

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



Université Ibn Khaldoun - Tiaret  
Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la Matière

## **Memoire**

Présentée par

**YESREF Fatima Zohra**

Pour obtenir le diplôme de

*Magister*

Ecole Doctorale: Physique-Chimie de Matériaux

Sujet :

***ETUDE MICROSTRUCTURELLE DU ROLE DE L'HYDROGENE DANS  
LA CRYSTALLISATION INDUITE DU SILICIUM AMORPHE  
HYDROGENE DEPOSE PAR PULVERISATION CATHODIQUE  
MAGNETRON RADIO FREQUENCE (RFMS)***

Jury:

Mr A. Bouaza	Professeur	Président
Mr M. Bouadi	M.C.A	Examineur
Mr A. Dehbi	M.C.A	Examineur
Mr R. Baghdad	M.C.A	Directeur de Mémoire
Mr D. Senouci	M.A.A	Invité

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé en collaboration entre le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) de l'Université de Picardie Jules Verne d'Amiens (France) et les Laboratoires de Physique des Couches Minces et des Matériaux pour L'électronique de l'Université d'Oran (LPCMME) et 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 magister. 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 Amar BOUAZA, Directeur du laboratoire de Génie Physique d'être le président de mon jury.*

*Je voudrais également remercier Monsieur Djamel Senouci, qui a toujours su motiver et co-diriger (quand il le fallait) mon travail. Je ne saurais le remercier assez pour les connaissances tant scientifiques que culturelles qu'il m'a apportées.*

*Je remercie aussi les Docteurs Mohamed BOUADI et Abdelkader DEHBI, de m'avoir fait honneur d'être parmi les membres du jury.*

*Je remercie aussi mes collègues du laboratoire, Mme S. Soualmi, Mlle Reguieg, Messieurs M. Bousmaha, B. Kharoubi, Kaddari....*

## Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b><u>Chapitre I : Généralités sur le silicium.....</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
Références .....	15
<b><u>Chapitre II : Techniques de dépôt des couches minces de silicium.....</u></b>	<b>17</b>
I- Méthodes générales de dépôt des couches minces.....	17
I-1- Les techniques à dissociation chimique en phase vapeur (CVD).....	17
a- <i>CVD thermique</i> .....	17
b- <i>HOMOCVD</i> .....	19
c- <i>Dissociation par voie optique (Photo-CVD)</i> .....	19
d- <i>Dissociation par voie électrique (PECVD)</i> .....	19
I-2- Dépôt en phase vapeur physique « PVD » .....	20
a- <i>Evaporation sous vide</i> .....	20
b- <i>Epitaxie par jet moléculaire (MBE)</i> .....	21
c- <i>L'ablation laser</i> .....	22
d- <i>La pulvérisation cathodique</i> .....	22
II- Conditions de dépôt de nos échantillons .....	35
II-1- préparation des substrats.....	35
II-2- Préparation des échantillons .....	35
Références .....	38
<b><u>Chapitre III : Techniques de caractérisation .....</u></b>	<b>39</b>
I- Introduction.....	39
II- Profilométrie.....	39
III- Spectroscopie infrarouge.....	40
IV- Spectroscopie Raman.....	50
V- Microscopie électronique en transmission conventionnelle(METC) et haute résolution (METHR).....	59

VI- Expérience de l'exodiffusion de l'hydrogène.....	60
Références .....	62
<b><u>Chapitre IV : Résultats et discussions</u></b> .....	<b>64</b>
I- Introduction.....	64
II- Spectroscopie d'absorption infrarouge .....	65
III- Spectroscopie de diffusion Raman.....	75
IV- Microscopie électronique à transmission (METC) et à haute résolution (METHR).....	82
V- Exodiffusion de l'hydrogène.....	85
VI- Synthèse et conclusion.....	87
Références .....	91
<b><u>Conclusion</u></b> .....	<b>94</b>
<b><u>Annexe 1 : Mécanisme de croissance des couches</u></b> .....	<b>97</b>

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  $\mu/\text{nc-Si}:\text{H}$  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 ( $< 200^\circ\text{C}$ ) 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 basses températures ( $T_S = \text{ambiante} - 100^\circ\text{C}$ ). L'accent sera mis sur l'effet de l'hydrogène en faisant varier le temps de dépôt.

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, la microscopie électronique en transmission Conventionnelle et à Haute Résolution (CTEM, HRTEM). Des mesures complémentaires de transmission optique UV- Vis- NIR, ont été également réalisées sur nos films.

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.

Nous présenterons dans le troisième chapitre les différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées au cours de ce travail.

Le chapitre IV 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 V. Nous terminerons l'exposé par une conclusion générale.

---

[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).

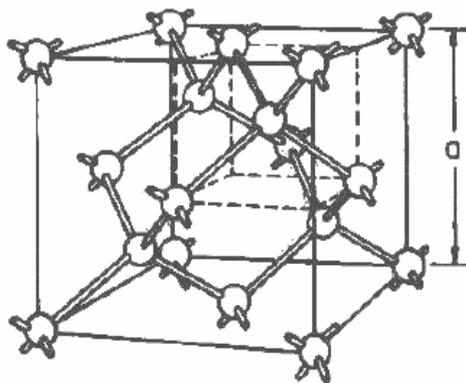
## **I- Propriétés du silicium monocristallin, amorphe et nanocristallin :**

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.

### **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.

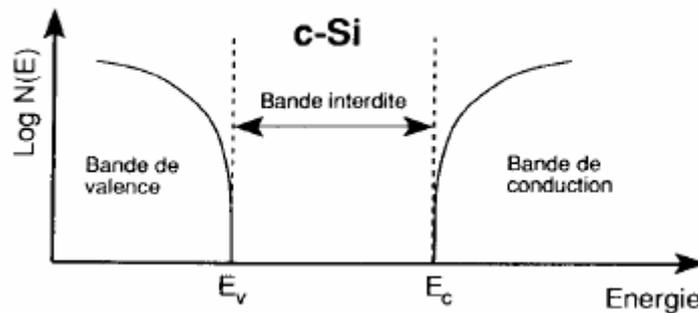


Figure I-2 : Bandes d'énergie des semi-conducteurs cristallins.

### 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) :

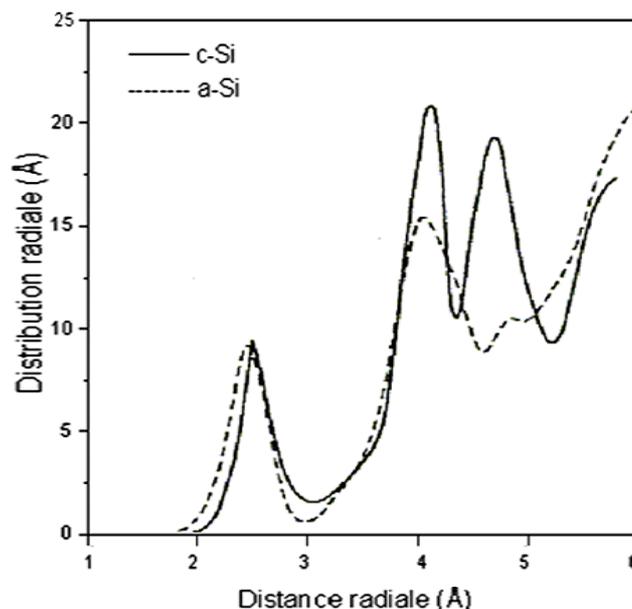


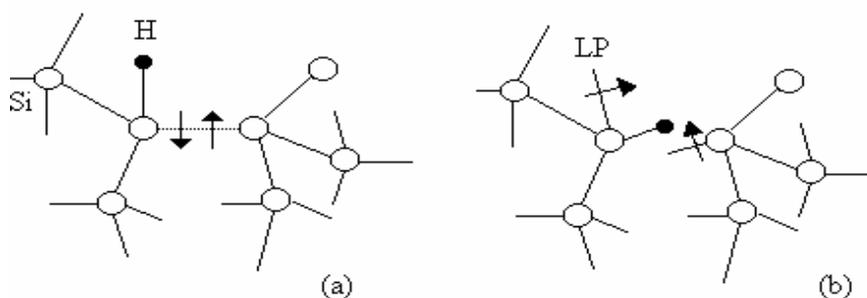
Figure I-3 : Fonctions de distribution radiale associées au silicium cristallin (c-Si) et au silicium amorphe (a-Si).

- 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 Å) 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.

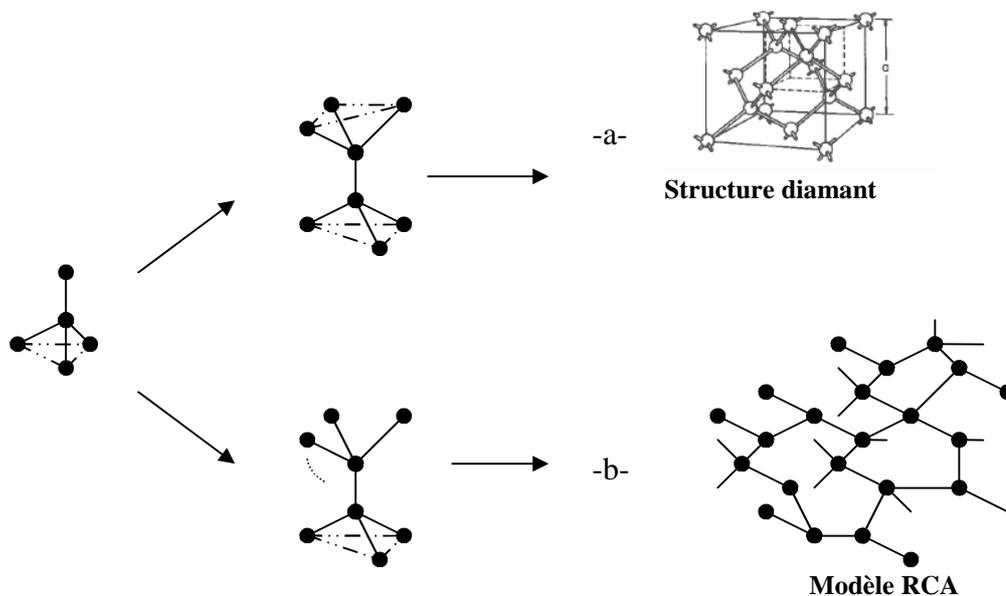
La conséquence immédiate des fluctuations de ces angles de liaisons ainsi que celles observées pour les angles diédraux est de faire apparaître des particularités cristallographiques présentes dans le a-Si, telles que l'existence d'anneaux à nombre impair d'atome (5 ou 7) ou de liaisons pendantes ; contrairement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

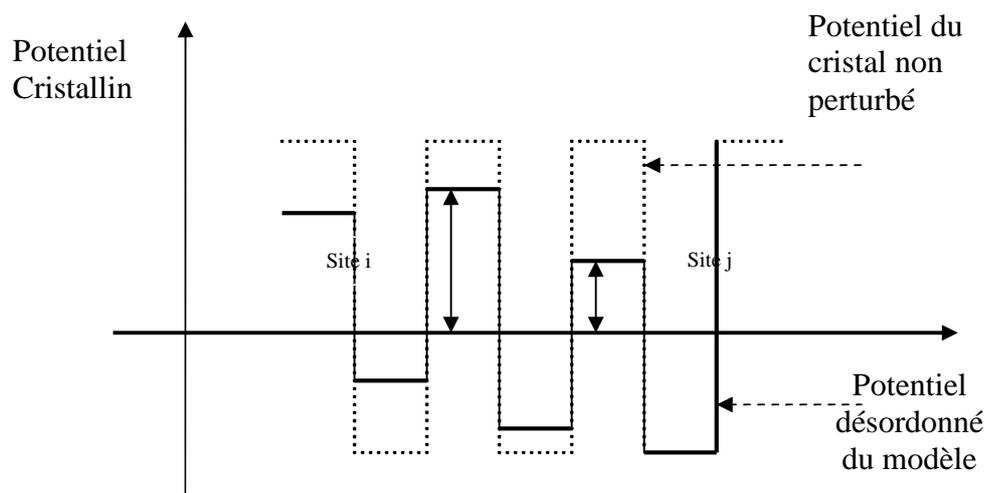


**Figure I-5 : Empilement de l'unité tétraédrique :**  
*a- Cas du réseau cristallin (structure diamant), b- Cas de l'amorphe (Modèle RCA).*

#### **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 passant 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) :

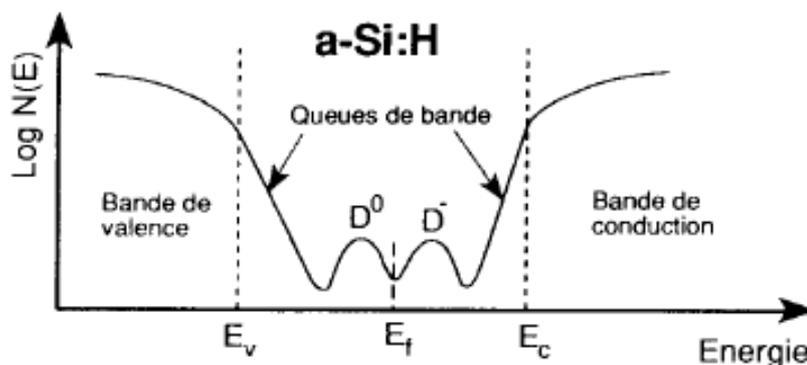


Figure I-7 : Schéma de la densité d'état du a-Si :H.

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].

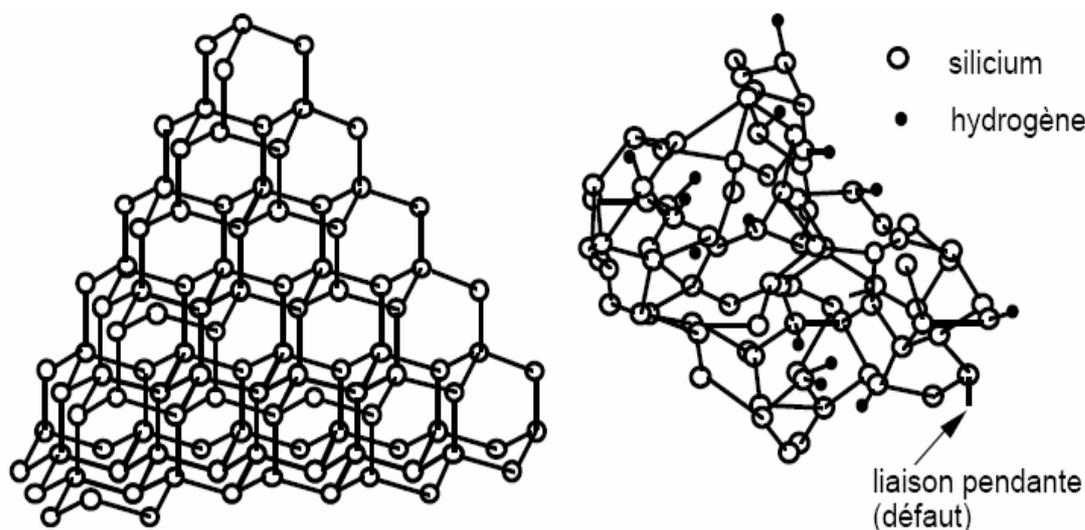


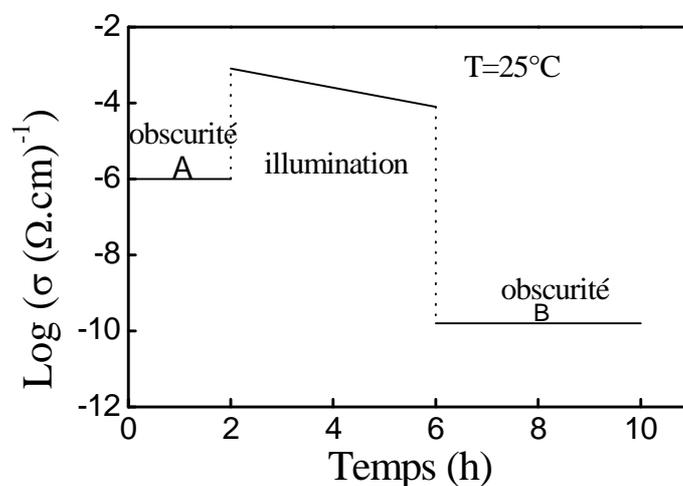
Figure I-8 : Structure cristalline et amorphe.

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 ( $< 2\text{eV}$ ) 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 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 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' $\text{H}_2$  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 le photons de hautes énergies (figure I-10) :

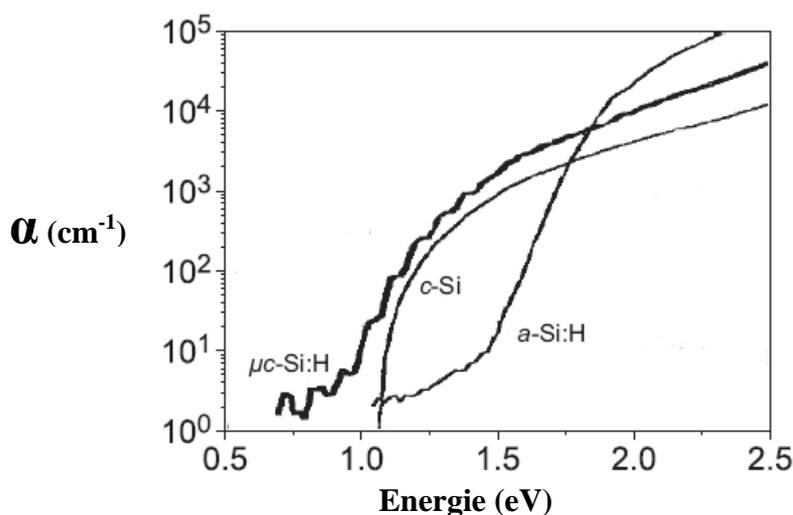
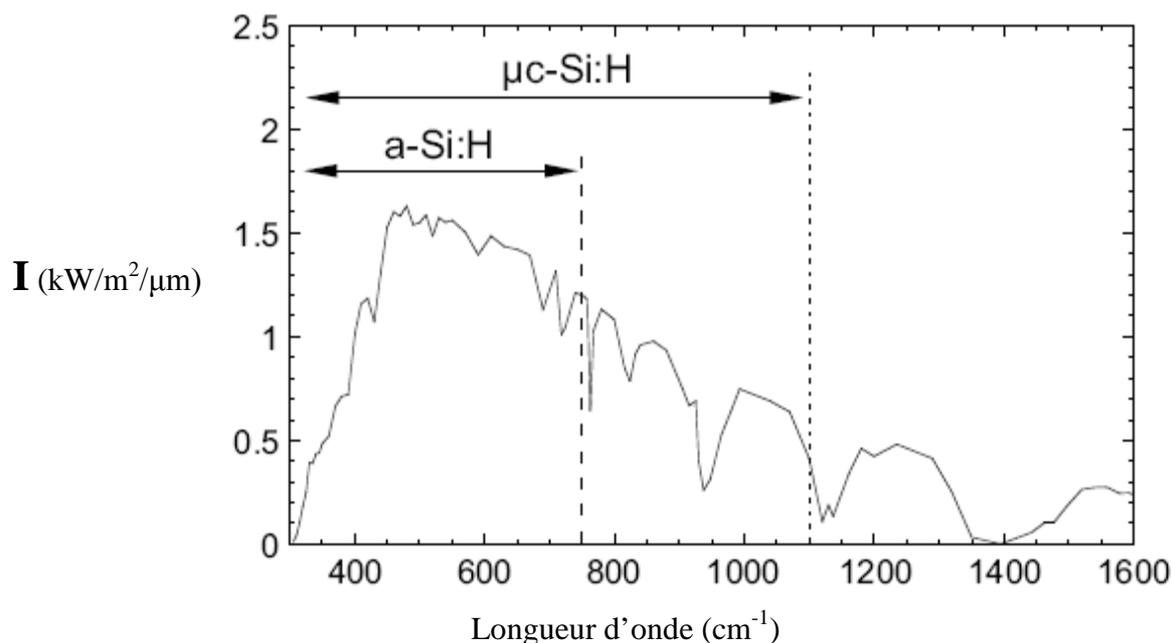


Figure I-10 : Coefficients d'absorption typiques du c-Si, a-Si :H et  $\mu\text{c-Si :H}$ , [44].

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 ( $1000\text{W}/\text{m}^2$ ) 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  $10^{-1} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  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 ( $\mu/\text{nc-Si :H}$ ).

**Références du chapitre I :**

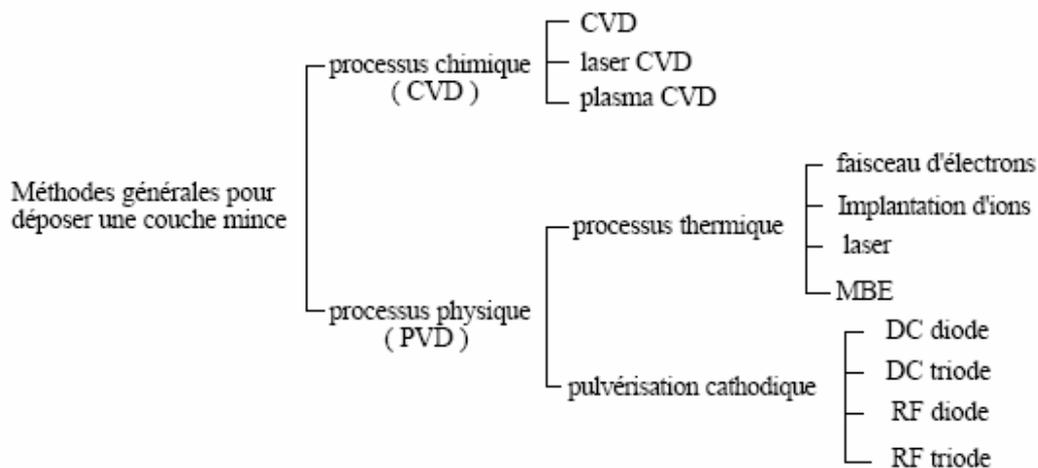
- [1]- S.M. Sze, dans *Physics of Semiconductor Devices*, édité par John Wiley and Sons (1981).
- [2]- S.C. Moss et J.F. Graczyk, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1167 (1969).
- [3]- J.I. Pankove et J.E. Berkeyheiser, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 705 (1980).
- [4]- S.C. Moss et J.F. Graczyk *Proc.Int.Conf. 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. Cumiot,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).

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- 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):**

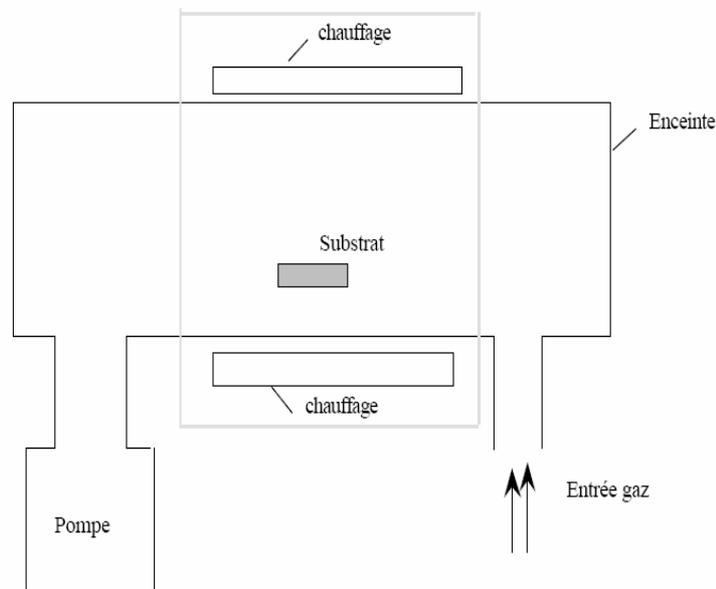
#### **a- CVD thermique :**

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 ( $350^{\circ}\text{C}$  à  $400^{\circ}\text{C}$ ) [1]. 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) [2].

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 ( $1\mu\text{m/h}$ ).



**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 [3].

**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 [4-5]. 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 [6]. Les inconvénients de cette technique sont :

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

Une autre méthode [7], 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 créé 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

vitesse de dépôt plus élevées [8], 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 [9] 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 [10].

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.

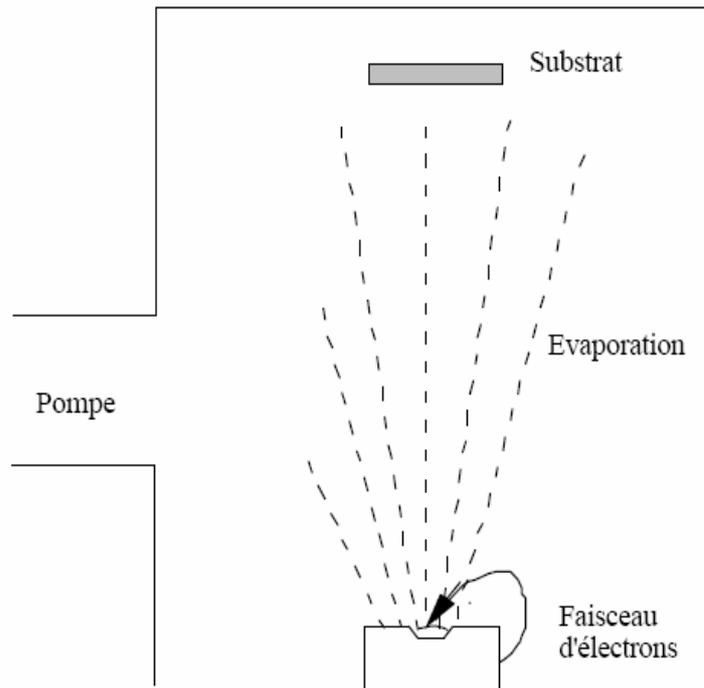
### **I-2- Dépôt en phase vapeur physique « PVD » :**

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 [11]. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat [12]. 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 [13], 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) [14], 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 [15]. 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 [16].

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 [17].

#### **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 l'apparition 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

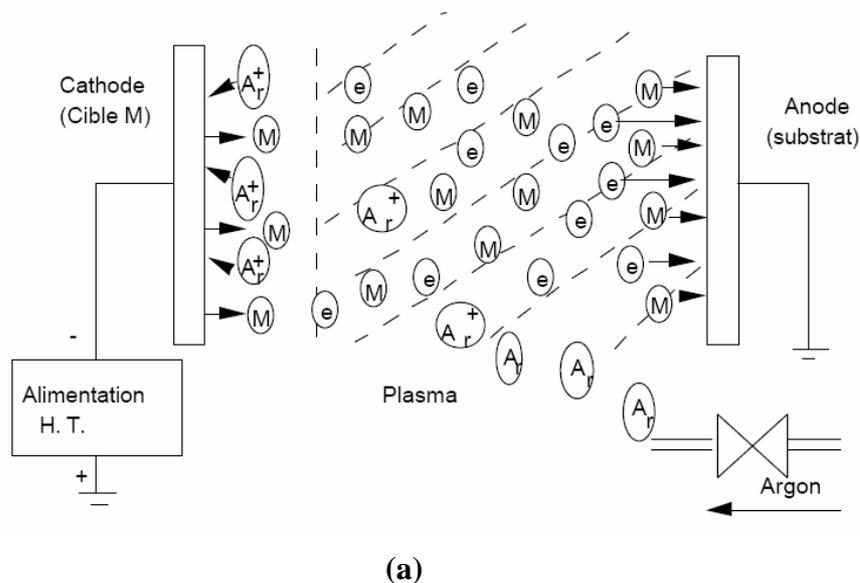
posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stoechiométriques à cause du système de pompage.

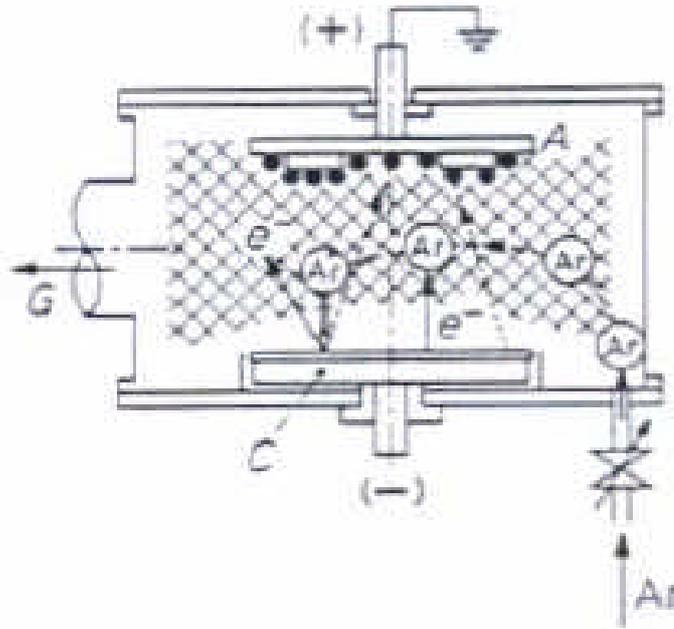
La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Elle a donné lieu à de nombreuses applications.

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)

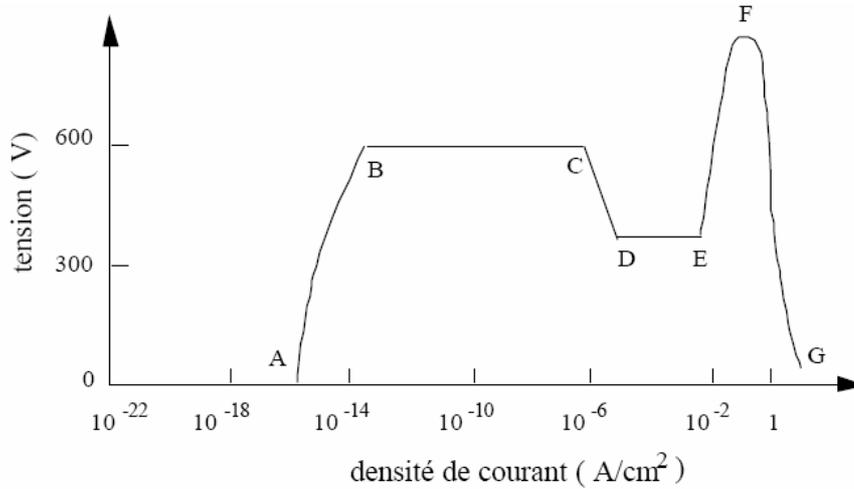
**Figure II-4 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode.**

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) :



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

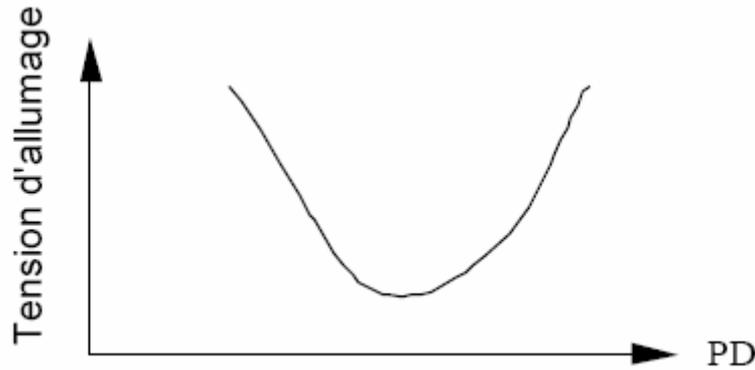
faible. Après le point D, l'intensité du courant ne dépend que du matériau de la cathode et de sa forme géométrique, du type de gaz et de sa pression. L'intensité du courant croît avec la pression dans ce régime de la décharge luminescente normale. Si la surface de la cathode a une forme concave, l'intensité 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.

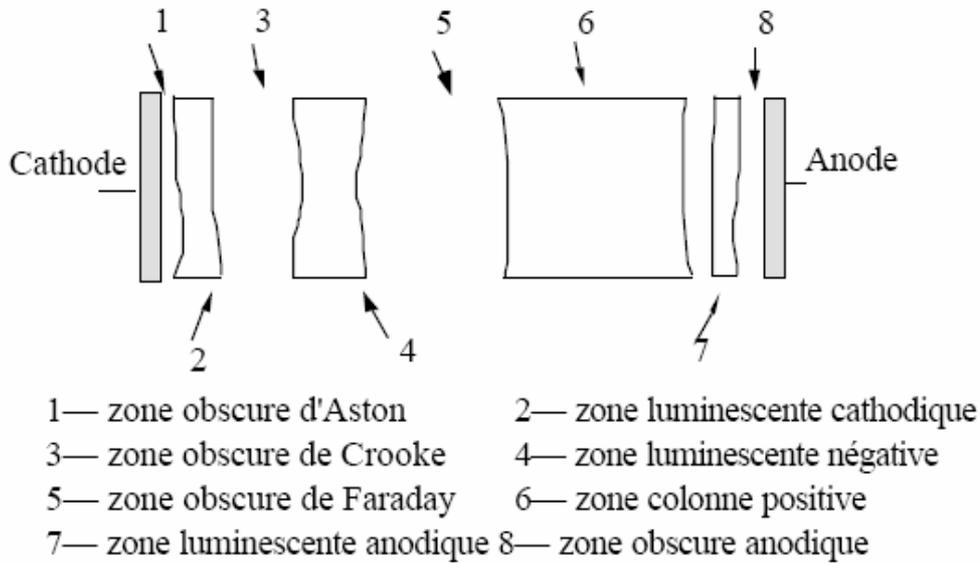
Pour déposer un film uniforme, la pulvérisation cathodique doit être réalisée dans une condition de décharge lumineuse anormale pour que la surface de la cathode (cible) puisse être couverte complètement afin de couvrir le substrat uniformément (l'anode).

#### **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.**

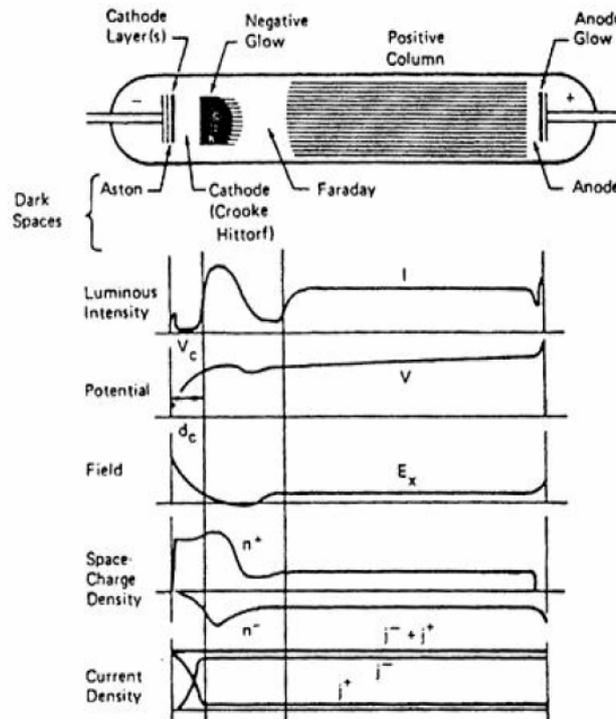
La formation de ses zones peut être expliquée de la manière suivante : au début, la tension appliquée entre ces deux électrodes est faible, les quelques électrons émis par la cathode provoquent l'ionisation des atomes. Donc tout près de la zone cathodique se forme une zone obscure d'Aston (zone 1, Figure 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

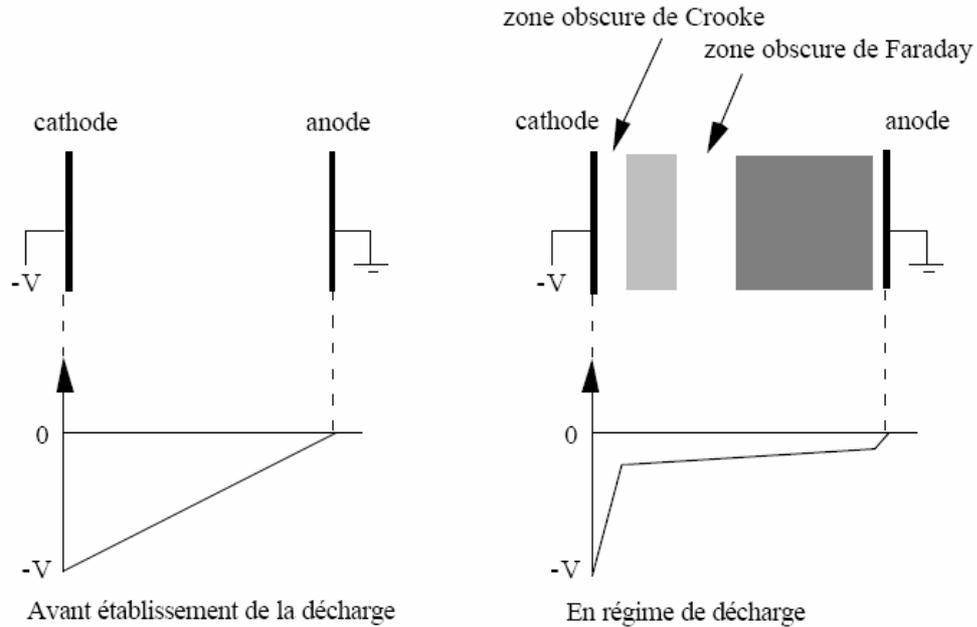
des ions est très forte, les électrons vont perdre une grande partie de leur énergie par suite des chocs inélastiques avec les ions. Dans cette zone, il y a donc une grande probabilité de recombinaison des électrons avec les ions, ce qui provoque la luminescence négative zone 4). Après avoir traversé 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:

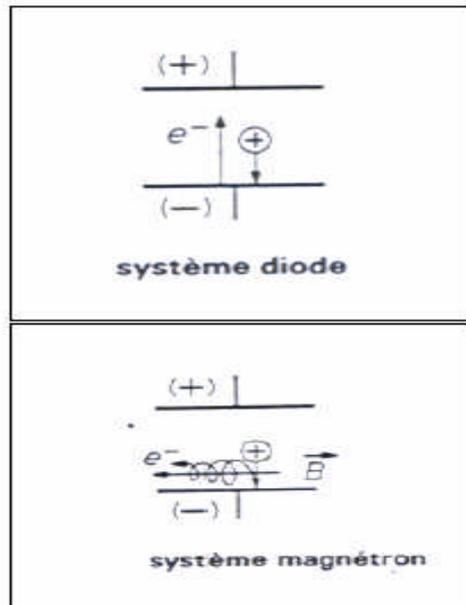


Figure II-11 : représentation schématique du système diode et magnétron.

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 :

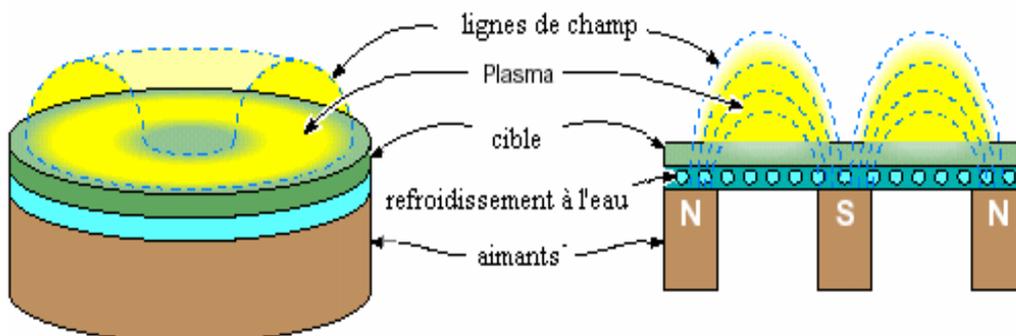
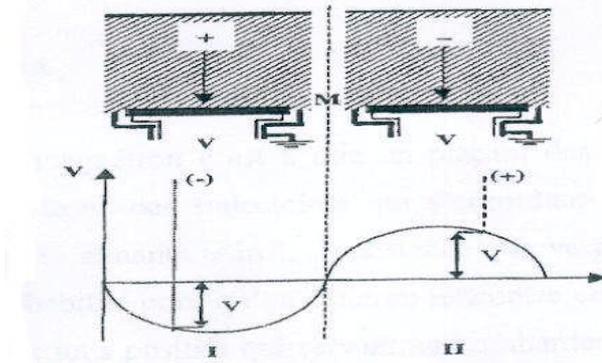


Figure II-12 : Représentation schématique d'une cathode magnétron.

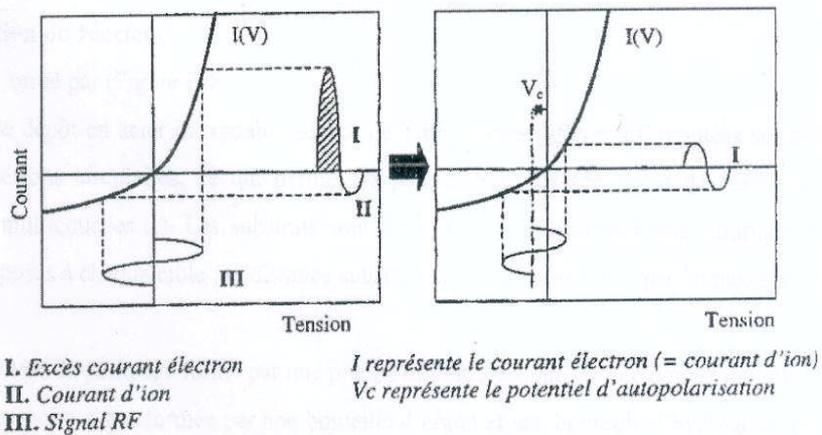
**d-6- Excitation radiofréquence :**

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

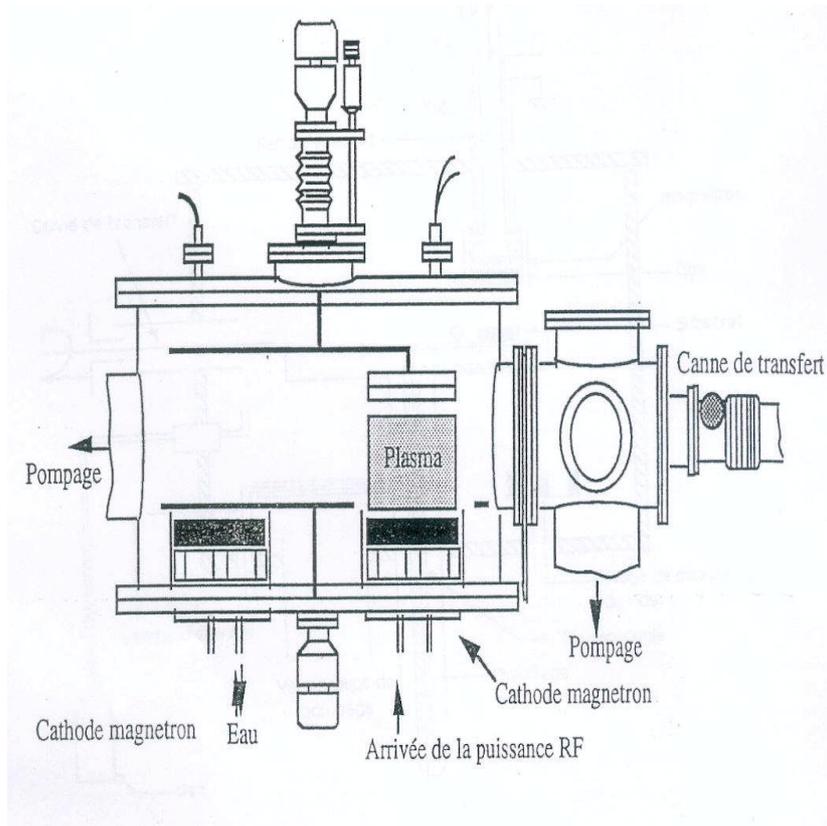


**Figure II-14 : Formation du potentiel d'auto polarisation.**

**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 optiques et électriques (transmission et réflexion optique, spectroscopie de déflection 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.

### **II-2- Elaboration des échantillons :**

Outre la nature du gaz du plasma et la composition de la cible, la pulvérisation possède quatre paramètres expérimentaux principaux qui sont :

- la pression totale du gaz de pulvérisation et les pressions partielles des différents constituants de ce gaz.
- La distance (d) entre la cathode, où se situe la cible et le porte échantillon .
- La puissance radiofréquence RF du plasma imposée entre les électrodes.
- La température à laquelle se fait le dépôt qui est ajustée par un système de chauffage qui se situe au niveau du porte substrat.

La littérature est assez abondante sur l'élaboration de couches minces de silicium microcristallin, polycristallin ou amorphe par la pulvérisation cathodique et il en ressort une grande diversité des différents paramètres de dépôt. Nous avons représenté sur le tableau II-1 les principaux paramètres utilisés :

Auteurs	Pressions	$P_{RF}$ (W)	$T_{sub}$	d (cm)	Structure des couches	
Ehara [18]	$P_{Ar}=(5.32 ; 13.3 ; 26.6 ; 53.2 ; 79.8 ; 106.4)$ Pa	500		10 ; 3 ; 1	$\mu c-Si$ pour $d=1$ cm $13.3 < P_{Ar} < 106.4$	
Makihara [19]	$P_{tot}=8$ Pa $P_{H_2}=0.96$ à $6.4$ Pa	100	$240^\circ C$	5	$\mu c-Si : H$	
Achiq [20]	$P_{Tot}=2.66$ Pa; $P_{H_2}=0$ à $2$ Pa	0.3 W/cm <sup>2</sup>	$250^\circ C$		$\mu c-Si : H$ pour $P_{H_2} > 1.33$ Pa	
	$P_{Ar}=0$ ; $P_{H_2}=53.2$ Pa		50 à $250^\circ C$		$\mu c-Si : H$	
Cerqueira [21]	$P_{Ar}=0.23$ Pa $P_{H_2}=0.78$ Pa	150	$250^\circ C$	6	$\mu c-Si : H$	
	$P_{Ar}=0.78$ Pa $P_{H_2}=0.16$ Pa	300			a-Si :H	
Tzolov [22]	$P_{Tot}=0.5$ Pa	$P_{H_2}=0.13$ Pa	50	$250^\circ C$	7	a-Si :H
		$P_{H_2}=0.25$ Pa	50			Peu $\mu c-Si : H$
			150			$\mu c-Si : H$
		$P_{H_2}=0.35$ Pa	50			$\mu c-Si : H$
	150		$\mu c-Si : H$			
	$P_{Tot}=2.5$ Pa	$P_{H_2}=1.3$ Pa	250		4	a-Si :H
$P_{H_2}=1.65$ Pa		$\mu c-Si : H$				
$P_{H_2}=2.3$ Pa		$\mu c-Si : H$				
Sun[23]	$P_{H_2}= 20$ à $300$ Pa	100	$90^\circ C$		$\mu c-Si : H$ pour $P_{H_2} > 20$ Pa	
Logothetidis [24]	$P_{Ar}=1.33$ Pa $P_{H_2}=1.33$ Pa	300	$150^\circ C$		a-Si:H	
			$200^\circ C$		$\mu c-Si:H$	
			$250^\circ C$			
	600	$250^\circ C$				
	$P_{Ar}=0.66$ Pa $P_{H_2}=0.66$ Pa	400	$200^\circ C$			
$P_{Ar}=0.8$ Pa $P_{H_2}=0.53$ Pa		400	$200^\circ C$	a-Si:H		

Tableau II-1 : Exemples de différents paramètres de dépôt utilisés dans la littérature

D'après ce qui a été reporté sur ce tableau, plusieurs tendances se détachent. Une majorité d'équipes travaillent avec un mélange d'argon et d'hydrogène dans le plasma, avec des pressions allant de 0.5 à 8 Pa. Cependant d'autres équipes de recherches ont utilisé un seul gaz, argon ou hydrogène mais avec des pressions totales relativement élevées. Les données sur les puissances incidentes sont assez peu précises et dépendent de la surface de la cible qui est rarement citée. Le substrat est systématiquement chauffé à des températures comprises entre 50 et 250°C. La distance inter électrodes est rarement citée. Généralement elle est comprise entre 1 et 10 cm.

Le critère de choix des différents paramètres a été dicté par les résultats de cristallisation obtenus par les différentes équipes. La croissance de couche de  $\mu\text{c-Si:H}$  n'a lieu que dans certaines conditions de haute pression partielle d'hydrogène et dans une gamme de température du substrat proche de 250°C.

Dans le cadre de ce travail nous avons déposé des films de silicium une pression constante de 3 Pa pour des pressions partielles d'argon et d'hydrogène fixes (30% d'argon et 70% d'hydrogène). Toutes ces couches ont été obtenues pour une puissance radiofréquence de 220 W et à deux températures de dépôt ( $T_S = \text{Ambiante}, 100^\circ$ ). Nous avons fait varier le temps de dépôt. Les conditions de dépôt de nos échantillons sont résumées sur le tableau II-2 :

Pressure (Pa)	Time (min)	D (Å)
<b>RT</b>	3	457
	7	732
	15	3014
	30	3426
	60	8610
<b>100°C</b>	3	434
	7	650
	15	2079
	30	4446
	60	5851

**Tableau II-2 : Conditions de dépôt des échantillons de  $\mu\text{c-Si:H}$  (puissance rf=200Watts).**

**Références du chapitre II :**

- [1]- P. Roca i Cabarocas, Thèse de Doctorat de Paris VII (1988).
- [2]- D. Briand, Thèse de l'Université de Rennes I (1995).
- [3]- E. Bardet, Thèse de l'Université de Paris VII (1997).
- [4]- M. Ehbrecht, F. Huisken, Phys. Rev **B 59**, 2975 (1999).
- [5]- S. Botti, R. Coppola, F. Gourbilleau, R. Rizk, J. App. Phys **88**, 3396 (2000).
- [6]- S. Ghosh, A. De, S. Ray et A.K. Buara, J. Appl. Phys **71**, 5205 (1992).
- [7]- A. Yamada, T. Oshima, M. Konagai, K. Takahashi, J. Electron, Mater, **24**,1511(1995).
- [8]- S. Suzuki, M. Konodo, A. Matsuda, Tech. Dig. Int PVESC-12,559, KEJU, Korea (2001).
- [9]- G. Turban, Thèse de Doctorat d'Etat de l'Institut de Physique de l'Université de Nantes (1981).
- [10]- P.Roca i Cabaroccas, S. Hamma, S.N. Sharma, G. Viera, E. Bertran, J. Costa, J. Non. Crys. Solids, **227-230**, 871 (1998).
- [11]- H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal, A. Burneau, Appl. Phys. Lett**72**, 3157 (1998).
- [12]- J.J. Bessot, Cours du vide, manuel des couches minces, l'évaporation sous vide (1990).
- [13]- J.C. Bean, J.M. Poate, App .Phys. Lett **36**, 59 (1980)).
- [14]- Y. Le Conte, Thèse de Doctorat de l'université de Caen (2003).
- [15]- D. Dijkamp, Y.H. Min Lee, W.L. Mc, Appl. Phys. Lett. **51**, 619 (1987).
- [16]- M. Suziki, T. Makino, Y.Yamada, Appl. Phys. Lett,**76**, 1389 (1998)).
- [17]- D. Bchisey, G.K. Hubler, Pulsed laser Deposition of Thin films, Wiley (1994).
- [18]- T. Ehara, T. Nagasawa, Materials Letters **44**, 223 (2000).
- [19]- H. Makihara, A.Tabata, Y. Suzuoki, T. Mizutani,, Vacuum **59**, 785 (2000).
- [20]- A. Achiq, R. Rizk, F. Gourbilleau, P. Voivenel, Thin Solid Films **74-78**, 348 (1999).
- [21]- M.F. Cerqueira, J.A. Ferreira, J. Of. Mater. Proc. Tech . **92-93**, 235(1999).
- [22]- M. Tzolov, Y. Jeliazova, R. Carius, L. Houben, F. Finger and N. Tzenov, Solid State Phenomena **67-68**, 107 (1999).
- [23]- Y. Syn, R. Nishitani, T. Miyasato, Jpn. J. Appl. Phys **33**, 1645 (1994).
- [24]- S. Logothetidis, G. Kiriakidis, J. Appl. Phys **64**, 2389 (1998).

**I-Introduction :**

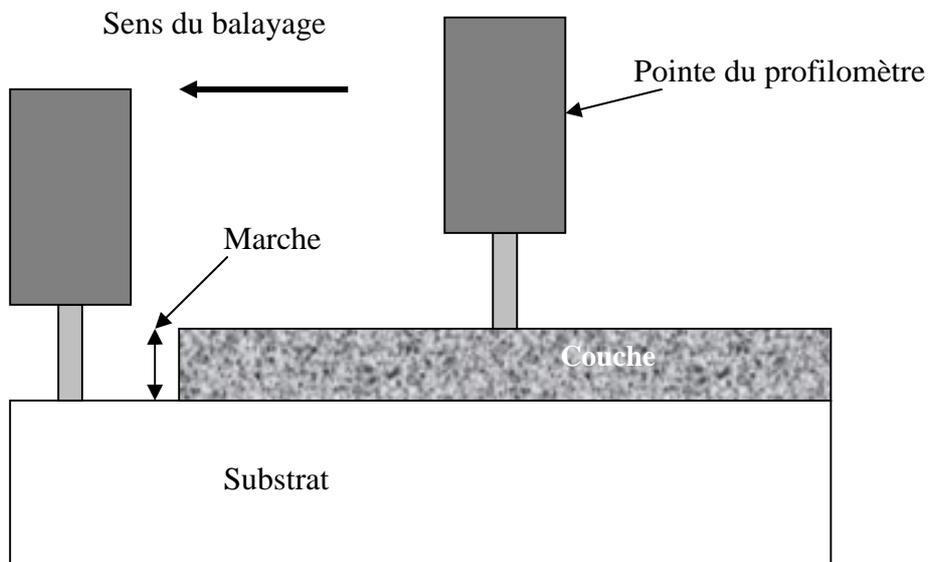
Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées pour les différentes caractérisations des couches élaborées.

**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 III-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 III-1 : Schéma d'une mesure d'épaisseur.**

### **III- 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 ( $\text{a-Si:H}$ ) 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  $\text{a-Si:H}$ .

#### **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.

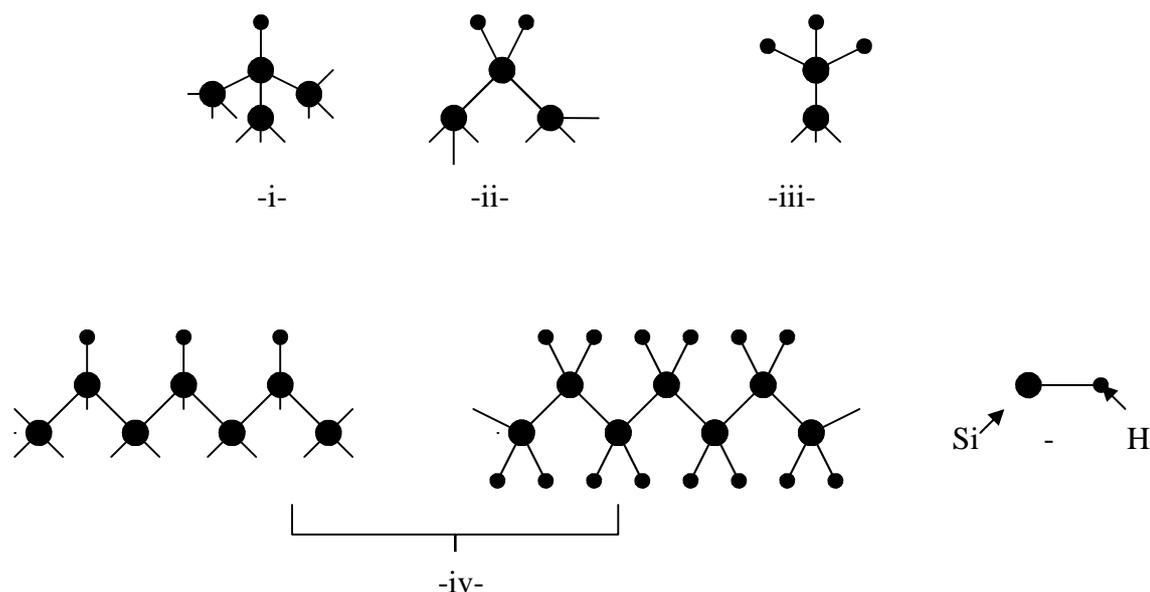
L'étude des modes collectifs des liaisons Si-Si, qui apparaissent dans le a-Si :H à basse fréquence (en dessous de  $500 \text{ cm}^{-1}$ ), sont difficilement étudiés par spectroscopie infrarouge. L'activité infrarouge de ces liaisons est faible car il n'existe pas de dipôles électriques permanents 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  $\alpha$ -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 III-2**

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 :

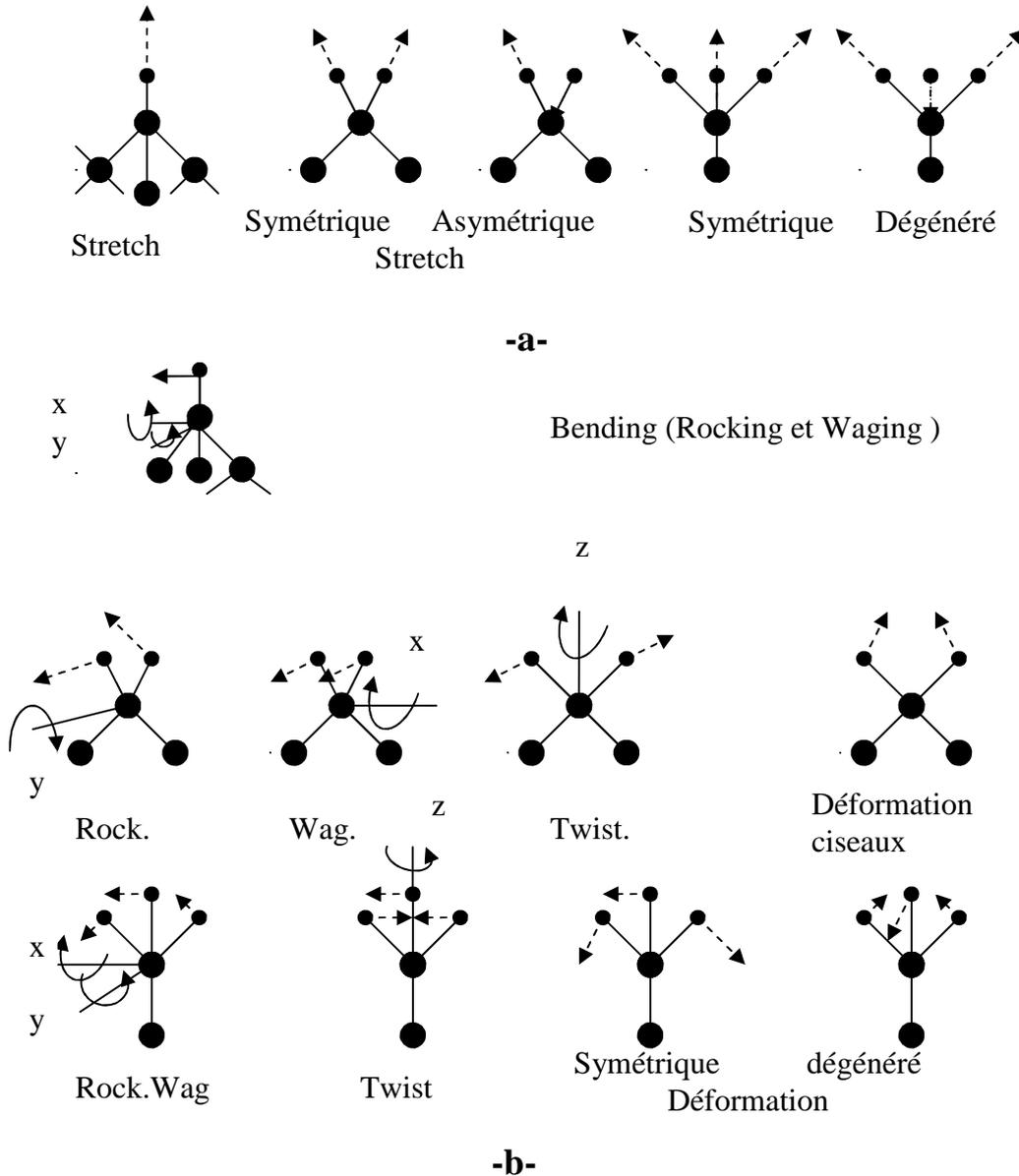
**d- Modes de valence (Stretching) :**

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 III-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 « *stretching* » 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.

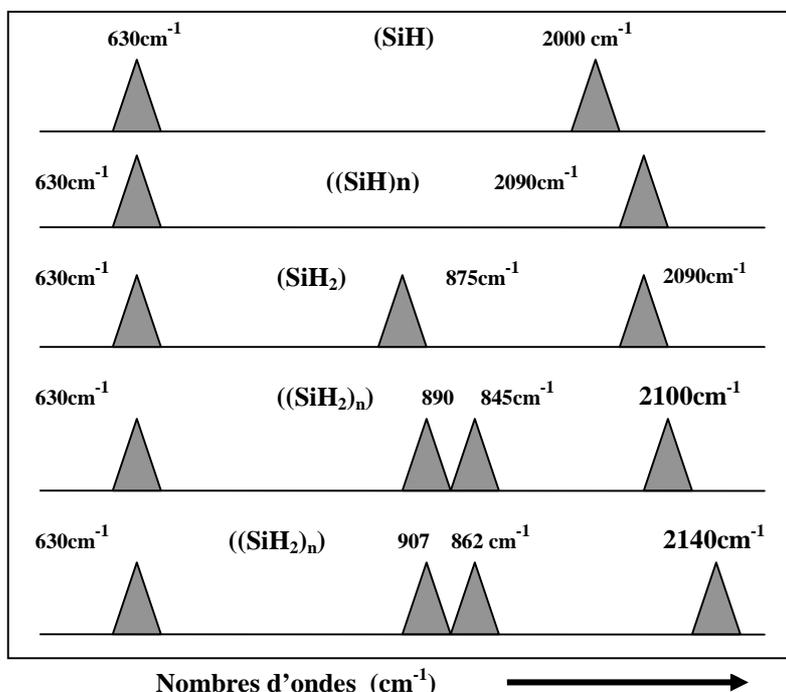


Figure III-4 : Modes de vibration du a-Si :H.

## 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).

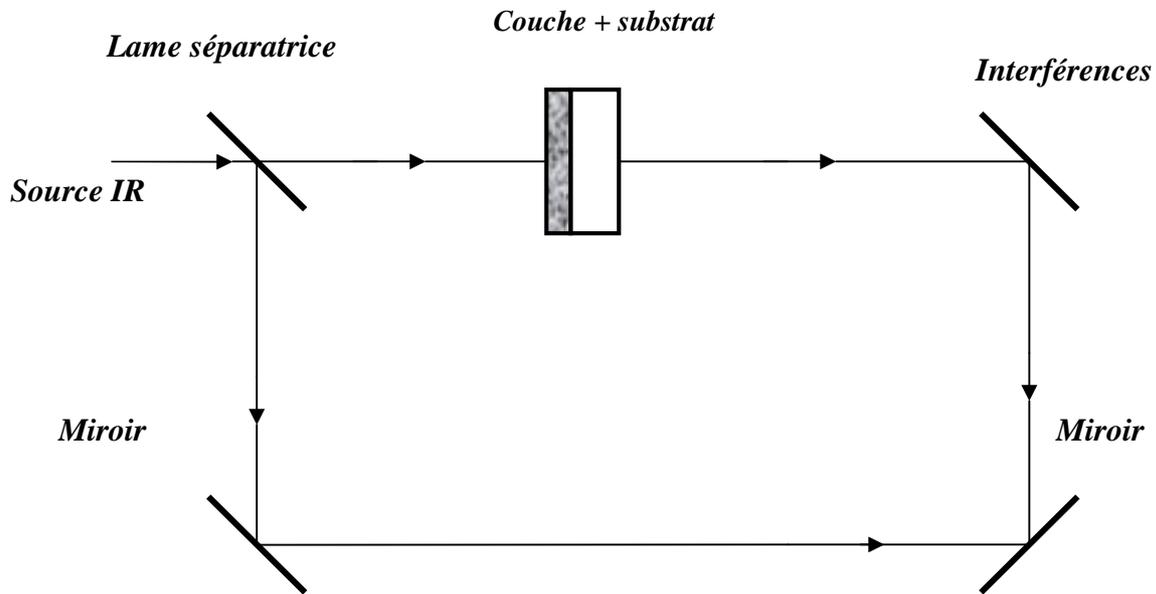


Figure III-5 : Schéma de principe du dispositif expérimental de la spectroscopie infrarouge.

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 ( $T_0$ ) :

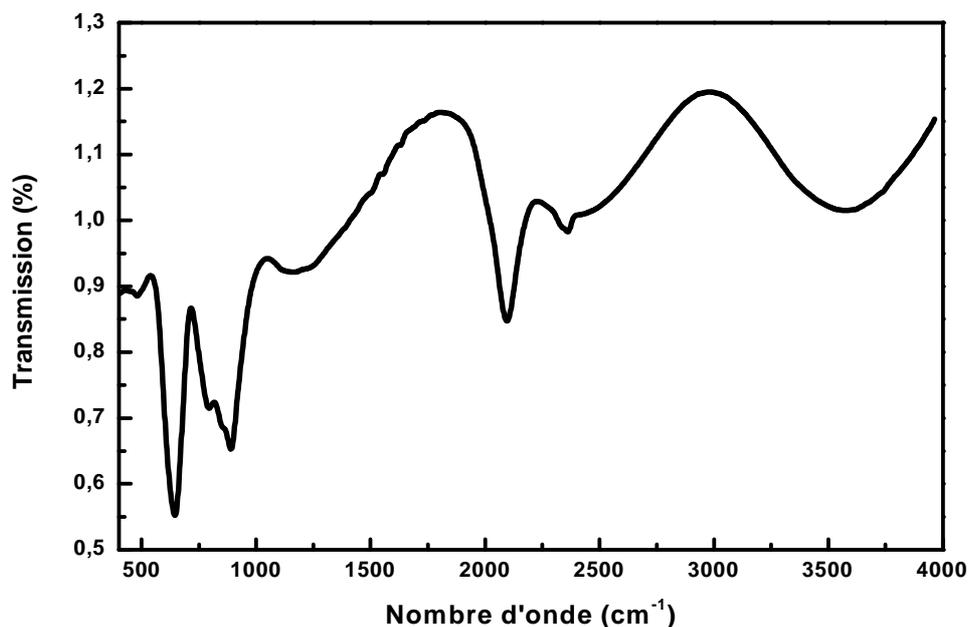
$$T_{mes} = T_0 e^{-\alpha d}$$

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 III-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 calcule alors le spectre d'absorption infrarouge. On présente sur la figure III-7 un exemple d'un spectre typique d'absorption infrarouge.

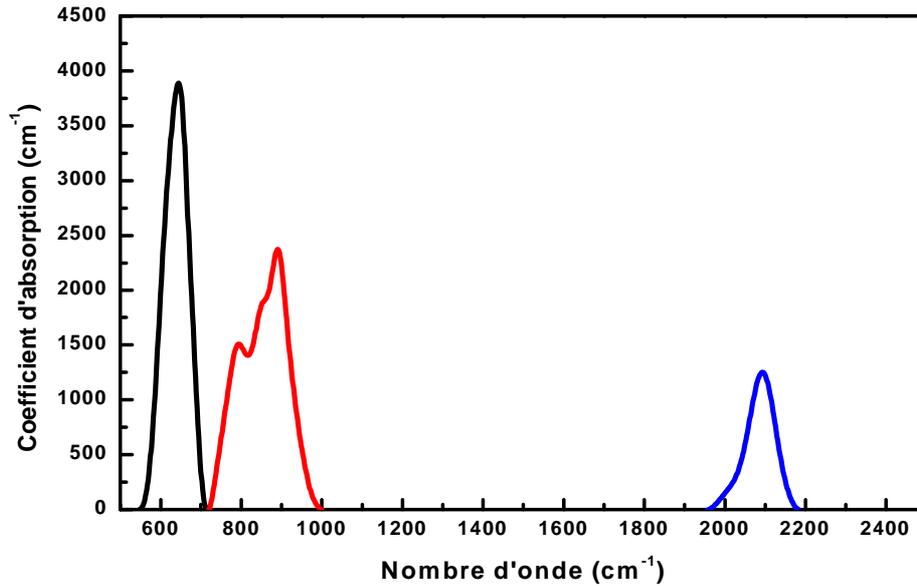


Figure III-7 : Spectre typique d'absorption infrarouge.

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

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

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

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

$\mu$  : la masse réduite du dipôle ;  $e^*$  : 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 :

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

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

$$\varepsilon_r = \frac{E_0(t)}{E(t)} = 1 + \frac{N(e_s^*)x(t)}{\varepsilon_0 E(t)} \quad (\text{III-3})$$

Avec  $N(\text{cm}^{-3})$  est le nombre de dipôles vibrants par unité de volume ;  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide et  $E(t)$  est le champ local du matériau.

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

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

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] :

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

La règle de somme appliquée au mode s'écrit :

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

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 :

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

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 :

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

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

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

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

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

Pour une bande étroite et symétrique on a :

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

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

$$\Gamma = \frac{\pi e_s^{*2}}{2\mu\varepsilon_0 n c \omega_0} \quad (\text{III-12})$$

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

$$N = \frac{2\mu\varepsilon_0 n c \omega_0}{\mu(e_s^*)} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = AI \quad (\text{III-13})$$

Avec  $A = \frac{2\mu\varepsilon_0 n c \omega_0}{\pi e_s^{*2}}$  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] :

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

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] :

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

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 :

$$\vec{P} = \overset{\equiv}{\alpha} \vec{E}$$

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

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

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  $\overset{\equiv}{\alpha}$ , 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  $Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$

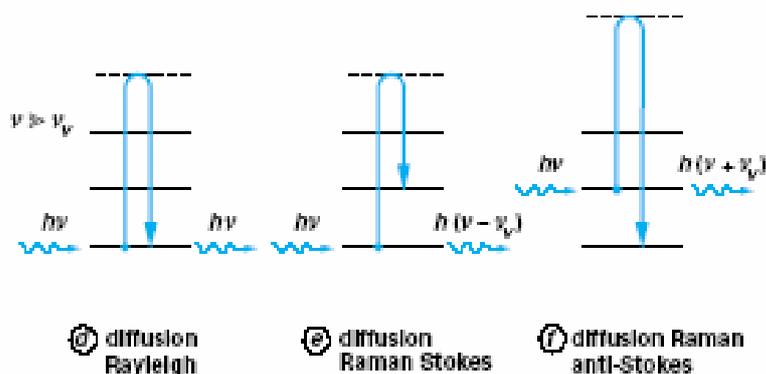
L'expression du champ électrique diffusé  $E_{diff}$ , proportionnel à  $P$ , comporte donc, outre un terme en  $\cos(2\pi\nu t)$  qui correspond à une diffusion sans changement de fréquence et que l'on appelle **diffusion Rayleigh** ou diffusion élastique, un produit de deux fonctions sinusoïdales de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

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

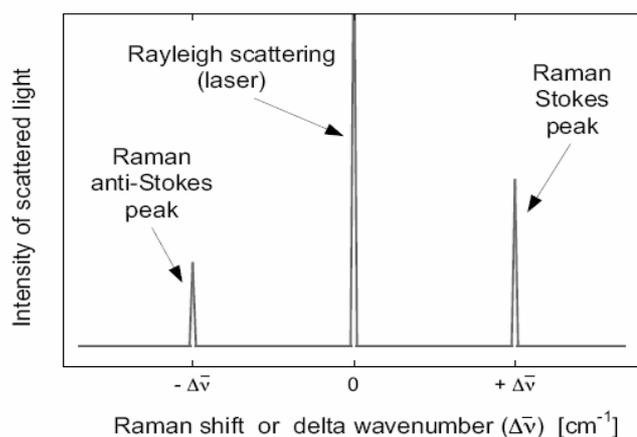
Ces deux termes indiquent un rayonnement diffusé inélastiquement aux fréquences  $\nu + \nu_V$  et  $\nu - \nu_V$ . C'est cette diffusion que l'on appelle diffusion ou effet Raman respectivement anti-Stokes ou Stokes. Ce phénomène n'aura lieu que si la dérivée  $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q}\right)_0$  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 :*



(a)



(b)

**Figure III-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  $\text{cm.s}^{-1}$ . 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 :

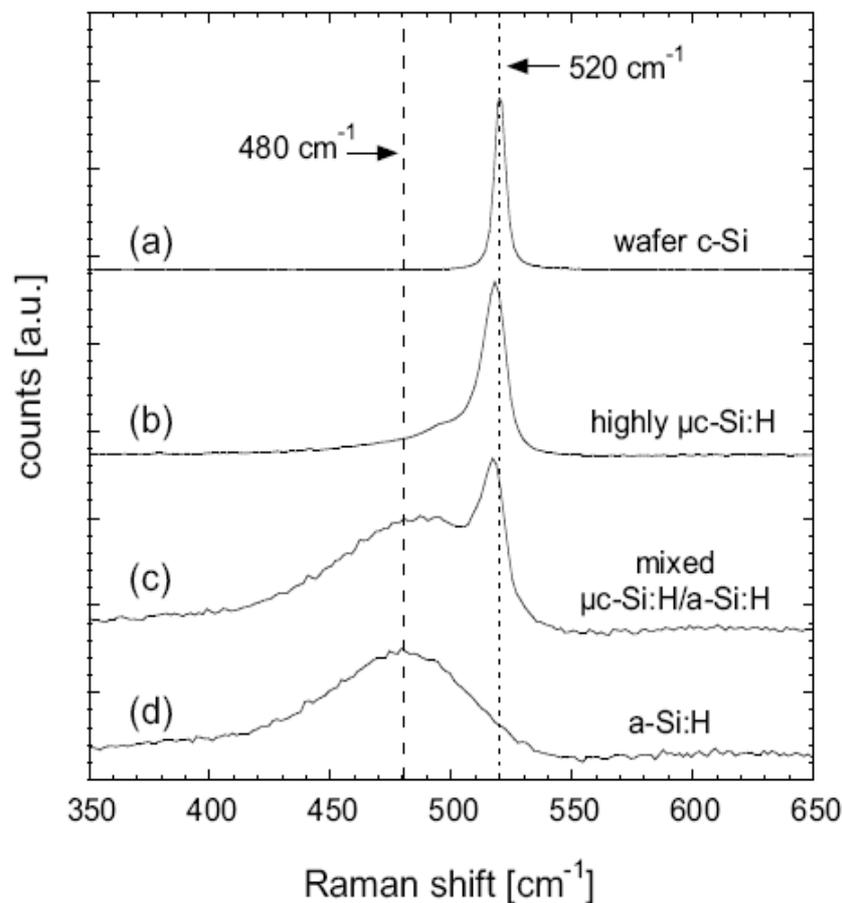
$$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_{laser} - \bar{\nu}_{Raman} = \frac{10^7}{\lambda_{laser}(\text{nm})} - \frac{10^7}{\lambda_{Raman}(\text{nm})}$$

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:

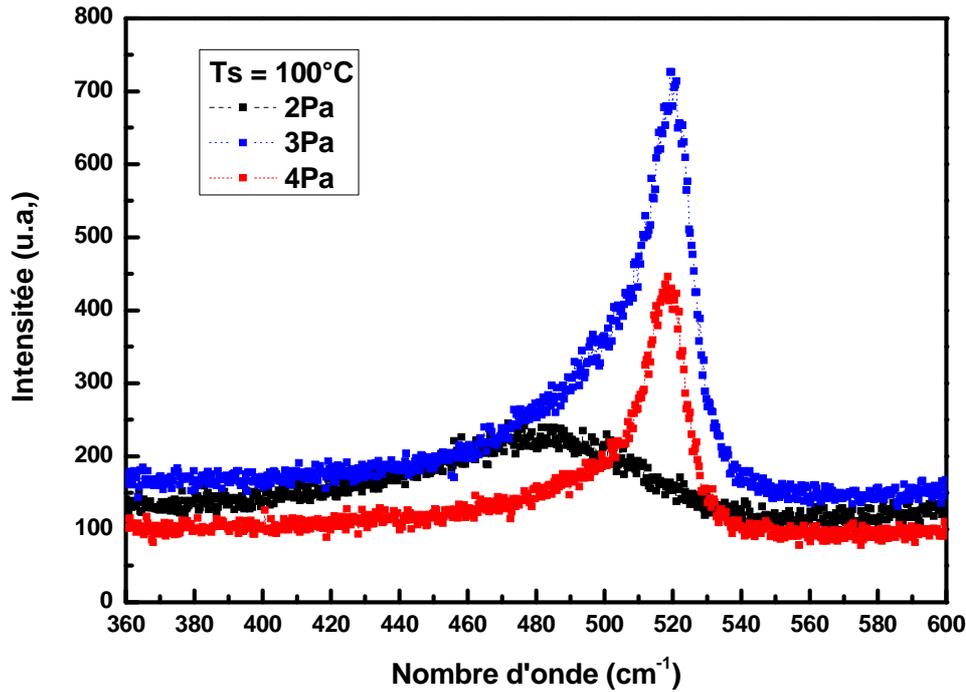
Le spectre Raman du silicium amorphe est caractérisé par 4 bandes. Le pic le plus intense correspondant au mode transverse optique (**TO**) est localisé autour de  $480 \text{ cm}^{-1}$ , les autres bandes se situent autour de  $380 \text{ cm}^{-1}$  (longitudinale optique (**LO**),  $310 \text{ cm}^{-1}$  (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 III-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 III-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 III-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 III-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 III-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  $a_0 = 0.5483$  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] :

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

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

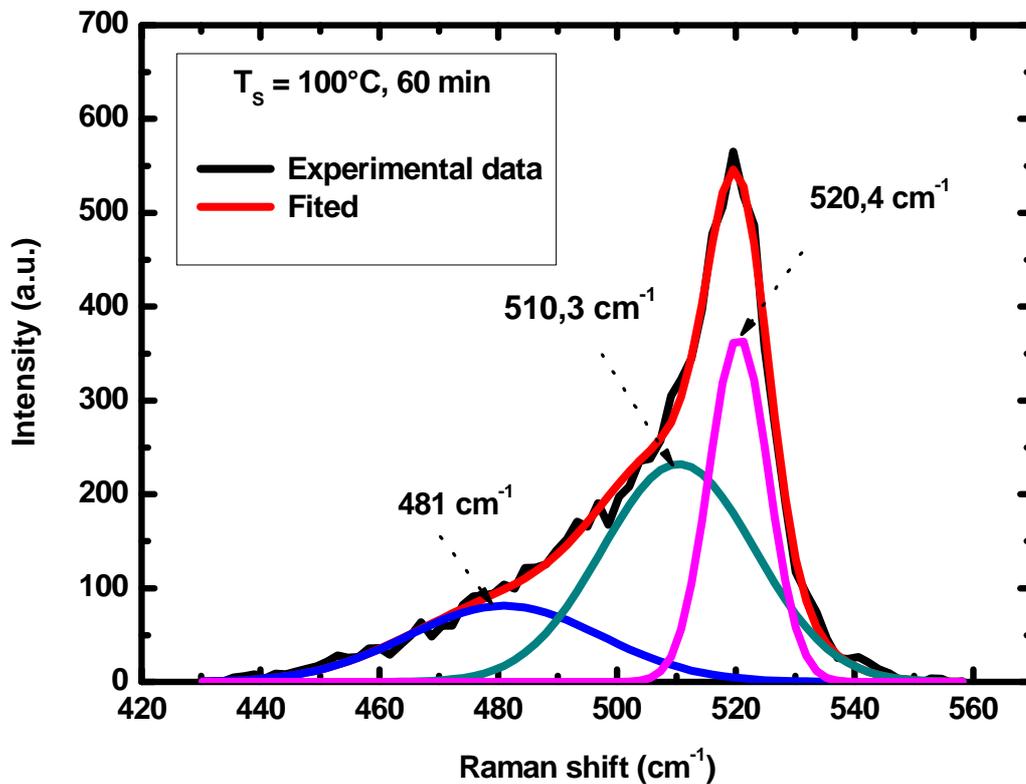
Où  $\sum_{a,c}$  est la section efficace intégrée de la diffusion Raman du mode **TO** pour les phases amorphe et cristalline, respectivement. De ces équations, nous pouvons accéder à la fraction cristalline :

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

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 III-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).

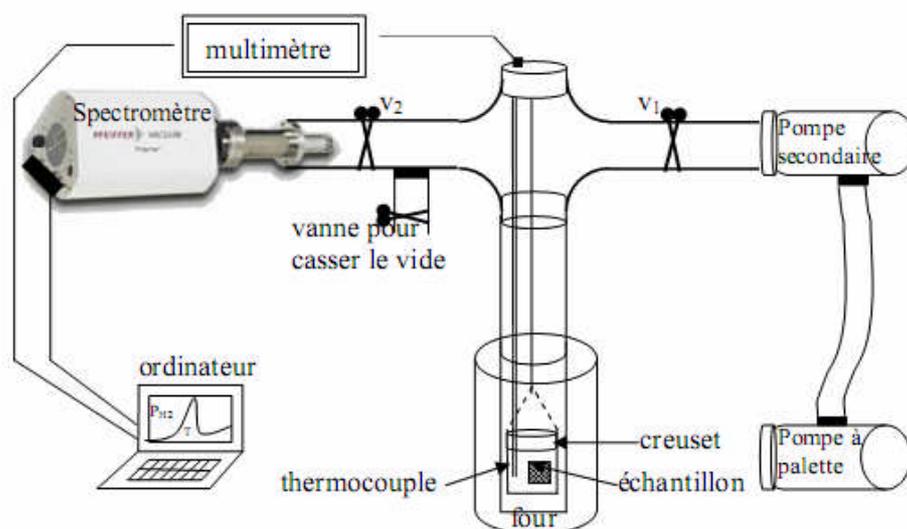
La microscopie électronique en transmission à haute résolution consiste à placer, dans le plan focal - image de l'objectif, un diaphragme dont l'ouverture est suffisamment grande pour laisser passer le faisceau transmis et au moins un faisceau diffracté. On observe alors un contraste supplémentaire (de 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.



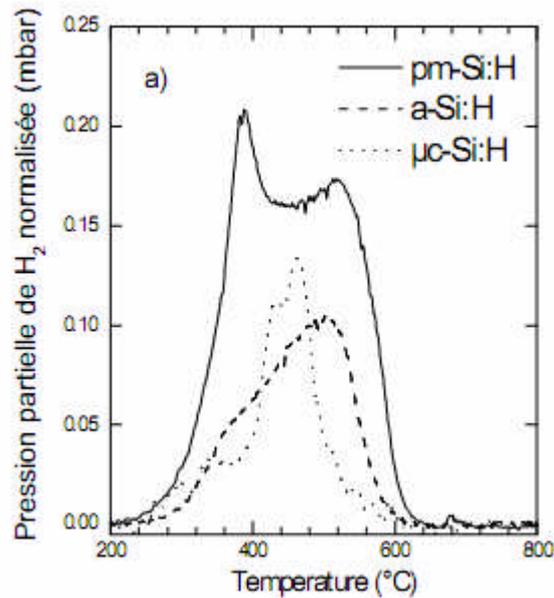
**Figure III-11 : Schéma de l'expérience d'exodiffusion de l'hydrogène.**

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 III-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 III-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 III :**

- [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. Luckovsky, R.J. Nimanich et J.C. Knights, Phys. Rev **B 16**, 2064 (1979).
- [7]- M. Cardona, Phys. Stat. Sol (b)**118**, 463 (1983).
- [8]- M. Cardona 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. Krishnan, 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 et 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.

### ***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. Ces études portent d'une part sur les propriétés vibrationnelles caractérisées par les spectroscopies IR et Raman, et, d'autre part, sur les propriétés structurales analysées par microscopie électronique à transmission, conventionnelle (METC) et à haute résolution (METHR). Aussi, pour compléter notre étude; nous présenterons quelques résultats de microscopie à force atomique (AFM) et d'exodiffusion. Nous rappelons dans le tableau IV-1, les conditions de dépôt des couches de silicium.

<b>Température du substrat</b>	<b>Temps de dépôt (min)</b>	<b>Epaisseur (Å)</b>
<b>RT</b>	3	457
	7	732
	15	3014
	30	3426
	60	8610
<b>100°C</b>	3	434
	7	650
	15	2079
	30	4446
	60	5851

***Tableau IV-1 : Conditions de dépôt des échantillons de nc-Si :H.***

Nous rappelons que nos échantillons ont été déposés à une puissance radiofréquence 220 W et à une pression totale de 3Pa et un mélange gazeux 30% Ar + 70% H<sub>2</sub> [1,2]. Aussi nous avons utilisé une cible de silicium à 99.9% de pureté.

## II- Spectroscopie d'absorption infrarouge :

Afin de voir l'effet du temps de dépôt sur nos échantillons, nous avons présenté sur la figure IV-1, les bandes d'absorption infrarouge typiques dans la zone  $500-800\text{ cm}^{-1}$ , obtenus sur nos films déposés la température de dépôt  $T_s = \text{Ambiante}$ . De la même manière, la figure IV-2, présente l'effet de du temps de dépôt sur nos films à la température du substrat  $T_s = 100^\circ\text{C}$ .

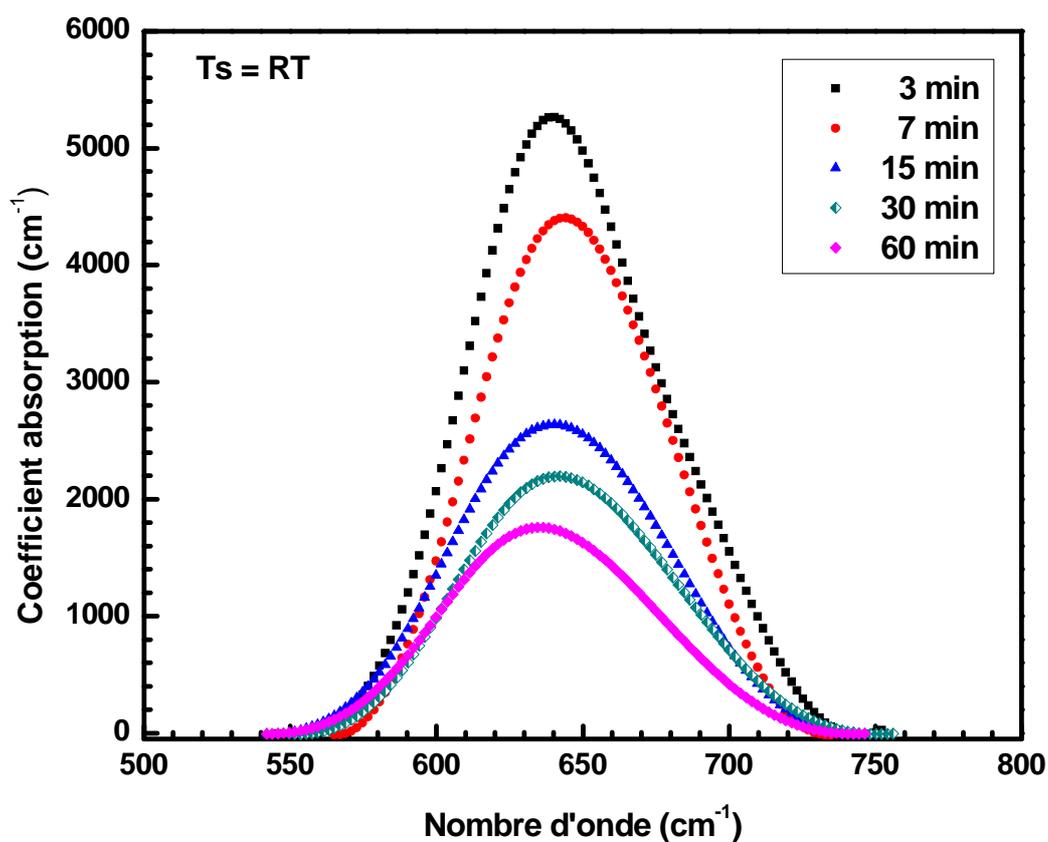
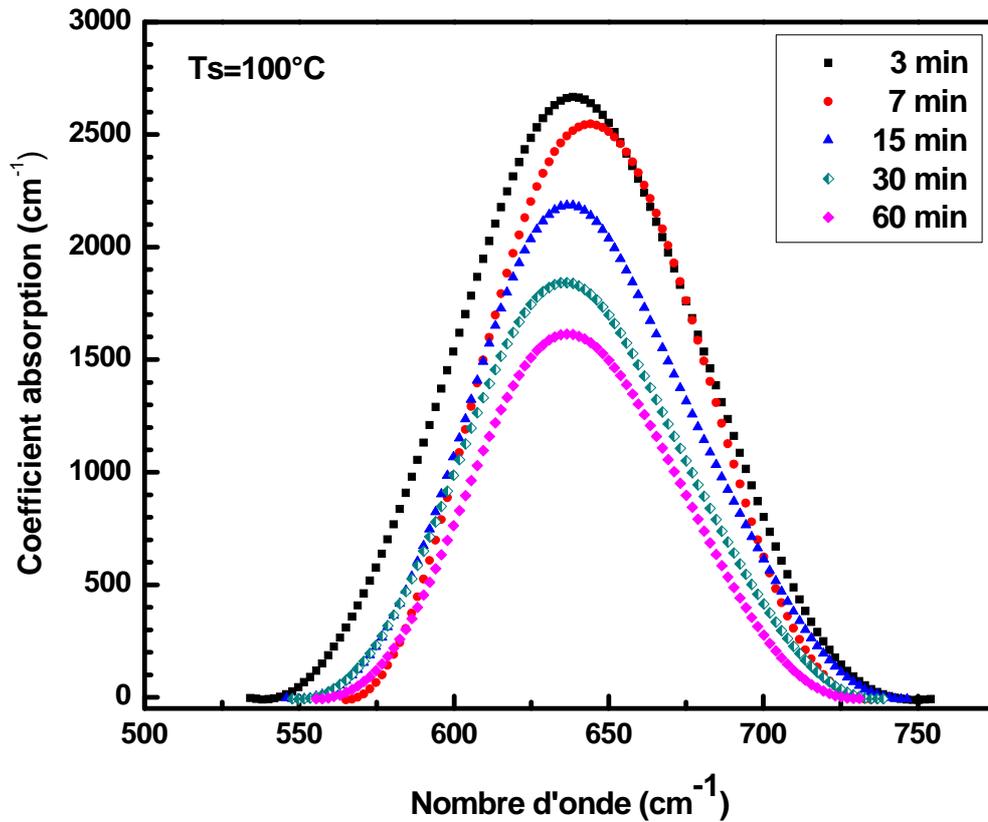
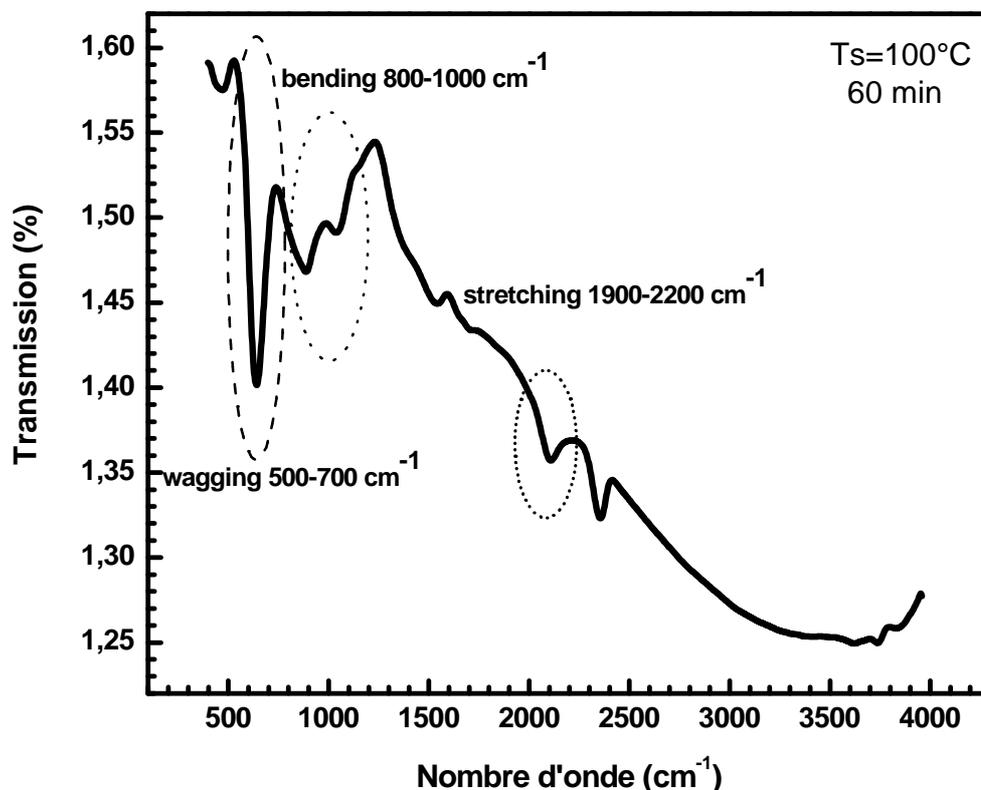


Figure IV-1 : Spectres d'absorption infrarouge obtenue pour les d'échantillons déposées à température ambiante et à différents temps de dépôts, comme indiqué sur la figure.



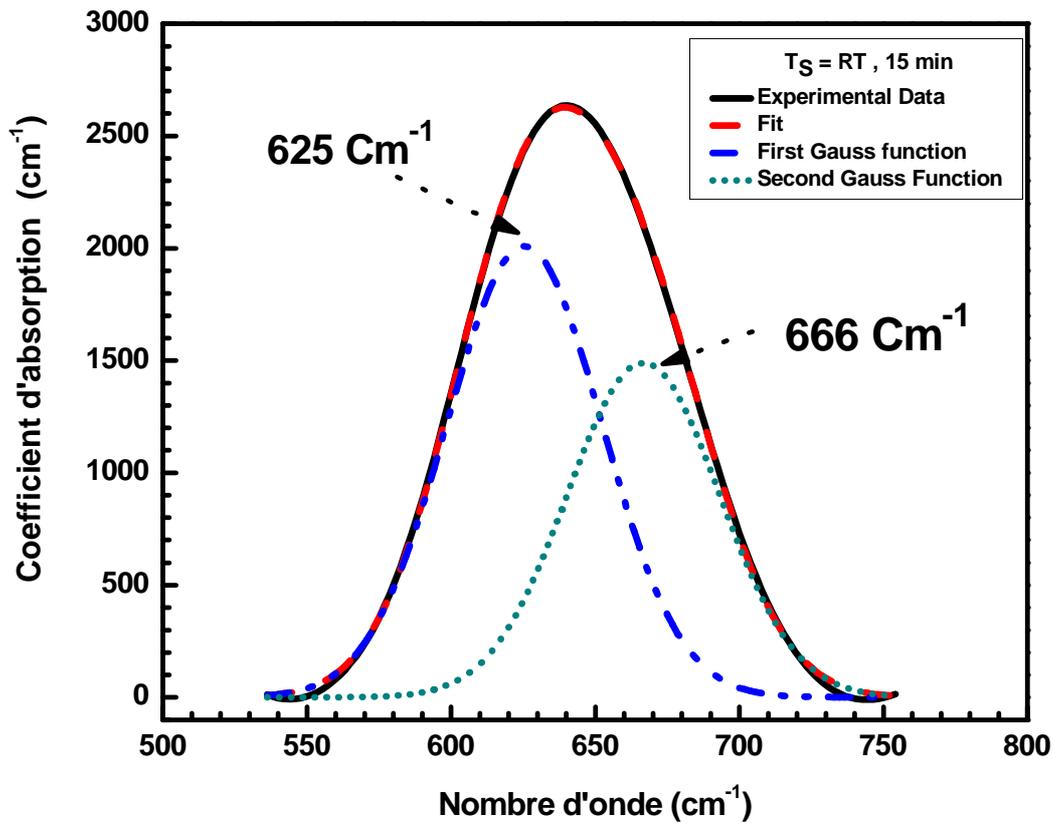
*Figure IV-2 : Spectres d'absorption infrarouge obtenus pour les échantillons déposés à 100°C et à différents temps de dépôt, comme indiqué sur la figure.*

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  $\text{cm}^{-1}$ ] (voir figure IV-3). 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 [3-4]. 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 [5]. Par souci de lisibilité, nous avons présenté sur la figure IV-1 et IV-2 que les bandes d'absorptions liées aux modes wagging (déformation) et stretching (étirement). Nous n'avons présenté qu'un seul exemple sur la figure IV-1(b), pour les modes bending (flexion) liés aux liaisons Si-H<sub>x</sub> et pour ceux liés aux liaisons Si-O-Si, obtenus pour les échantillons déposés à 3 Pa. Nous discuterons dans la suite les résultats d'analyse des différents modes de vibrations des liaisons Si-H.



**Figure IV-3:** Spectre d'absorption infrarouge obtenue pour l'échantillon déposées à 100°C et à 60 minutes.

Nous notons clairement sur les *figure IV-1* et *2*, que l'intensité de la bande d'absorption wagging correspondante aux deux série de films ( $T_s = \text{Ambiante}$  et  $100^\circ\text{C}$ ) décroît graduellement avec le temps de dépôt. Le films déposé à 3 minutes consiste en une bande simple symétrique centrée autour de  $640\text{ cm}^{-1}$  pour les deux températures de dépôt indiquant le caractère amorphe de ces deux échantillons. Par ailleurs pour les couches déposées en faisant croître la température de dépôt, l'intensité de cette bande diminue et se déplace vers les grands nombres d'ondes. Ces bandes d'absorption sont pratiquement asymétriques. Ces bandes pourront être décomposé en deux principales gaussiennes autour de  $627\text{-}630$  et  $667\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ , respectivement.

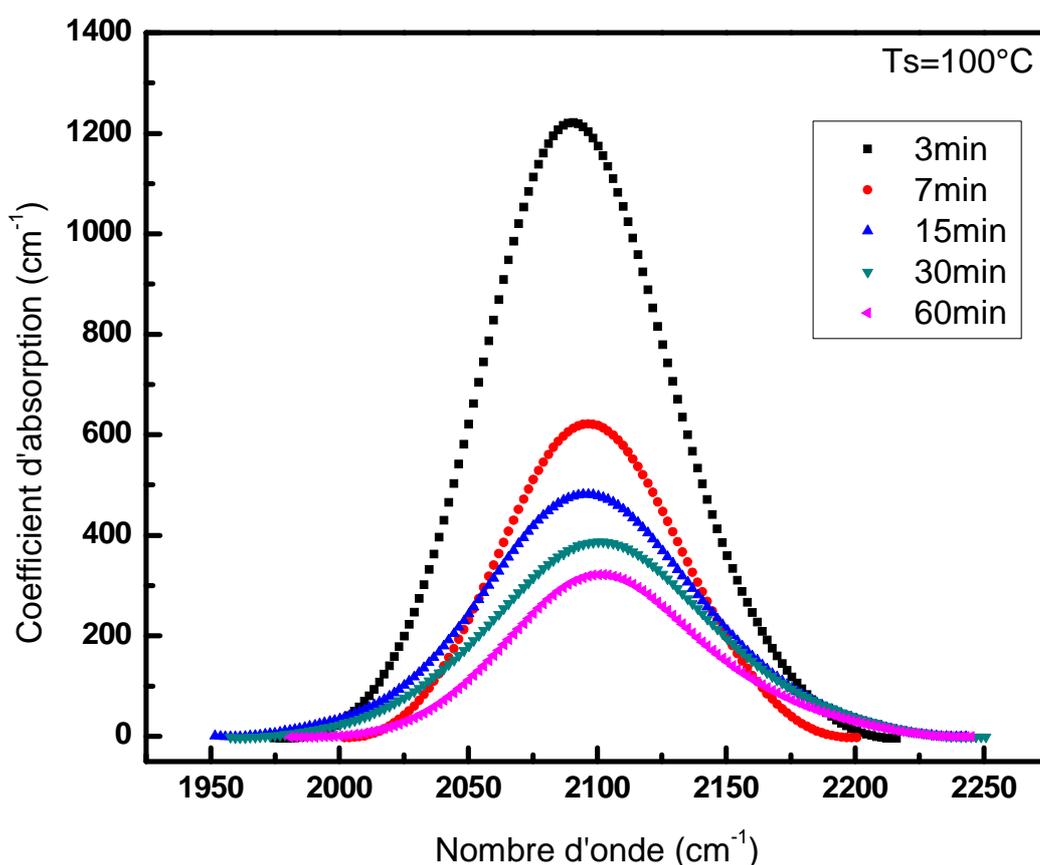


*Figure IV-4: Exemple de déconvolution en gaussienne de la bande d'absorption wagging pour l'échantillon déposées à l'ambiante et à 15 minutes.*

Un exemple de déconvolution est présenté sur la figure IV-4. La composante à 666 cm<sup>-1</sup> est souvent associée aux complexes Si-H et Si-H<sub>2</sub> sur les joints de grains suggérant la présence de structures cristallines dans nos films. Ces mêmes observations concernant la bande d'absorption wagging a été reportés par d'autres groupes de recherches sur le silicium nanocristallin hydrogéné déposé par différentes méthodes que la notre [6-10].

L'analyse des spectres d'absorption infrarouge dans la région des modes de vibration stretching montre que pour les films déposés à 3 minutes, la bande d'absorption peut être décomposer en deux gaussiennes centrées autour de 2010 cm<sup>-1</sup>, souvent attribué à la vibration des complexes monohydrides isolés Si-H, et autour de 2097 cm<sup>-1</sup> qui est associée aux groupes polyhydride Si-H<sub>2</sub> et (Si-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Pour tous les autres échantillons déposés aux temps de dépôt

supérieures à 3 minutes, cette bande est systématiquement déplacée vers les grands nombres d'ondes. Par ailleurs la bande d'absorption autour de 2010 disparaît complètement indiquant l'absence des groupes monohydrure Si-H isolés dans ces films (Figure IV-5).



**Figure IV-5: Bande d'absorption stretching pour les échantillons déposés à  $T_s=100^\circ\text{C}$  et à différents temps de dépôts.**

La bande stretching peut être décomposée aussi en deux gaussiennes centrées autour de 2090  $\text{cm}^{-1}$  et 2150  $\text{cm}^{-1}$ , figure IV-6. Ces résultats indiquent que nos films contiennent en prédominance les complexes  $\text{Si-H}_2$  et  $(\text{Si-H}_2)_n$  sous différentes structures au niveau des joints de grains, ou la présence de liaisons  $\text{Si-H}_2$  sur les surfaces (111) et (100) des cristallites [1,6, 11-13].

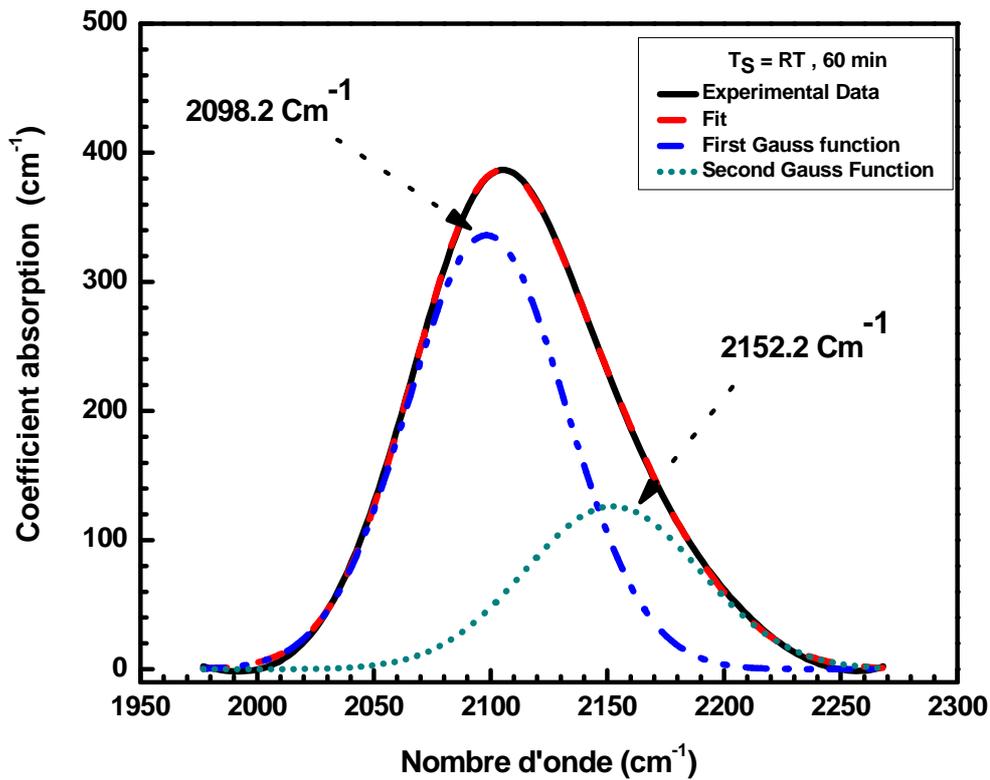


Figure IV-6: Exemple de décomposition de la bande d'absorption stretching pour un échantillon déposées à l'ambiante et à 60 minutes.

Les changements dans la nature des spectres d'absorption infrarouges dans les modes de vibrations stretching et wagging démontre clairement les transformations structurelles de nos films de l'état amorphe vers la phase cristalline en augmentant le temps de dépôt.

Par ailleurs, en utilisant l'intensité totale intégrée des bandes d'absorption des modes wagging et/ou stretching en suivant la procédure de calcul décrite dans le chapitre III [14,15], nous pouvons estimer le contenu total  $C_H$  de l'hydrogène lié dans nos couches minces. Le contenu total en hydrogène lié ( $C_H$ ) 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 [15] :

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

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

Les résultats sont résumés sur le Tableau IV-2:

<b>T<sub>d</sub></b> <b>(min)</b>	<b>T<sub>s</sub></b> (°C)	<b>d(Å)</b>	<b>C<sub>H</sub></b> (%at) <b>(630- 680cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Int.Area</b>	<b>C<sub>H</sub></b> (%at) <b>(2000- 2150cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Int.Area</b>
<b>3</b>	<b>RT</b>	<b>370</b>	<b>27.86</b>	<b>4.2829e+05</b>	<b>23.27</b>	<b>1.1077e+05</b>
<b>7</b>	<b>RT</b>	<b>535</b>	<b>22.43</b>	<b>3.4557e+05</b>	<b>20,40</b>	<b>97054.60</b>
<b>15</b>	<b>RT</b>	<b>2300</b>	<b>15.31</b>	<b>2.3421e+05</b>	<b>13,35</b>	<b>63562.31</b>
<b>30</b>	<b>RT</b>	<b>3000</b>	<b>12.58</b>	<b>1.9272e+05</b>	<b>11,45</b>	<b>54732.42</b>
<b>60</b>	<b>RT</b>	<b>7080</b>	<b>10.09</b>	<b>1.5357e+05</b>	<b>08.50</b>	<b>40488.00</b>
<b>3</b>	<b>100</b>	<b>558</b>	<b>16.398</b>	<b>2.4989e+05</b>	<b>14</b>	<b>66857.87</b>
<b>7</b>	<b>100</b>	<b>830</b>	<b>13.45</b>	<b>2.0699e+05</b>	<b>11</b>	<b>52521.38</b>
<b>15</b>	<b>100</b>	<b>2079</b>	<b>12.20</b>	<b>1.8672e+05</b>	<b>10,45</b>	<b>49765.28</b>
<b>30</b>	<b>100</b>	<b>3722</b>	<b>10.20</b>	<b>1.5561e+05</b>	<b>8.58</b>	<b>40977.15</b>
<b>60</b>	<b>100</b>	<b>5091</b>	<b>8.38</b>	<b>1.278e+05</b>	<b>6.40</b>	<b>30661.14</b>

**Tableau IV-2: Tableau résumant les résultats de calcul du contenu en hydrogène dans nos films.**

Nous pouvons observer sur la figure IV-7, la variation du contenu total d'hydrogène lié avec le temps de dépôt. Nous noterons qu'en présence des conditions de plasma cité plus haut pour les deux températures de dépôt, C<sub>H</sub> décroît graduellement quand nous augmentons le temps de dépôt, provoquant ainsi la cristallisation de nos couches.



**a- Mode wagging:**

Le tableau IV-3, résume les différents modes de liaisons des groupements  $\text{SiH}_x$  ( $x=1, 2, 3$ ), qui ont été rapportés par différents groupes de recherche, d'après S. Lebib et al [13].

Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaisons	Matériaux	Références
625	$\text{Si}_3\text{-Si-H}$	Silicium poreux	[7, 16]
660	$\text{Si-Si-H}_2$	Silicium poreux	[7, 16]
715	$\text{Si-Si-H}_3 ?$	Silicium poreux	[7, 16]
620	-----	$\mu\text{c-si :H}$	[10]
630	-----	$\mu\text{c-si :H}$	[10]
660		$\mu\text{c-si :H}$	[10]
638	$\text{Si-H}$	$\text{a-Si :H}$	[13, 17]
622-634	$\text{Si-H}$	$\text{pm-Si :H}$	[13]

**Tableau IV-3: Résumé des différents modes  $\text{SiH}_x$  rapportés par des différents groupes de recherches [13].**

Nous résumons dans le tableau IV-4, les différents types de modes de vibrations et les configurations associées, rapportées dans la littérature.

Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaisons	Matériaux	Références
845	$\text{Si-H}_2$	$\text{nc-Si :H, a-Si :H}$	[17, 18]
859	$\text{Si-H}_3$ symétrique	$\text{nc-Si :H}$	[18]
873-876	$\text{SiH}_2$	$\text{pm-Si :H}$	[13]
890	$\text{SiH}_2$	$\text{nc-Si :H, a-Si :H}$	[17, 11]
905	$\text{SiH}_3$ dégénéré	$\text{nc-Si :H}$	[18]
906	$\text{Si}_2\text{-Si-H}_2$	Silicium poreux	[7]
907	$\text{SiH}_3$ symétrique	$\text{a-Si :H}$	[17]

*Le Tableau IV-4 résume les différents modes dans cette région.*

***b- Mode Stretching :***

Nous présentons dans le tableau IV-5, 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	[17, 19, 20]
2025	Surface des lamelles de (111)	c-Si	[21]
2033	Si-H en volume	a-Si :H après traitement du plasma par H <sub>2</sub>	[22]
2030-2035	Si-H sur les surfaces des amas et nanocristaux	pm-Si :H	[19, 23]
2024	Si-H en volume	μc-Si ;H	[18]
2050	Surface des lamelles de (111)		
2069-2072	Si-H sur la surface Si(111)	nc-Si :H	[18]
2075	Si-Si-H <sub>3</sub> ?	Silicium poreux	[7]
2079	Si-H en surface	a-Si :H	[24]
2081-2083	Si-H sur la surface (111)	nc-Si :H	[18]
2083-2090	Si-H sur les plans (111)	μc-Si ;H	[19]
2087	Si-H sur la surface (110)	nc-Si :H	[18]
2088	Si <sub>2</sub> -Si-H <sub>2</sub>	Silicium poreux	[7]
2094	SiH <sub>2</sub> en volume	a-Si :H	[20]
2106-2112	SiH <sub>2</sub> en surface	a-Si :H exposé au D	[20]
2099	SiH sur les surfaces Si(100)	nc-Si :H	[18]
2114	Si <sub>3</sub> -Si-H	Silicium poreux	[7]
2114	SiH <sub>2</sub> isolées	a-Si :H exposé au D	[20]
2136-2140	SiH <sub>3</sub> en volume	nc-Si :H	[20]
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	[20]

*Le Tableau IV-5 résume les différents modes dans cette région.*

### III- Spectroscopie de diffusion Raman :

Les résultats de la spectroscopie de diffusion Raman nous renseigne aussi sur la microstructure de nos couches minces.

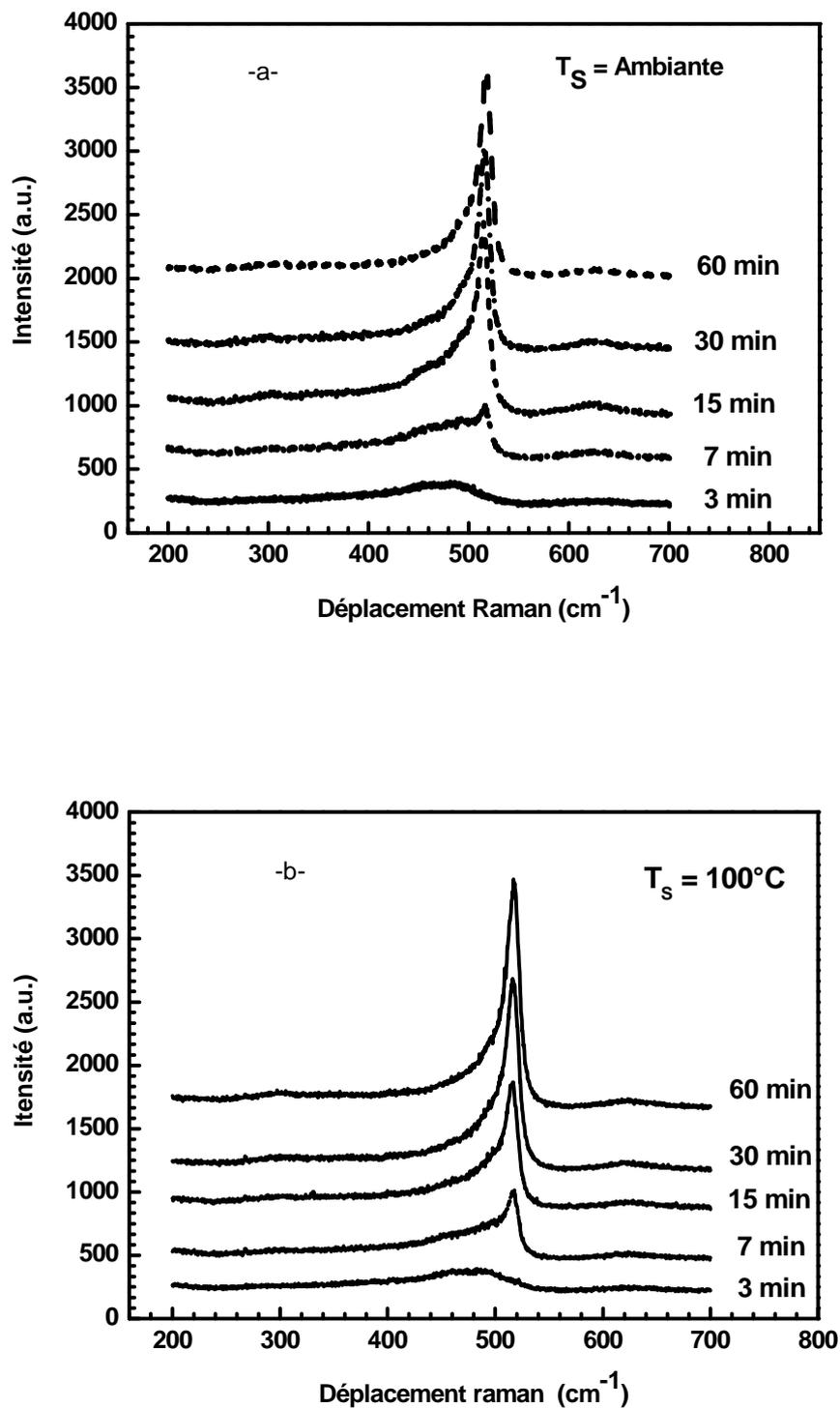
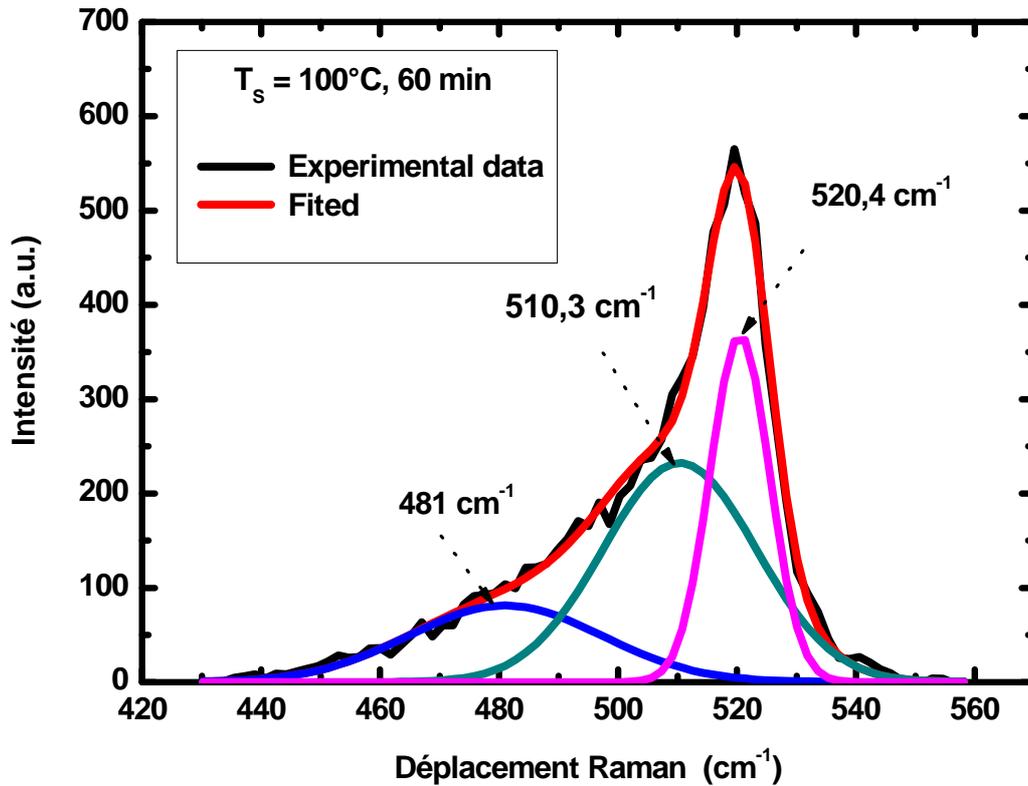


Figure IV-7: Variation du contenu en hydrogène avec le temps de dépôt, (a) T<sub>S</sub>=Ambiante, (b) T<sub>S</sub>=100°C.

Les figures IV-8 a et b, présentent la variation des spectres Raman obtenus pour nos films déposés à l'ambiante et à 100°C et à différents temps de dépôt (3, 7, 15, 30 et 60 minutes), dans la région de fréquence (400-600  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondant à la diffusion du premier ordre du mode (transverse optique) TO des vibrations Si-Si.

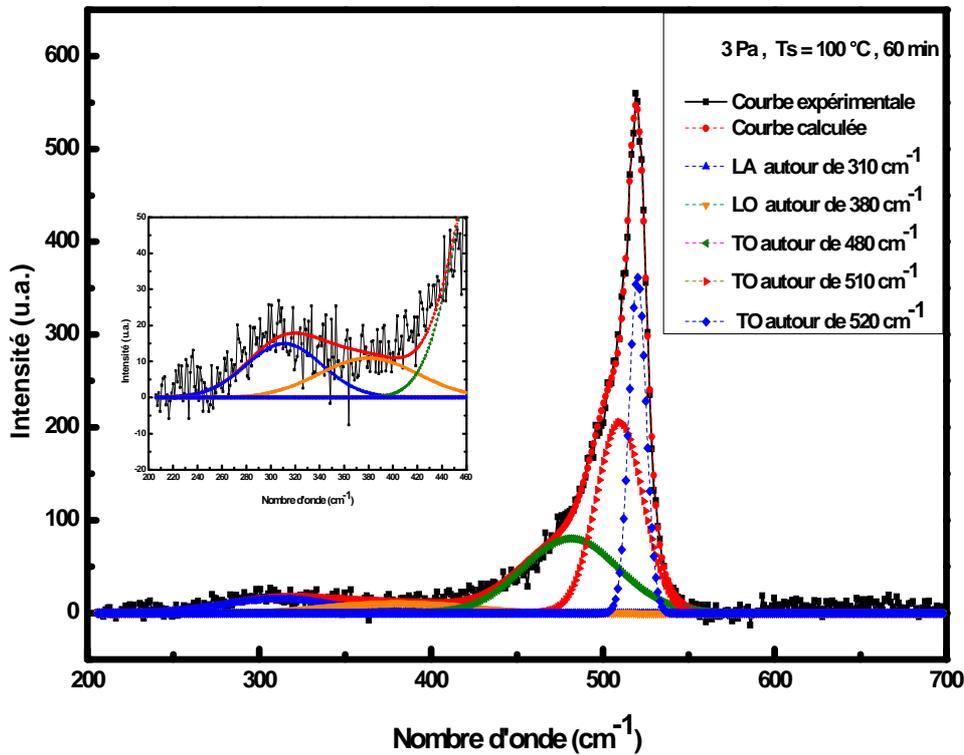
Concernant les films déposés à 3 minutes, le mode TO consiste en une bande localisée autour de 480  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique d'une structure amorphe de ces couches minces. Par contre la bande du mode TO correspondant aux autres échantillons déposés aux deux températures de substrat (Ambiante et 100°C) et aux différents temps de dépôt peuvent être très bien décomposés en trois gaussiennes. Une bande localisée à 480  $\text{cm}^{-1}$ , associée à la phase amorphe de nos films, une bande centrée autour de 510  $\text{cm}^{-1}$  que nous pouvons associer à la présence de petites cristallites de diamètres inférieure à 4 nm [25, 26]. Cette bande est aussi associée à la dilatation des liaisons Si-Si aux joints de grains [27,28]. Et la troisième bande située autour de 518-520  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée généralement aux cristallites de grandes tailles supérieures à 5 nm [29,30]. Une telle décomposition est présentée sur la figure IV-8, pour une couche mince déposée à 100°C et à 60 minutes. Nous notons bien qu'en faisant varier le temps de dépôt, un déplacement du pic à 520  $\text{cm}^{-1}$  est remarquable vers les petits/grands nombres d'onde. Cela est due essentiellement à l'effet de taille des cristallites et les tensions internes au matériaux [27,31].

Les résultats Raman indiquent clairement que la cristallisation s'initie à partir des premières minutes du dépôt (0-7 minutes) même pour une température de dépôt aussi inférieure que la température ambiante.



*Figure IV-8: Exemple de décomposition du spectre Raman d'un film déposé à 100°C et 60 minutes.*

Il est également à noter que d'autres raies situées aux alentours de 310 à 380 cm<sup>-1</sup>, 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. Pour toutes les couches nous avons trouvé que le mode **TO** est parfaitement ajusté en utilisant trois gaussiennes, centrées respectivement aux alentours de 480 cm<sup>-1</sup>, 510 cm<sup>-1</sup> et de 518-520 cm<sup>-1</sup>. Nous avons présenté sur la figure IV-9, un exemple de décomposition obtenue pour une couche déposée à 100 °C et à 60 minutes. Nous avons représenté également sur cette figure les raies correspondant aux modes **LA** à 310 cm<sup>-1</sup> et **LO** à 380 cm<sup>-1</sup>.



**Figure IV-9 : Exemple de décomposition d'un spectre Raman typique obtenu pour une de nos couches de silicium microcristallin.**

Des résultats similaires concernant le mode (TO) ont été rapportés dans d'autres travaux [32-34]. 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  $510\text{ cm}^{-1}$ , selon certains auteurs [32], cette composante intermédiaire proviendrait de la dilatation des liaisons Si-Si aux joints de grains. Selon d'autres [33, 34], cette composante est due à la présence dans les couches de nano grains dont la tailles est inférieure à  $30\text{ \AA}$ . Concernant la composante située autour de  $518\text{-}520\text{ cm}^{-1}$ , elle est caractéristique d'une structure cristalline plus importante due en général à des grains de tailles supérieurs à  $50\text{ \AA}$  [26-28].

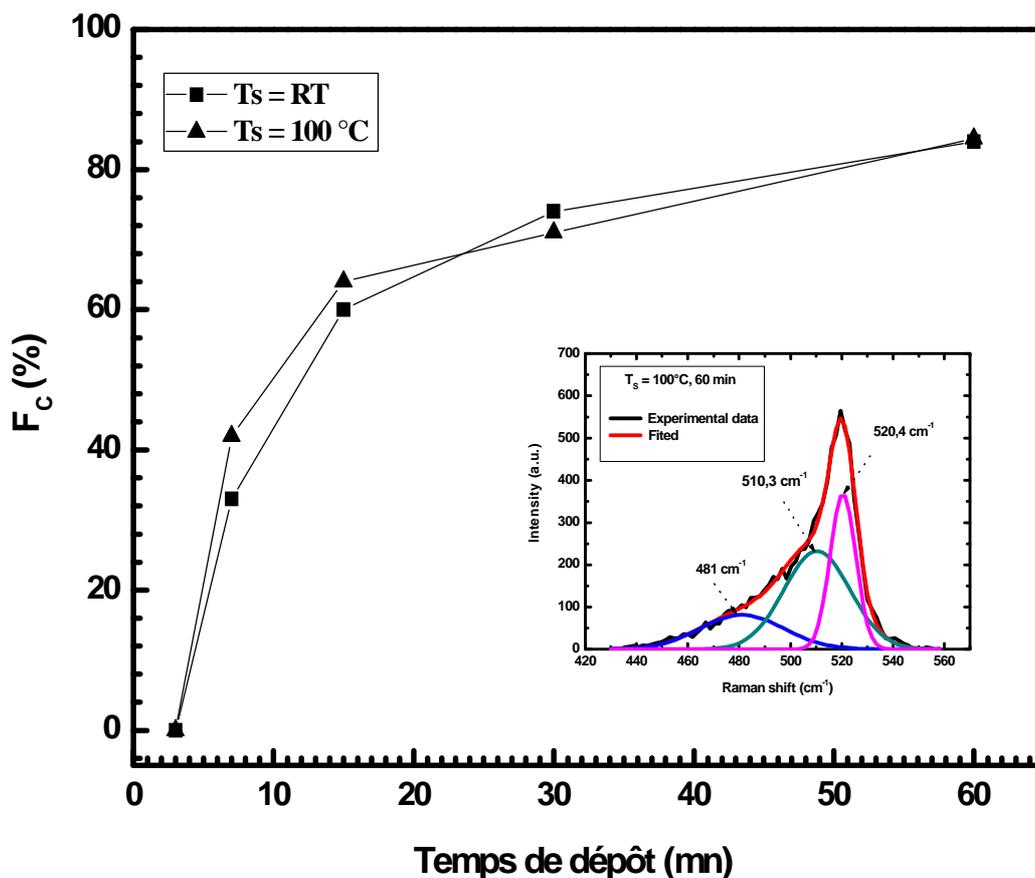
A partir des spectres, nous pouvons estimer la fraction volumique cristalline dans nos films. Tous les groupes de recherche considèrent que les composantes  $510$  et  $520\text{ cm}^{-1}$  comme une partie inhérente à la cristallinité. Afin de calculer cette fraction cristalline, nous avons utilisé la décomposition du mode (TO) en gaussiennes comme il a été décrit au chapitre III-III-5. 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. Les résultats sont résumés dans le tableau IV-6:

Température de dépôt	Time (min)	D (Å)	C <sub>H</sub> (at.%)	f <sub>C</sub> (%)
RT	3	457	28	-----
	7	732	22.5	33
	15	3014	15	60
	30	3426	12.5	74
	60	8610	10	84
100°C	3	434	16.5	-----
	7	650	13.5	42
	15	2079	12	64
	30	4446	10	72
	60	5851	8.5	85

*Le Tableau IV-6: résumé des résultats du calcul de la fraction cristalline dans nos films.*



*Figure IV-10 : Variation de la fraction cristalline avec le temps de dépôt pour les couches déposés à l'ambiante et 100°C.*

A partir de la figure IV-10, nous pouvons remarquer que la cristallisation s'initie pratiquement aux premières minutes du dépôt et cela pour les deux températures de dépôt (Ambiante et 100°C). Aussi nous notons que les films déposés à 100°C sont légèrement plus cristallins que ceux déposés à l'ambiante.

Les spectres Raman peuvent également nous permettre de déterminer les contraintes locales dans les couches qui peuvent être calculées par la relation suivante [35]:

$$\sigma(\text{MPa}) = -250\Delta\omega(\text{cm}^{-1})$$

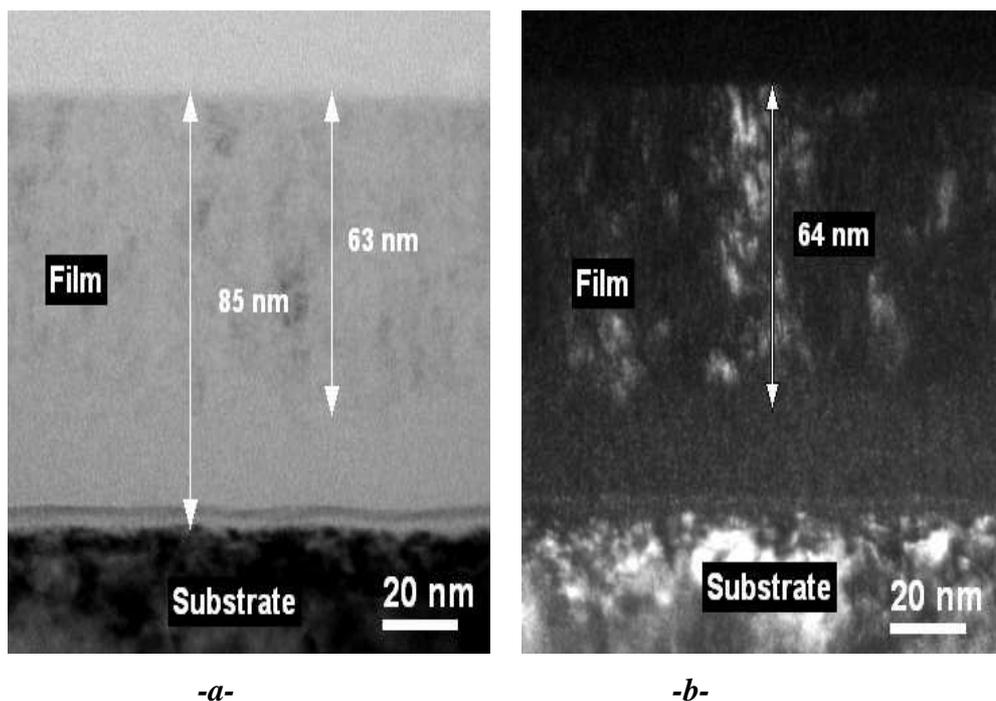
Où  $\Delta\omega = \omega_s - \omega_0$  avec  $\omega_0$  correspondant au nombre d'onde du phonon optique d'un échantillon de silicium cristallin libre de contraintes ( $\omega_0 = 520.5\text{cm}^{-1}$ ) et  $\omega_s$  au nombre d'onde d'un échantillon contraint. Le tableau IV-7 résume les contraintes locales calculées par cette méthode. Considérant que les mesures Raman ont été effectuées avec une résolution de  $3\text{ cm}^{-1}$ , on peut présumer que la contrainte locale de ces échantillons est quasi nulle. Cependant nous avons estimé dans nos films des contraintes de tension, d'intensité relativement faible. Ces contraintes sont généralement dues à la taille et à la distribution des cristallites dans la matrice amorphe dans nos couches. Nous remarquons que nos échantillons déposés à  $100^\circ\text{C}$  sont relaxés que ceux déposés à l'ambiante et cela due à la température de dépôt [2].

<b>Pression (Pa)</b>	<b>Ts (°C)</b>	<b>Position du Pic TO</b>	<b>Contraintes (MPa)</b>
<b>3</b>	<b>25</b>	<b>518.34</b>	<b>540.00</b>
	<b>100</b>	<b>520.46</b>	<b>010.00</b>
	<b>150</b>	<b>520.01</b>	<b>122.50</b>
	<b>200</b>	<b>518.28</b>	<b>555.00</b>

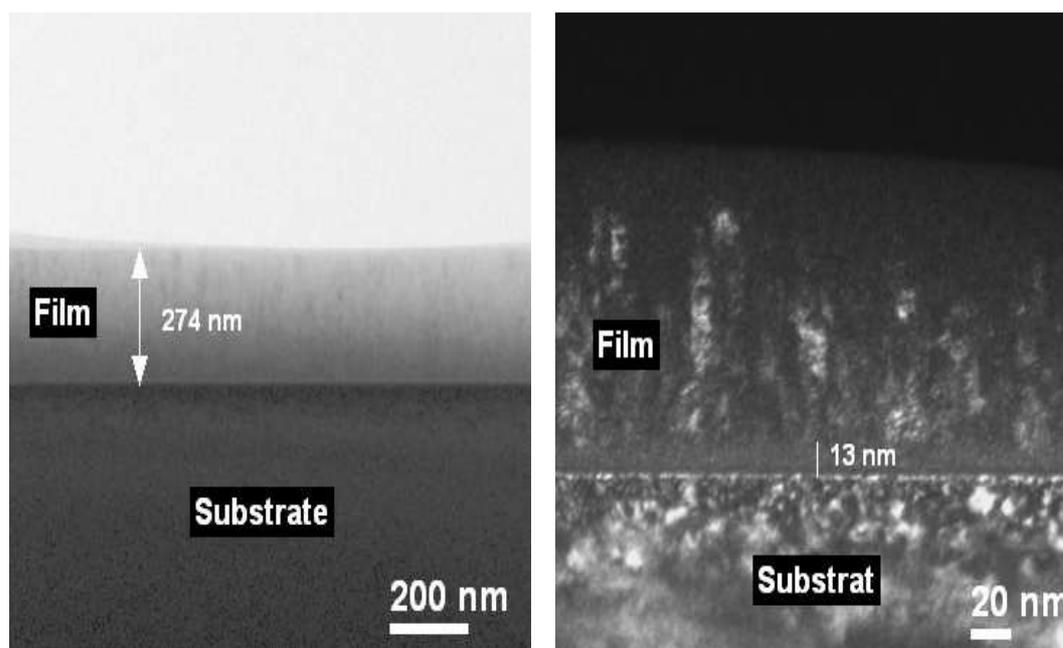
*Tableau IV-7 : Valeurs des contraintes dans nos films.*

#### IV- Microscopie électronique à transmission (METC) et à haute résolution (METHR) :

Nous avons aussi mis en évidence les changements structuraux de nos films par des mesures de microscopie électronique en transmission conventionnelle (METC) et à haute résolution (HRTEM). Vu l'orientation cristalline des substrats dans la direction [100], l'observation de nos films a été faite le long de la direction [110] afin d'avoir le faisceau parallèle à l'interface film/substrat.

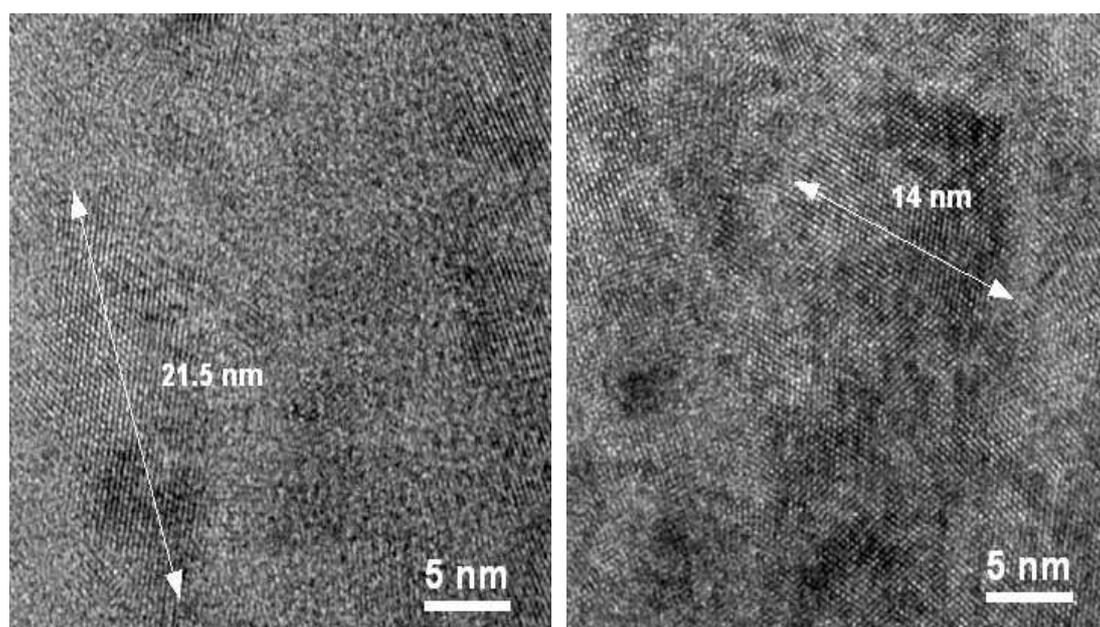


*Figure IV-10 : Image typique METC du films déposé à l'ambiante et à 7 min (a -champ claire, b- champ sombre).*



**Figure IV-11 : Image typique METC du films déposé à l'ambiante et à 30 min (a -champ claire, b- champ sombre).**

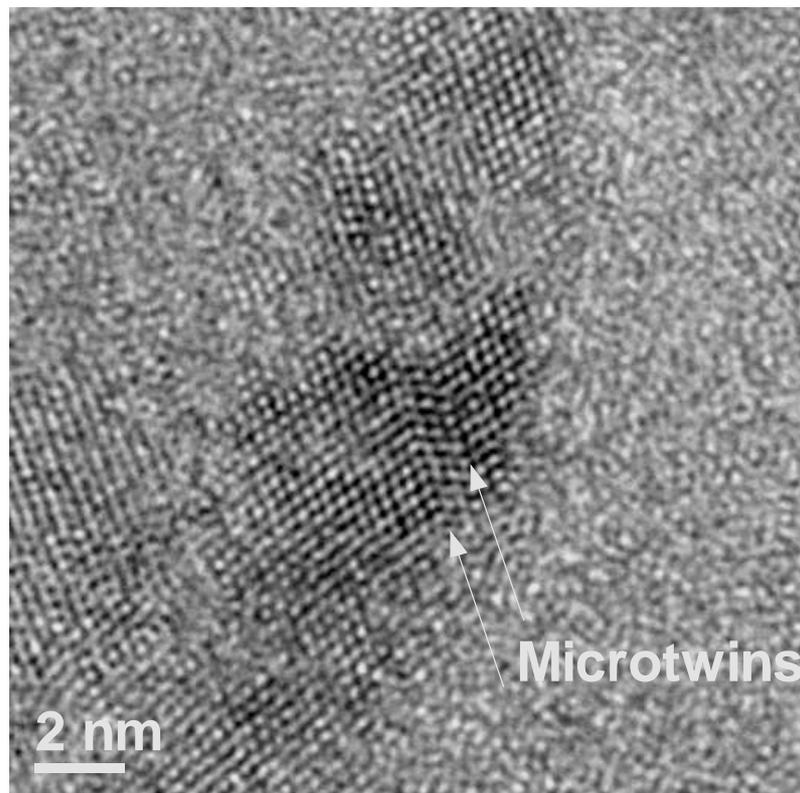
Nous présentons sur les figures IV-10 et 11 des images typique METC obtenues pour deux couches minces déposés à la température ambiante et à 7 et 30 minutes sous le champ claire et sombre. Nous notons bien le substrat de silicium (100) et la couche. Nous distinguons également deux principales régions, une couche amorphe et une autre à caractère cristallin pour les couches déposées à des temps supérieures à 3 minutes.



**Figure IV-12: Image typique HRTEM du films déposé à l'ambiante et à 30 min.**

Ces résultats sont confirmés par les images HRTEM (figure IV-12) pour l'échantillon déposé à 7 minutes et à l'ambiante. Nous remarquons de larges cristallites baignant dans la matrice amorphe du silicium. La taille moyenne des cristallites dans nos films est de l'ordre de 15 nm. Cette moyenne statistique est calculée sur la mesure de 10 grains ou cristallites.

La figure IV-13, présente un grain de silicium montrant un défaut typique "microtwins" remarqué souvent dans les dépôts par cette technique RFMS.



**Figure IV-13 : Micrographie d'un grain de silicium montrant un défaut typique (Microtwins) des dépôts par RFMS.**

### V- Exodiffusion de l'hydrogène:

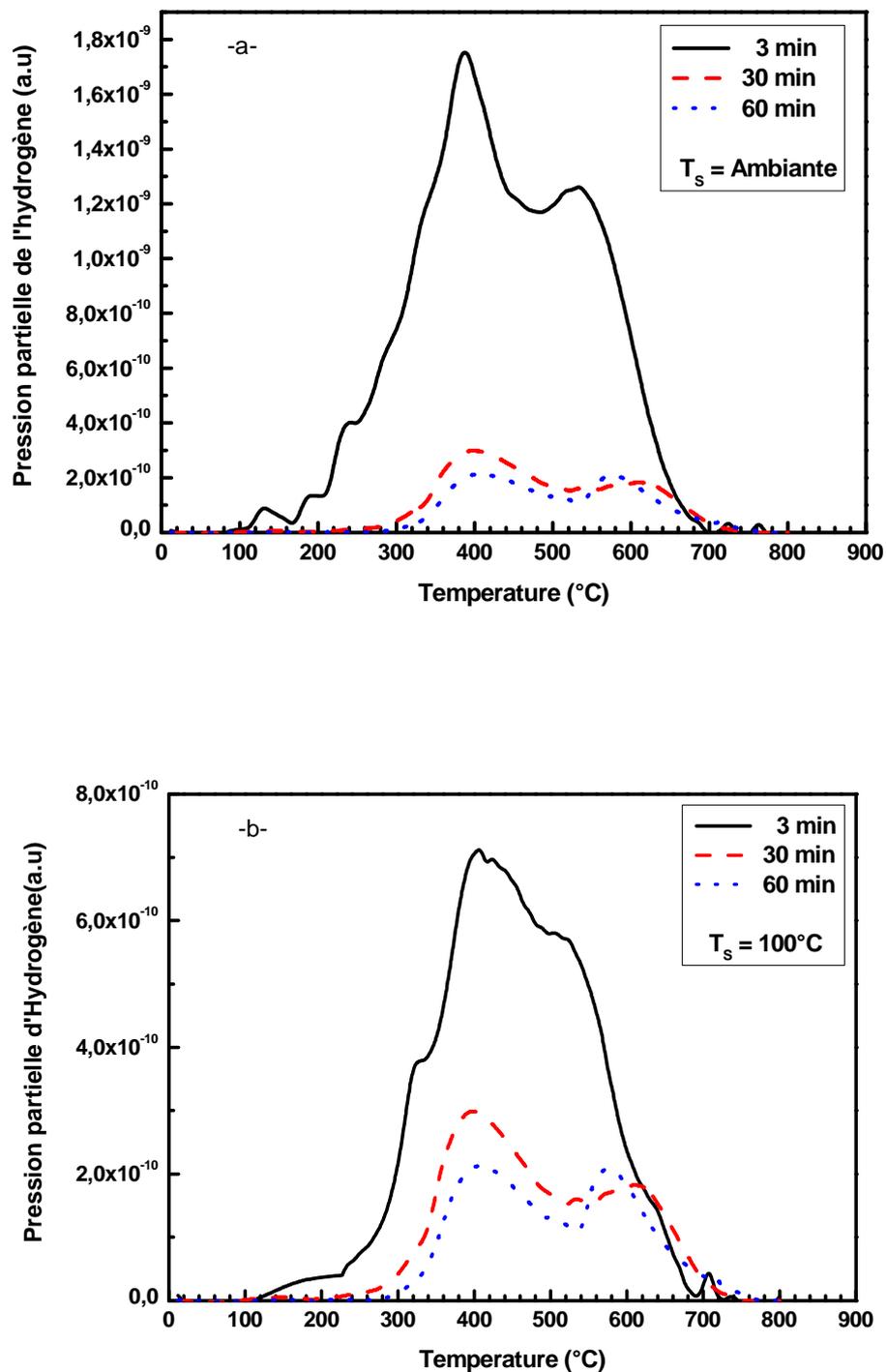


Figure IV-14 : Spectres typique d'exodiffusion de l'hydrogène de nos couches.

Afin de compléter notre analyse, nous avons aussi procédé à des mesures d'effusion de l'hydrogène de nos films. Les figures IV-14 a et b, présentent les spectres typiques de nos films déposés à l'ambiante et à 100°C et à 3, 30 et 60 minutes.

Ces figures confirment bien les résultats précédents et nous remarquons bien la décroissance de l'intensité de l'effusion thermique de l'hydrogène avec l'augmentation du temps de dépôt pour les deux températures de dépôt.

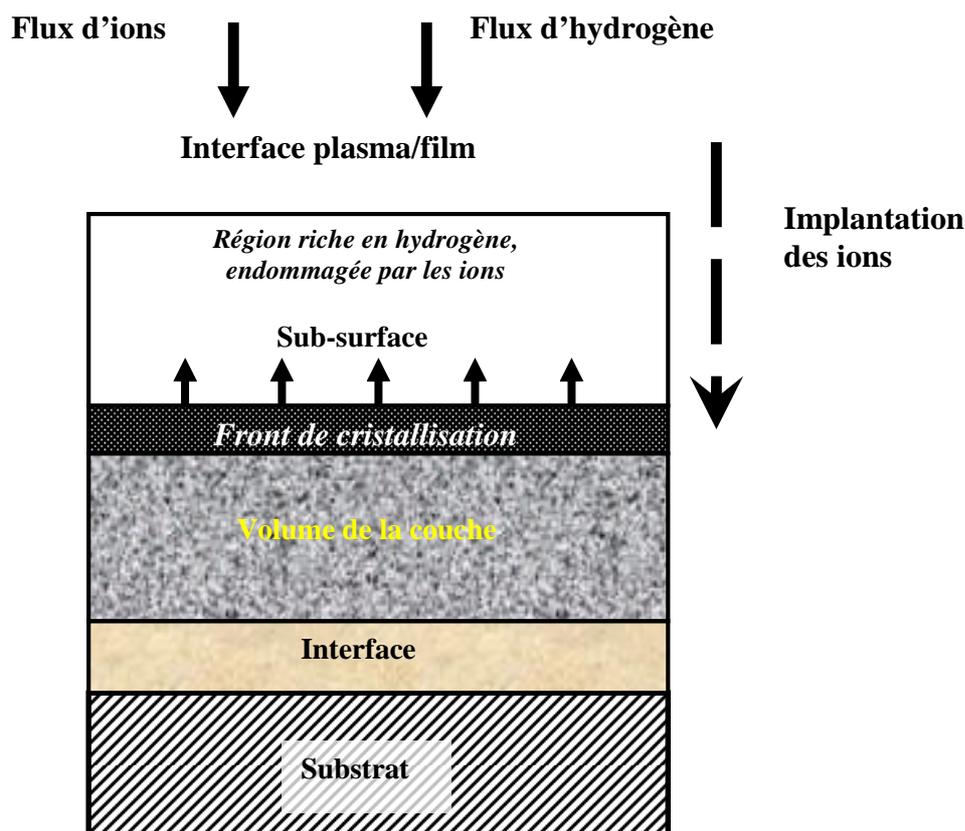
L'exodiffusion ou l'effusion thermique de l'hydrogène nous renseignent sur le contenu total en hydrogène lié et non lié.

L'épaule à 320°C sur le spectre déposé à 3 minutes à l'ambiante et à 100°C correspond à l'hydrogène faiblement lié dans et sur les surfaces des microcavités. La bande à 500°C est attribuée à l'hydrogène fortement lié et le pic à 400°C est dû à l'hydrogène lié aux joints de grains et la matrice amorphe.

Par ailleurs, la décroissance des intensités des bandes d'effusion thermique de l'hydrogène de nos couches observé sur les figures IV-14 (a et b) entre 3, 30 et 60 minutes est expliqué par le fait que cet hydrogène en augmentant la température diffuse premièrement dans la matrice amorphe jusqu'au seuil où la cristallisation s'initie à partir duquel l'hydrogène quitte la couche sous forme moléculaire.

## **VI-Synthèse et conclusion**

Généralement dans le processus de croissance de nos films de silicium nanocristallin hydrogéné (nc-Si :H), peut donner lieu à une structure en épaisseur comprenant 4 zones, comme il est indiqué sur la figure IV-14 .



**Figure IV-14 : Schématisation de la croissance de couches de silicium nanocristallin hydrogéné [36].**

En partant du substrat on a :

- a- **Une couche d'interface** qui est en général plus amorphe que le volume du matériau, c'est elle qui apparaît en premier lors du dépôt, puis sa structure et son épaisseur évoluent plus ou moins, jusqu'à disparaître complètement dans des conditions agressives (processus de gravure) [37].
- b- **Une couche de volume** qui est en général la mieux cristallisée, elle se situe juste au-dessus de l'interface, sa structure évolue jusqu'à l'état stationnaire.
- c- **Une sous couche**, située par-dessus, est en général plus endommagée que le volume, elle peut être plus ou moins cristalline, parfois avec une grande fraction de

vide. Son origine reste controversée, cependant des études récentes ont montré qu'elle est directement liée au plasma, en particulier au bombardement ionique [37] et à la diffusion de l'hydrogène [38, 40].

- d- *Une rugosité de surface*, celle-ci est simplement la surface apparente des cristallites. Elle renseigne parfois sur leur taille [41], il faut noter que les rugosités mesurées dépendent beaucoup de la technique de dépôt utilisée.

Ces études permettent d'avoir une schématisation de la croissance du nc-Si :H [39]. On peut avoir, à cause du dépôt des radicaux, une interface plus au moins amorphe avec le substrat. Au dessus on a une couche qui est fortement endommagée par le bombardement des ions lourds, c'est le processus de gravure. L'hydrogène diffuse à travers cette couche et au dessous d'une concentration critique, il aide à cristalliser la couche, derrière un front de cristallisation. Il faut noter que les cristallites ne croissent pas seulement vers le haut mais peuvent aussi croître latéralement au détriment de la phase amorphe [42]. On peut également observer une orientation préférentielle des cristallites [41, 43]. Ceci est attribué à des considérations thermodynamiques en rapport avec les minima locaux d'énergie libre du système [44]. La différence entre les couches microcristallines, en terme de taille et forme des grains, composition et épaisseur relative de chacune des quatre couches constituant le matériau pourrait s'expliquer par l'effet conjoint de la concentration d'hydrogène atomique et du bombardement ionique.

Il existe différents modèles [45-48] pour expliquer la croissance et les propriétés structurales de ce matériau. Tous ces modèles font contribuer à la fois des radicaux  $\text{SiH}_X$  qui fournissent de la matière, et de l'hydrogène atomique. Le rôle de l'hydrogène est encore sujet à controverse, et c'est ceci qui distingue les différents modèles. Il peut passiver la surface et donc permettre aux radicaux de diffuser vers un site plus favorable [44, 47]. Il grave aussi le silicium présent sur les parois du réacteur ou sur une cible de silicium cristallin [46] et qui vient se redéposer sur la surface en cours de croissance : c'est le transport chimique. Il diffuse dans le volume de la couche où il cristallise la phase amorphe [45] et où il peut se recombinaison pour former du  $\text{H}_2$ . Ceci est une réaction exothermique qui chauffe localement la matrice de silicium et qui permet donc sa cristallisation (recuit chimique). Ces derniers points sont encore sujets d'études [49]. Ces modèles n'incluent que les radicaux dans la croissance du nc-Si :H. En effet, il est connu que les ions peuvent contribuer jusqu'à 70% au dépôt [50]. Ces mêmes ions peuvent endommager la partie supérieure du matériau sur plusieurs dizaines de nm [37]. Ceci a conduit à un modèle de croissance unifié dans lequel les ions lourds

endommagent la surface du matériau, l'hydrogène diffusant à travers la couche endommagée. A partir d'une certaine concentration critique de l'hydrogène atomique le matériau est réordonné et l'on a ainsi un front de cristallisation qui avance au fur et à mesure que l'on dépose des radicaux sur la surface [51].

Tous ces paramètres (ions, radicaux, hydrogène atomique, etc....) affectent la structure de la couche, mais l'amplitude de leur effet dépend aussi des propriétés du substrat. On peut expliquer les effets de sélectivité du substrat par :

- a- La différence du coefficient de diffusion des radicaux à sa surface [52],
- b- Les défauts en surface qui peuvent agir comme des sites de nucléation,
- c- La pseudo épitaxie qui se produit lorsqu'on dépose sur du silicium monocristallin [38],
- d- La diffusion de l'hydrogène à travers le substrat [53].

Lorsque la concentration d'hydrogène est suffisante, le matériau est bien cristallisé, quelque soit le substrat. Sur le tableau IV-9, nous résumons les principaux paramètres influençant les propriétés structurales des couches de nc-Si :H.

Paramètre	Effets prédominant
<b>Substrat</b>	Sites de nucléation, diffusion des radicaux en surface, épitaxie, concentration locale d'hydrogène.
<b>Température</b>	Physico-chimie du plasma (dissociation, agglomération, chutes de potentiel, etc...), chimie de surface, diffusion des radicaux en surface, coefficient de diffusion de l'hydrogène en volume.
<b>Hydrogène</b>	Physico-chimie du plasma, gravure et cristallisation, relaxation du matériau, passivation de la surface.
<b>Pression, puissance</b>	Physico-chimie du plasma, énergie des ions incidents.

**Tableau IV-9 : Résumé des différents paramètres influençant les propriétés structurales des couches nc-Si :H.**

Enfin, l'analyse détaillée de la structure de nos films par ces différentes techniques citées le long de ce chapitre, nous révèle que la pression totale joue un rôle important sur la structure de nos couches de nc-Si :H. On montre l'existence d'une pression limite (seuil), située entre 2 et 3 Pa pour laquelle on assiste à une transition de la phase amorphe à celle nanocristalline. Par ailleurs, la température du substrat ne semble pas jouer un rôle important cette transition de phase mais plutôt sur la fraction volumique cristalline. En effet, les films déposés à la pression totale de 2 Pa semblent présenter une structure amorphe, alors que ceux déposés à 3 et à 4 Pa présentent une structure nanocristalline avec une fraction volumique cristalline variant de 71% à 90%, des tailles de nano-grains variant de 3 nm à 13 nm et une orientation préférentielle de ces nano-grains dans la direction (111).

**Références du chapitre IV :**

- [1]- R. Baghdad, D. Benkhal, X. Portier, K. Zellama, S. Charvet, J.D.Sib, M. Clin and L. Chahed, *Thin Solid Films* 3965-3970 (2008) 516.
- [2]- R.Baghdad, Thèse de Doctorat d'état, Université d'Oran, 2007.
- [3]- A. Yoshi goe, M. Nagsono, K. Mase, T. Urisu, S. Seki and Y. Nakagawa, *J. Synchrotron Radiation*, **2**, 196 (1995).
- [4]- J. Wang, B. Zou, M.A. El-Sayed, *J. Of. Molecular Structure* **508**, 87 (1999).
- [5]- G. Lucovsky, D.V. Tsu, *J. Vac. Sc. Technol.* **A5**, 2231 (1987).
- [6]- U. Kroll, J. Meier, A. Shah, S. Mikhaïlov, and J. Weber, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 4971.
- [7]- W. Theiß, *Surf. Sci. Rep.* 29 (1997) 91.
- [8]- D. Stryahilev, F. Diehl, and B. Schröder, *J. Non-Cryst. Solids* 266-269 (2000) 166.
- [9]- T. Itoh, K. Yamamoto, K. Ushikoshi, S. Nonomura, and S. Nitta, *J. Non-Cryst. Solids* 266-269 (2000) 201.
- [10]- D. Stryahilev, F. Diehl, and B. Schröder, *J. Non-Cryst. Solids* 266-269 (2000) 166).
- [11]- A. Achiq, R. Rizk, F. Gourbilleau, and P. Voivenel, *Thin Solid Films* 348 (1999) 74.
- [12]- 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 (2005) 33.
- [13]- S. Lebib, and P. Rocca I Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 104334.
- [14]- C. Monfredotti, F. Fizzotti, M. Boreo, P. Pastorino, P. Polesello, and E. Vittone, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 18046. [15]-
- [15]- H. Shanks, C.J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F.J. Demond, and S. Kalbitzer, *Phys. Status Solidi B*100 (1980) 43).
- [16]- T. Tsubo, T. Sakka, et Y.H. Ogata, *Phys. Rev.* **B 58**, 13863 (1998).
- [17]- G. Lucovsky, R.J. Nemanich, and J.C. Knights, *Phys. Rev.* **B 19**, 2064 (1979).
- [18]- D. C. Mara, E.A. Edelberg, R.L. Naone, et E.S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 16**, 3199 (1998).
- [19]- W.B. Jackson et C.C. Tsai, *Phys. Rev.* **B 45**, 6564 (1992).
- [20]- S. Agrawal, A. takano, M.C.M. Van de Sanden, D. Maroudas, et E.S. Aydil, *J. Chem. Phys.* **117**, 10905 (2002).
- [21]- Y. S. Kim et K.J. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1773 (2001).
- [22]- A. Von Keudell et J.R. Abelson, *J. Appl. Phys.* **84**, 489 (1998).

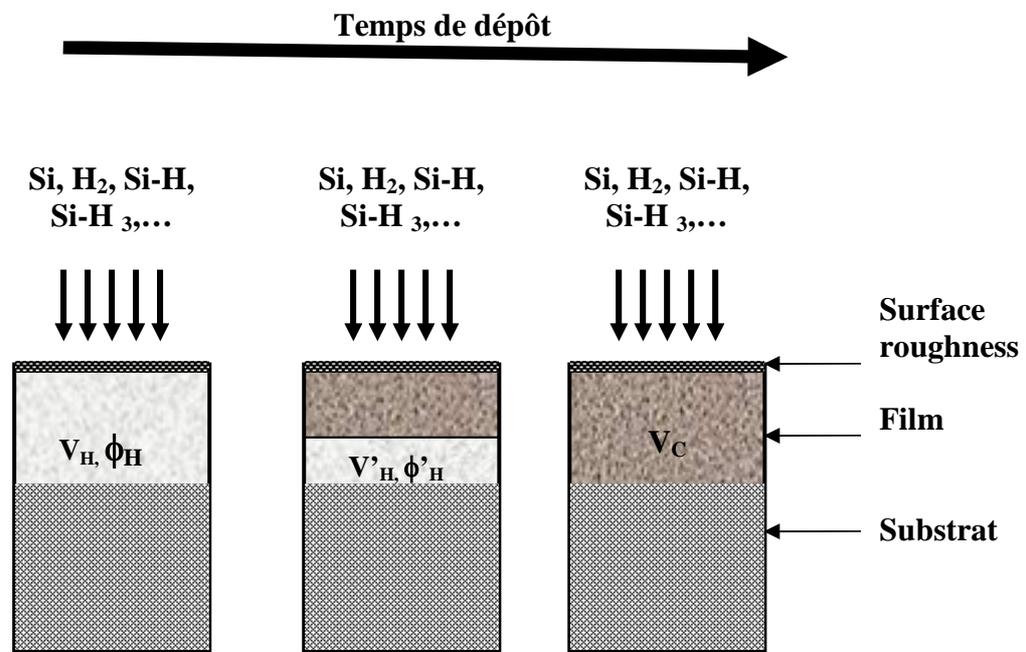
- [23]- S. Vignoli, R. Butté, R.Meaudre, M. Meaudre, et R. Brenier, *J. Phys. Conens. Matter* **15**, 7185 (2003).
- [24]- H. Fujiwara, Y. Toyoshima, M. Kondo, et A. Matsuda, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 38 (2000).
- [25]- G. Viera, S. Huet, and L. Boufendi, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 4175.
- [26]- H. Tourir, J. Dixmier, K. Zellama, J.F. Morhange, and P. Elkaim, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230** (1998) 906).
- [27]- Z. Iqbal, and S. Veprek, *J. Phys. C* **15** (1982) 377.
- [28]- C. Concalves, S. Chervet, A. Zeinert, M. Clin, and K. Zellama, *Thin solid Films* **403-404** (2002) 91
- [29]- C. C. Tsai, G. B. Anderson, R. Thompson and B.Walker, *J. Non-Cryst. Solids* **114** (1989) 151-153.
- [30]- I. Kaiser, N. H. Nickel, W. Fuhs and W. Pilz, *Phys. Rev. B* **58** (1998) R1718-R1721).
- [31]- S.C. Saha, and S. Ray, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 5713).
- [32]- S. Veprek, F.A. Sarott et Z. Iqbal, *Phys. Rev.* **B 36**, 3344 (1987).
- [33]- H.S. Mavi, A.K. Shukla, S.C. Abbi et K.P. Jain, *J. Appl. Phys.* **66**, 5322 (1989).
- [34]- Y. He, Y. Wei, G. Zheng, M.Yu, et M. Liu, *J. Appl. Phys.* **82**, 3408 (1997).
- [35]- E. Anastassakis, A. Pinczuck, E. Burstein, F.H. Pollak et M. Cardona, *Solid. State. Commun*, **8**, 133 (1970).
- [36]- J. E. Gerbi, and J.R. Abelson, *J. Appl. Phys.* **89**, 1463 (2001).
- [37]- B. Kalache, A. I. Kosarev, R. Vanderhaghen, and P. Roca I Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* **93**, 1262 (2003).
- [38]- A. Fontcuberta i Morral and P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids*, **299-302**,196 (2002).
- [39]- P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta I Morral, B. Kalache and S. Kaouit, *Solid State Phenomena*, **93**, 731 (2003).
- [40]- F. Kail, A. Fontcuberta i Morral, A. Hadjadj and P. Roca i Cabarrocas, *Phil. Mag* **B 84**, 595 (2004).
- [41]- E. Vallat-Sauvain, U. Kroll, J. Meier, A. Shah , and J. Pohl, *J. Appl. Phys.* **87**, 3137 (2000).
- [42]- M. Tzolov, F. Finger, R.Carius, and P. Hapke *J. Appl. Phys.* **81**, 7376 (1997).
- [43]- S. Kumar, R. Brenot, B. Kalache, V. Tripathi, R. Vanderhaghen, B. Drévillon, and P. Roca I Cabarrocas, *Solid State Phenomena*, **80-81**, 237 (2001).

- [44]- R. Robertson, *J. Appl. Phys.* **93**, 731 (2003).
- [45]- C. C. Tsai, G. B. Anderson, R. Thompson, and W. Wecker, *J. Non-Cryst. Solids*, **299-302**, 196 (2002).
- [46]- S. Veprek, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **164**, 39 (1990).
- [47]- A. Matsuda and T. Goto, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **164**, 3 (1990).
- [48]- I. Shimizu, J.I. Hanna, and H. Shirai, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **164**, 195 (1990).
- [49]- F. Kail, these de Doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, France (2005).
- [50]- E. A. G. Hamers, A. Fontcuberta i Morral, C. Niikura, R. Brenot, and P. Roca i Cabarrocas, *J. App. Phys.* **88**, 3674 (2000).
- [51]- B. Kalache, thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique, Paris, France (2003).
- [52]- Y.Park and S. Rhee, *J. Appl. Phys.* **90**, 217 (2001).
- [53]- S. Hamma and P. Roca i Cabarrocas, *Thin Solid Films*, **296**, 11 (1997).

## Conclusion

Nous avons suivis les premières étapes de la croissance du silicium nanocristallin en faisant varier le temps de dépôt, afin de comprendre le mécanisme de la croissance induite du silicium amorphe. A partir des résultats présentés au chapitre IV, nous pourrions argumenter et dire que l'hydrogène joue un rôle très important dans la transition du silicium de la phase amorphe à la phase nanocristalline.

A partir des différentes techniques de caractérisations collectées, montrent clairement qu'à partir de première seconde à quelques minutes; la formation d'une sub-surface amorphe très riche en hydrogène.



La figure ci-dessus, présente schématiquement les premières étapes de la croissance du nc-Si:H. A partir de la dilution de l'hydrogène dans le plasma, l'hydrogène diffuse et forme une sub-surface amorphe de silicium très riche en hydrogène que nous appellerons phase d'incubation; avec un volume  $V_H$  et un excédent d'hydrogène  $\phi_H$ , accompagnant une gravure (ou bien décapage) de la surface du films. Quand la couche de silicium nanocristallin commence à croître par transport chimique, par gravure sélective par l'hydrogène ou par recuit chimique. L'hydrogène diffuse et quitte la couche conduisant à la diminution progressive du contenu totale en hydrogène, c'est-à-dire le volume  $V_H$  et  $\phi_H$  [1,2].

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les mécanismes de croissance du nc-Si:H, comme la diffusion en surface [3,4], la gravure sélective [5,6].

Dans le modèle de diffusion en surface (*surface diffusion*), un grand flux en hydrogène venant en surface provoque l'augmentation de la mobilité des précurseurs en déposition sur la surface du substrat. Par ailleurs, le modèle de la gravure sélective (*selective etching*), les deux phases amorphe et cristalline sont supposés être en dépôt simultanément mais l'hydrogène sélectivement grave ou bien décape la surface amorphe riche en hydrogène en faisant partir l'hydrogène et provoquant la cristallisation de cette couche.

Nos films cristallisent à des températures très basses (Ambiante, 100°C) que ceux déposés par une cristallisation thermique. Nous pouvons expliquer la cristallisation de nos couches, en s'adhérant au mécanisme du recuit chimique (*chemical annealing*) où la cristallisation est due principalement au recuit des liaisons faibles Si-Si dans la sub-surface amorphe riche en hydrogène [7-11].

Ces mécanismes de la cristallisation induite par l'hydrogène et qui sont à l'échelle atomique restent cependant non clairs. Cependant la relaxation des liaisons Si-Si, résulte dans la transformation des défauts structuraux tel que les joints de grains et les microcavités. Finalement, ces mécanisme à l'échelle atomique comme les réactions chimiques de m'hydrogène avec les liaisons faibles Si-Si, la gravure sélective de l'hydrogène et le transport chimique, jouent un rôle important dans la nucléation et la croissance du silicium nano structuré.

Références:

- [1]- F. Kail, A. Hadjadj and P. Roca I Cabarrocas, Thin Solid Films 126-131 (2005) 487.
- [2]- N. Pham, A. Hadjadj, P. Roca I Cabarrocas, O. Jbara and F. Kail, Thin Solid Films 517 (2009) 6225-6229
- [3]- K. Nomoto, Y. Urano, J. L. Guizot, G. Ganguly and A. Matsuda, Jpn. J. Appl. Phys.2, 29 (1990) L1372-L1375.
- [4]- M. Katyar and J. R. Ablson, Mater. Sci. Eng. A 304 (2001) 349-352.
- [5]- N. Layadi, P. Roca i Cabarrocas, B. Drevillon and I. Solomon, Phys. Rev. B52 (1995) 5136-5143.
- [6]- A. Fontcuberta i Morral, J. Bertomeu and P. Roca i Cabarrocas, Mater. Sci. Eng. B 69 (2000) 559-563
- [7]- R. Baghdad, D. Benkhal, X. Portier, K. Zellama, S. Charvet, J.D.Sib, M. Clin and L. Chahed, Thin Solid Films 3965-3970 (2008) 516.
- [8]- I. Kaiser, N. H. Nickel, W. Fuhs and W. Pilz, Phys. Rev. B 58 (1998) R1718-R1721.
- [9]- J. J. Boland and G. N. Parsons, Science 256 (1992) 1304-1306.
- [10]- N. H. Nickel, W. B. Jackson, Phys. Rev. B 51 (1995) 4872-4881.
- [11]- H. Shirai, J. Hanna and I. Shimizu, Jpn J. Appl. Phys 2 30 (1991) L679-682.

## *Annexe 1*

### *Mécanisme de croissance des couches*

#### *1- Processus de pulvérisation au niveau de la cible :*

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

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

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

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

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

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

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

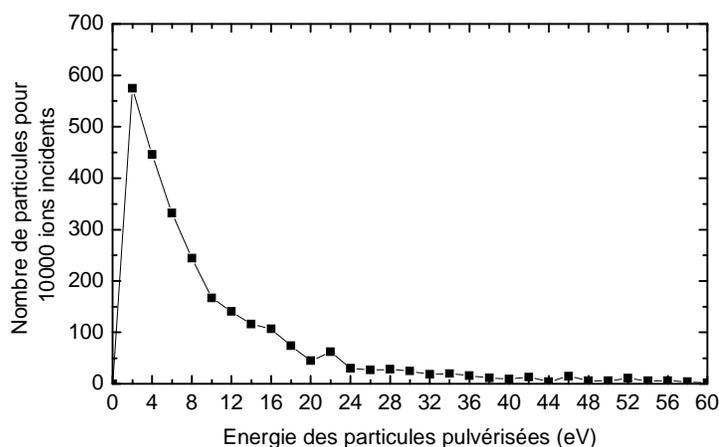
De nombreuses études concernant la pulvérisation du silicium par un plasma d'hydrogène pur ont été réalisées [1-3]. Les études sur le mécanisme de réaction du plasma d'hydrogène avec la cible de silicium ont montré que les produits de réaction sont principalement des espèces  $SiH_2$  et  $SiH_3$  et,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

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

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

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

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



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

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

## **2- Modèle de croissance :**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

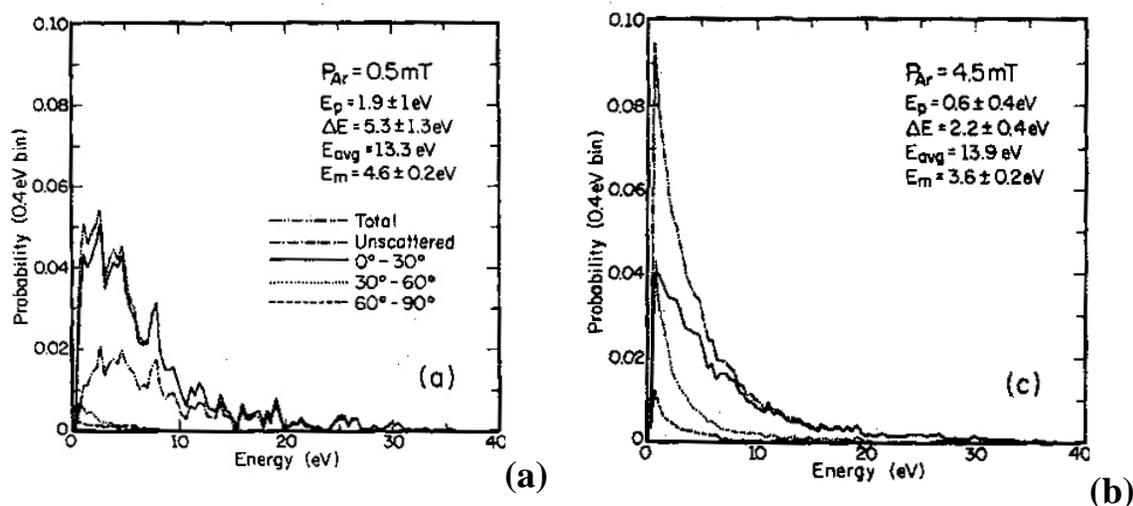
En conclusion, les résultats obtenus sur l'étude structurale des couches minces de nc-Si : H sont en bon accord avec les prédictions des modèles de relaxation des joints de grains et d'impuretés.

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

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

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

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



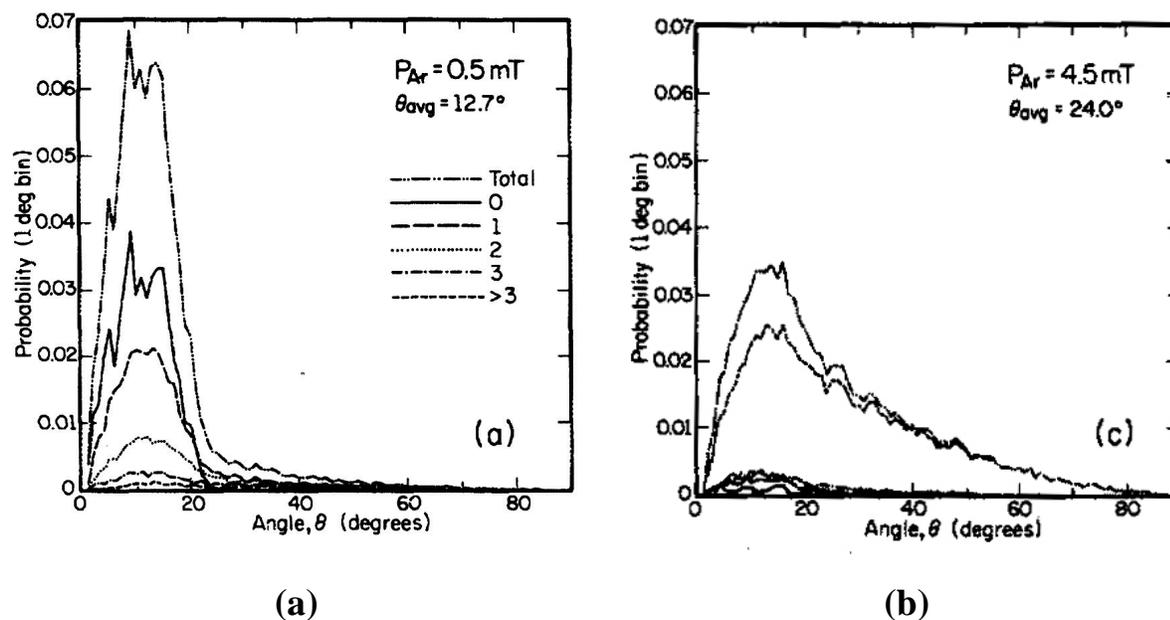
**Figure 1 : Probabilité que les atomes de silicium arrivent sur le substrat avec une énergie donnée, pour deux pressions d'argon (a) 0.5 mTorr (0.03 Pa) et (b) 4.5 mTorr (0.6 Pa) [8].**

Les résultats de la simulation montrent que la distribution en énergie ainsi que la probabilité que les atomes de silicium arrivent sur le substrat avec une énergie donnée, dépendent de la pression d'argon. L'augmentation de la pression totale tend d'une part à diminuer la distribution en énergie des atomes de Si arrivant sur le substrat et d'autre part à augmenter la probabilité d'avoir des particules de basses énergies et donc d'avoir des particules thermalisées ou quasithermalisées (énergie  $< 0.26 \text{ eV}$ ). Le pourcentage de particules quasithermalisées augmentent de 5.3% pour une pression de 0.2 Pa à 31% pour une pression de 0.7 Pa. Cette augmentation entraîne une diminution de la probabilité qu'un atome de silicium arrive sur le substrat. Dans notre cas, nous avons utilisé des pressions d'argon plus élevées d'Argon variant de 0.6 à 2.1 Pa (car on a utilisé 30% Ar et 70%  $\text{H}_2$  dans le mélange gazeux), on peut donc supposer que la majorité des atomes de silicium sont quasithermalisés. Tous ces résultats peuvent donc expliquer la diminution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale (2 à 4 Pa) pour nos échantillons (Tableau 1).

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

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

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



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

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

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

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

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