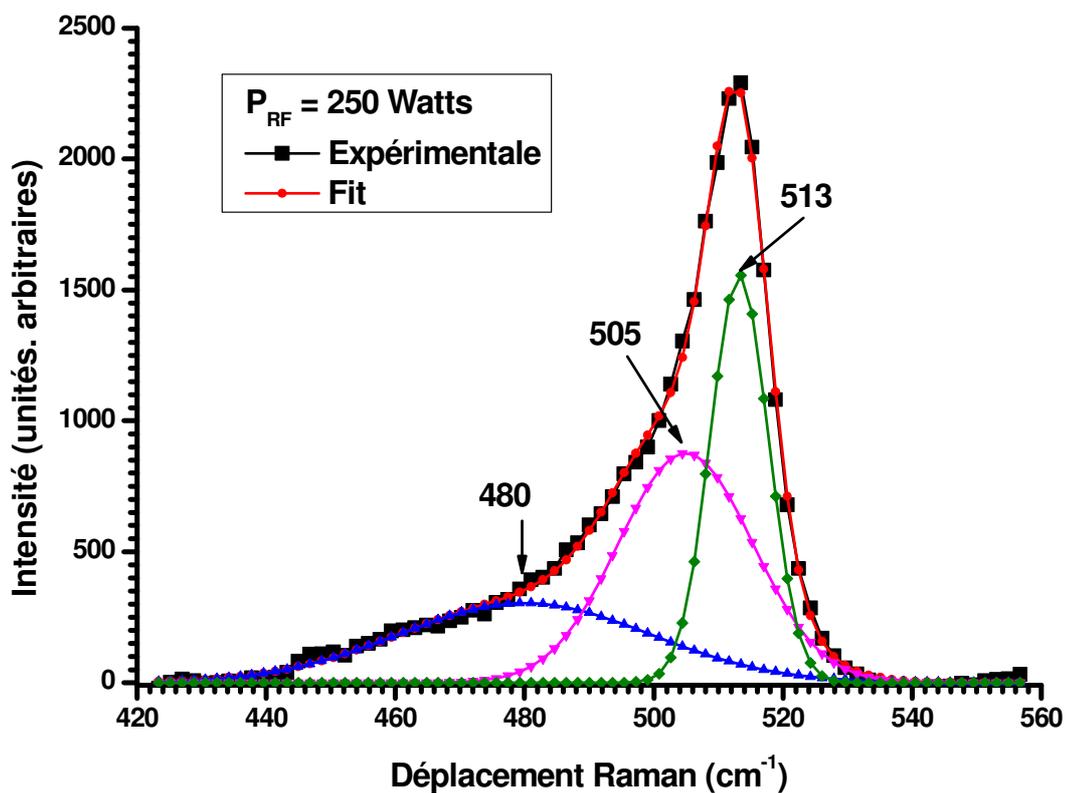


*Figure 8: Spectres de diffusion Raman obtenus pour différentes puissances radiofréquences.*

Nous pouvons voir sur ces spectres qu'en augmentant la puissance radiofréquence, les spectres de diffusion Raman changent d'allure et sont marqués par la présence d'une bande asymétrique et relativement intense dont la position varie entre  $518\text{ cm}^{-1}$  et  $520\text{ cm}^{-1}$ , qui est la signature de la présence d'une importante fraction cristalline dans les films [26, 31-34]. Un

épaulement, de faible intensité, reste perceptible à  $480\text{ cm}^{-1}$ , indiquant une présence d'une petite fraction amorphe.

Il est également à noter que d'autres raies situées aux alentours de  $310$  à  $380\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux modes longitudinal acoustique (**LA**) et longitudinal optique (**LO**), avec une intensité beaucoup plus faible, sont présentes dans les spectres, ces dernières bandes peuvent nous renseigner sur le désordre lié aux angles de liaisons. Nous avons procédé à une décomposition des spectres Raman obtenus pour nos films, en une superposition de contributions gaussiennes. Pour toutes les couches nous avons trouvé que le mode **TO** est parfaitement ajusté en utilisant trois gaussiennes, centrées respectivement aux alentours de  $480\text{ cm}^{-1}$ ,  $510\text{ cm}^{-1}$  et de  $518\text{-}520\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons présenté sur la figure 9, un exemple de décomposition obtenue pour une couche déposée 250 Watts.



*Figure 9 : Exemple de décomposition d'un spectre Raman typique obtenu pour une de nos couches de silicium microcristallin déposée à 250 W.*

Des résultats similaires concernant le mode (**TO**) ont été rapportés dans d'autres travaux [34-36]. La présence du pic à  $480\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la présence d'une fraction amorphe dans nos couches. Pour la contribution située autour de  $505\text{ cm}^{-1}$ , selon

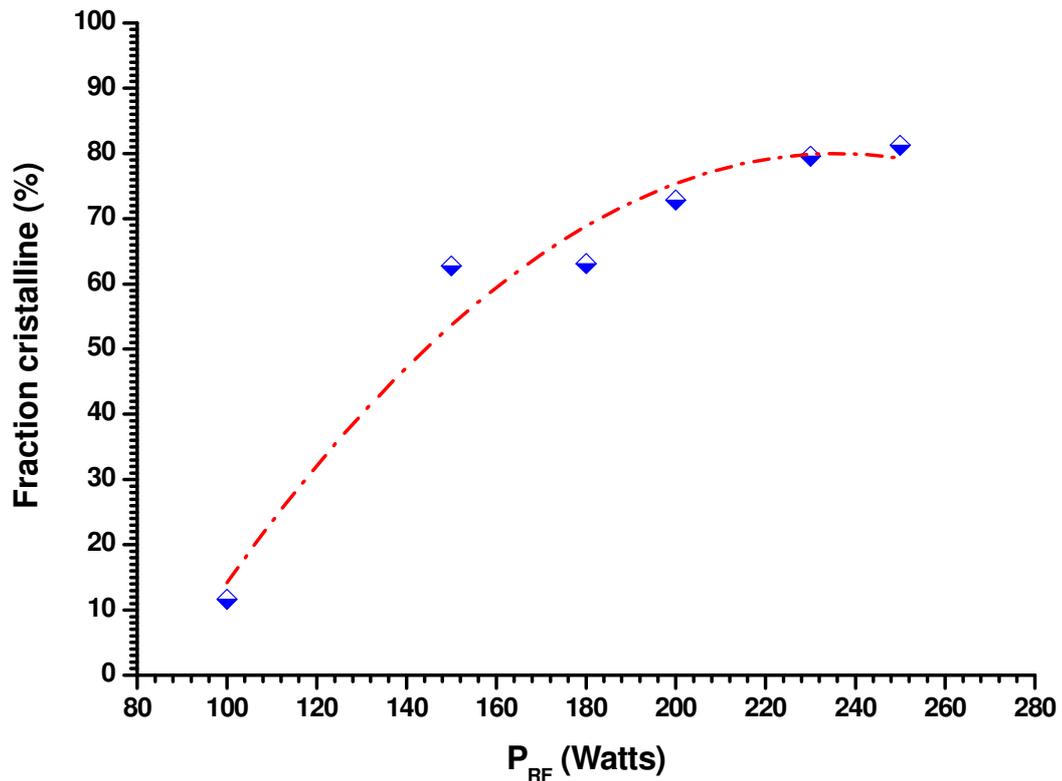
certain auteurs [34], cette composante intermédiaire proviendrait de la dilatation des liaisons Si-Si aux joints de grains. Selon d'autres [35, 36], cette composante est due à la présence dans les couches de nano grains dont la tailles est inférieure à 30 Å. Concernant la composante située autour de 513 cm<sup>-1</sup>, elle est caractéristique d'une structure cristalline plus importante due en général à des grains de tailles supérieurs à 50 Å [31-33].

A partir des spectres, nous pouvons estimer la fraction volumique cristalline dans nos films. Tous les groupes de recherche considèrent que les composantes 510 et 520 cm<sup>-1</sup> comme une partie inhérente à la cristallinité. Afin de calculer cette fraction cristalline, nous avons utilisé la décomposition du mode (TO) en gaussiennes. La contribution cristalline a été obtenue en soustrayant la composante amorphe pour chaque spectre Raman. Cette contribution cristalline est ensuite analysée à l'aide du modèle du « fort confinement de phonons » (SPC pour strong phonon confinement). Sur la base de ce modèle, on peut évaluer la longueur de corrélation, qui représente soit le diamètre moyen des cristallites de silicium (supposées sphériques), soit la distance moyenne entre les défauts (dislocations...).

La valeur de la fraction cristalline calculée à partir de la décomposition des spectres Raman de nos films par la relation :  $F_C = \frac{(I_{510} + I_{520})}{(I_{480} + I_{510} + I_{520})}$ , où  $I_{480}$ ,  $I_{510}$  et  $I_{520}$  sont les intensités intégrées de la contribution amorphe et cristalline du mode TO, respectivement. Nous avons résumé les résultats sur le tableau 6.

P <sub>RF</sub> (Watts)	Composante amorphe		Composante intermédiaire		Composante cristalline		F <sub>C</sub> (%)
	Position (Cm <sup>-1</sup> )	I <sub>a</sub> (%)	Position (Cm <sup>-1</sup> )	I <sub>b</sub> (%)	Position (Cm <sup>-1</sup> )	I <sub>C</sub> (%)	
100	467.9	88.36	501.5	11.63	-----	-----	11.63
150	482.0	32.17	501.8	32.99	511.3	34.8	62.77
180	482.0	36.97	506.3	33.9	515.5	29.0	63.01
200	482.1	27.17	504.7	39.0	512.8	33.8	72.82
230	482.1	20.41	504.2	42.8	511.2	36.7	79.58
250	482.1	18.79	494.7	26.13	512.8	55.0	81.20

**Tableau :** Paramètres déduits de la décomposition des spectres Raman en Gaussiennes du mode TO, I<sub>a</sub>, I<sub>b</sub> et I<sub>C</sub> représentent respectivement les proportions relatives des composantes amorphe, cristalline intermédiaire et cristalline.



*Figure 10 : Variation de la fraction cristalline avec les différentes puissances radiofréquences.*

Nous remarquons clairement sur la figure 10, que les films, sont bien cristallisés, même ceux déposés à faible puissance radiofréquence, et qu'un effet combiné de la pression totale et la température ambiante est remarquable sur ces couches. Ces résultats sont très importants car, ils montrent la possibilité d'obtenir une cristallisation du matériau à des températures aussi basses que l'ambiante et de faibles puissances radiofréquences.

**Références du chapitre III :**

- [1]- A. Yoshi goe, M. Nagsono, K. Mase, T. Urisu, S. Seki and Y. Nakagawa, J. Synchrotron Radiation, **2**, 196 (1995).
- [2]- J. Wang, B. Zou, M.A. El-Sayed, J. Of. Molecular Structure **508**, 87 (1999).
- [3]- G. Lucovsky, D.V. Tsu, J. Vac. Sc. Technol. **A5**, 2231 (1987).
- [4]- U. Kroll, J. Meier, A. Shah, S. Mikhaïlov et J. Weber, J. Appl. Phys. **80**, 49971 (1996).
- [5]- D. Stryahilev, F. Diehl, B. Schröder, M. Scheib et A.I. Belogorokhov, Phil. Mag. **B80**, 1799 (2000).
- [6]- S. Lebib et P. Roca i Cabarrocas, J. App. phys, **97**, 104334 (2005).
- [7]- W. Theiß, Surf. Sci. Rep, **29**, 91 (1997).
- [8]- T. Tsubo, T. Sakka, et Y.H. Ogata, Phys. Rev. **B 58**, 13863 (1998).
- [9] - D. Stryahilev, F. Diehl, and B. Schröder, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 166 (2000).
- [10]- S. Lebib et P. Roca i Cabarrocas, Eur. Phys. J. appl. Phys. **26**, 17 (2004).
- [11]- D. C. Mara, E.A. Edelberg, R.L. Naone, et E.S. Aydil, J. Vac. Sci. Technol. **A 16**, 3199 (1998).
- [12] - G. Lucovsky, R.J. Nemanich, and J.C. Knights, Phys. Rev. **B 19**, 2064 (1979).
- [13]- W.B. Jackson et C.C. Tsai, Phys. Rev. **B 45**, 6564 (1992).
- [14]- S. Agrawal, A. takano, M.C.M. Van de Sanden, D. Maroudas, et E.S. Aydil, J. Chem. Phys. **117**, 10905 (2002).
- [15]- Y. S. Kim et K.J. Chang, Phys. Rev. Lett. **86**, 1773 (2001).
- [16]- A. Von Keudell et J.R. Abelson, J. Appl. Phys. **84**, 489 (1998).
- [17]- S. Vignoli, R. Butté, R.Meaudre, M. Meaudre, et R. Brenier, J. Phys. Conens. Matter 15, 7185 (2003).
- [18]- H. Fujiwara, Y. Toyoshima, M. Kondo, et A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 38 (2000).
- [19] 13- Y.J. Chabal, G.S. Higashi, K. Raghavachari, et V.A.Burrows, J. Vac. Sci. Technol. **A 7**, 2104 (1989).
- [20]- T. Itoh, K. Yamamoto, K. Ushiiikoshi, S. Nonomura, and S. Nitta, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 201 (2000).
- [21] - Y.J. Chabal et K. Raghachavari, Phys. Rev. Lett **53**, 282 (1984).
- [22]- T. Satoh et A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L491 (1985).
- [23]- M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J.Cuomo, Phys. Rev. **B 16**, 3556 (1977).
- [24]- H. Shanks, C.J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F.J. Demond, S. Kalbitzen, Phys. Status. Solidis. **B100**, 43 (1980).
- [25]- G.Taluker, J.L.C. Cornish, P. Jennings, G.T. Hefter, B.W. Clare et J. Livingstone ; J. Appl. Phys **71**, 403 (1992).
- [26]- A. Ben Othman, Y. Leconte, P. Marie, K. Zellama, C. Goncalves, X. Portier, M. Daouahi, H. Bouchriha, and R. Rizk, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **29**, 33 (2005).
- [27]- A. Achiq, R. Rizk, F .Gourbilleau, and P. Voivenel, Thin Solid Films **348**, 74 (1999).

- [28]- J. Wang, B. Zou, M.A. El-Sayed, J. Of. Molecular Structure **508**, 87 (1999).
- [29]- G. Taluker, J.C.L. Cornish, P. Jennings, G.T. Hefter, B.W. Clare, et J. Livingstone, J. Appl. Phys **71**, 403(1992).
- [30]- Namita Dutta Gupta, Partha Chadhuri, J. Non-Cryst. Solids, **168-174**, 289 (2001).
- [31]- C. Goncalves, S. Chervet, A. Zeinert, M. Clin, and K. Zellama, Thin Solid Films **403-404**, 91 (2002).
- [32]- J. E. Gerbi, and J.R. Abelson, J. Appl. Phys. **89**, 1463 (2001).
- [33]- H.Touir, J. Dixmier, K. Zellama, J. F. Morhange, Y. Bounouh and P. Elkaim, J. Non-Cryst. Solids **227-230**, 906 (1998).
- [34]- S. Veprek, F.A. Sarott et Z. Iqbal, Phys. Rev. **B 36**, 3344 (1987).
- [35]- H.S. Mavi, A.K. Shukla, S.C. Abbi et K.P. Jain, J. Appl. Phys. **66**, 5322 (1989).
- [36]- Y. He, Y. Wei, G. Zheng, M.Yu, et M. Liu, J. Appl. Phys. **82**, 3408 (1997).

# Conclusion

## **Conclusion**

A partir des deux techniques complémentaires qui sont la spectroscopie d'absorption infrarouge et la spectroscopie de diffusion Raman; nous avons pu remonter aux propriétés structurales du silicium nanocristallin hydrogéné sous l'effet de la puissance radiofréquence.

La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), nous a montré que nous avons les bandes de vibrations des groupements Si-H, Si-H<sub>2</sub>, Si-H<sub>3</sub> liés au silicium amorphe et aussi liées aux différentes facettes des cristallites. Par ailleurs, le contenu en hydrogène total lié diminue avec l'augmentation de la puissance radiofréquence.

Nous avons remarqué, qu'en augmentant la puissance radiofréquence, que les spectres de diffusion Raman présente un pic asymétrique autour de 480 – 520 cm<sup>-1</sup> qui est la contribution de la phase amorphe et la phase cristalline. En effet, à partir de P<sub>RF</sub>= 150 W, la cristallisation s'effectue.

Nous pouvons aussi voir que les mesures d'absorption infrarouge FTIR, et la spectroscopie de diffusion Raman sont en bonne corrélation.

Finalement, nous pouvons utiliser de faibles puissances radiofréquences supérieures à 150W afin d'obtenir du silicium nanocristallin hydrogéné à température ambiante et à la pression de 3Pa, de bonnes qualités optoélectroniques.