

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ IBN KHALDOUN DE TIARET.



FACULTE DE SCIENCE DE LA MATIERE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire

Présenté par :

DJILALI Nour El Houda

Pour obtenir le diplôme de Master

Option : Technologie et physique des couches minces nanostructurées

Sujet :

**MODÉLISATION DES MESURES D'EFFUSION THERMIQUE DE
L'HYDROGÈNE DU SILICIUM AMORPHE NANOSTRUCTURE
(POLYMORPHE)**

Soutenue le 21 Juin 2017

Devant le jury :

<i>Mr N. Hadj- Zoubir</i>	<i>Professeur</i>	<i>Président</i>	<i>U.TIARET</i>
<i>Mr R. BAGHDAD</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>U.TIARET</i>
<i>Mr A. LARABI</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Examineur</i>	<i>U.TIARET</i>
<i>Mr D.D. SENOUCI</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Directeur de Mémoire</i>	<i>U.TIARET</i>

2016/2017

Remerciement

Tout d'abord nous remercions ALLAH le Tout puissant, qui nous a aidés à réaliser ce travail qui s'est déroulé au du laboratoire de Génie physique du Département de physique (Faculté des sciences de ma Matière) de l'Université Ibn Khaldoun à Tيارت.

Nous tenons tout d'abord à remercier celui qui a bien voulu diriger cette contribution, monsieur le professeur Dj. Senouci, pour nous avoir fait confiance, nous avoir guidés, encouragés et conseillés tout au long de nos trois mois de séjour au laboratoire. Nous avons énormément apprécié sa gentillesse, sa disponibilité et la grande patience qu'il a manifestée à notre égard.

Comme nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à monsieur le professeur N. HADJ ZOUBIR, d'avoir bien voulu présider notre jury de soutenance.

Monsieur le professeur R. BAGHDAD. Pour cela et pour avoir accepté d'être membre du jury, nous l'en remercions vivement.

Monsieur A. LARABI, docteur en physique pour cela et pour avoir accepté d'être membre du jury, nous l'en remercions vivement

De plus, nous exprimons notre sincère gratitude à tous les enseignants de l'Université Ibn Khaldoun qui nous ont si bien encouragés, soutenus et aidés à approfondir et consolidé nos connaissances scientifiques. Nous espérons, grâce à eux, continuer notre quête du savoir.

Enfin, un grand merci à tous les camarades de promotion et les amis présents ou absents, pour leur sincère amitié et confiance, et à qui nous devons reconnaissance et attachement.

Liste des figures

Chapitre I : le silicium hydrogéné

- Figure I.1: Maille cubique conventionnelle de la structure diamant page 04
- Figure I.2 : Bandes d'énergie dans le silicium page 05
- Figure I-3 :vue schématique de l'arrangement atomique dans la structure (a) cristalline, (b) amorphe. page 05
- Figure I-4 : Représentation schématique de la structure atomique : une paire De liaisons pendantes(a), une liaison pendante isolée (b) page 06
- Figure I-5-a :Structure du réseau du silicium cristallin(c-Si) page 07
- Figure I-5-b : Structure du silicium amorphe Hydrogéné (a-Si-H) avec des Liaisons Si-Si et Si-H
- Figure I-6 :Profil de densité d'états du silicium amorphe hydrogéné page 08
- Figure I-7 : A la différence du c-Si (a) : Présence de queues de bande D'états localisés (états dans la bande interdite) dans a-Si-H (b) page 09
- Figure I-8 : Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide page 15
- Chapitre II** :l'effusion thermique de l'hydrogène (modèle de calcul et exemples)
- Figure II-1 : Spectres de désorption thermique de deutérium à partir des surfaces de silicium (111) saturées page 23
- Figure II-2 : Spectres de désorption thermique de l'hydrogène à partir des surfaces de silicium (100) saturées page 23
- Figure II-3 : Modèles expliquant les mécanismes possibles de désorption de l'hydrogène à partir des sites SiH₂ sur des surfaces (100) : (a) un atome H issu de chaque site Si-H₂. (b) Les deux atomes H issu du même site SiH₂ page 24
- Figure II-4 : Spectre d'effusion de H₂ d'un échantillon de silicium poreux, $\beta = 15$ K/min. page 25
- Figure II-5 : Spectre d'effusion de SiH₃ page 26
- Figure II-6: spectres d'effusion thermique de deutérium à partir des couches a-Si:D préparées par plasma RF selon [9]. page 28
- Figure II-7: Spectres d'effusion thermique de l'hydrogène à partir des couches a-Si:H non dopées [14]. page 28
- Figure II-8 : Spectres d'effusion thermique de l'hydrogène à partir des couches μ c-Si-H préparées par plasma ECR [15]. page 29

Chapitre III : Résultats et discussions

- Figure III-1** : variation de la vitesse d'effusion avec la température pour $n = 1$. Page 33
Les Paramètres fixés sont : $E_a = 1.2 \text{ eV}$, $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $k = 10^{13} \text{ S}^{-1}$, $\beta = 10 \text{ K/min}$
- Figure III-2** : simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion page 33
du premier ordre pour différentes valeurs de β . Les paramètres introduits dans le programme sont : $E_a = 1.2 \text{ eV}$, $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ et $k = 10^{13} \text{ s}^{-1}$
- Figure III-3** : simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion page 34
du premier ordre pour différentes valeurs de E_a . Les paramètres introduits dans le programme sont : $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ et $k = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $\beta = 10 \text{ K/min}$
- Figure III-4** : variation de la vitesse d'effusion avec la température pour $n = 2$. Page 35
Les paramètres fixés sont : $E_a = 1.2 \text{ eV}$, $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, $k = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ et $\beta = 10 \text{ K/min}$
- Figure III-5** : simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion page 35
du second ordre pour différentes valeurs de β . Les paramètres introduits dans le programme sont : $E_a = 1.2 \text{ eV}$, $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ et $k = 10^{13} \text{ s}^{-1}$
- Figure III-6** : simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion page 36
du second ordre pour différentes valeurs de E_a . Les paramètres introduits dans le programme sont : $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ et $k = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $\beta = 10 \text{ K/min}$
- Figure III-7** : variation de la vitesse d'effusion avec la température pour page 37
la diffusion. Les Paramètres fixés sont : $E_a = 1.2 \text{ eV}$, $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $D_0 = 10^{-2} \text{ cm}^{-2}$ et $\beta = 10 \text{ K/min}$
- Figure III-8** : simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion page 38
de la diffusion pour différentes valeurs de β . Les paramètres introduits dans le programme sont : $E_a = 1.2 \text{ eV}$, $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ et $D_0 = 10^{-2} \text{ cm}^{-2}$
- Figure III-9** : simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion page 38
de la diffusion pour différentes valeurs de E_a . Les paramètres introduits dans le programme sont : $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ et $D_0 = 10^{-2} \text{ cm}^{-2}$, $\beta = 10 \text{ K/min}$
- Figure III-10** : simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion page 39
de la diffusion pour différentes valeurs de D_0 . Les paramètres introduits dans le programme sont : $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ et $E_a = 1.2 \text{ eV}$, $\beta = 10 \text{ K/min}$

- Figure III-11 : simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion de la diffusion pour différentes valeurs de d . Les paramètres introduits dans le programme sont : $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ et $E_a = 1.2 \text{ eV}$, $\beta = 10 \text{ k/min}$, $D_0 = 10^{-2} \text{ cm}^{-2}$ page 39
- Figure III-12 : Spectre d'effusion thermique de H_2 d'un échantillon pm-Si-H d'épaisseur $0.71 \mu\text{m}$. $\beta = 15 \text{ K/min}$. page 40
- Figure III-13 : Spectres d'effusion thermique de H_2 de deux échantillon pm-Si-H et un spectre du $\mu\text{c-Si-H}$. page 41
- Figure III-14: Spectres d'analyse thermique différentielle DSC et d'effusion thermique (EGA) de H_2 d'un échantillon pm-Si-H d'épaisseur $2 \mu\text{m}$ avec $\beta = 40 \text{ K/min}$ selon [1]. La figure en haut monte aussi des spectres DSC et EGA des films pm-Si-H d'épaisseur $5 \mu\text{m}$ pour $\beta = 40 \text{ K/min}$ et $\beta = 10 \text{ K/min}$ [9]. page 43
- Figure III-15 : Spectre d'effusion thermique de H_2 d'un échantillon pm-Si-H d'épaisseur $0.71 \mu\text{m}$. Pour différentes valeurs de β page 46
- Figure III-16 : ajustement linéaire de la fonction $\ln(D/E_D)$ en fonction de $(1/KT_P)$ pour l'échantillon pm-Si-H d'épaisseur $0.71 \mu\text{m}$. page 46

Table des matières

Introduction générale.....	1
<u>Chapitre I : le silicium hydrogéné</u>	3
I-1-INTRODUCTION	3
I-2- Propriétés du silicium monocristallin, amorphe et nanocristallin.....	3
I-2-1-Le silicium monocristallin.....	3
I-2-2- Le silicium amorphe non hydrogéné et hydrogéné.....	4
A- Le silicium amorphe non hydrogéné	4
B- Le silicium amorphe hydrogéné	5
C- Rôle de l'hydrogène dans a-Si-H	9
I-2-3- Le silicium microcristallin $\mu\text{c-Si-H}$	11
I-2-4- Le silicium polymorphe pm-Si-H	12
I-2-5- Le silicium poly-cristallin p c-Si- H.....	13
I-3- Les procédés de dépôt de couches minces du silicium	14
Références bibliographies	16
<u>Chapitre II : l'effusion thermique de l'hydrogène (modèle de calcul et exemples)</u>	17
II-1-INTRODUCTION	17
II-2-Principe de la technique de l'effusion thermique de l'hydrogène	17
II-3-Concepts théoriques : cas de la désorption	18
a- Dans le cas d'une réaction de désorption du premier ordre	18
b- Dans le cas d'une désorption du second ordre	19
c-Cas général d'une réaction d'ordre n quelconque	19
II-3-2-Modélisation des spectres TDS	20
II-4-Effusion limitée par la diffusion	21
II-4-1-Equation de la diffusion	21
II-4-2-Résolution de l'équation de la diffusion	22
II-5- Historique de l'effusion thermique de l'hydrogène dans le silicium	23
II-5-1-Cas du silicium monocristallin	23
II-5-2-Cas du silicium Poreux	25

II-5-3-Cas du silicium amorphe	26
II-5-4-Cas du silicium microcristallin	29
Références bibliographiques	30
Chapitre III : Résultats et discussions	31
III.1. INTRODUCTION	31
III.2. Méthode de modélisation	31
III.1.1. La désorption d'ordre n=1	32
III.1.2. La désorption d'ordre n=2	34
III.1.3. La diffusion	36
III-3-Identification de la nature des pics P1, P2 et P3	40
III-4-Modélisation des spectres d'effusion thermique	44
Références bibliographiques	48
Conclusion générale	49

INTRODUCTION

L'hydrogène est un élément clé dans la fabrication de la famille des semi-conducteurs à base du silicium à savoir le silicium amorphe nano/microcristallin et polymorphe. Il est connu par son rôle de passivation d'un grand nombre de liaisons pendantes et la relaxation partielle de réseau des atomes Si dans une matrice amorphe. Il permet ainsi de réduire la densité de défauts de 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} dans le a-Si à quelques 10^{15} cm^{-3} dans le a-Si-H ce qui a permis son utilisation dans les fabrications des transistors et dans la fabrication des cellules solaires. Quoique les propriétés optoélectroniques du matériau se dégradent sous illumination prolongée, (Effet Staebler-Wronski)

Son rôle dans la cristallisation du silicium amorphe est intensivement confirmé. La fabrication des couches du silicium nanocristallin et polymorphe nécessite une forte dilution en hydrogène dans la chambre de dépôt. Plusieurs études et modèles ont prouvé son rôle crucial dans la croissance de telles couches. Ces couches montrent un effet de dégradation très faible. Le silicium polymorphe matériau formé juste près des conditions de formations des poudres, est constitué des grains cristallins de quelques dizaines d'angströms incorporés dans une matrice amorphe. Il exhibe une forte mobilité des porteurs et une densité plus faible des défauts métastables sous illumination prolongée.

Les mesures d'effusion thermique de l'hydrogène sont largement utilisées pour étudier la stabilité et la localisation de l'hydrogène et son évolution dans la couche.

Le travail de ce mémoire consiste à interpréter et modéliser les spectres d'effusion thermique de l'hydrogène à partir des couches du silicium polymorphe de différentes épaisseurs et chauffées sous différentes vitesses.

Le mémoire consiste alors en trois chapitres

Dans le premier chapitre, nous exposons les différentes formes de silicium hydrogéné amorphe, nanocristallin et polymorphe avec leurs propriétés basiques.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons les différents modèles usuels utilisés dans l'ajustement des spectres TDS à savoir la désorption basée sur la théorie d'Eyring et la diffusion à partir d'une couche mince d'épaisseur finie.

Dans le chapitre trois nous traitons les résultats de modélisation en commençant par une identification des processus d'effusion relatifs à chaque pic, puis l'exposé des résultats de modélisation et en clôturant par une conclusion.

I-1-INTRODUCTION :

Le silicium amorphe (a-Si) fait partie de la famille des semi-conducteurs. Lors de sa première utilisation au début des années soixante, il n'était pas utilisable, car il contenait beaucoup de défauts (liaisons pendantes) qui en limitaient les performances. Ces liaisons pendantes sont des défauts qui agissent comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charges. Si, par un moyen quelconque, on incorpore de l'hydrogène dans la matrice du silicium amorphe a-Si, alors cet hydrogène va saturer une partie de ces liaisons pendantes. En faisant passer la densité de ces défauts de 10^{20} cm^{-3} à moins de 10^{16} cm^{-3} , l'hydrogène permet le dopage du matériau et son utilisation en tant que semi-conducteur. On parle alors de silicium amorphe hydrogéné (a-Si-H).

Jusqu'à aujourd'hui, environ 40 applications du silicium amorphe ont été identifiées. Quelques-unes sont déjà commercialisées, comme les TFT (Thin Film Transistor) dans les écrans plats à matrice active, les « linear image sensors » pour les appareils de fax, les cellules photovoltaïques et les tambours électro photographiques dans les appareils de photocopie [1].

I-2-Propriétés du silicium monocristallin, amorphe et nanocristallin :

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

Ces dernières années ont vu le développement d'un grand nombre de techniques originales pour le dépôt des films minces. La nécessité d'inventer de nouveaux matériaux pour les besoins du traitement de surface, de la microélectronique, des photopiles et du stockage de l'information, a motivé de nombreuses innovations techniques. Parmi toutes ces innovations, les méthodes de dépôt assisté par plasma sont parmi les plus fécondes, qu'il s'agisse d'une simple pulvérisation cathodique ou de processus plus complexes par exemple un plasma réactif [1].

I-2-1-Le silicium monocristallin:

Dans un cristal idéal de silicium les atomes sont arrangés selon la structure diamant avec une distance interatomique $d = 2,35 \text{ \AA}$ (Figure. I.1). La liaison entre les atomes les plus proches est de caractère covalent de type $3sp_3$. A ce type de liaison correspondent des états électroniques, qui sont couplés entre eux dans le potentiel périodique dans le cristal, conduisant à des bandes d'énergie permises et interdites pour les électrons.[2]

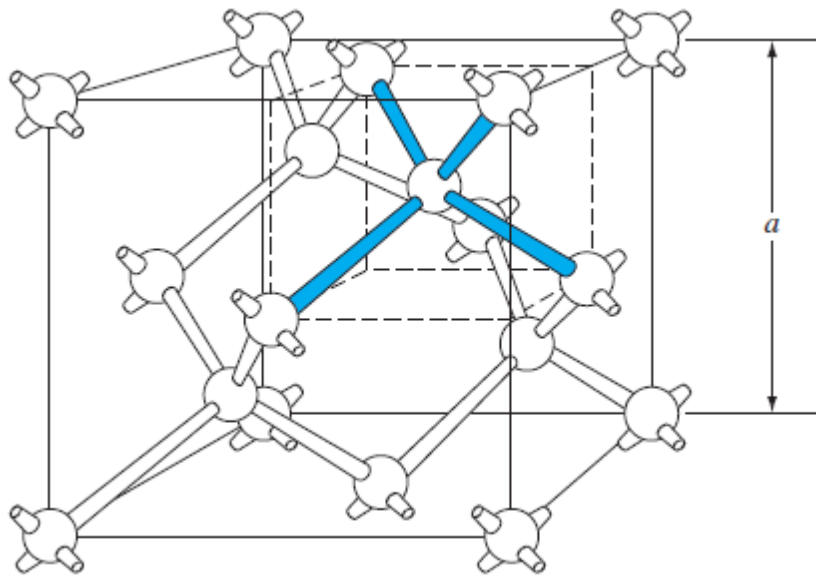


Figure I-1 : Maille cubique conventionnelle de la structure diamant.

La bande interdite, appelée « gap » séparant la bande permise inférieure, appelée bande de valence (BV) et pleine au zéro absolu, de la bande permise au-dessus, appelée bande de conduction (BC) et vide au zéro absolu, est égale à $E_g = 1,12 \text{ eV}$ à la température ambiante. Comme le minimum de la bande de conduction est repéré à un autre point dans la zone de Brillouin que le maximum de la bande de valence, on parle d'un gap indirect (Figure I.2), contrairement au gap direct comme par exemple dans le cas du semi-conducteur GaAs. La nature du gap et sa largeur E_g détermine l'échange des porteurs de charge entre les différentes bandes d'énergie et ainsi les propriétés électroniques du semi-conducteur [3].

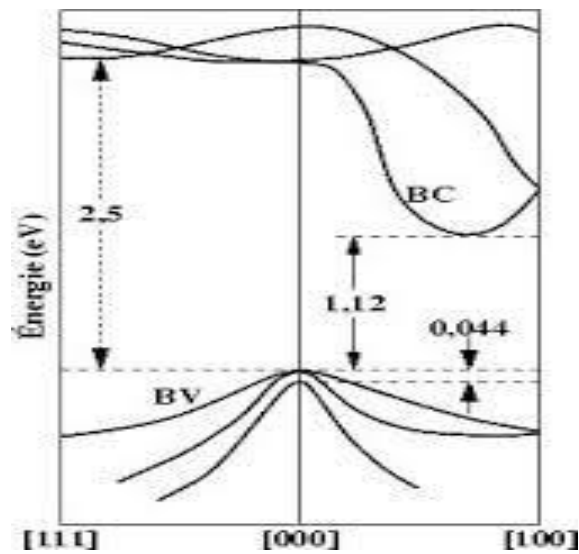


Figure I-2 : Bandes d'énergie dans le silicium

I-2-2- Le silicium amorphe non hydrogéné et hydrogéné :

A- Le silicium amorphe non hydrogéné :

Le silicium amorphe a-Si présente des variations non négligeables des longueurs et des angles de liaison, ce qui a pour conséquence d'éliminer l'ordre après quelques distances atomiques (Figure. I-3). A cause de ce désordre, des distorsions apparaissent dans le réseau, induisant une distribution des états électroniques, ce qui se traduit par l'apparition d'états localisés dans la "bande interdite", au voisinage du milieu, près du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction. Ces derniers états forment ce qu'on appelle les queues de bande.

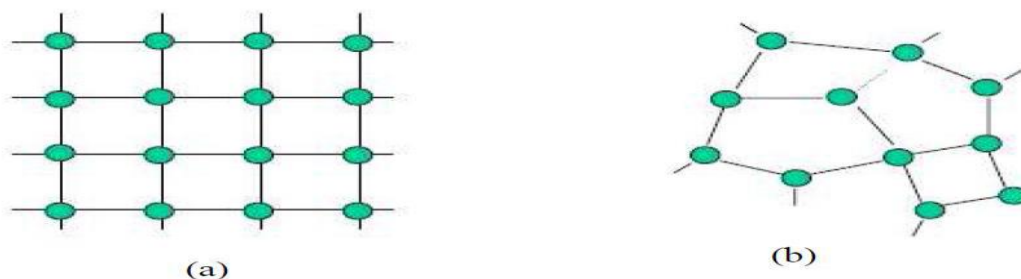


Figure I-3 : vue schématique de l'arrangement atomique dans la structure : (a) cristalline, (b) amorphe.

D'autre part, ces distorsions peuvent donner lieu à la formation de liaisons pendantes (Figure I-4). Ces dernières ont une très grande influence sur les propriétés électroniques du silicium amorphe. Elles sont caractérisées par la présence d'un électron célibataire de l'atome concerné. Un second électron peut aisément s'y fixer, pour former une paire d'électrons, le centre est alors chargé négativement.

Les liaisons pendantes constituent de ce fait des pièges à électrons très efficaces. L'électron célibataire peut aussi éventuellement quitter l'atome, laissant un centre chargé positivement[4].

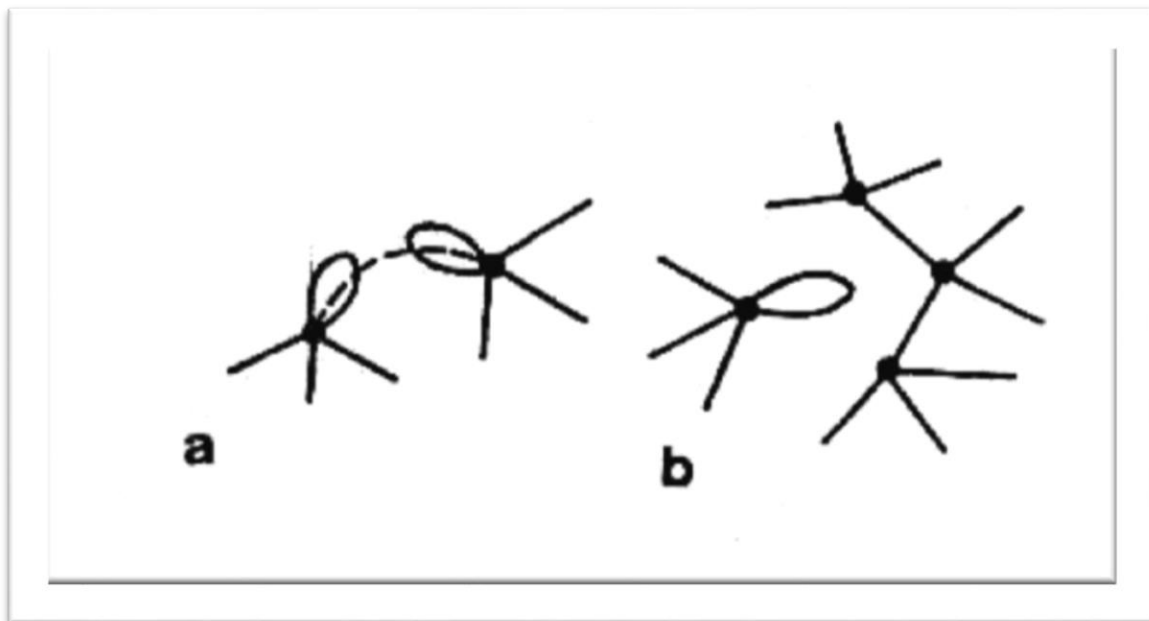


Figure I-4 : Représentation schématique de la structure atomique :une paire de liaisons pendantes(a), une liaison pendante isolée (b)

B-Le silicium amorphe hydrogéné :

A la différence des atomes du réseau cristallin qui occupent une position bien définie et périodique (longueur des liaisons de 2.35 Å, angle des liaisons de $109^{\circ}28'$), le silicium amorphe présente de faibles distorsions des longueurs et d'angle de liaison, qui ont pour conséquence d'éliminer l'ordre après quelques distances atomiques (Au-delà du deuxième proche voisin, l'arrangement des atomes dans le silicium amorphe (a-Si) n'est plus régulier). De plus, le réseau amorphe contient aussi des défauts qui se présentent sous la forme d'atomes de silicium n'étant liés que par 3 liaisons covalentes à leurs plus proches voisins (certaines liaisons Si-Si du matériau sont rompues tel qu'indiqué sur la (Figure I-5-b) la quatrième liaison non satisfait constituée d'un électron

célibataire est dénommée « liaison pendante » (dangling bond). En effet, ces liaisons pendantes sont des défauts qui agissent comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charges. La concentration de liaisons pendantes dans le silicium amorphe non hydrogéné est de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} , et les angles entre les liaisons ne sont pas identiques.

En d'autres termes, le silicium amorphe (a-Si) ne présente pas d'ordre à longue portée comme le silicium cristallin, bien que sa structure soit localement semblable. Les atomes de silicium sont toujours liés à quatre de leurs voisins, mais les liaisons n'ont pas une longueur homogène, et les angles entre les liaisons ne sont pas identiques.

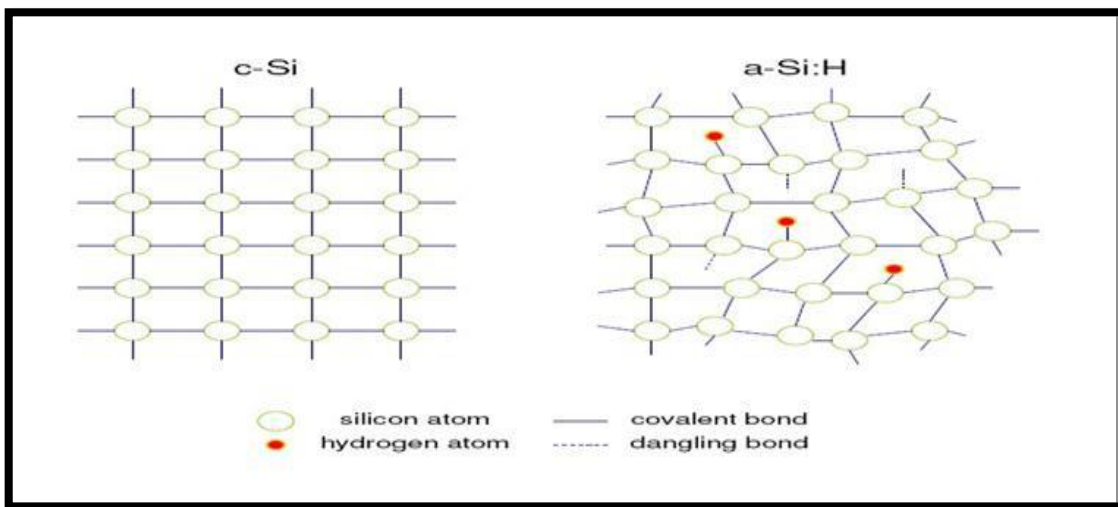


Figure I-5-a : Structure du réseau du silicium cristallin(c-Si) Figure I-5-b : Structure du silicium amorphe hydrogéné (a-Si-H) avec des Liaisons Si-Si et Si-H

Cependant, contrairement au silicium cristallin, le silicium amorphe (a-Si) ne dispose pas de propriétés électroniques lui permettant d'être utilisable là où l'est le silicium cristallin.

Le désordre dans ce type de matériau engendre des queues de bandes de conduction et de valence dans la densité d'états du matériau (Figure I-6). Ces défauts créent des états dans le milieu du gap qui rendent le dopage inefficace et donc ce matériau inutilisable pour des applications en microélectronique[4].

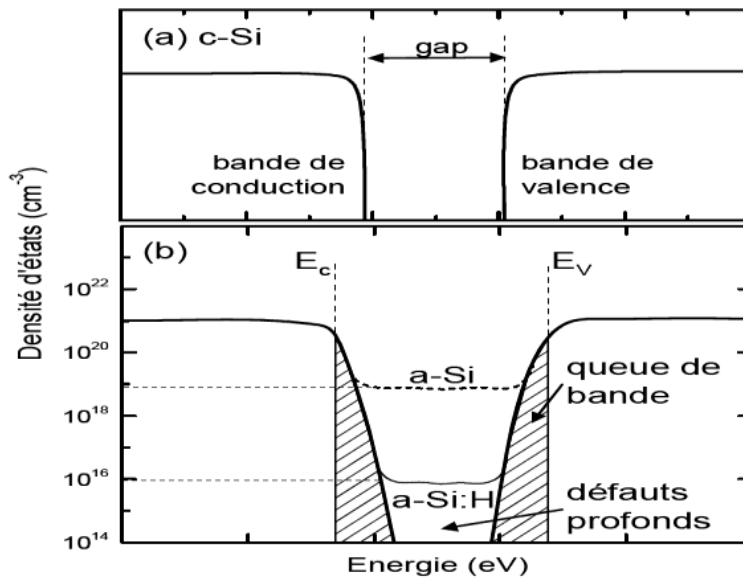


Figure I-6: Profil de densité d'états du silicium amorphe hydrogéné

Heureusement, ces liaisons pendantes peuvent être passivées par l'hydrogène atomique ce qui permet de réduire la densité de défauts à $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et de redonner au matériau ses propriétés semi-conductrices. On dit aussi que l'hydrogène sert à "nettoyer le gap", et à "libérer" le niveau de Fermi, ce qui permet le dopage. C'est pourquoi on nomme ce matériau silicium amorphe hydrogéné a-Si-H.

La figure I-6 montre la densité d'états électroniques en fonction de l'énergie pour c-Si, a-Si et a-Si-H et les niveaux d'énergie du silicium amorphe a-Si-H, respectivement. Dans le cas du c-Si, nous retrouvons l'allure typique d'un semi-conducteur, à savoir que les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction sont délimités par le gap [5]

Pour le silicium amorphe a-Si, les bandes de valence et de conduction s'étendent à l'intérieur du gap optique (on parle alors de pseudo-gap) (Figure I-7), en suivant un profil exponentiel.

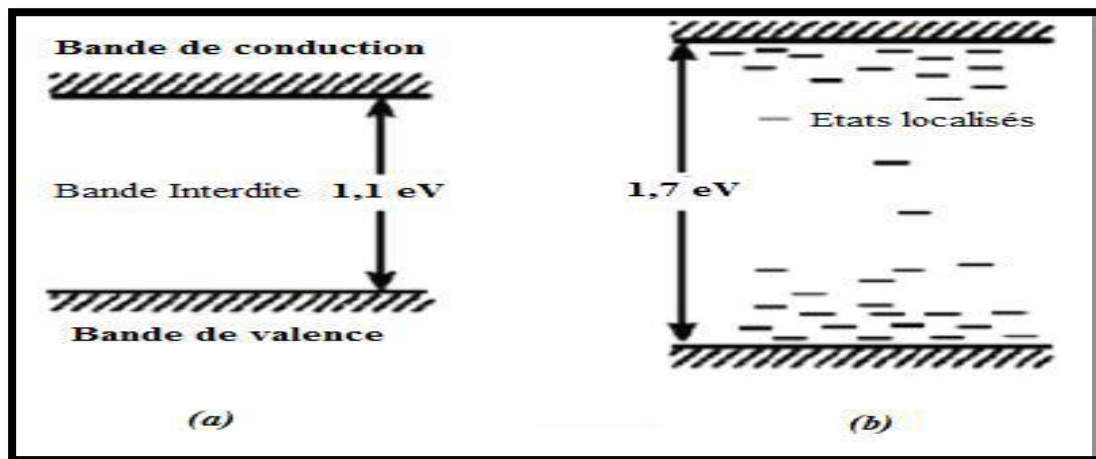


Figure I-7 : A la différence du c-Si (a) : Présence de queues de bande d'états localisés (états dans la bande interdite) dans a-Si-H (b)

Ces "queues de bande" sont dues aux légères perturbations de l'ordre local, à savoir les distorsions dans les angles et les longueurs de liaisons.

Au milieu du pseudo-gap, on trouve les défauts localisés et profonds liés aux liaisons pendantes. Dans le cas du silicium amorphe hydrogéné a-Si-H, les distorsions d'angle et de longueurs de liaisons subsistent, mais une grande partie des défauts profonds liés aux liaisons pendantes a été saturée par l'hydrogène. L'ordre de grandeur du gap est de 1,70 à 1,90 eV pour le silicium amorphe hydrogéné [5]

La présence des états d'énergie localisés définit un gap de mobilité supérieure au gap optique. Dans la pratique, la différence entre les gaps est faible, divergeant de 0.1 maximum. Les défauts profonds correspondent aux liaisons pendantes non passivées et représentent aussi bien des états donneurs qu'accepteurs[6]. En termes d'applications photovoltaïques, le silicium a-Si-H a une capacité d'absorption de la lumière bien supérieure à celle du c-Si, ce qui permet de diminuer l'épaisseur de la couche absorbante, et donc d'économiser de la matière.

C- Rôle de l'hydrogène dans a-Si-H :

Le silicium amorphe hydrogéné est souvent représenté comme une matrice de silicium dont les liaisons pendantes sont saturées par l'hydrogène. Ce dernier peut toujours servir comme un facteur de saturation des liaisons brisées par ce qu'il est monovalent et de petite taille. Les atomes d'hydrogène viennent se greffer sur les liaisons non saturées. Les niveaux électroniques

correspondants disparaissent de la bande interdite, pour chaque liaison pendante supprimée, un état disparaîtra du gap pour venir se situer au niveau des liaisons satisfaites, dans la bande de valence.

Les mesures électroniques ont montré que la concentration de l'hydrogène nécessaire pour l'obtention d'un semi-conducteur amorphe ayant des bonnes propriétés optoélectroniques est de l'ordre de 10% [7]

Une autre conséquence de la présence d'une bonne concentration de l'hydrogène dans ce matériau est l'augmentation du gap ; il passe, en effet, de 1.12 eV pour le silicium amorphe faiblement hydrogéné à des valeurs qui varient entre 1.5 et 2.2 eV selon le taux d'hydrogène. Cela est dû à l'influence des énergies de liaisons formant le semi-conducteur :

Dans ce cas, c'est la valeur élevée de l'énergie de la liaison Si-H par rapport à celle des liaisons Si-Si qui attribue au silicium amorphe un plus large gap. La densité d'états se rapproche alors de celle du silicium cristallin.

Selon l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice de silicium amorphe, il peut jouer un rôle différent :

- ✓ Il peut se lier sous forme de Si-H, il sature des liaisons pendantes et donne un matériau homogène
- ✓ Il peut se lier sous forme de Si-H₂ ou Si-H₃, Il crée des microstructures et des microporosités qui deviennent des pièges pour l'hydrogène.

Par cette hydrogénation du matériau très efficace, ce dernier a suscité son intérêt suite à l'amélioration des propriétés optoélectroniques, on cite :

- ✓ Possibilité de le déposer sur de grandes surfaces avec de faibles épaisseurs (exemple : une cellule solaire à base de a-Si-H nécessite une épaisseur de matériau < 1 µm alors que celle à base de silicium cristallin une épaisseur qui peut aller jusqu'à 400 µm)
- ✓ Possibilité de le déposer sur des surfaces non planes ou souples : ce qui est intéressant pour le dépôt sur cylindres ou sphères (axes de symétrie) ;
- ✓ Facilité de fabrication ;
- ✓ Forte absorption de la lumière visible ;
- ✓ Peu de dégradation par les rayons X ;
- ✓ "Bande interdite" plus élevée (1,6-1,8 eV ; 1,12 eV pour le silicium cristallin), qui permet d'obtenir des courants inverses dans l'obscurité plus faibles.

En revanche, ce matériau présente quelques inconvénients tels que :

- ✓ Densité de défauts de structure importante ;

- ✓ Faible mobilité des porteurs libres ($0,05$ à $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ contre 500 à $1000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour Si cristallin)

Après comparaison des avantages multiples du silicium amorphe et des inconvénients cités ci-dessus, il ne faut pas conclure que ce matériau va remplacer le silicium cristallin dans un proche avenir. Par contre, il est possible de tirer partie de certains avantages du silicium amorphe afin de développer de nouvelles applications pour lesquelles le silicium cristallin ne peut être ou est difficilement utilisable : principalement les technologies qui nécessitent des grandes surfaces (macro électronique), ou des surfaces non planes.

La plus connue de ces applications est la cellule photovoltaïque ; utilisée le plus souvent dans des alimentations qui nécessitent de petites puissances ; ce type de cellule solaire est assez répandu dans les calculatrices, les montres ou les chargeurs de batteries.

Les trois autres applications actuellement en production industrielle grandissante sont :

- ✓ Les applications téléfax.
- ✓ Les applications de Xérogaphie (photocopie et impression laser) : tant pour les photocopieuses que pour les imprimantes laser, le silicium amorphe est actuellement utilisé dans certains modèles photocopieuses ou d'imprimantes comme matériau photoconducteur ; il a le grand avantage d'être mécaniquement beaucoup plus résistant que ses concurrents, qui sont en général le sélénium amorphe, ou des semi-conducteurs organiques. Dans cette application, la surface photoconductrice sert également de support au toner, elle devra être mise en contact direct avec la feuille (lors du transfert du toner) ; l'utilisation d'un matériau beaucoup plus résistant mécaniquement augmente de façon non négligeable la durée de vie du dispositif (durée de vie prolongée d'un facteur 10 environ).
- ✓ Les écrans plats (technologie TFT) : le silicium amorphe est actuellement utilisé de plus en plus dans la confection d'écrans d'ordinateurs portables ; la possibilité d'utiliser de grandes surfaces, ainsi que la technologie des transistors en couches minces (TFT), rend cette dernière application pratique réalisable avec le silicium amorphe.^[8]

I-2-3- Le silicium microcristallin $\mu\text{c-Si-H}$:

Divers termes décrivent le silicium cristallin. Cette terminologie repose essentiellement sur la taille des grains que contient le matériau. Le monocristallin s'applique à un matériau entièrement constitué d'un seul cristal. Le multi cristallin contient plusieurs grains d'orientations diverses de l'ordre du millimètre. La taille des grains du poly cristallin est environ de 10 nm à 100 microns .

Le microcristallin a une taille de grains variant de 2 à 10 nm. Le silicium microcristallin ($\mu\text{c-Si-H}$) a été introduit, dans les années 1990, par l'Institut de Micro Technologie (IMT) de Neuchâtel. Il est déposé par des méthodes similaires de dissociation de SiH_4 assistées par plasma (PECVD) ou par résistance chauffante (HWCVD) et par pulvérisation cathodique[9]

Le silicium microcristallin a une structure colonnaire. Il est composé de cristallites de diamètre de 10 à 20nm qui peuvent également s'agglomérer en structure allongée conique[10].

Ce matériau hétérogène est constitué de trois composantes :

En plus des deux phases amorphe et cristalline[11]la présence des joints de grains riches en porosité. Les propriétés optoélectroniques du silicium microcristallin dépendent fortement de la fraction cristalline.

Au-delà du seuil de percolation des cristallites (atteint lorsque la fraction cristalline est supérieure à 20%) le matériau présente les propriétés du silicium cristallin.

La conductivité est alors dominée par le transport via les micro-cristallites. En conséquence la conductivité à l'obscurité augmente de deux ordres de grandeurs et atteint $10^{-6} - 10^{-7}$ S/cm. L'énergie d'activation se situe alors entre 0,6 et 0,4 eV.

L'efficacité de dopage du silicium microcristallin est supérieure à celle de l'amorphe. Du point de vue optique, ce matériel à un coefficient d'absorption optique tout à fait semblable à celui du silicium poly-cristallin et la valeur du gap est autour de 1.1 eV [12].

Le microcristallin ($\mu\text{c-Si-H}$) possède un gap indirect et présente donc un coefficient d'absorption 10 fois plus faible que celui du a-Si-H. Une épaisseur de 2 à 4 microns est ainsi nécessaire pour absorber la lumière incidente.

I-2-4- Le silicium polymorphe pm-Si-H :

Ce matériau a été créé il y a une dizaine d'années par l'équipe du Dr P. Roca i Cabarrocas, dans le cadre d'une étude sur les plasmas basses pressions, la décomposition du silane et la synthèse de nanocristaux. Lors de cette étude, il a été montré que sous des conditions de dépôt PECVD proches de la formation de poudre, les radicaux et agrégats présents dans le plasma contribuent au dépôt et à la croissance de la couche déposée. Le matériau ainsi obtenu est composé de nanocristallites d'environ 2nm de diamètre incorporés dans une matrice de silicium amorphe relaxé. Il s'agit donc d'un matériau déposé avec les mêmes techniques de dépôt peu coûteuses que le silicium amorphe.

Les premières études réalisées sur le pm-Si-H ont eu pour but d'étudier ses propriétés électriques et optoélectroniques. Elles ont montré que le pm-Si-H avait de meilleures caractéristiques de transport que l'a-Si-H et que les couches minces en pm-Si-H avaient une densité de défauts plus faible. L'amélioration de ces propriétés de transport et ses bonnes propriétés optoélectroniques ont naturellement amené les chercheurs à envisager le silicium polymorphe comme matériau de substitution au silicium amorphe pour la fabrication de cellules solaires. La possibilité de déposer ce matériau en utilisant les mêmes conditions bas coût que pour le silicium amorphe, combiné à l'amélioration des caractéristiques de transport, font du pm-Si-H un candidat également intéressant en tant que couche active des TFTs. Par la suite, il a été montré qu'on pouvait intégrer le pm-Si-H dans des structures de types TFTs avec des caractéristiques électriques à l'état de l'art du silicium amorphe et quelques années plus tard, on observait une amélioration de ces propriétés avec des résultats montrant une amélioration de la stabilité électrique pour des TFTs à base de pm-Si-H[13].

I-2-5- Le silicium poly-cristallin p c-Si-H :

On peut imaginer des structures intermédiaires entre ces deux états extrêmes. Le silicium poly cristallin est défini comme ayant une taille de grain comprise entre $1\mu\text{m}$ et 1mm .

Dans la pratique, c'est une distinction très claire entre le micro et le poly cristallin, parce que le silicium poly cristallin est très loin de la transition amorphe à cristalline et implique toujours une température beaucoup plus élevée que celles utilisées pour le silicium microcristallin.[14]

En particulier, il peut exister des phases constituées de l'état cristallin et de l'état amorphe, c'est ainsi que l'on définit le silicium poly cristallin : ce matériau est constitué de grains monocristallins séparés entre eux par des zones désordonnées et riches en défauts cristallins, que l'on peut assimiler au silicium amorphe appelés joints de grains (Figure I.6). Chacun de ces deux composants du Si-poly, grains et joints de grains, possèdent des caractéristiques propres que nous rappelons brièvement :

✓ Le grain peut être défini par sa taille et par sa qualité cristalline. En effet, parler de grain monocristallin constitue un abus de langage, car les procédés d'obtention du silicium par CVD ne permettent pas de déposer du silicium de grande qualité cristalline, c'est-à-dire exempt de défauts. Ces défauts peuvent être en pratique des dislocations et des macles. Les dislocations induisent l'apparition de liaisons pendantes, qui sont électriquement actives. Quant aux macles, si elles se terminent à la surface du grain, elles n'induisent pas de défauts électriquement actifs dans le grain mais peuvent diviser le grain en plusieurs cristallites.

Par contre si elles se finissent dans le grain, elles provoquent l'apparition de dislocations et donc de liaisons pendantes. La densité de ces défauts va donc déterminer la qualité du grain. En ce qui concerne les cristallites, ce sont leur taille mais surtout leur orientation cristallographique qui les caractérisent.

Suivant que l'on observe ou non une orientation cristallographique prépondérante, le Si-poly sera texturé ou pas.

- ✓ Les caractéristiques essentielles du joint de grain sont ses dimensions, c'est à- dire son épaisseur, et également sa densité de défauts.

Parler d'un type unique de silicium poly cristallin serait donc une erreur et c'est pourquoi il est toujours nécessaire de définir le silicium poly cristallin selon certains critères que l'on peut résumer comme ceci :

- ✓ Texture et taille des grains ;
- ✓ Densités de défauts intra granulaires et inter granulaires ;
- ✓ Rapport du volume cristallin sur le volume amorphe ;
- ✓ Porosité.

Ces paramètres dépendent totalement des conditions de dépôt et du post-traitement (recuit, hydrogénation, etc....) du silicium. Ces caractéristiques structurales inhérentes au Si-poly- cristallin introduisent, de la même façon que pour le silicium amorphe, des états localisés dans la bande interdite (Figure I.4).

Actuellement, le silicium poly-cristallin est utilisé généralement pour les dispositifs de semi-conducteur tels que MOSFETs, il a également un potentiel pour les dispositifs photovoltaïques sur de grandes surfaces.

I-3-Les procédés de dépôt de couches minces du silicium :

Il existe un grand nombre de méthodes de dépôt de silicium en couche mince, dont celles du type CVD sont certainement les plus utilisées. Les autres techniques sont la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique et les méthodes basées sur l'épitaixie. Il est possible de classifier ces méthodes selon des paramètres aussi divers, que le nombre de substrats dans le réacteur, leur température ou les substances de départ utilisées.

- ✓ Dépôt par CVD
- ✓ L'évaporation thermique sous vide
- ✓ L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE
- ✓ La pulvérisation cathodique

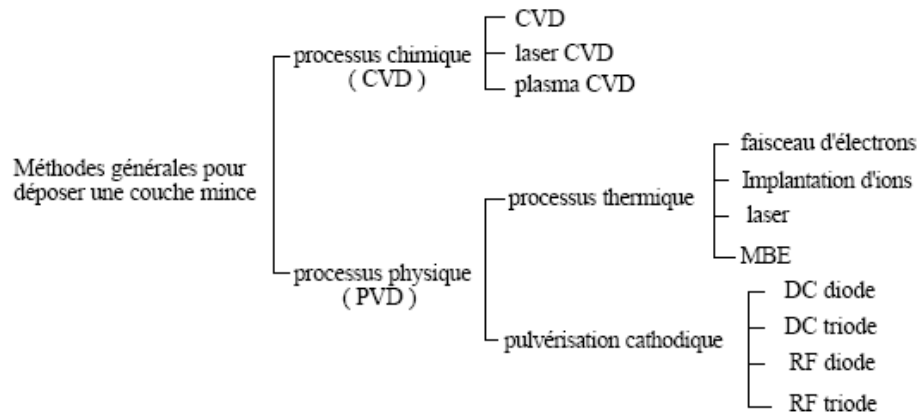


Figure I-8 : Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide

Références bibliographiques:

- [1] Doctorat de l'univ-boumerdes (2013)
- [2] Doctorat de l'Ecole Polytechnique de Paris, France, (2010).
- [3] P. Münstr, Thèse de l'Université de Rennes 1, (2001).
- [4] C. A. Hogarth, Ed. Interscience Publishers, New York, (1965).
- R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H.S. Sterling, J. Electrochem. Soc. 116, 77(1969).
- [5] P. Chabloz, Thèse de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1996).
- [6] J. H. Werner, R. Bergmann, and R. Brendel, "The Challenge of Crystalline Thin Film Silicon Solar Cells," Edited by R. Helbig, Vol. 34, p.115, (1995).
- [7] R. B. Bergmann, G. Oswald, M. Albrecht, V. Gross, Sol. En. Mat. & Sol. Cells 46, 147(1997)
- [8] R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H.S. Sterling, J. Electrochem. Soc. 116, 77(1969).
- [9] S.Amtablian, "Du transfert de films minces de Silicium monocristallin vers un proceed cellule à faible budget thermique ", Thèse doctorat,INSA Lyon,France (2008)
- [10] J. Poortmans and V. Arkhipov Thin Film Solar Cells, fabrication, characterization and application, EditionWiley, England (2007)
- [11] O. Vetterl, F,Finger, R, Carius,P,Hapke, Hapke,Houben,O,Kluth,A,Lambertz,A,Much,B,Reh, Wagner, Sol,Energy,Mater,Sol,Cell,62,p 97 (2000)
- [12] A,G,Aberl,Thin Solid Films 517 (2009)
- [13] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00682892/> "Etude de transistors en couches minces à base de Silicium polymorphe pour leur application aux écrans plats à matrice active LCD ou OLED"
- [14] ò TÚZÚN, "Polycrystalline silicon films by aluminium induiced crystallization and epitaxy: synthesis,characterization and solar cells", Thèse de doctorat, Université de Strasbourg,France (2009)

II-1-INTRODUCTION :

Au début, nous exposons le principe de cette technique de caractérisation qui fournit des renseignements importants sur les modes de liaison de l'hydrogène, en particulier dans le silicium hydrogéné avec ces différentes formes : silicium amorphe (a-Si-H), poreux p-Si-H, micro/nanocristallin $\mu\text{c}/\text{nc-Si-H}$ et polymorphe (pm-Si-H). En second lieu, nous rappelons les résultats de la théorie d'Eyring qui donnent les équations régissant la vitesse de désorption des entités adsorbées dans le cas des réactions du premier et du second ordre.

Nous verrons que la vitesse de désorption peut s'exprimer, soit en fonction de l'énergie d'activation de désorption E_d (loi d'Arrhénius), soit en fonction de l'enthalpie libre de désorption (ou énergie de Gibbs) ΔG^* . Dans une deuxième partie, une procédure de simulation numérique des spectres expérimentaux, sur la base des équations d'Eyring, sera décrite. Nous étudions également le cas où l'effusion est limitée par un processus cinétique de diffusion des espèces atomiques en volume. Nous verrons par quels moyens il est possible de déterminer les paramètres cinétiques liés à ce processus de diffusion.

II-2-Principe de la technique de l'effusion thermique de l'hydrogène :

La spectrométrie de désorption thermique, en abrégé TDS (pour Thermal Desorption Spectrometry), est l'une des techniques les plus couramment utilisées en science des surfaces. C'est un outil qui fournit des informations, tant qualitatives que quantitatives, sur la nature des espèces adsorbées à la surface, leur concentration, la nature des processus cinétiques de désorption, les énergies d'activation ainsi que les grandeurs thermodynamiques associées.

Le principe de cette technique, assez simple par ailleurs, consiste à élever la température d'un échantillon solide placé dans une enceinte constamment évacuée par une pompe à vide, jusqu'à une valeur maximale fixée, la vitesse de chauffage étant maintenue constante durant l'expérience. Les espèces gazeuses qui désorbent, lorsque la température augmente, sont détectées le plus souvent à l'aide d'un spectromètre de masse. La mesure simultanée du flux gazeux de chacune des espèces qui désorbent et de la température permet le tracé du spectre d'effusion caractérisant l'espèce adsorbée en question. Un étalonnage préalable du dispositif expérimental par l'introduction d'espèces gazeuses spécifiques connues, permet le traitement quantitatif des données. Selon la nature de l'adsorbat et du substrat, le spectre TDS se composera d'une courbe avec un ou plusieurs pics d'effusion. Chacun de ces pics représente la signature d'une configuration chimique spécifique de l'espèce adsorbée.

Une analyse quantitative des spectres d'effusion permet d'en déduire la concentration initiale des entités adsorbées, l'ordre cinétique de la réaction ainsi que l'énergie d'activation du processus. La simulation mathématique de ces spectres à l'aide de modèles théoriques aboutit, quant à elle, à la détermination des paramètres énergétiques thermodynamiques liées à la désorption : enthalpie libre, enthalpie, entropie. Il est important de noter que ce traitement peut également être appliqué au cas où le processus physique limitatif de l'effusion est la diffusion à partir du volume du substrat et non plus la désorption à partir de la surface de cette dernière. Ainsi pourront être calculés les paramètres cinétiques de la diffusion dont le coefficient de diffusion et l'énergie d'activation.

II-3-Concepts théoriques : cas de la désorption :

Les processus cinétiques d'adsorption et de désorption des gaz à la surface d'un substrat peuvent être étudiés, comme les réactions chimiques en solution, à l'aide de la théorie d'Eyring [6].

Nous nous contenterons dans ce paragraphe d'exposer les résultats obtenus dans le traitement des mécanismes de désorption du premier et du second ordre. La théorie d'Eyring repose sur deux hypothèses fondamentales :

- i). Existence d'un *état de transition* qui représente une étape intermédiaire dans le déroulement de la réaction et dans lequel les entités régissantes (ou réactifs) ont une structure instable appelée complexe activé ;
- ii). Existence d'un équilibre thermodynamique entre les réactifs et le complexe Activé.

II-3-1-Equations de la vitesse de désorption :

Considérons une surface uniforme sur laquelle sont adsorbées, par cm^2 , C_0 entités (Molécules ou atomes) à l'instant initial $t = 0$ et $C = C(t)$ entités à l'instant $t > 0$. La vitesse de désorption traduit la variation de la concentration $C(t)$ avec le temps : $V = -dC/dt$. Cette vitesse de désorption peut être exprimée sous la forme d'une loi d'Arrhenius ou en fonction des variations des grandeurs thermodynamiques : enthalpie libre ΔG^* ou enthalpie ΔH^* et entropie ΔS^* qui sont associées à la réaction d'équilibre entre les réactifs et le complexe activé.

a- Dans le cas d'une réaction de désorption du premier ordre :

C'est à dire ($n = 1$), la vitesse de désorption s'écrit sous la forme de la loi d'Arrhenius suivant :

$$v_1 = -\frac{dC}{dt} = v_1 C \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (2-1)$$

Où le facteur pré exponentiel v_1 est appelé facteur de fréquence et E_d est l'énergie d'activation de désorption. K et T sont, respectivement, la constante de Boltzmann et la température absolue.

Souvent, les réactions de désorption sont caractérisées par un facteur de fréquence $v_1 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Il s'agit des réactions dites "normales". Dans certains cas, ce facteur peut prendre des valeurs très différentes de 10^{13} s^{-1} .

La vitesse de désorption peut également s'exprimer, dans le cadre de la théorie d'Eyring, en fonction de ΔH^* et de ΔS^* par :

$$v_1 = -\frac{dC}{dt} = \chi \left(\frac{kT}{h} \right) C \exp \left(-\frac{\Delta G^*}{kT} \right) \quad (2-2)$$

Où

χ = coefficient de transmission à travers la barrière d'énergie E_d ; h = constante de Planck ;

$\Delta G^* = \Delta E^* - \Delta S^*$ = enthalpie libre de désorption.

b- Dans le cas d'une désorption du second ordre :

L'ordre de la réaction est ($n = 2$) on obtient les expressions suivantes pour la vitesse de désorption :

- loi d'Arrhénius :

$$v_2 = -\frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \exp \left(-\frac{E_d}{kT} \right) \quad (2-3)$$

- théorie d'Eyring en fonction de ΔH^* et de ΔS^* :

$$v_2 = -\frac{dC}{dt} = \frac{\chi}{C_0} \left(\frac{kT}{h} \right) C^2 \exp \left(\frac{\Delta S^*}{k} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H^*}{kT} \right) \quad (2-4)$$

Dans l'équation (2-3), le facteur pré exponentiel k_2 n'a pas la dimension d'une fréquence. Le facteur de fréquence correspondant à la réaction de désorption du second ordre est donné par :

$$v_2 = k_2 C_0.$$

c- Cas général d'une réaction d'ordre n quelconque :

Dans ce cas, la vitesse de désorption est donnée par :

$$V_n = -\frac{dC}{dt} = k_n C^n \exp \left(-\frac{E_d}{kT} \right) = \frac{\chi}{C_0^{n-1}} \left(\frac{kT}{h} \right) C^n \exp \left(\frac{\Delta S^*}{k} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H^*}{kT} \right) \quad (2-5)$$

Où le facteur de fréquence correspondant v_n est :

$$v_n = k_n C_0^{n-1} \quad (2-6)$$

Un calcul simple permet de montrer que :

$$\Delta H^* = E_d \quad (2-7)$$

$$v_n = \chi \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^*}{k} \right) \quad (2-8)$$

Dans la pratique, on ne connaît pas la valeur réelle de χ qui peut être inférieure à 1. Pour cette raison, on inclut ce coefficient dans le terme exponentiel de (2-8) en définissant la valeur expérimentale ΔS_{exp}^* de l'entropie par:

$$\Delta S_{exp}^* = \Delta S^* + k \text{Log} \chi \quad (2-9)$$

De plus, le facteur de fréquence pratique est calculé à la température $T = T_p$ qui correspond à la vitesse maximale de désorption. En tenant compte de ces considérations, on obtient :

$$v_{np} = \left(\frac{kT_p}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S_{exp}^*}{k} \right) \quad (2-10)$$

Une réaction de désorption "normale" est définie par $\Delta S_{exp}^* \approx 0$ et $v_{np} = kT_p/h \approx 10^{13} \text{ S}^{-1}$.

La valeur expérimentale de l'enthalpie libre de désorption est également définie à $T = T_p$ et s'écrit :

$$\Delta G_{exp}^* = E_d - T_p \Delta S_{exp}^* \quad (2-11)$$

III-3-2-Modélisation des spectres TDS :

Dans une expérience de désorption thermique, la température T imposée à l'échantillon varie généralement linéairement avec le temps. Si β est la vitesse de chauffage, alors:

$$T = T_0 + \beta t \quad (12)$$

où T_0 est la température initiale (en général la température ambiante). Un spectre TDS est la représentation de la vitesse de désorption, qui est directement proportionnelle à la pression partielle du gaz détecté, en fonction de la température ou du temps, à condition que la vitesse de pompage de l'enceinte puisse être considérée comme constante.

L'aire du spectre est proportionnelle à la concentration totale $C_0 = C(t=0)$ de l'espèce adsorbée ; c'est la "couverture" (ou le recouvrement) de la surface.

Un spectre se compose généralement d'un ou de plusieurs pics distincts qui correspondent à des sites d'adsorption d'énergie bien définie. Néanmoins, dans certains cas une largeur anormale de ces pics révèle la présence "d'épaulements" moins visibles.

Diverses méthodes exploitent les caractéristiques du pic d'effusion telles que sa forme, sa largeur, la température pour laquelle le maximum de désorption a lieu, pour déterminer ces paramètres cinétiques : ordre de la réaction n , énergie d'activation E_d , facteur de fréquence v et enthalpie libre de désorption ΔG^* . Ces méthodes ne seront pas abordées dans ce manuscrit,

néanmoins, le lecteur peut s'adresser aux références bibliographiques cités ci-avant pour avoir plus de détails sur ces techniques d'investigation.

Calcul de vitesse de désorption :

Il est très utile d'exprimer la vitesse de désorption $V_n(t)$, donnée par l'équation (2-5), sous une forme qui sera utilisée dans la simulation des spectres expérimentaux.

Considérons, dans un premier temps, un processus de désorption du premier ordre ($n=1$) et intégrons l'équation correspondante qui donne la vitesse $V_1(t)$. On obtient alors :

$$C(t) = C_0 \exp(-v_1 I(t)) \quad (2-13)$$

Où

$$I(t) = \int_0^t \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) dt = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) dT \quad (2-14)$$

Par conséquent, la vitesse de désorption $v_1(t)$ s'exprime en fonction de l'intégrale $I(t)$ par :

$$V_1(t) = -\frac{dc}{dt} = v_1 C_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \exp(-v_1 I(t)) \quad (2-15)$$

Le même calcul appliqué au cas $n = 2$, conduit à :

$$C(t) = \frac{C_0}{1+v_2 I(t)} \quad (2-16)$$

Et

$$V_2(t) = \frac{v_2 C_0 \exp(-E_d/kT)}{[1+v_2 I(t)]^2} \quad (2-17)$$

Il est possible de tracer des spectres théoriques de désorption, dans les cas $n = 1$ et $n = 2$, d'après les équations (2-15) et (2-17) en fixant $C_0, \beta, E_d, v_1, v_2$ et T_0 . Des exemples montrant la variation de la vitesse de désorption en fonction des paramètres de modélisation seront montrés dans le troisième chapitre.

II-4-Effusion limitée par la diffusion :

Si la désorption est le processus physique qui limite la cinétique d'effusion, le spectre TDS est insensible à l'épaisseur du film. Dans le cas contraire, l'effusion reflète alors un processus de diffusion à travers le volume du film vers les surfaces externes : le spectre TDS dépend de l'épaisseur du film. Comme cela a été fait pour la désorption, nous allons déterminer les paramètres cinétiques de la diffusion. Nous sommes donc amenés à résoudre l'équation de la diffusion dans le cas d'une lame mince (film) où la concentration de l'espèce détectée y est uniforme.

II-4-1-Equation de la diffusion :

Considérons la diffusion d'espèces (atomiques) A au sein du film d'épaisseur finie d et d'aire S .

L'équation de la diffusion s'écrit dans le cas unidimensionnel :

$$D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2-18)$$

Où $D(t)$ est le coefficient de diffusion et $C(x,t)$ la concentration des espèces A au point x et à l'instant t .

Cette équation peut être écrite sous la forme :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial \theta} \quad (2-19)$$

En introduisant le changement de variable :

$$\theta(t) = \int_0^t D(t') dt' \quad (2-20)$$

II-4-2-Résolution de l'équation de la diffusion :

Si l'on suppose que la concentration à l'instant $t = 0$ est constante :

$$C(x, 0) = C_0 \quad (2-21)$$

La solution de l'équation (2-19) s'écrit [7] :

$$C(x, \theta) = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\theta \left[\frac{(2n+1)\pi}{d} \right]^2 \right\} \sin \{ (2n+1)\pi x/d \} \quad (2-22)$$

Dans le cas où $\theta \gg 0$, la concentration est donnée par:

$$C(x, \theta) \approx C_0 \exp \left(-\theta \frac{\pi^2}{d^2} \right) \sin \left(\frac{\pi x}{d} \right) \quad (2-23)$$

Par conséquent, la concentration totale dans la lame d'épaisseur d et d'aire S s'exprime par :

$$M(\theta) = S \int_0^d C(x', \theta) dx' = \frac{8C_0}{\pi} S \cdot d \cdot \exp \left(-\theta \frac{\pi^2}{d^2} \right) \quad (2-24)$$

La vitesse d'effusion $V(t)$ est donnée par la variation dM/dt , normalisée par le volume ($S \cdot d$) de la lame :

$$V(t) = -\frac{1}{Sd} \frac{dM}{dt} = \frac{8C_0}{\pi} \frac{d}{dt} \left[\exp \left(-\theta \frac{\pi^2}{d^2} \right) \right] \quad (2-25)$$

Soit :

$$V(t) = 8C_0 \frac{\pi}{d^2} D(t) \exp \left(-\theta \frac{\pi^2}{d^2} \right) \quad (2-26)$$

A la température $T = T_p$ et à l'instant $t = t_p$ qui correspondent au maximum de la vitesse d'effusion, on peut écrire :

$$\frac{d}{dt} (\log V(t)) \Big|_{t_p=0} \quad (2-27)$$

Si le coefficient de diffusion est thermiquement activé, il s'écrit alors sous la forme d'une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \quad (2-28)$$

Où D_0 est le facteur pré-exponentiel et E_D l'énergie d'activation de diffusion.

La combinaison des équations (2-26), (2-27) et (28) permet d'aboutir à la relation suivante :

$$\log\left(\frac{\beta d^2}{k\pi^2 T_p^2}\right) = \log\left(\frac{D_0}{E_D}\right) - \frac{E_D}{kT_p} \quad (2-29)$$

On constate d'après l'équation (2-29) qu'à partir du tracé de $\log\left(\frac{\beta d^2}{k\pi^2 T_p^2}\right)$ pour différentes valeurs de β ou de d , en fonction de $(1/T_p)$ on pourra déterminer D_0 et E_D .

II-5- Historique de l'effusion thermique de l'hydrogène dans le silicium

II-5-1-Cas du silicium monocristallin

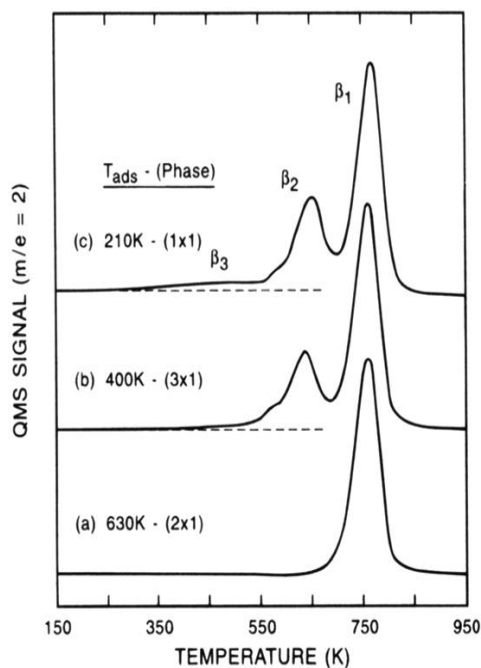


Figure II-1 : Spectres de désorption thermique de deutérium à partir des surfaces de silicium (111) saturées

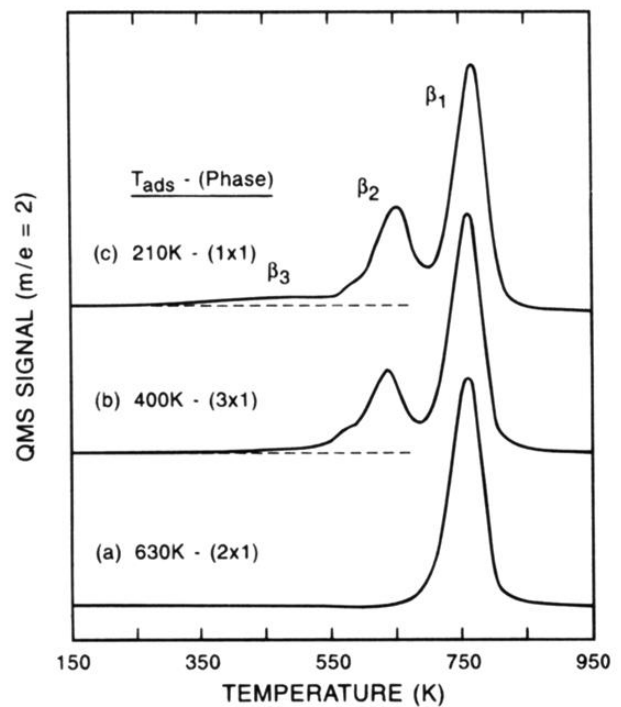


Figure II-2 : Spectres de désorption thermique de l'hydrogène à partir des surfaces de silicium (100) saturées

Les spectres de désorption thermique de l'hydrogène pour différentes pressions de vapeur saturantes à différentes températures sur des surfaces de silicium d'orientation cristallographiques (100) et (111) exhibent tant de similitudes que des différences. Le pic dominant à différentes couvertures et températures d'adsorption de l'hydrogène est noté

β_1 dont le maximum est autour de 500°C qui est le seul processus observé pour les faibles couvertures en hydrogène [1]. Selon la couverture et la température d'absorption, d'autres signatures ont pu être détectées: un pic noté β_2 autour de 380°C et une bande β_3 entre $80-280^\circ\text{C}$.

Selon la littérature le pic β_1 a été attribué à un processus de désorption à partir des liaisons mono- hydrides Si-H. On s'attendait à ce que la désorption à partir de cette phase suit une cinétique de désorption du deuxième ordre, mais plusieurs études ont montré que c'était le cas seulement sur des surfaces Si (111) et pour des couvertures très faibles sur des surfaces (100) [2], alors que la désorption de l'hydrogène pour des surfaces (100) et pour des couvertures très élevées suit une cinétique d'ordre deux [3]. Le pic β_2 provient de la décomposition des entités SiH_2 sur les surfaces (111) et (100) à partir des entités SiH_3 .

Deux modèles ont été proposés pour l'explication de ces processus [4] :

Modèle I : initialement la désorption se produit par la libération d'un atome d'hydrogène à partir de chaque configuration di hydride (tri-hydrure) donnant naissance au pic β_2 (β_3), puis à des températures plus élevées l'hydrogène désorbe à partir des liaisons mono hydrides résultantes.

Modèle II :

La désorption initiale (pic β_2 et éventuellement β_3) libère deux atomes d'hydrogène de la même configuration di-hydrure (tri-hydrure) aboutissant directement à une configuration mono-hydrure directement à partir des entités tri-hydrures. Pour les configurations dihydrures, la diffusion de l'hydrogène se produit afin de combler la liaison insatisfaite. Comme pour le modèle I, l'hydrogène désorbe à partir des sites monohydrures à des températures élevées comme montré sur la figure II-3.

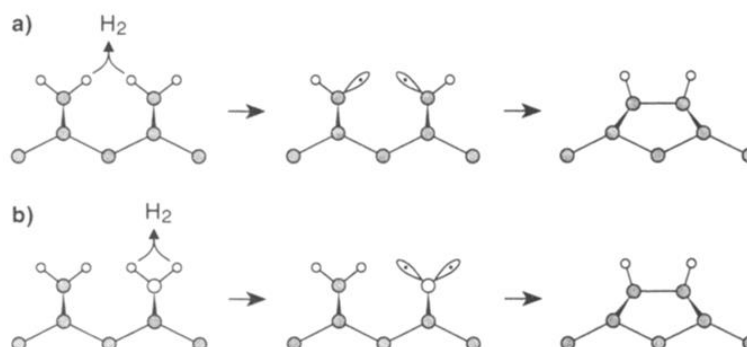


Figure II-3 : Modèles expliquant les mécanismes possibles de désorption de l'hydrogène à partir des sites SiH_2 sur des surfaces (100) : (a) un atome H issu de chaque site Si-H₂. (b) Les deux atomes H issu du même site SiH_2

II-5-2-Cas du silicium Poreux :

Comme l'hydrogène est le principal élément étranger introduit en grande quantité durant la préparation du silicium poreux, les études TDS ont surtout été consacrées à ses modes de liaison avec les atomes de Si et à sa stabilité, en suivant l'effusion de H_2 . Cependant l'hydrogène moléculaire n'est pas le seul élément qui désorbent lorsque les échantillons de silicium poreux sont soumis à un recuit thermique et Hardeman *et al.* [5] ont montré que d'autres espèces volatiles telles que SiH_3 et SiF_3 étaient également détectées. Des études menées par Hadj Zoubir. [6] par spectroscopie de désorption thermique sur des couches de silicium poreux ont révélé que l'hydrogène effuse sous forme moléculaire où le spectre TDS associé est constitué de deux pic distincts notés β_1 et β_2 . Ces pics centrés autour de $400^\circ C$ et $500^\circ C$ sont associés à un processus de désorption à partir, respectivement, des sites dihydrides ($Si-H_2$) et monohydrides ($Si-H$). Ils correspondent tous deux à une cinétique de désorption d'ordre $n = 2$ (figure II-4)

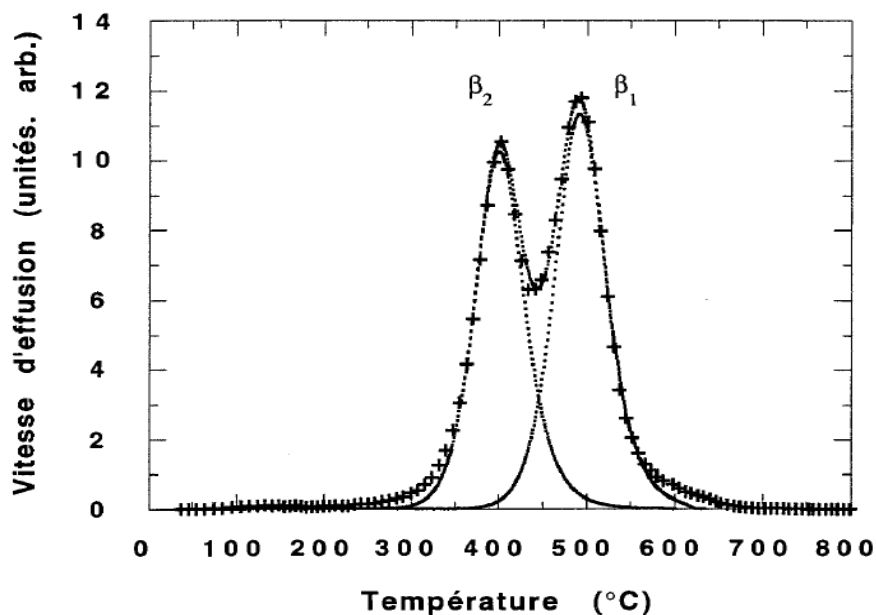


Figure II-4 : Spectre d'effusion de H_2 d'un échantillon de silicium poreux, $\beta = 15$ K/min.

Les mêmes études ont révélé l'effusion des entités SiH_3 et SiF_3 à partir des couches de silicium poreux. Le spectre d'effusion de l'entité SiH_3 correspondant à $m/q = 31$. Ce spectre, relevé se compose d'un pic unique relativement étroit dont le maximum se situe à $360^\circ C$. La

désorption des groupes SiH_3 débute à une température plus basse (200°C) que celle de l'hydrogène moléculaire et se termine vers 400°C (figure II-5).

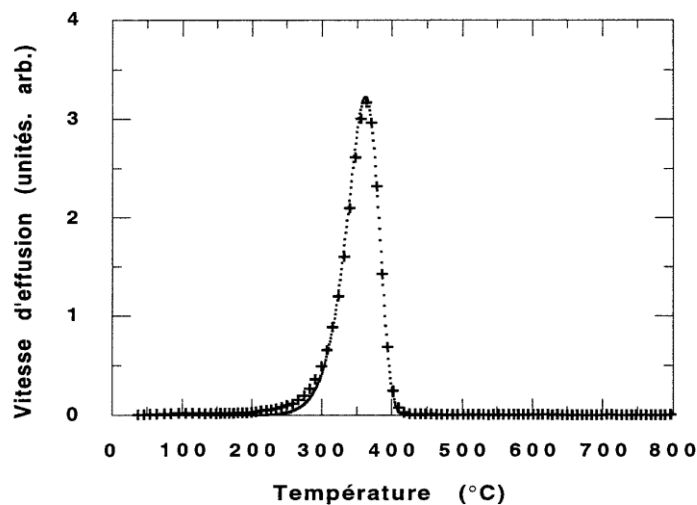


Figure II-5 : Spectre d'effusion de SiH_3

La désorption de l'entité SiH_3 a été expliquée comme suit : puisque la désorption de cette entité a lieu avant celle de H_2 lorsqu'on chauffe l'échantillon, elle peut s'expliquer par les considérations physiques suivantes : i) la libération de SiH_3 nécessite la rupture d'une seule liaison Si-Si alors que la formation de H_2 requiert la rupture de deux liaisons Si-H ; ii). L'énergie de la liaison Si-Si est plus faible que celle de la liaison Si-H (1.83 eV contre 3.05 eV).

II-5-3 cas du silicium amorphe :

L'intérêt continu dans l'étude du rôle de l'hydrogène dans le silicium amorphe dans les deux dernières décennies provient de l'effet de passivation des liaisons pendantes qu'assurent cet élément et par conséquent la réduction de la densité d'états de défauts profonds [7]. Depuis, a-Si :H hydrogéné a trouvé son chemin d'application dans les transistors les cellules solaires et d'autres composants de l'électronique. Un effort considérable a été fourni dans le volet caractérisation de l'état de l'hydrogène dans cette catégorie de matériaux; A côté de la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie d'absorption infrarouge, l'effusion thermique de l'hydrogène et la spectroscopie de masse des ions secondaire (SIMS), sont les méthodes de caractérisations les plus sollicitées pour mener ces études à savoir: l'effusion de l'hydrogène, liaison de l'hydrogène avec le réseau de silicium, microstructure en relation avec l'hydrogène, et la solubilité de l'hydrogène.

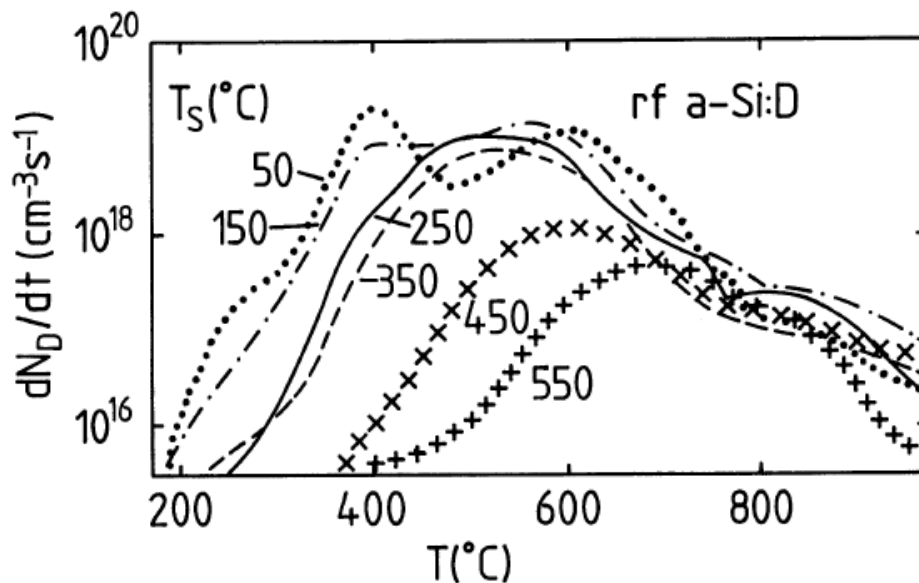


Figure II-6 : spectres d'effusion thermique de deutérium à partir des couches a-Si :D préparées par plasma RF selon [9].

Dans ce qui suit, nous exposons les travaux de *Beyer et al.* [9] portant sur l'effusion de deutérium des couches a-Si-D d'épaisseur $0.4\mu\text{m}$ préparées par PECVD pour différentes températures de substrat (50 - 550°C).

Les spectres TDS des couches déposées entre 50 - 150°C montrent deux pics d'effusion avec des maximum autour de 400°C et 550 - 600°C , tandis que pour les couches préparées pour des températures de substrat très élevées un seul pic est présent dont le maximum varie de 500 à 700°C quand la température de substrat passe de 250 à 550°C . Il est à noter qu'aucune différence n'existe entre les deux isotopes (H_2 et D_2) en ce qui concerne l'allure des spectres TDS et la concentration en hydrogène ou en deutérium des couches. La concentration de l'hydrogène (deutérium) passe de 20% pour $T_S=150^\circ\text{C}$ à 1 - 2% pour $T_S=500^\circ\text{C}$. Une analyse détaillée de ces spectres nécessite des mesures TDS sur des films déposés dans des conditions identiques mais avec différentes épaisseurs [10-12]. Durant l'effusion diverse processus interviennent : des changements de microstructure, ainsi que divers processus de libération de l'hydrogène. En effet, le pic autour de 750°C est dû à la cristallisation de la couche amorphe du silicium. Le pic à basses températures autour de 400°C (BT) est attribué à la désorption du deutérium lié dans les surfaces internes suivi d'une diffusion rapide de ces molécules à travers ce réseau de surfaces internes interconnectées [10-11]. Ce maximum de ce pic est indépendant de l'épaisseur du film. La cinétique de libération du D_2 à partir du pic à hautes températures (HT) est la diffusion de deutérium (hydrogène) atomique. Par conséquent le maximum de ce

pic tend vers les hautes températures en augmentant l'épaisseur du film. L'apparition de ce pic juste après le pic (BT) est attribuée à la destruction des surfaces internes et par la suite l'amélioration de la compacité du matériau à la température (BT).

Des études, portant sur la nature du processus limitatif de l'effusion de l'hydrogène, ont été menées. Pour le processus de diffusion une étude en fonction de l'épaisseur du film est requise, on s'attend à ce que la longueur de diffusion augmente avec l'épaisseur, ce qui fait que le maximum du pic d'effusion thermique tend vers les hautes températures avec l'augmentation de l'épaisseur [13]. IL a été montré que la température du maximum du pic (BT) est pratiquement indépendante de l'épaisseur alors que celle du pic (HT) tend vers les hautes températures. Cette étude a été étendue sur la série des spectres de la figure II-7 issus des échantillons a-Si-H préparés par décomposition du gaz du silane SiH_4 assistée par plasma [14]. En effet, il a été conclu que pour le pic BT l'effusion de l'hydrogène se produit seulement par la rupture des liaisons Si-H. En contraste, le processus d'effusion du pic HT est la diffusion à travers le volume de la couche. Des études

Portant sur des structures en sandwich contenant une couche de silicium deutériée est insérée entre deux autres hydrogénées [14]. Il a été montré les maximums des pics d'effusion de H_2 , HD, et D_2 du pic BT est

Pratiquement le même. De l'autre côté, les maximums des pics HD et D_2 décalent vers les hautes températures par rapport à celui du pic H_2 démontrant ainsi que la Diffusion est le processus limitatif de l'effusion de l'hydrogène pour le pic HT.

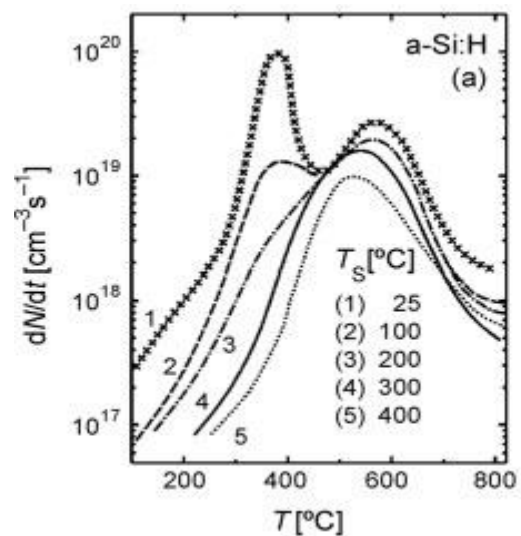


Figure II-7 : Spectres d'effusion thermique de l'hydrogène à partir des couches a-Si-H non dopées [14].

II-5-4-Cas du silicium microcristallin :

La figure II-8 montre des spectres d'effusion thermique de l'hydrogène à partir des couches de silicium microcristallin $\mu\text{-Si-H}$ préparé par plasma de type ECR d'épaisseur de $1\mu\text{m}$ avec une vitesse de chauffage $\beta=20\text{K/min}$. Un pic unique autour de 600°C est observé pour les échantillons préparés à des températures élevées et dans lesquels le contenu de l'hydrogène est plus faible. Comme pour le silicium amorphe, ce pic HT décale vers les hautes températures quand l'épaisseur des films $\mu\text{-Si-H}$ augmente, et il a été attribué à la diffusion de l'hydrogène atomique. Le pic BT autour de 400°C observé pour les couches déposées à basses températures et qui contiennent une teneur en hydrogène importante, était une caractéristique

d'un matériau contenant un réseau de pores interconnectés. L'hydrogène désorbe, dans ce cas, suite à la rupture

simultanée de deux liaisons Si-H suivie de la formation d'une molécule de l'hydrogène qui quitte le matériau à travers les pores ou à travers les joints de grains (interfaces entre les cristallites et entre cristallites et les régions amorphes). Un autre pic à hautes températures autour de 800°C est observé dans certaines conditions de dépôt, il a été attribué à la diffusion de l'hydrogène piégés dans les pores ou les microcavités isolées [16]. Des changements dans la microstructure suivent l'évolution de l'hydrogène telle que la reconstruction et la cristallisation du matériau et la formation des bulles [17].

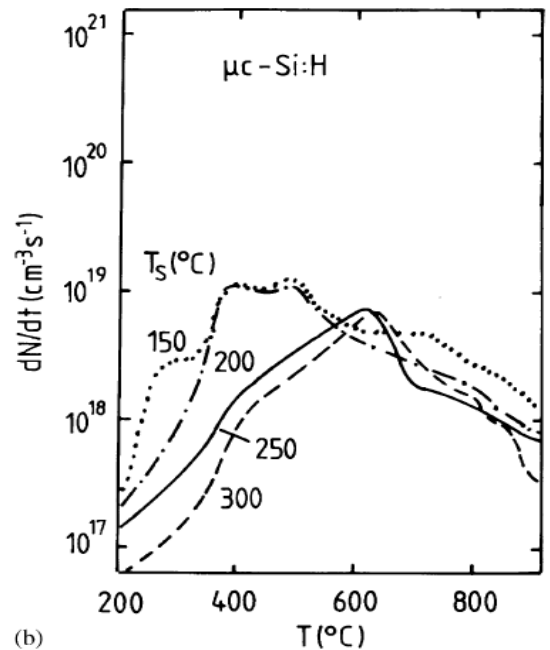


Figure II-8 : Spectres d'effusion thermique de l'hydrogène à partir des couches $\mu\text{-Si-H}$ préparées par plasma ECR [15].

Références bibliographiques :

- [1]Sinniah, K.; Sherman, M. G.; Lewis, L. B.; Weinberg, W. H.;Yates, J. T., Jr.; Janda, K. C. J. Chem. Phys. 1990, 92, 5700-5711.
- [2]. Hofer, U.; Li, L.; Heinz, T. F. Phys. Rev. B 1992,45,9485-9488.
- [3] .Sinniah. K.: Sherman. M. G.: Lewis, L. B.: Weinberg. W. H.:Yates, J. T., Jr.; Janda, K. C. Phys. Rev. Lett. 1990,162, 567-570.
- [4].Froitzheim, H.; Kohler, U.; Lammering, H. Surf Sci. 1985,149,537-557.
- [5]. R. W. Hardeman, M. I. J. Beale, D. B. Gasson, J. M. Keen, C. Pickering et D. J. Robbins, Surf. Sei.152/153, 1051(1985)
- [6].N.Hadj Zoubir, thèse de doctorat en Sciences et Génie des matériaux,Université Henri Poincaré, Nancy 1, France,1995.
- [7]. S. Glasstone, K.J. Laideret H. Eyring, The theory of rate processes, McGraw Hill, New York (1941)
- [8]. J. Crank, The mathematics of diffusion, Clarendon Press, Oxford(1956)
- [9]. Beyer, W., and Stuke, J. (1974). In Amorphous and Liquid Semiconductors, J. Stuke and W.Brenig, eds. London: Taylor and Francis, p. 245.
- [10]. W. Beyer. J. Non-Cryst. Solids, 198–200, 40 (1996).
- [11].Beyer, W., and Wagner, H. (1982). J. Appl. Phys., 53, 8745.
- [12].Beyer, W., and Wagner, H. (1983). J. Non-Cryst. Solids, 59–60, 161.
- [13].Beyer, W. (1985). In Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors, D. Adler and H. Fritzsche, eds. New York: Plenum Press, p. 129.
- [14].Biegelsen, D.K., Street, R.A., Tsai, C.C.,and Knights, J.C. , Phys. Rev. B, 20,4839–4846. (1979)
- [15]. Beyer, W., Herion, J., Mell, H., and Wagner, H. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 118, 291–296. (1988).
- [16]. W. Beyer, P. Hapke, U. Zastrow, MRS Symp. Proc. 467 (1997) 343.
- [17].F. Edelman, A. Chack, R. Weil,, R. Beserman, Yu. L. Khait, P. Werner, B. Rech, T. Roschek, R. Carius, H. Wagner and W. Beyer, Solar Energy Materials & Solar Cells 77 (2003) 132–133
- [16].W. Beyer, Solar Energy Materials & Solar Cells 78 (2003) 235–267

III-1-INTRODUCTION :

Dans ce travail, nous analysons des spectres d'effusion thermique de l'hydrogène à partir d'une série d'échantillons du silicium polymorphe hydrogéné pm-Si-H de haute qualité utilisées dans la fabrication des composants d'épaisseurs variées, dans l'objectif de discuter la cinétique d'effusion de l'hydrogène dans ces couches. Ces films sont déposés par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) à partir du gaz du silane SiH_4 dilué dans l'hydrogène ($\text{SiH}_4/\text{H}_2=6\%$) à des températures allant de (175-225) °C sur des substrats en verre.

Les mesures d'effusion thermique de l'hydrogène sont réalisées sous un vide de 10^{-6} mbar avec un spectromètre de masse quadripolaire MKS (Micro Vision Plus). Le premier objectif consiste à analyser l'origine de la cinétique d'effusion thermique de l'hydrogène des mesures à différentes vitesses de chauffage β (K/min) et différentes épaisseurs sont réalisées. Les vitesses de chauffage utilisées étaient : 5, 10, 20, 40 K/min et les épaisseurs des films pm-Si-H étaient 0.49, 0.53, 0.71 et 0.76 μm . Le deuxième objectif est de simuler les spectres de l'effusion thermique de silicium polymorphe. Pour cette raison on commence par un exposé des résultats de modélisation basé sur la cinétique de désorption d'ordre 1 et d'ordre 2 et la diffusion, pour une éventuelle utilisation de ces modèles dans la simulation des spectres d'effusion thermique de silicium polymorphe.

III.2. Méthode de modélisation :

Pour modéliser un spectre d'effusion thermique de l'hydrogène, il faut en premier lieu, identifier le processus d'effusion qui a donné naissance à ce pic.

-Après avoir identifié le processus, la détermination des paramètres cinétiques de chaque processus est nécessaire. Une détermination initiale de ces paramètres exploite des méthodes semi-empiriques. L'utilisation de ces méthodes est efficace dans le cas d'un spectre contenant un seul pic, à la limite deux pics. Dans le cas de plusieurs pics avec des épaulements l'identification du maximum des pics T_p et la largeur à mi-hauteur est presque impossible.

En fixant des valeurs numériques de E_a , ν_1 , ν_2 , C_0 et de β , dans les expressions déjà établies dans le chapitre 2, nous simulons dans ce qui suit la variation de la vitesse de désorption en

fonction de la température, dans les cas $n = 1$ et $n = 2$. Dans le cas de la diffusion on fixe les valeurs de E_a , D_0 , C_0 et l'épaisseur de film d .

Pour montrer l'évolution de la vitesse d'effusion dans les trois cas :

Cinétique de désorption d'ordre $n=1$, d'ordre $n=2$ et la diffusion à partir du volume, On utilise un programme informatique réalisé sous mathcad selon les modèles détaillés dans le chapitre 2.

III.2.1. La désorption d'ordre $n=1$:

Il est à rappeler qu'une cinétique de désorption d'ordre 1 peut être schématisée par la désorption d'espèces moléculaires adsorbées sur des sites identiques à titre d'exemple la désorption des espèces Si-H₃ à partir d'une couche de silicium poreux [1].

Le spectre de la figure III-1 représente une telle cinétique simulé avec les paramètres : énergie d'activation $E_a=1.2$ eV, facteur de fréquence 10^{13} s⁻¹, la vitesse de chauffage $\beta=10$ k/min et une concentration initiale $C_0= 10^{18}$ cm⁻³.

On montre dans ce qui suit l'évolution théorique des spectres en fonction des paramètres cinétique : l'énergie d'activation et la vitesse de chauffage. A partir de la figure III-2 on constate le déplacement du maximum du pic TDS vers les hautes températures quand la vitesse de chauffage β augmente. Ce décalage vers les hautes températures du maximum du pic est dû au fait que la température varie linéairement en fonction du temps selon la formule :

$$T=\beta.t+T_0$$

Alors pour une durée donnée de chauffage la température de maximum de pic augmente avec l'augmentation de la vitesse de chauffage β .

Pour la variation de l'énergie d'activation, les résultats sont montrés sur la figure III-3

On constate le déplacement vers les hautes températures quand l'énergie d'activation augmente, ceci peut être expliqué par le fait que le phénomène d'effusion est activé thermiquement c.-à-d. un phénomène dans lequel la température de maximum élevée est synonyme de l'énergie d'activation plus grande et vice versa.

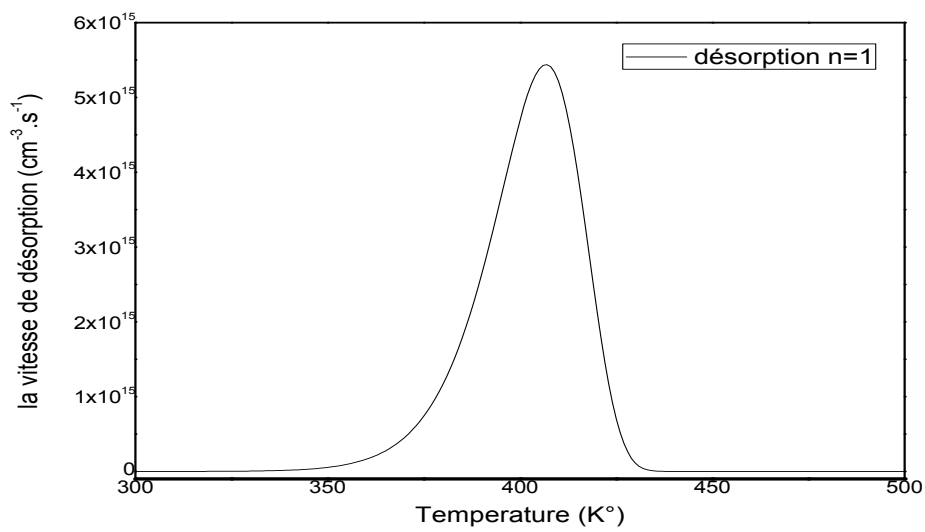


Figure III-1 : variation de la vitesse d'effusion avec la température pour n = 1. Les Paramètres fixés sont : $E_a = 1.2 \text{ eV}$, $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, $k = 10^{13} \text{ S}^{-1}$, $\beta = 10 \text{ K/min}$

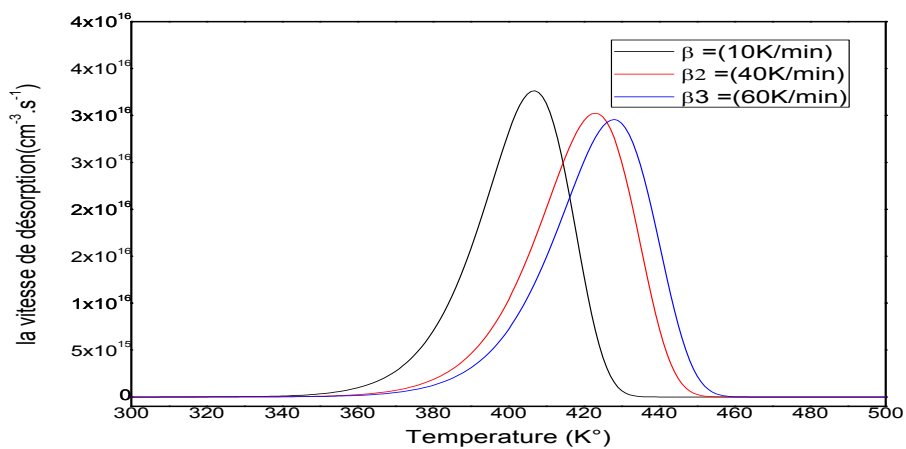


Figure III-2 : simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion du premier ordre pour différentes valeurs de β . Les paramètres introduits dans le programme sont :

$$E_a = 1.2 \text{ eV}, C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ et } k = 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

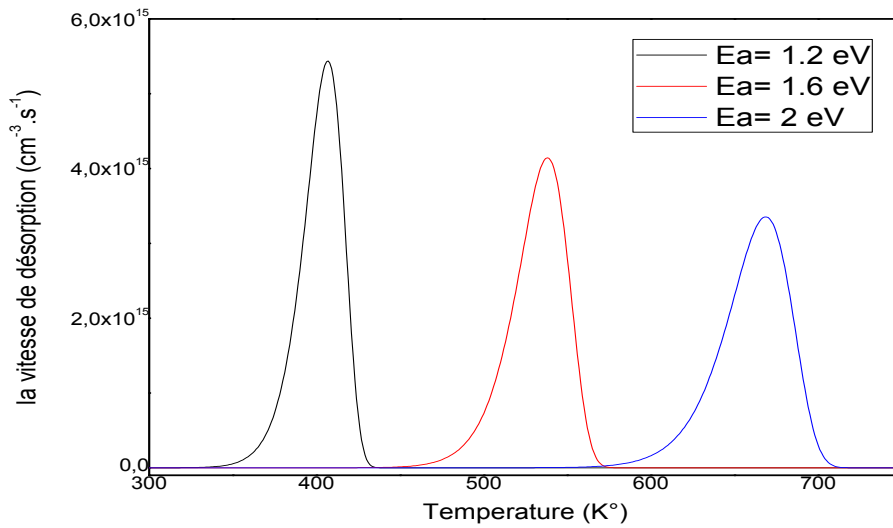


Figure III-3 : simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion du premier ordre pour différentes valeurs de Ea. Les paramètres introduits dans le programme sont :

$$C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ et } k = 10^{13} \text{ s}^{-1}, \beta = 10 \text{ K/min}$$

III.2.2. La désorption d'ordre n=2 :

Les mêmes variations étudiées dans le cas de la cinétique de désorption d'ordre 1 sont refaite pour le cas de la cinétique de désorption d'ordre 2. On constate dans la figure III-4 le spectre de désorption n=2 est symétrique par rapport à la droite $T=T_p$.

Les mêmes observations et les mêmes commentaires établis dans le de la cinétique de désorption d'ordre 1 peut être généralisées pour le cas de la cinétique de la désorption d'ordre 2 comme montrer sur les figures III-5 et III-6

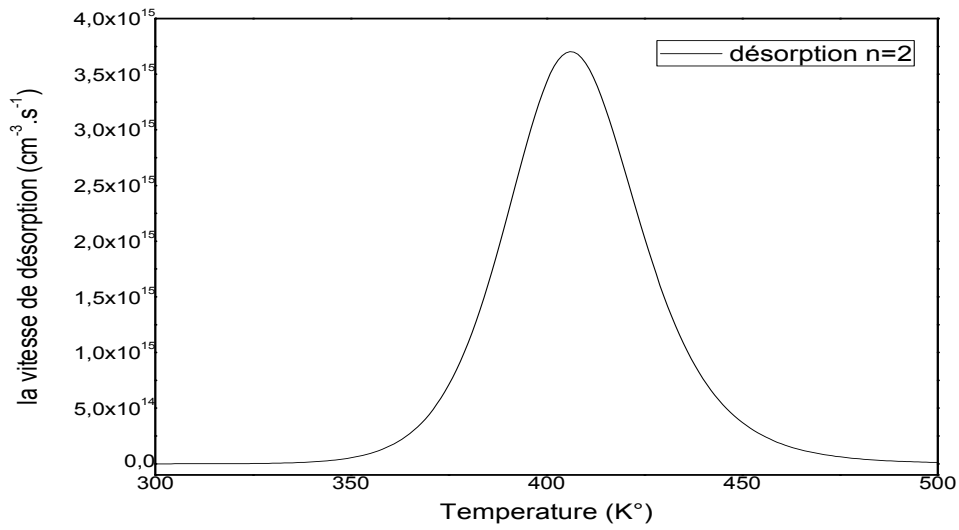


Figure III-4 : variation de la vitesse d'effusion avec la température pour $n = 2$. Les Paramètres fixés sont : $E_a = 1.2 \text{ eV}$, $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, $k = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ et $\beta = 10 \text{ K/min}$

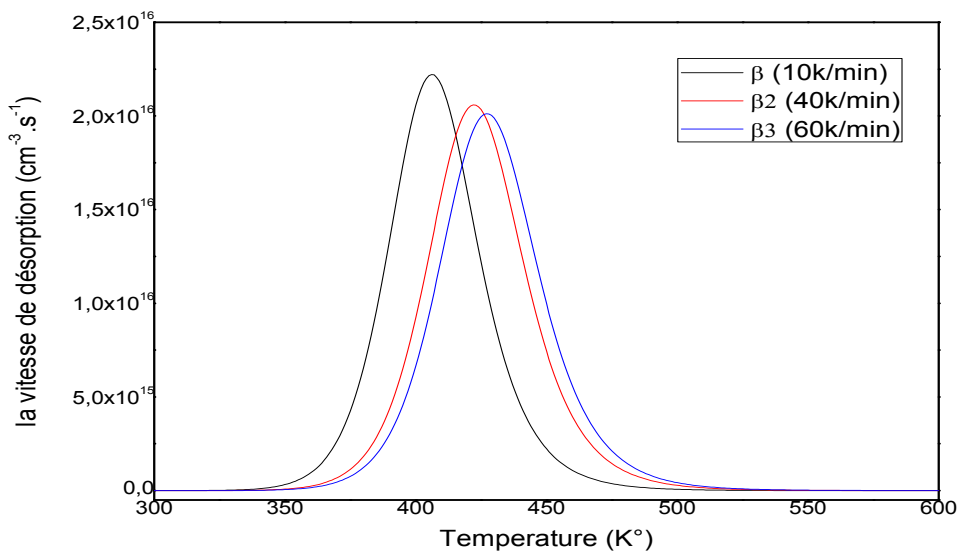


Figure III-5 : simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion du second ordre pour différentes valeurs de β . Les paramètres introduits dans le programme sont :

$$E_a = 1.2 \text{ eV}, C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ et } k = 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

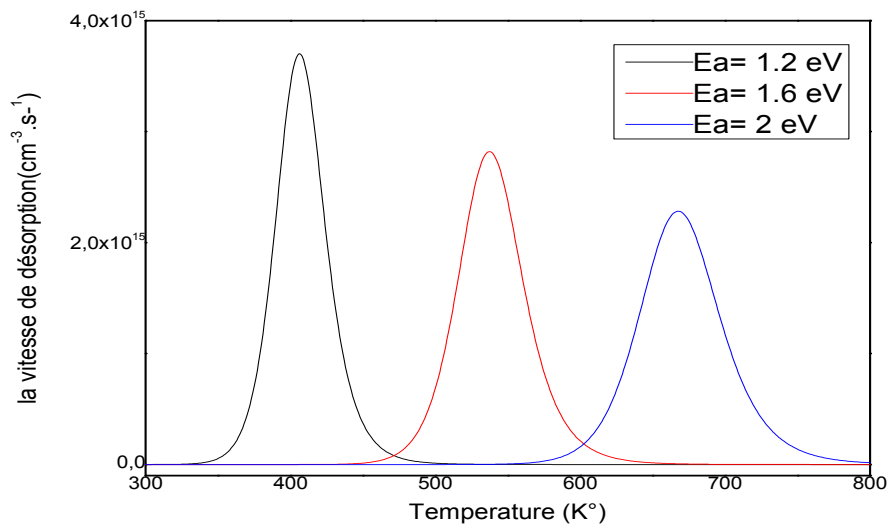


Figure III-6 : simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion du second ordre pour différentes valeurs de E_a . Les paramètres introduits dans le programme sont :

$$C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ et } k = 10^{13} \text{ s}^{-1}, \beta = 10 \text{ k/min}$$

III.2.3. La diffusion :

Le spectre de la figure III-7 représente une telle cinétique simulé avec les paramètres : énergie d'activation $E_a = 1.2 \text{ eV}$, coefficient de diffusion $D_0 = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, la vitesse de chauffage $\beta = 10 \text{ k/min}$ une concentration initiale $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et l'épaisseur $d = 0.49 \mu\text{m}$.

On traite maintenant la variation de la vitesse diffusion limité par le processus de diffusion en fonction de l'énergie d'activation E_a , la vitesse de chauffage β , le coefficient de diffusion D_0 et l'épaisseur de la couche d .

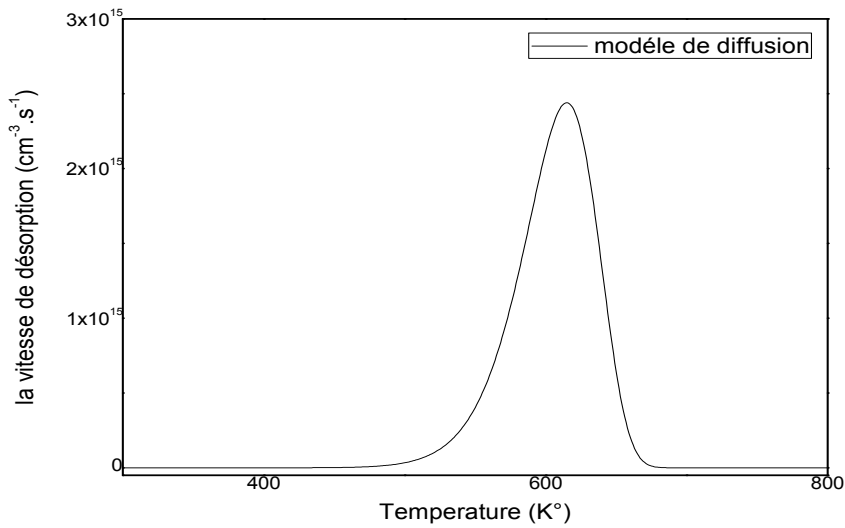


Figure III-7 : variation de la vitesse d'effusion avec la température pour la diffusion. Les Paramètres fixés sont : $E_a = 1.2 \text{ eV}$, $C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $D_0 = 10^{-2} \text{ cm}^2$ et $\beta = 10 \text{ K/min}$

On constate que la température du maximum du pic de diffusion augmente avec l'augmentation de la vitesse de chauffage comme montré sur la figure III-8

La figure III-9 montre l'évolution de la vitesse de diffusion en fonction de l'énergie d'activation. Les mêmes constatations sont faites comme le cas de la désorption.

Dans la figure III-10 nous montrons la même évolution mais cette fois-ci on fonction de coefficient de diffusion D_0 le maximum du pic se décale vers les basses températures quand celui-ci augmente.

En fin la variation de la vitesse de diffusion en fonction de l'épaisseur est montré sur la figure III-11. On constate qu'en augmentant l'épaisseur de la couche le spectre TDS se déplace vers les hautes températures, ceci veut dire que la diffusion des atomes ou des molécules se trouvent en profondeur (dans le volume du film) requiert plus d'énergie thermique par rapport à d'autre se trouvant près de la surface.

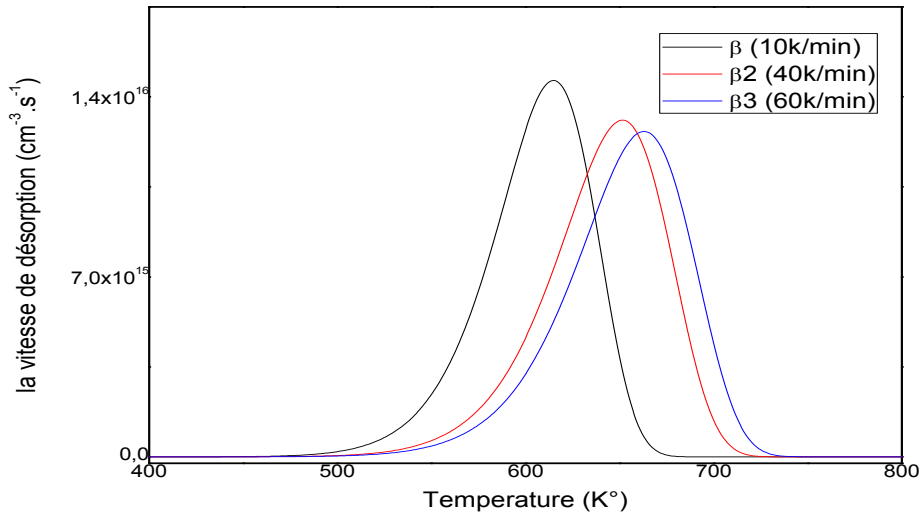


Figure III-8 : simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion de la diffusion pour différentes valeurs de β . Les paramètres introduits dans le programme sont :

$$E_a = 1.2 \text{ eV}, C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ et } D_0 = 10^{-2} \text{ cm}^{-2}$$

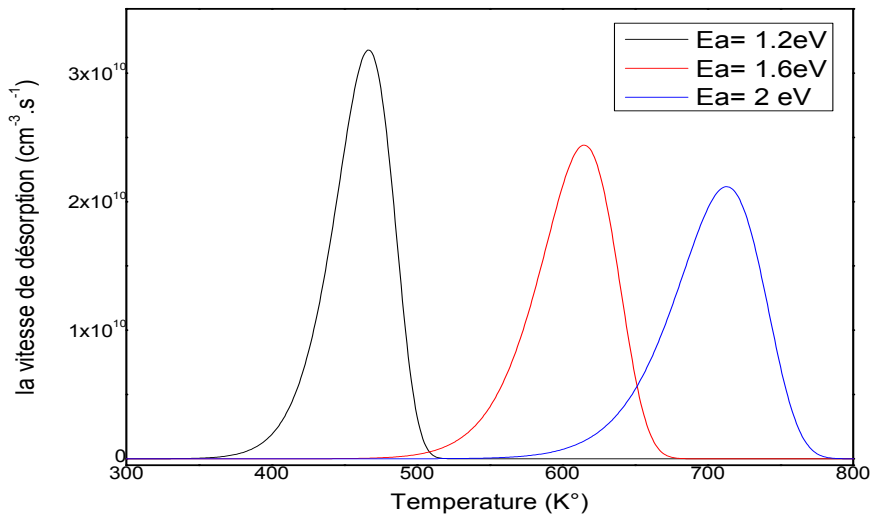


Figure III-9 : simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion de la diffusion pour différentes valeurs de E_a . Les paramètres introduits dans le programme sont :

$$C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ et } D_0 = 10^{-2} \text{ cm}^{-2}, \beta = 10 \text{ k/min}$$

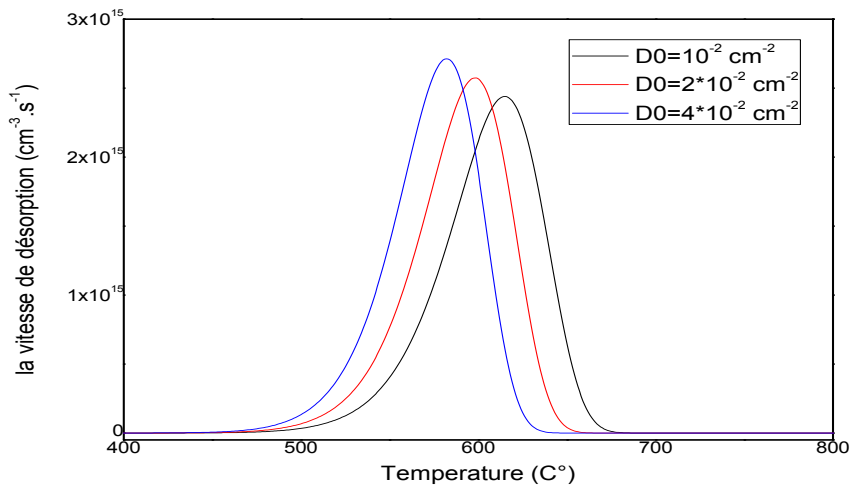


Figure III-10: simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion de la diffusion pour différentes valeurs de D_0 . Les paramètres introduits dans le programme sont :

$$C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ et } E_a=1.2 \text{ eV, } \beta=10\text{k/min}$$

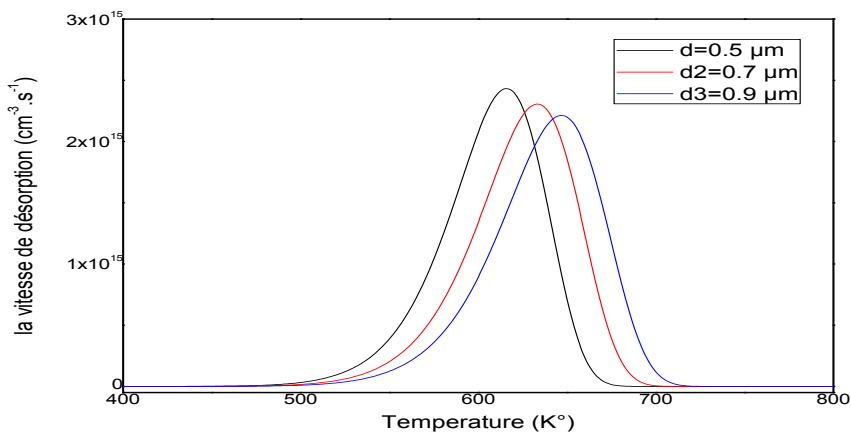


Figure III-11 : simulation de l'évolution d'un spectre d'exo-diffusion de la diffusion pour différentes valeurs de d . Les paramètres introduits dans le programme sont :

$$C_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ et } E_a=1.2 \text{ eV, } \beta=10\text{k/min, } D_0=10^{-2} \text{ cm}^{-2}$$

III-3-Identification de la nature des pics P1, P2 et P3 :

On montre sur la figure III-12 un spectre d'effusion thermique de l'hydrogène de l'échantillon d'épaisseur $0.71\mu\text{m}$ et de vitesse de chauffage $\beta=10\text{K/min}$.

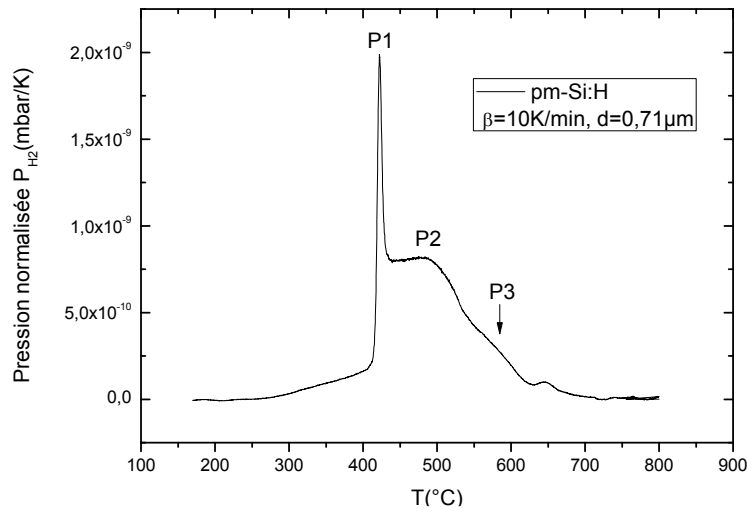


Figure III-12 : Spectre d'effusion thermique de H_2 d'un échantillon pm-Si-H d'épaisseur $0.71\mu\text{m}$. $\beta = 15 \text{ K/min}$.

Ce spectre est constitué d'un pic aigu centré autour de 420°C de largeur à mi-hauteur 7.5°C noté **P1** suivi d'un pic assez large avec un maximum autour $470-480^\circ\text{C}$ noté **P2**. Un épaulement moins visible **P3** avec un maximum qui ne peut pas être repéré facilement sauf par décomposition en gaussiennes du spectre par exemple.

Le silicium polymorphe est un matériau préparé dans des conditions de dépôt trop près de la formation des poudres [2]. Il peut être défini comme étant un matériau hétérogène contenant des particules de taille nanométrique ($2-4\text{nm}$) de fraction bien déterminée baignant dans une matrice amorphe. Ce matériau qualifié d'une faible densité de défauts [3] est obtenu par une forte dilution en hydrogène du silane. Il est caractérisé ainsi par une compacité plus élevée que son homologue microcristallin ($\mu\text{-Si-H}$). Une analyse détaillée par spectroscopie infrarouge du mode d'étirement d'un spectre IR d'un tel matériau révèle trois configurations silicium-hydrogène : l'hydrogène dans des liaisons monohydrures isolé ou des chaînes monohydrures dans le volume de la couche autour de 2000cm^{-1} , de l'hydrogène en surfaces en configurations SiH_2 autour de 2080cm^{-1} et l'hydrogène dans les interfaces entre cristallites et régions amorphes autour de 2030cm^{-1} [4].

L'existence de ce nouvel état d'hydrogène sur les interfaces provient des conditions de croissance particulières du pm-Si-H. Des études antérieures par TDS ont révélé une évolution similaire des spectres, comme montré sur la figure III-13 [5]. Le pic à basse température BT dans les spectres TDS du pm-Si-H centré à 430°C a été corrélé avec la présence de la bande autour de 2030cm⁻¹.

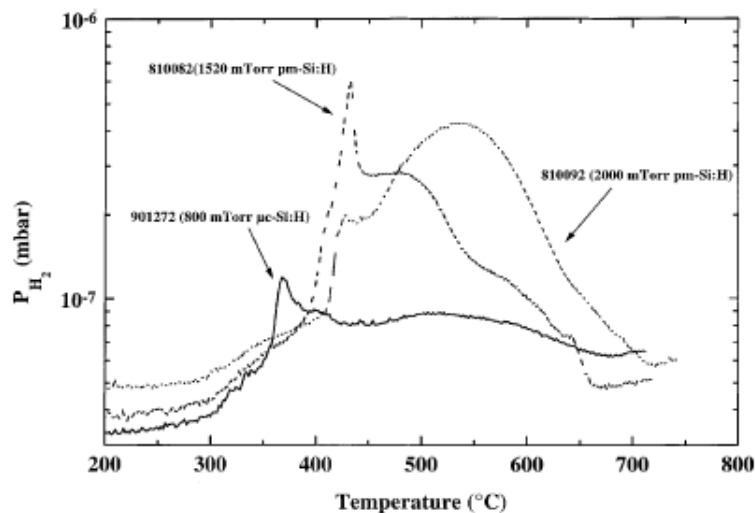


Figure III-13 : Spectres d'effusion thermique de H₂ de deux échantillon pm-Si-H et un spectre du µc-Si-H.

Cette bande a été attribuée souvent aux groupes Si-H localisés au niveau des joints des cristallites sous forme de plaquettes [5]. En effet des mesures d'absorption infrarouge après recuit thermique des couches ont été menées pour savoir quel type de liaisons est responsable de ce pic BT. Pour les couches pm-Si-H le mode autour de 2030cm⁻¹ disparaît rapidement en augmentant la température de recuit et après deux heures de recuit entre 320-360°C le mode d'étirement ne contenait que de gaussiennes centrées autour de 2000cm⁻¹ et 2080 cm⁻¹. L'interprétation suivante a été donnée pour expliquer la présence de ce pic BT ainsi la disparition du mode d'étirement 2030cm⁻¹ : il est connu que les petits grains de taille de quelques dizaines d'angströms produit sont des forces de contraintes très fortes au niveau des joints. Ces contraintes peuvent être minimisées (relaxées) par la présence de l'hydrogène sous forme de plaquettes au niveau des joints de grains [6]. Ces plaquettes d'hydrogène présentes au voisinage des grains nanocristallins dans les couches pm-Si-H ne conduisent pas à la présence des surfaces internes ouvertes mais plutôt à un matériau plus compact. Ces complexes hydrogénés sont facilement dissociés, par un chauffage thermique du matériau, ce qui a pour conséquence la présence du pic BT dans le spectre d'effusion thermique du pm-Si-H [7].

Pour les couches du silicium microcristallin, la situation est différente : on constate la disparition du mode autour de 1900cm^{-1} à des températures du recuit plus basses par rapport au mode autour de 2030cm^{-1} . A des températures de recuit entre $320\text{-}360^\circ\text{C}$, la bande du mode stretching est décomposée en deux gaussiennes à 2004cm^{-1} et 2100cm^{-1} . Le mode à 1900cm^{-1} est attribué à l'hydrogène lié avec le silicium sous forme plaquettes étendues par analogie au silicium poly-cristallin hydrogéné poly-Si-H [8]. En augmentant la taille des grains ces complexes hydrogénés s'étendent évidemment ce qui conduit à la création des pores ouverts dans la couche du $\mu\text{c-Si-H}$. Il est à noter que ces couches de $\mu\text{c-Si-H}$ ont une structure colonnaire avec, évidemment, des joints de grains où sont développés ces complexes hydrogénés. Cette structure particulière représente un chemin préférentiel pour la diffusion et l'évolution de l'hydrogène dans des mesures d'effusion thermique de celui-ci par exemple, donnant naissance même à un pic BT caractérisé par une température du maximum plus faible que celle du pic BT associé à une couche pm-Si-H.

D'autres études ont relation directe avec l'effusion thermique de l'hydrogène sur le silicium polymorphe [9-10] ont montré que le processus d'effusion principal dans pm-Si-H est la formation des molécules H_2 après, bien sûr, la rupture de deux liaisons Si-H puis la diffusion de celles-ci à travers le film. Ce processus est dû aux groupes Si-H localisés vraisemblablement aux interfaces entre la matrice amorphe et les nanocristaux incorporés dans ce réseau. Ces études ont utilisé pour investiger les processus de déshydrogénation des matériaux à base du silicium hydrogéné avec ces différentes formes, outre l'effusion thermique de l'hydrogène, l'analyse thermique différentielle DSC (pour Differential Scanning Analysis) afin d'identifier les processus thermiques accompagnant l'effusion thermique de l'hydrogène et quantifier les transferts de chaleur associés à ces processus. L'avantage principal dans l'utilisation de cette technique de mesure est que l'on peut enregistrer le signal thermique dû à plusieurs phénomènes successifs qui peuvent se produire durant le chauffage des couches : tel que rupture des liaisons Si-H, la formation de nouvelles liaisons, les changements de phase telle que la cristallisation de la couche. A la différence des mesures d'effusion de l'hydrogène, où le signal est détecté quand les atomes ou les molécules quittent la surface externe du matériau et arrivent au spectromètre de masse, dans les mesures calorimétriques aucun retard n'existe entre la rupture des liaisons et le signal thermique. Par conséquent la cinétique de la rupture des liaisons Si-H et la recombinaison subséquente des liaisons pendantes peuvent être directement étudiée.

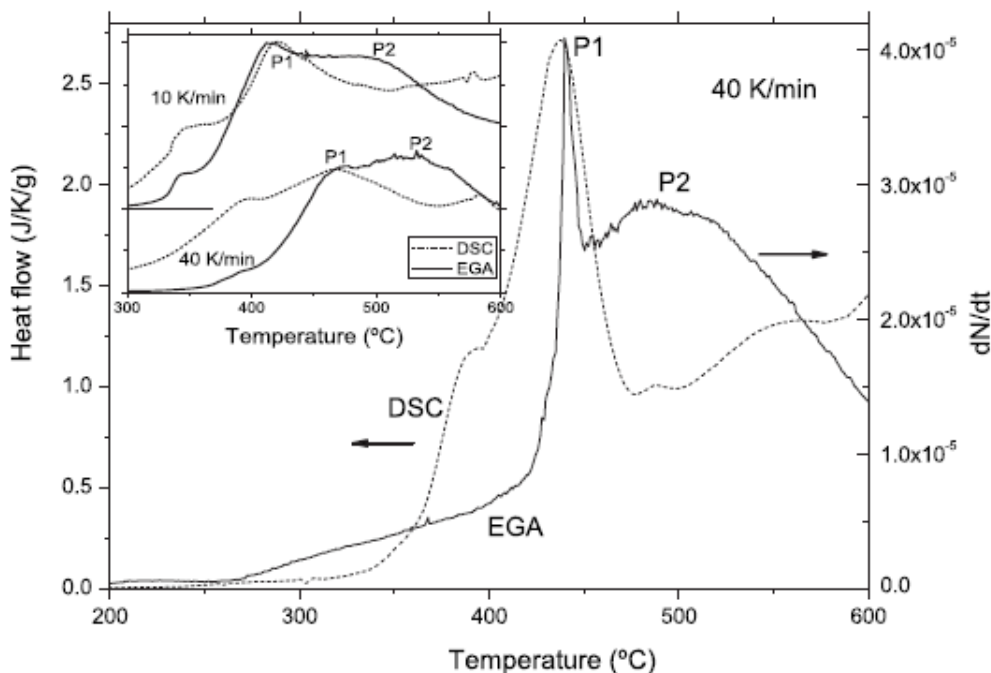


Figure III-14: Spectres d'analyse thermique différentielle DSC et d'effusion thermique (EGA) de H₂ d'un échantillon pm-Si-H d'épaisseur 2µm avec β=40K/min selon [1]. La figure en haut monte aussi des spectres DSC et EGA des films pm-Si-H d'épaisseur 5µm pour β=40K/min et β=10K/min [9].

D'après la figure III-14, le pic P1 est associé avec un pic exothermique dans les courbes DSC, tandis qu'aucun pic calorimétrique n'est associé avec le pic P2. Pourtant le nombre d'atomes d'hydrogène issus de ce dernier pic est beaucoup plus élevé que le nombre évoluant avec le pic P1. On rappelle que le nombre d'atomes ou molécules d'hydrogène est proportionnel à l'aire du pic d'effusion thermique.

On observe aussi que le maximum du pic P1 et le maximum du pic DSC associé sont pratiquement les mêmes. A cet effet, nous suggérons que les groupes Si-H à ces régions d'interfaces se dissocient et forment simultanément des molécules H₂ durant l'intervalle du temps où évolue le pic P1 puis la plus grande partie de ces molécules diffusent un peu en retard donnant naissance au pic P2. Ceci peut être renforcé par le fait que d'autres processus de dissociation accompagnés de la formation des molécules d'hydrogène ont été identifiés dans le silicium polymorphe. Dans tous ces cas, ces processus conduisent à l'apparition d'un pic dans les spectres DSC.

En ce qui concerne le pic P3, selon la littérature, il suit une cinétique de diffusion où l'hydrogène piégé dans des microcavités ou des pores isolés diffuse sous forme atomique.

III-4-Modélisation des spectres d'effusion thermique :

Suite à cette interprétation donnée, les spectres d'effusion thermique de l'hydrogène seront ajustés par un simple modèle. On considère que tous les groupes Si-H aux interfaces sont dissociés durant l'intervalle de température durant laquelle évolue le pic P1, et la concentration des molécules H_2 $c(x,t)$ augmente à travers tout le volume de la couche. Par conséquent la concentration $c(x,t)$ sera donnée par l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_m(t) \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + g(t) \quad (3.1)$$

Où la formation des molécules d'hydrogène est simulée par une distribution gaussienne $g(t)$ centré sur le maximum du pic P1 et D_m est le coefficient de diffusion de l'hydrogène moléculaire :

$$D_m(t) = D_{m0} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (3.2)$$

E_m représente l'énergie d'activation et D_{m0} est un terme pré-exponentiel, la température T est donnée par :

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad (3.3)$$

L'équation (3.1) est résolue avec les conditions initiales $c(x,0) = C_0$ et les conditions aux limites

$$\frac{\partial c}{\partial t}_{x=0} = 0 \quad \text{et} \quad c_{x=d} = 0 \quad (3.4)$$

C'est à dire il n'y a pas de flux d'hydrogène de la couche vers le substrat de verre (en $x=0$) et la concentration de l'hydrogène à la surface libre est négligeable (en $x=d$).

Alors on est ramené à résoudre à l'équation (3.1) et l'évolution de l'hydrogène sera donné donc par :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{d}{dt} \int_0^d c(x,t) dx \quad (3.5)$$

Nous avons utilisé le modèle de diffusion qui donne la vitesse d'effusion par la relation [11]

$$V(t) = 2C_0 \frac{\pi}{d^2} D(t) \exp\left(-\theta \frac{\pi^2}{d^2}\right) \quad (3.6)$$

Pour simuler les pics P2 et P3.

Selon ce modèle, la structure des spectres d’effusion thermique consiste de la combinaison de deux processus d’effusion indépendants. Le premier processus est dû aux groupes Si-H se trouvant à l’interface et qui a la caractéristique de deux pics. Bien que toutes les liaisons Si-H se dissocient durant l’évolution du pic P1 et forment des molécules H₂ en même temps, seulement ceux se trouvant près de la surface libre de la couche contribuent au signal TDS P1, tandis que le reste contribue à l’effusion retardée de l’hydrogène moléculaire (diffusion). Le second processus caractérisé par un seul pic est dû à la diffusion de l’hydrogène atomique piégé dans les pores existant dans la couche.

Alors, l’ajustement des spectres d’effusion thermique du pm-Si-H se procède comme suit :

- 1- Les paramètres de la gaussienne qui sont la largeur et le maximum du pic sont pratiquement ceux du pic P1.
- 2- L’ajustement des deux autres contributions P2 et P3, nécessite l’estimation initiale du coefficient de diffusion de l’hydrogène moléculaire H₂, D_{m0} et l’énergie d’activation associée E_{Dm} pour le pic P2 et l’estimation initiale du coefficient de diffusion de l’hydrogène atomique H, D_{a0} et l’énergie d’activation associée E_{Da}. On utilise pour ce calcul la formule de KISSINGER

$$\log\left(\frac{D}{E_D}\right) = \log\left(\frac{\beta d^2}{k\pi^2 T_p^2}\right) = \log\left(\frac{D_0}{E_D}\right) - \frac{E_D}{kT_p} \quad (3.7)$$

Les résultats de calculs sont résumés sur le tableau III.1

Epaisseur du film (µm)	Pic P2		Pic P3	
	E _{Dm} (eV)	D _{0m} (cm ² /s)	E _{Da} (eV)	D _{0a} (cm ² /s)
0.76	1.77	2.289	1.80	1.66×10 ⁻¹
0.71	1.58	1.38×10 ⁻¹	1.82	2.010×10 ⁻¹
0.53	1.00	7.1×10 ⁻⁶	1.96	1.04
0.49	1.32	8.363×10 ⁻⁵	1.62	10 ⁻¹

Tableau III.I : valeurs des énergies d’activation et des coefficients de diffusion calculés à partir de la formule de Kissinger [11].

On montre dans ce qui suit l'évolution des spectres d'effusion de la couche à partir d'un épaisseur $d=0.71\mu\text{m}$

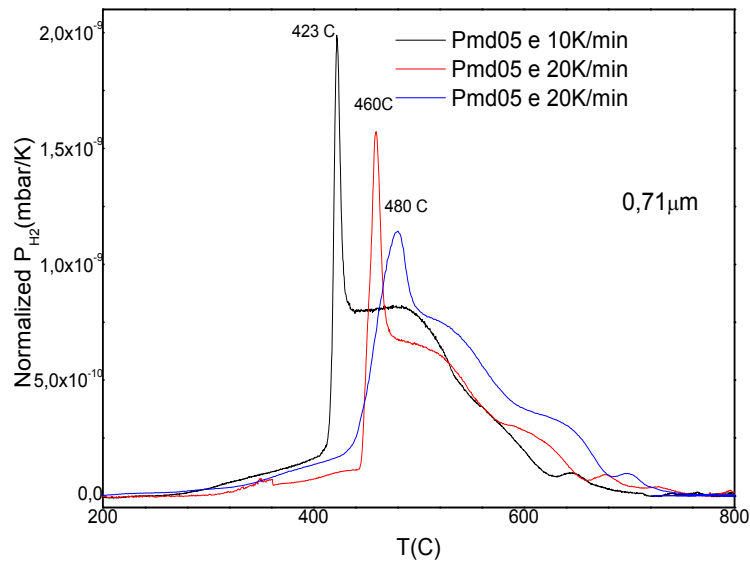
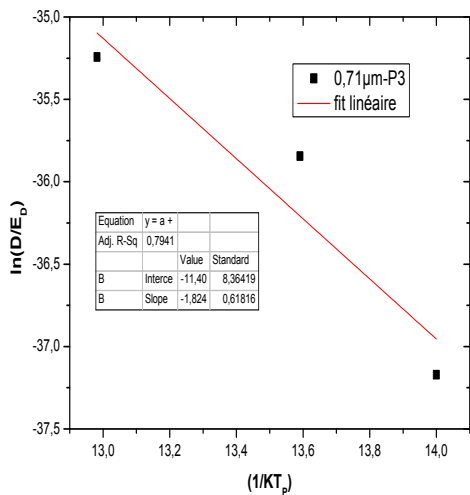
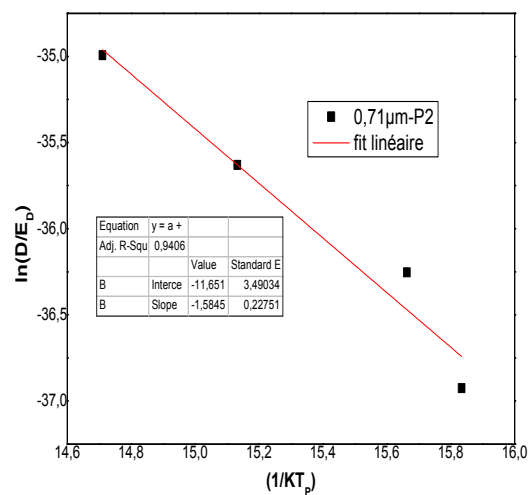


Figure III-15 : Spectre d'effusion thermique de H₂ d'un échantillon pm-Si-H d'épaisseur 0.71µm. pour différentes valeurs de β

Un exemple de calcul des paramètres du tableau est montré sur les figures



P3



P2

Figure III-16 : ajustement linéaire de la fonction $\ln(D/E_D)$ en fonction de $(1/KT_p)$ pour l'échantillon pm-Si-H d'épaisseur 0.71µm.

On constate d'après les valeurs des énergies d'activation et les coefficients de diffusion pour chaque pic que celles-ci ne sont pas proches. On s'attend à des valeurs qui tournent autour d'une moyenne étant donné qu'il s'agit du même matériau fabriqué dans les mêmes conditions pour les différentes épaisseurs. Cela est peut-être dû au fait que les pics P2 et P3 ne possèdent pas un maximum bien défini. En effet l'identification des maximums a été faite sur la base d'un ajustement des spectres TDS par des gaussiennes où leurs maximums ont été introduits dans le calcul. Des essais de simulation des spectres d'effusion thermique montrent que le pic P1 peut être bien simulé par le modèle de la figure III-15. Par contre le même modèle semble ne pas convenir à l'ajustement du pic P2. Nous pensons en perspective d'élaborer un modèle qui tient compte d'une distribution d'énergie d'activation qui tient compte de l'ensemble des processus élémentaires qui peuvent intervenir pour donner naissance à ce pic P2 par exemple. Cette distribution proposée provient du fait qu'un tel matériau est de structure très compliquée caractérisée par la présence d'une très grande quantité d'hydrogène aux interfaces entre les cristallites et régions amorphes.

Références bibliographiques :

- [1]. thèse de doctorat en Sciences et Génie des matériaux, l'Université Henri Poincaré, Nancy 1, France,1995.
- [2]. P.Rocai Cabarrocas, J. Non-Cryst. Solids266–269(2000)31.
- [3]. M. Meaudre, R. Meaudre, R. Butt_e, S. Vignoli, C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, J. Appl.Phys. 86 (1999) 946.
- [4].S.Lebib, P.RocaiCabbarocas, Eur.Phys.J.: Appl. Phys. 26, 17(2004).
- [5].S.Vignoli , A. FontcubertaiMorrall , R. Butt_e , R. Meaudre , M. Meaudre, J.Non-Cryst. Solids,299–302 (2002) 223.
- [6]. N.H. Nickel, W.B. Jackson, Phys. Rev. B 51 (1995) 4872.
- [7]. S.B. Zhang, W.B. Jackson, D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 2575.
- [8]. N.H. Nickel, P. Lengsfeld, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.609 (2000) paper A20.3.1.
- [9]P.Roura, J. Farjas, C. Rath, J. Serra-Mirallès, E. Bertran, and P.Rocai Cabarrocas, Phys. Rev. B 73, 085203 (2006).
- [10]P.Roura, J. Farjas, and P. Roca i Cabarrocas, Thin Solid Films517, 6239 (2009).
- [11].Beyer, W., and Wagner, H. (1982). J. Appl. Phys., 53, 8745.
- [12].W. Beyer, Physica B 170 (1991) 105.

Conclusion

Nous avons utilisé des mesures d'effusion thermique de l'hydrogène à partir des couches de silicium polymorphe pm-Si-H à différentes épaisseurs dans l'objectif de révéler les processus donnant naissance aux différentes contributions du spectre d'effusion d'un tel matériau.

Tous les spectres de la série étaient presque identiques et ont mis en évidence leur structure en trois pics. La signature du pic P1 confirme qu'il est assigné à la rupture des liaisons Si-H avec la formation des molécules H_2 . Cette signature similaire à celle observée dans le cas du silicium amorphe et qui a été attribuée à la libération de l'hydrogène moléculaire à partir de la rupture simultanée de deux liaisons Si-H voisines et la formation d'une molécule d'hydrogène [12]. Ce pic est suivi d'un autre pic plus large P2 qui ne pourra jamais être confondu avec le pic BT présent dans les spectres d'effusion thermique de l'hydrogène du a-Si-H. Ce pic a été attribué à la diffusion retardée de l'hydrogène moléculaire issu du pic P1. La structure en trois pics de ces spectres a été ajustée par un simple modèle de diffusion qui tient compte de la diffusion de l'hydrogène moléculaire caractéristique du pic P2 et de la diffusion de l'hydrogène atomique issu du pic P3. Quoique les résultats de calcul par la formule de KISSINGER n'ont été pas concluants, la cause de la divergence des résultats est due principalement au fait que les pic P2 et P3 ne pas présentant des maximums des pics assez précis qui a pour conséquence de ne avoir des résultats comparables à ceux de la littérature en ce qui concerne le coefficient de diffusion et l'énergie d'activation.