

## Table de Matières

Introduction générale.....	1
Références.....	4

### Chapitre I: Généralités sur le silicium

I-1-Introduction .....	5
I-2-Silicium monocristallin, amorphe et amorphe hydrogéné .....	5
1-2-1-Le silicium monocristallin .....	5
1-2-2-Le silicium amorphe.....	7
a-Etats électroniques.....	7
b- Structure atomique.....	8
c- Le silicium amorphe hydrogéné.....	10
I-2-3-Le silicium micro(nano)cristallin.....	12
a- Historique.....	13
b- Propriétés Structurales de $\mu\text{c-Si:H}$ .....	15
c- Défauts et états de gap .....	19
d- Propriétés optiques .....	20
e- Propriétés électroniques et de transport.....	21
f- L'hydrogène dans le silicium microcristallin .....	22
I-3-Modèles de croissance .....	24
I-3-1- Modèles de dépôt du silicium amorphe hydrogéné.....	24
I-3-2- Modèles de croissance du silicium micro(nanocristallin) hydrogéné .....	25
a- Modèles de croissance en surface .....	25
b- Modèles de croissance de zone .....	27
Références.....	29

### Chapitre II: Techniques de Dépôt et de Caractérisation

II-1-Introduction .....	32
II-2- Méthodes générales de dépôt des couches minces .....	33
II-2-1- Les techniques à dissociation chimique en phase gazeuse (CVD) .....	33
I-2-2- Dépôt en phase vapeur physique « PVD » .....	35
d- La pulvérisation cathodique.....	37

II- 3- Conditions de dépôt de nos échantillons .....	46
II-3-1- préparation des substrats.....	46
II-3-2- Elaboration des échantillons .....	47
II-4- Techniques de caractérisations.....	47
II-4-1- La profilométrie.....	47
II-4-2- La spectroscopie d'absorption infrarouge .....	48
II-4-2-a- Modes de vibration des liaisons Si-H .....	49
II-4-2-b- Traitement des spectres d'absorption infrarouge.....	53
II-4-2-c- Calcul du contenu total en hydrogène et oxygène lié .....	56
II-4-3- La spectroscopie de diffusion Raman .....	59
II-4-3-a- Notions fondamentales .....	59
II-4-3-b- Considérations expérimentales.....	61
II-4-3-c- Le spectre de diffusion Raman du c-Si, a-Si:H et de $\mu$ c-Si:H .....	63
II-4-3-Microscopie Electronique en Transmission Conventiennelle (METC) et à Haute Résolution( METHR).....	67
II-4-5-L'exo-diffusion thermique de l'hydrogène.....	69
II-4-5-a- Principe et dispositif de la technique .....	70
II-4-5-b- La ligne de base .....	72
Références.....	73

### **Chapitre III: Résultats et discussion**

II-1-Introduction .....	75
III-2-Spectroscopie d'absorption infrarouge .....	75
III-2-1- Configurations $\text{SiH}_x$ entre deux étapes de dépôt différentes.....	76
III-2-1- a-Description qualitative.....	76
III-2-2-Décomposition.....	79
III-2-2-a. Le mode wagging.....	79
III-2-2-b- Le mode bending .....	81
III-2-2-c- Le mode stretching.....	82
III-2-3- Contenu d'hydrogène .....	83
II-2- 4- Evolution des configurations $\text{SiH}_x$ .....	86
III-3- Spectroscopie de diffusion Raman.....	88
III-3-1- Evolution de la cristallinité des couches.....	88

III-3-2- Evolution de la taille des cristallites et contraintes .....	91
III-4- Microscopie électronique à transmission (METC) et à haute résolution (METHR) :.....	95
III-5- Exo-diffusion thermique de l'hydrogène.....	99
III-5-1- Localisation de l'hydrogène .....	99
III-5-2- Contenu d'hydrogène .....	104
III-6-Conclusion .....	107
Références.....	111

## Introduction générale

Le silicium microcristallin hydrogéné en couches minces est d'une importance majeure en particulier dans la fabrication des cellules solaires. Les diverses propriétés de ce matériau sont encore loin d'être bien comprises quoiqu'ayant fait l'objet de recherches intensives durant les vingt dernières années.

Ce matériau a été décrit pour la première fois par Veprek et al [1] en 1968, où le dépôt se faisait par transport chimique. Le premier article sur la préparation de  $\mu\text{c-Si:H}$  par PECVD dans un plasma contenant du silane fortement dilué dans l'hydrogène, fut publié en 1979 [2]. Le matériau investigué durant les premières années de sa découverte est de type n. IL a été utilisé comme couche de contact dans les cellules solaires. Son utilisation comme couche absorbante n'a vu le jour qu'après l'utilisation du processus PECVD avec des hautes fréquences d'excitation dit VHF-PECVD [3]. Par la suite des efforts et des travaux colossaux de groupes de recherches ont été déployés sur tous les aspects, tels que l'étude des processus de dépôt à grande vitesse, optimisation des propriétés du matériau, fabrication et performance des composants, voire même des études fondamentales (théoriques) sur les mécanismes de croissance.

La compréhension de ces mécanismes a suscité beaucoup d'intérêt. Par conséquent plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la croissance de ce matériau hétérogène, et dépister les processus microscopiques qui donnent naissance à une variété de structures allant de l'amorphe au poly-cristallin en ajustant seulement un paramètre parmi les conditions de dépôt. Dans tous ces modèles [4,5,6], l'hydrogène joue un rôle clé dans le dépôt d'un tel matériau.

L'hydrogène est connu par son rôle de passivation d'un grand nombre des liaisons pendantes et relaxation partielle de réseau des atomes Si dans une matrice amorphe. Il permet ainsi de réduire la densité de défauts de  $10^{19}$ - $10^{20}\text{cm}^{-3}$  dans le a-Si à quelques  $10^{15}\text{cm}^{-3}$  dans le a-Si:H.

Il est connu que le dépôt du silicium micro/nanocristallin et même polymorphe s'effectue dans des conditions de forte dilution en hydrogène. Leurs propriétés dépendent principalement des conditions de dépôt telles que la pression, la composition en phase gazeuse, la puissance électrique et la température de substrat. Ces paramètres conditionnent la

nature des radicaux arrivant à la surface ainsi que les réactions subséquentes de l'interaction radical-substrat. Ces réactions restent à nos jours peu comprises, en particulier les réactions de l'hydrogène avec la surface de dépôt. L'utilisation, d'une part des techniques de dépôt telles que la LBL (dépôt couche par couche), le système triode et le dépôt par transport chimique, et d'autre part les techniques de caractérisation in-situ telles que l'ellipsométrie UV-Visible, la réflexion totale atténuée et la diffusion Raman ont permis de mettre en évidence plusieurs mécanismes essentiels en particulier ceux concernant la cristallisation induite du silicium amorphe dans de telles conditions de dépôt. Selon ces études, l'interaction de l'hydrogène avec la surface de dépôt peut occasionner :

- l'adsorption de l'atome d'hydrogène sur la surface de a-Si:H
- la formation d'hydrures de silicium conduisant à la gravure
- l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la surface
- la dissociation des hydrures de silicium
- la diffusion de l'hydrogène dans le volume de la couche
- l'insertion de l'hydrogène dans une liaison faible Si-Si
- la cristallisation du matériau et donc la croissance du silicium microcristallin .

Le travail de cette thèse est consacré à relever les grands traits de la cristallisation induite de silicium amorphe préparé par pulvérisation cathodique assistée par magnétron. Cette technique moins fréquente dans les dépôt des couches de nc-Si:H, nécessite d'être étudiée, en particulier dans le volet mécanismes réactionnels et constitution du plasma dans les conditions des dépôt prises. L'accent est mis sur l'évolution de l'hydrogène incorporé dans les couches, ainsi que sur l'évolution des entités  $\text{SiH}_x$  durant le dépôt des couches du silicium nanocristallin. L'évolution de la structure en termes de cristallinité et phases de croissance sont corrélées avec l'évolution de l'hydrogène et les radicaux  $\text{SiH}_x$  durant le dépôt afin d'expliquer la cristallisation en phase solide de ces couches.

Dans ce contexte, le premier chapitre dresse l'état d'art des recherches portant sur les trois types de matériaux : le silicium cristallin, amorphe (hydrogéné) et nanocristallin. L'accent est mis sur les différentes propriétés physiques du silicium nanocristallin suivant la chronologie des travaux de recherche élaborés.

Le deuxième chapitre fait l'inventaire des différents techniques de dépôt des couches minces. Une grande partie est consacrée à l'exposé de la technique de pulvérisation RF assisté

par magnétron. Les principes des différentes techniques de caractérisation qui vont être utilisées dans cette étude sont expliqués ainsi que les considérations expérimentales qui doivent être prises pour assurer des mesures convergentes sont présentées. Les traitements quantitatifs des données issus de ces mesures sont aussi exposés.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et la discussion des principaux résultats obtenus sur les propriétés vibrationnelles et des propriétés structurales des couches déposées et . nous clôturons ce manuscrit par une conclusion générale qui fait rappel des principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

## Références

- [1]. S.Veprek, V.Marecek, *Solid State Electronics*, **11**, 683-684(1986).
- [2]. S.Usui, M.Kikuchi, *J.Non-Cryst- Solids*, **34**, 1-11(1979).
- [3]. H.Curtins, N.Wyrsh, and A.V.Shah, *Electron.Lett.* **23**, 228(1987).
- [4]. A.Matsuda, *J. Non-Cryst. Solids*, **59&60**, p. 767(1983).
- [5]. C. C. Tsai, (1988). "Plasma deposition of amorphous and crystalline silicon: The effect of hydrogen on the growth, structure and electronic properties." *Amorphous silicon and related materials*, H. Fritzsche, ed., World Scientific Publishing Company, 123-147(1988).
- [6]. S. Veprek, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **164**, 39-49 (1990).

# Chapitre I

## Généralités sur le silicium

I-1-Introduction .....	5
I-2-Silicium monocristallin, amorphe et amorphe hydrogéné.....	5
1-2-1-Le silicium monocristallin .....	5
1-2-2-Le silicium amorphe.....	7
a-Etats électroniques .....	7
b- Structure atomique.....	8
c- Le silicium amorphe hydrogéné .....	10
I-2-3-Le silicium micro(nano)cristallin .....	12
a- Historique.....	13
b- Propriétés Structurales de $\mu\text{c-Si:H}$ .....	15
c- Défauts et états de gap .....	18
d- Propriétés optiques.....	19
e- Propriétés électroniques et de transport .....	20
f- L'hydrogène dans le silicium microcristallin .....	21
I-3-Modèles de croissance.....	23
I-3-1- Modèles de dépôt du silicium amorphe hydrogéné.....	23
I-3-2- Modèles de croissance du silicium micro(nanocristallin) hydrogéné.....	24
a- Modèles de croissance en surface.....	24
b- Modèles de croissance de zone .....	26
Références .....	28

## I-1-Introduction

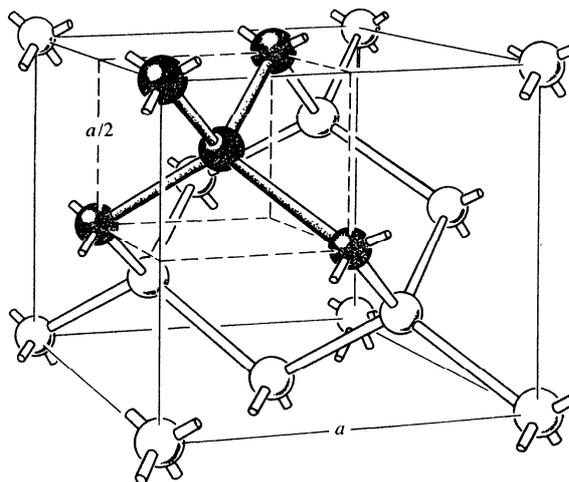
Nous présentons, dans cette partie du chapitre, les structures atomiques et électroniques du silicium amorphe, amorphe hydrogéné et nanocristallin, en se référant à celles du silicium monocristallin.

## I-2-Silicium monocristallin, amorphe et amorphe hydrogéné

### 1-2-1-Le silicium monocristallin

Le silicium abonde dans toutes les roches courantes (excepté les calcaires) ; sa teneur dans la croûte terrestre est estimée à 27% en masse, ce qui le classe au second rang, après l'oxygène  $O_2$ . On ne le trouve jamais à l'état natif, mais plutôt sous forme de silice (dioxyde de silicium,  $SiO_2$ , composant principal du sable) et de silicates (en particulier les aluminosilicates). Bien que du silicium impure ait été isolé, vers 1820, par le suédois Jöns Jacob Berzelius, ce n'est qu'en 1854 que le Français Henri Sainte-Claire-Deville obtient un échantillon pur cristallisé .

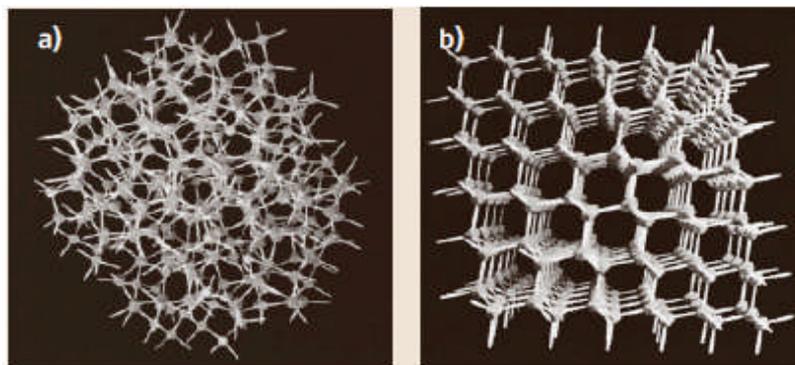
Le silicium cristallin (c-Si) est l'élément de la colonne IV de la table de classification périodique, il présente une couche électronique externe contenant 4 électrons ( $3s^2 3p^2$ ) et forme des liaisons de type  $sp^3$  avec les atomes voisins (liaison covalente Si-Si à une énergie de 2.5eV et une longueur de  $2.35 \text{ \AA}$  [1]). Il résulte de cette hybridation  $sp^3$  une structure cristallographique de type diamant avec un paramètre de maille  $a=5.43 \text{ \AA}$  (figure I-1 [2]).



*Figure I.1. Structure Diamant montrant la coordination tétraédrique d'un atome avec ses quatre proches voisins selon [3].*

L'arrangement périodique des atomes du silicium dans un réseau, tel est montré dans la (figure I-2.b) rend facile le traitement mathématique des états électroniques, par la dite

théorie de Bloch. En effet les fonctions d'ondes électroniques sont écrites sous la forme :  $\phi(\vec{r}) = U_k(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$  où  $U_k(\vec{r})$  sont des fonctions périodiques de même période que le potentiel cristallin, et  $\vec{k}$  le vecteur d'onde associé à la première zone de Brillouin. C'est cette périodicité qui est à l'origine de l'existence des bandes permises (avec une variation abrupte de densité d'états aux bords de ces dernières) séparées par d'autres non permises (interdites). La dernière bande occupée par les électrons (de valence) est dite bande de valence, suivie par une autre dite bande de conduction. La différence en énergie entre la somme de la bande de valence ( $E_V$ ) et la base de la bande de conduction ( $E_C$ ) est dite énergie de gap. Elle est de l'ordre de 1.1eV pour le silicium (figure I-3.a).



*Figure. I.2. Modèles de structure du : (a) silicium amorphe, (b) silicium cristallin selon [3].*

Le silicium monocristallin est le matériau de base de la microélectronique, et est aussi très utilisé dans le domaine de la conversion photovoltaïque, de par ses propriétés semi-conductrices, et parce qu'il est aisé de le doper. La structure du silicium cristallin est telle que chaque atome de silicium est lié à quatre autres atomes, formant les sommets d'un tétraèdre régulier. L'inconvénient majeur lié à ce matériau réside dans son coût de fabrication. En effet, son obtention nécessite un processus complexe de purification et de cristallisation. Ces procédés nécessitent généralement une température très importante pour fondre le silicium. Une fois le monocristal obtenu, la découpe en wafers constitue une perte importante de matériau. Toutefois, l'utilisation des panneaux photovoltaïques à base du silicium monocristallin constitue une part très importante dans le marché du photovoltaïque en raison de leur rendement de conversion notable (16-17%) (voir figure1-6) [4].

On cite dans le même contexte, deux matériaux qui en dérivent à savoir le silicium multi-cristallin et poly-cristallin constitués de grains micrométriques séparés par des joints de grains. Leur utilisation a diminué le coût de fabrication des composants optoélectroniques en raison de l'utilisation rationnelle du matériau. On prend à titre d'exemple l'utilisation des

rubans du silicium poly-cristallin dans la conception des cellules photovoltaïques qui réduit la consommation du matériau presque à moitié.

### 1-2-2-Le silicium amorphe

A l'opposé, le silicium amorphe (a-Si) ne conserve pas l'ordre à longue portée, bien que sa structure soit localement semblable [5].

#### a-Etats électroniques

L'absence d'ordre à longue distance n'autorise pas l'application de la théorie des bandes d'énergie et ne permet pas la description des états électroniques par une structure de bande  $E(k)$ . Cependant, les états électroniques dans les semi-conducteurs amorphes sont décrits en termes des approximations de liaisons fortes et de Hartree- Fock [3]. En utilisant ces approches, les fluctuations spatiales de la longueur de liaison, de l'angle de liaison ainsi que l'angle dièdral entraînent l'élargissement des bords de la bande de conduction et de la bande de valence, et l'extension de ces dernières à l'intérieur du gap optique en suivant un profil exponentiel (figur1-3.). Ces extensions sont appelées « Queues de bandes ». Toutes ces fluctuations sont dues à la présence des liaisons faibles et distordues entre les atomes constituant la coordination tétraédrique.

Les états électroniques des queues de bandes sont localisés et délimités par les bords des états étendus des bandes de valence et de conduction  $E_V$  et  $E_C$  respectivement (seuils de mobilité). La séparation énergétique entre ces deux bords définit l'énergie du gap de mobilité. Ces états agissent comme des pièges aux porteurs de charges et développent une charge d'espace au sein du composant.

Un deuxième défaut qui caractérise les semi-conducteurs amorphes, est celui dit de coordination. Dans le cas du silicium, le nombre de coordination est Quatre : ceci définit le nombre des atomes proches voisins d'un atome de silicium pour former la liaison tétraédrique. Pour le silicium amorphe le nombre de coordination n'obéit pas à la règle de nombre de coordination  $(8 - N)$  où  $N$  est le nombre d'électrons de valence de l'élément (4 pour le silicium). Cette capacité du réseau désordonné de s'adapter à n'importe quelle coordination atomique engendre dans le matériau amorphe un défaut de coordination isolé [6]. Un exemple de ce défaut est la coordination triple d'un atome de silicium avec ces proches voisins. Ceci fait apparaître une liaison non satisfaite, c'est la liaison pendante. La figure I-4 illustre les liaisons pendantes dans les semi-conducteurs amorphes à coordination tétraédrique.

Ces défauts de structure introduisent des niveaux d'énergie profonds au voisinage du milieu du gap. Ils agissent comme des centres de recombinaison très efficaces, en affectant considérablement la durée de vie des porteurs de charges.

### b- Structure atomique

La structure d'un semi-conducteur amorphe est caractérisée par la perte d'ordre à grande distance tout en conservant cet ordre local qui s'étend aux premiers atomes proches voisins et, dans une moindre mesure aux seconds. L'analyse de la fonction de distribution radiale (FDR) du a-Si, déduite des courbes de diffraction des électrons et de rayons X ou des neutrons, peut nous renseigner sur l'état de l'ordre local. Par comparaison des courbes FDR du a-Si et c-Si montrées dans la figure. I-5 [7], on constatait que :

- la présence d'un premier pic, qui a pratiquement la même position que celle associée au cristal indiquant que la distance inter atomique dans le a-Si, est pratiquement la même que celle dans c-Si.

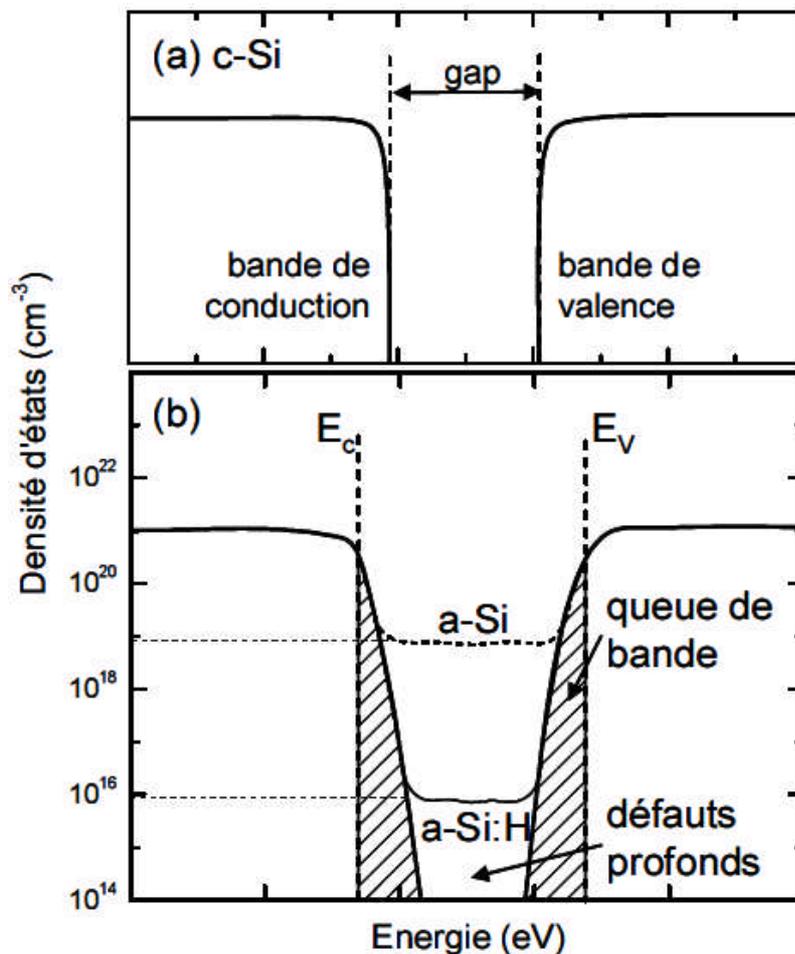
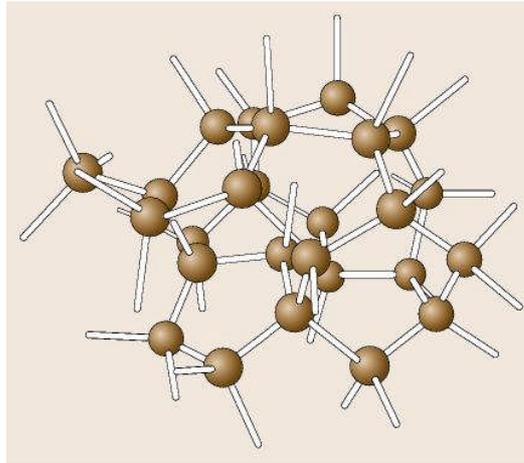


Figure I.3 : Représentation schématique de la densité d'états dans c-Si (a) et a-Si, a-Si : H (b)



*Figure I.4 : illustration du défaut de liaisons pendantes dans les semi-conducteurs à coordination tétraédrique*

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

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

L'influence de la présence des liaisons pendantes sur les propriétés optiques et électroniques des semi-conducteurs amorphes est très significative, puisqu'elle nuit à la conduction électronique par saut ou par effet tunnel. Pour le a-Si, par exemple, la densité de ces défauts trop élevée ( $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) empêche son dopage et le prive d'exhiber une photoconductivité et par là même son utilisation en tant que semi-conducteur utilisable dans la fabrication des composants.

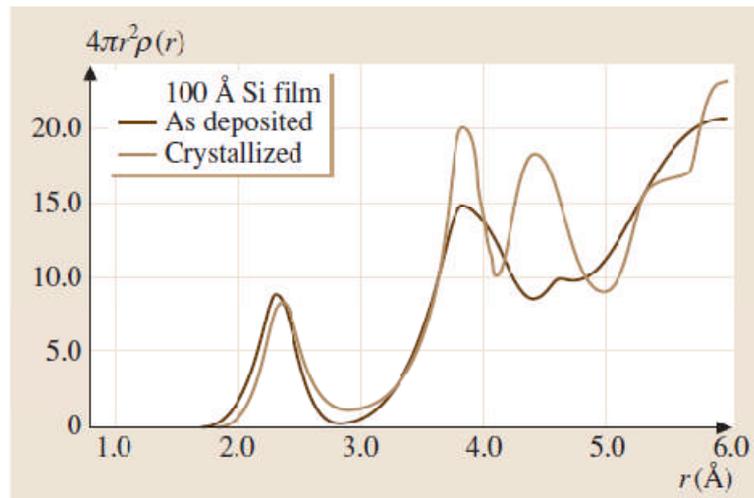


Figure 1.5 : Fonction de distribution radiale a-Si et c-Si obtenue à partir des diagrammes de diffraction selon [7].

### c- Le silicium amorphe hydrogéné

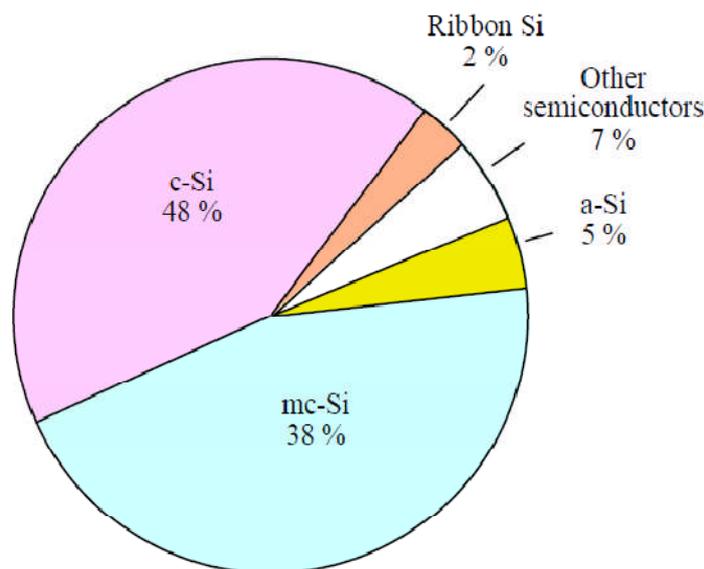
La réduction de la densité des liaisons pendantes rend possible l'utilisation du silicium amorphe dans la fabrication des composants. L'incorporation d'hydrogène dans le réseau s'est avérée un moyen très efficace pour améliorer ses propriétés électroniques [8,9], en saturant en partie les liaisons pendantes et en relaxant les contraintes du matériau. En effet, l'hydrogène se lie de façon covalente aux atomes de silicium, en donnant naissance à des niveaux liants et anti-liants situés respectivement dans la bande de valence et de conduction entraînant la disparition d'une partie des états localisés. La densité d'états dans la bande interdite peut atteindre  $10^{15}/\text{cm}^3$ , et un tel matériau devient plus facile à doper que le a-Si [10]. Il est à noter que dans un échantillon a-Si:H standard le contenu d'hydrogène est de 10% [11], soit une concentration environ de  $5 \times 10^{21} \text{at. cm}^{-3}$ , beaucoup plus élevée que la densité de défauts à guérir dans le a-Si. De plus, malgré cet excès d'hydrogène, les meilleurs échantillons contiennent encore une densité de défauts de l'ordre de  $10^{15} \text{cm}^{-3}$ . Ceci peut être expliqué par la formation des complexes hydrogénés dans la matrice du silicium.

L'hydrogène incorporé réduit aussi le nombre de liaisons faibles (ou distordues) Si-Si qui constituent près de 8% des liaisons dans le a-Si:H [12]. En effet, la densité d'états localisés dans les queues de bandes se trouve diminuée. La cassure de chaque liaison entraîne la formation de deux liaisons pendantes qui seront ensuite passivées par l'hydrogène. Cette cassure conduit à la diminution du désordre structural et donc des contraintes internes du matériau et à par conséquent à la relaxation de la matrice amorphe [13]. La densité d'états localisés dans les queues de bandes se trouve diminuée. L'incorporation de l'hydrogène provoque également un élargissement du gap (1,8 eV dans les films a-Si:H).

Ainsi, par effet d'hydrogénation, les propriétés optoélectroniques du a-Si:H se sont considérablement améliorées : une énergie de gap variant de 1.7 à 1.9 eV selon les conditions de dépôt et un coefficient d'absorption pour la lumière visible de l'ordre de  $10^5$ - $10^6 \text{ cm}^{-1}$  [4]. Il suffit, donc, d'une couche d'épaisseur de  $1 \mu\text{m}$  pour absorber la lumière visible. De ce fait, ce matériau est utilisé largement dans la fabrication des composants électroniques tels que les transistors à effet de champ et les cellules solaires en couches minces [14-16]. Aujourd'hui une véritable industrie du silicium amorphe hydrogéné et de ses alliages est en place. Cela est dû en grande partie à la possibilité de le déposer à basse température ( $\sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sur n'importe quel type de substrat (verre, métal, plastique, etc...).

Les efforts ont été consentis pour dévoiler davantage d'autres effets résultant de l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice amorphe du silicium lors de son dépôt par décomposition du silane dans un plasma. Ses effets sur le silicium cristallin (passivation de défauts profonds, formation de complexes avec les dopants,...) ont fait l'objet de plusieurs études [17]. Il a été montré que l'hydrogène peut passiver les accepteurs peu profonds en substitution dans le réseau du silicium amorphe, principalement dans le cas du dopage par le bore. A l'opposé, les donneurs peu profonds ne peuvent pas être passivés [18-20].

Un autre effet, mais cette fois-ci néfaste, est celui que joue l'hydrogène dans les mécanismes microscopiques de la dégradation photo-induite de l'a-Si:H ; autrement dit la dégradation des propriétés électroniques du matériau sous forte illumination [21, 22] : le phénomène connu sous le nom de l'effet Steabler-Wronski [23].



*Figure I.6. Distribution de l'industrie de l'énergie photovoltaïque à base de semi-conducteurs selon le matériau de fabrication selon [4].*

maintenant, nous allons évoquer quelques dates importantes montrant l'intérêt ascendant qu'a éprouvé ce matériau dans la conception des composants optoélectroniques.

Le silicium amorphe hydrogéné était reporté pour la première fois en 1976 par Carlson et Wronski [24]. Depuis lors, des travaux intensifs ont été effectués pour l'amélioration de ses performances. En tentant d'augmenter les rendements de conversion des cellules solaires à base de couches minces, une structure de cellule solaire à jonction multiple a été proposée et a été étudiée [25-28]. Cette structure se compose de couches intrinsèques ayant des largeurs de gaps optiques différentes afin d'absorber une large gamme du spectre solaire d'une manière efficace. La densité des porteurs photo-générés est conditionnée par le coefficient d'absorption de lumière et la densité de défauts dans le matériau. Le coefficient d'absorption de a-Si: H dans le domaine de lumière visible est plus important que celui du c-Si:H et du  $\mu\text{c-Si:H}$  en raison du phénomène de transition directe.

Par conséquent, une couche mince de a-Si: H absorbe suffisamment de photons . Ceci a constitué un énorme avantage pour la technologie des cellules solaires. Toutefois, l'effet Steabler-Wronski qui provoque la réduction de la densité des porteurs photo-générés en diminuant leurs durées de vie, a limité le degré de performance de ce matériau . En effet, le rendement de la conversion de ces cellules se dégrade généralement d'un facteur 15 à 20% .

D'autre part, il a été possible de réduire cette dégradation dans une certaine mesure en réduisant l'épaisseur du film a-Si:H avec des structures efficaces de confinement de la lumière [29]. En Effet, la fabrication d'une cellule solaire à une seule jonction à base de a-Si: H hautement stabilisé par l'optimisation précise des propriétés optiques et l'épaisseur de la couche intrinsèque (i) a été reportée. Outre ces efforts intensifs, l'établissement d'une technique de fabrication des films a-Si: H hautement stables est très importante pour en extraire le potentiel maximal dans des applications en conversion photovoltaïque. En effet, la technique PECVD doté d'un système triode VHF (100MH) a été utilisée pour le fabrication des couches minces de a-Si:H avec un contenu en hydrogène plus faible[30]. Des cellules solaires à base de ce matériau ont révélé un rendement de 10% avec un taux de dégradation de 7.8% [30].

### **I-2-3-Le silicium micro(nano)cristallin**

Un matériau plus complexe dans sa microstructure, combinant les deux phases cristalline et amorphe est celui dit Silicium micro(nano)cristallin noté  $\mu\text{c(nc)-Si:H}$ . Ces propriétés optiques à caractère cristallin: un gap optique de 1,12eV qui est à l'origine d'une

gamme d'absorption plus large que celle du a-Si:H (possédant un gap optique entre 1,6 et 1,75eV). Comparé au a-Si:H qui absorbe la lumière jusqu'à la limite de 800 nm, le  $\mu\text{c-Si:H}$  absorbe la lumière dans une gamme spectrale plus large s'étendant jusqu'à 1100 nm. Outre cette gamme d'absorption, et dans le même contexte, l'absorption optique du a-Si:H est plus élevée que celle du  $\mu\text{c-Si:H}$ , en raison de la nature de gap indirect de ce dernier. Par conséquent, la combinaison de ces deux matériaux à l'avantage de procurer une absorption optique d'une partie plus large du spectre solaire (comparée à une cellule mono-jonction) et un rendement de conversion de la lumière incidente en électricité, nettement amélioré. En outre, il a été reporté que les cellules solaires à base de silicium microcristallin sont plus stables, dans une grande mesure, par rapport au phénomène de dégradation photo-induite et possèdent une mobilité des porteurs nettement améliorée.

#### a- Historique

Le silicium microcristallin était pour la première fois décrit en détail par S.Veprek et al [31]. Le dépôt se faisait par transport chimique à 600°C. Les premiers travaux de préparation du  $\mu\text{c-Si:H}$  par PECVD (pour plasma enhanced chemical vapor deposition) furent publiés en 1979[32] en utilisant un gaz du silane fortement dilué avec l'hydrogène. Selon les conditions de dépôt (puissance de décharge, pression du gaz, taux de dilution...etc.), le dépôt pourrait facilement changer de a-Si:H au  $\mu\text{c-Si:H}$ . Le matériau étudié entre 1983 et 1991 [33-35] était clairement de type n, peut être par contamination de la surface. De plus, la vitesse de dépôt de ces couches ne dépassait pas 1Å/s, limitant son utilisation seulement comme couches de contact (type n ou type p) dans les cellules solaires. Un effort considérable dans la compréhension des processus de croissance par PECVD a été déployé [35-37]. Pour son application comme couche absorbante pour la photo-génération des porteurs dans les cellules solaires en couches minces, une précieuse marge de progression a été marquée par l'utilisation des fréquences d'excitation VHF dans les bâtis de dépôt par PECVD; la fabrication de films  $\mu\text{c-Si:H}$  par VHF-PECVD a considérablement amélioré la vitesse des dépôts tout en gardant une haute qualité des couches [38-40]. Actuellement, il devient possible de déposer un matériau avec une épaisseur appropriée (1 à 3 $\mu\text{m}$ ) dans un temps raisonnable. L'application de  $\mu\text{c-Si:H}$  comme couche absorbante a vu le jour entre 1990 et 1992 [42].

Une percée technologique dans la recherche et l'application du  $\mu\text{c-Si:H}$  dans les cellules solaires provient des travaux de groupe IMT de Neuchâtel [44] sur les cellules solaires (simple jonction et multi-jonctions) avec une couche absorbante en  $\mu\text{c-Si:H}$  et sur les

jonctions tandem a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H qui par la suite étaient baptisés cellules tandem "micro-morphes" montrant une dégradation photo-induite négligeable fig(1.7).

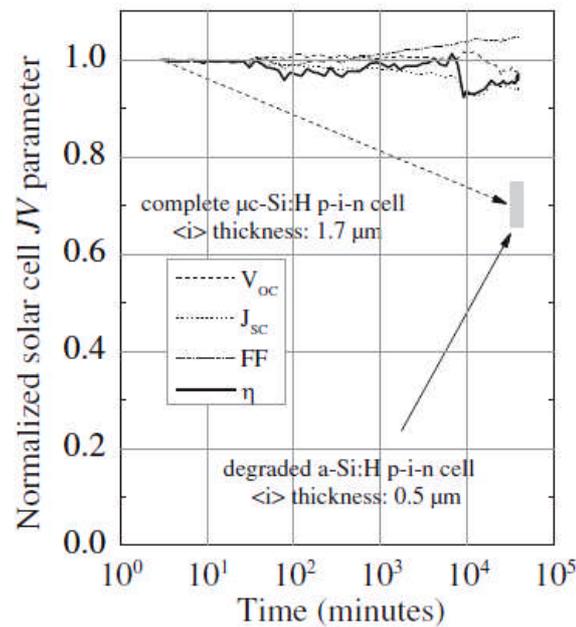


Figure 1.7. Comparaison des cellules solaires avec une couche absorbante en a-Si:H ou en  $\mu$ c-Si:H: comportement des paramètres de la cellule exposée au rayonnement solaire [44].

Ces travaux ont stimulé un effort de recherche très intense durant les deux dernières décennies sur tous les aspects du matériau et composants, tels que les processus de dépôt avec des vitesses plus élevées et le dépôt sur des grandes surfaces, les propriétés du matériau et optimisation, et la performance des composants.

Dans ce qui suit, nous citons quelques avancées dans ce sujet, puisqu'il est impossible de couvrir tous les travaux importants et les développements sur ce matériau dans ce sous-titre:

- Influence de la contamination de la couche par l'oxygène sur les propriétés électroniques et sur la croissance de la couche durant le dépôt du  $\mu$ c-Si:H [33, 41, 47, 48].
- Etudes sur les propriétés structurales et celles de croissance et leurs influences sur la qualité du matériau et la performance des composants [36, 49-54].
- Des études très poussées par différents groupes de recherche sur l'amélioration des rendements des cellules et modules solaires [55-62].
- Préparation avec nouveaux régimes à des pressions plus élevées et des puissances plasma RF et VHF [63-66]. Ceci a permis de déposer des couches de hautes qualités avec des vitesses supérieures à 1nm/s avec un rendement de cellules excédant 10% .
- Dépôt sur des grandes surfaces [67-69].

- Modélisation des mécanismes de croissance (recuit chimique, gravure préférentielle,...etc.) [35, 45, 37,70-72].
- Dépôt par HWCVD du  $\mu\text{-Si:H}$  [53, 57, 73,74].
- Les cellules solaires tandem micro-morphes intégrées dans les modules et commercialisées [75-76].
- Etudes très intéressantes portant sur les alliages microcristallins SiGe et SiC [77-80].

### b- Propriétés Structurales de $\mu\text{-Si:H}$

les processus de dépôt produisant le silicium amorphe sont les mêmes qui produisent le silicium microcristallin. Les propriétés structurales sont très déterminantes puisqu'elles conditionnent les propriétés optoélectroniques. Le silicium microcristallin est une mixture de grains cristallins, de régions désordonnées et des vides en différentes quantités et dimensions. il n'ya pas du  $\mu\text{-Si:H}$  standard et une définition tenant compte seulement de la taille des grains est inappropriée puisque la taille dans la même couche peut varier de quelques nanomètres à plus du micromètre. En effet, le terme nanocristallin pourra être utilisé, ainsi, par synonymie. En effet trois configurations sont à en tenir compte : (a) des grains isolés baignant dans une matrice amorphe, (b) des fibres cristallines ou des grains cristallins formant des chemins de percolation ou (c) couche complètement cristalline avec un désordre uniquement en joints de grains et les régions inter-grains (fig.1.8)

La microstructure dépend des conditions de dépôt. Par PECVD par exemple, en changeant le taux de dilution du silane (dans l'hydrogène) on peut passer de matériau complètement amorphe au matériau microcristallin fortement cristallisé. Par pulvérisation cathodique assistée par magnétron, en changeant le taux de dilution de l'argon dans l'hydrogène on peut produire les mêmes changements. D'autres paramètres peuvent être déterminants aussi, tels que la pression totale du mélange gazeux, la puissance électrique, la fréquence d'excitation et la température de dépôt.

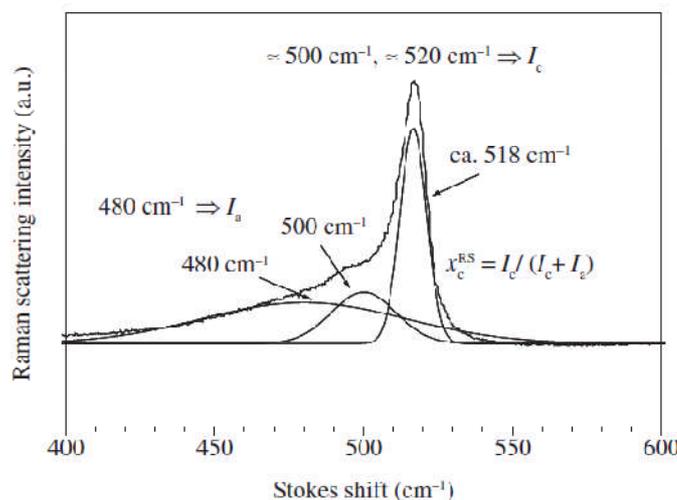


*Figure 1.8. Configurations de base du  $\mu\text{-Si:H}$ : grains nano(micro)cristallins isolés(a); zones cristallines formant des chemins de percolation (b); couche complètement cristalline avec un désordre aux joints de grains (c).*

Afin de déterminer les propriétés structurales d'une couche  $\mu\text{-Si:H}$ , telles que la fraction cristalline, les taille des grains ainsi que la morphologie, trois principales techniques sont couramment utilisées: la microscopie électronique à transmission (TEM), la diffraction des rayons X (XRD) et la spectroscopie de diffusion Raman. Parmi ces techniques, la spectroscopie Raman est la plus simple d'utilisation, elle exploite l'interaction de la lumière avec les phonons. Le spectre Raman et la représentation de l'intensité de l'onde diffusée en fonction du décalage en fréquence entre celle de l'onde diffusée et celle de l'onde incidente. Dans une structure cristalline, les liaisons ont des énergies bien déterminées. Par conséquent, le spectre Raman consiste en pic étroit. Dans des structures désordonnées, les énergies de liaisons présentent une distribution inhomogène aboutissant à un élargissement inhomogène du signal de diffusion Raman. Avec une couche de silicium microcristallin, on peut s'attendre à une superposition des signaux des deux phases cristalline et amorphe. cette technique pourra être utilisée autant pour les couches que pour les dispositifs. Un spectre Raman du  $\mu\text{-Si:H}$  est montré sur la figure.1.9. les composants du signal Raman sont attribués à la phase amorphe à  $480\text{ cm}^{-1}$  et à la phase cristalline à  $500\text{ cm}^{-1}$  et  $520\text{ cm}^{-1}$ .

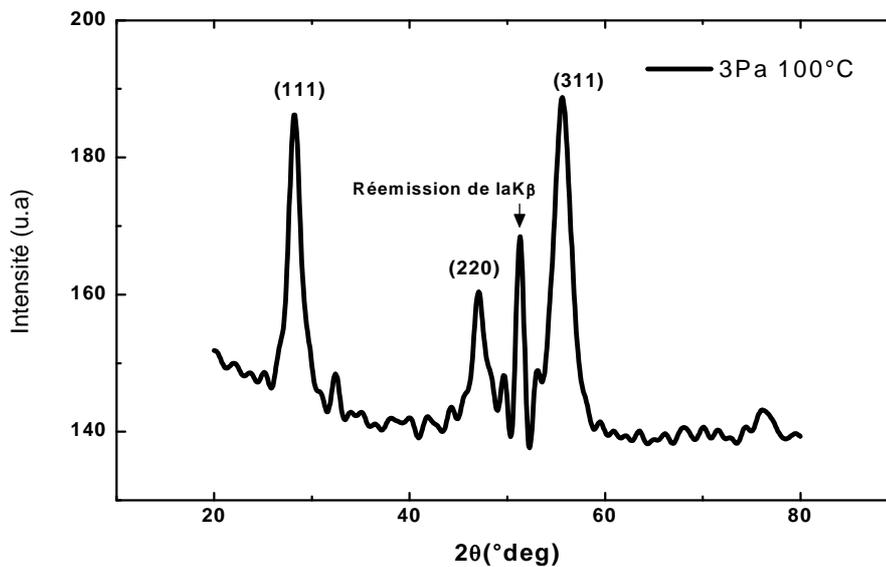
Après déconvolution numérique, et calcul des intensités intégrées des différentes contributions, une mesure semi-quantitative de la fraction cristalline en volume peut être effectuée. On revient avec plus de détails à ce sujet dans le deuxième chapitre. Une détermination de la taille des cristallites est en principe possible. Cependant, une telle évaluation requiert la connaissance de plusieurs paramètres, ce qui rend ce calcul non réussi[81].

Un moyen très simple pour évaluer la taille des grains est la diffraction des RX. la figure.1.10



*Figure 1.9. Spectre de diffusion Raman d'un échantillon  $\mu\text{-Si:H}$  avec les trois composantes issues de sa déconvolution à  $480$ ,  $500$  et à  $520\text{ cm}^{-1}$  selon [81].*

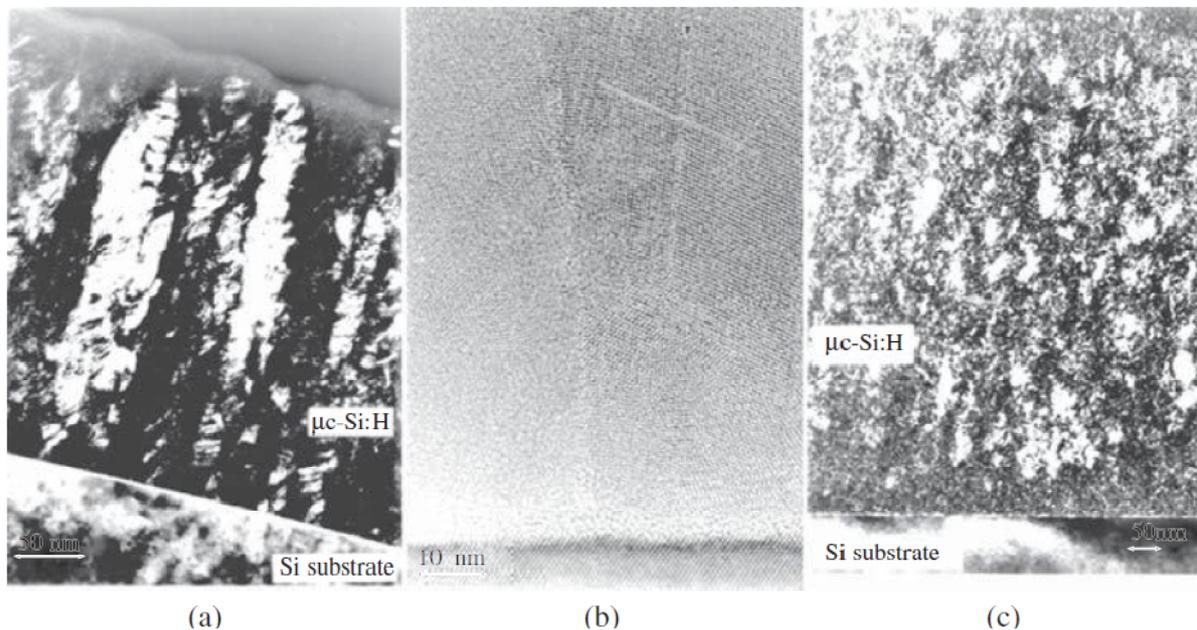
montre un diagramme de diffraction RX d'un échantillon microcristallin préparé par pulvérisation cathodique RF assisté par magnétron [82]. les différents pics correspondent aux diffraction par les plans réticulaires d'orientation cristallographique indiquée au-dessus du pic. La taille des cristallites est directement corrélée à la largeur à mi-hauteur du pic et peut être calculée à partir de la théorie standard de diffraction. La fraction cristalline volumique peut être ainsi déduite à partir de la déconvolution des pics en composante amorphe et cristalline.



*Figure I.10. Spectre de diffraction RX d'un échantillon  $\mu\text{c-Si:H}$  préparé par pulvérisation cathodique RF . L'orientation cristallographique préférentielle est (111) et (311) . [82].*

L'image la plus probante du matériau est celle de la microscopie électronique en transmission prise en coupe transversale. Elle donne une information très claire de la microstructure de l'échantillon avec ses différentes composantes, de la surface arrière de substrat jusqu'à la face avant de la couche déposée. Malheureusement cette technique est laborieuse, ce qui veut dire que ce n'est pas une technique d'investigation routinière. Soit que l'image prise est celle du faisceau d'électrons diffracté ou transmis, on distingue les images en champ sombre ou en champ clair. La figure.1.11(a) montre un cliché en champ sombre d'un matériau hautement cristallisé. Les champs blancs représentent des cristaux en croissance colonnaire qui s'étalent sur tout le film de substrat à la surface. il est important de noter que les régions sombres ne sont pas forcément des régions amorphes mais elles peuvent être des régions d'orientations cristallines différentes. Ces régions peuvent apparaître blanches si l'échantillon est incliné

dans une autre direction dans le microscope. le micrographe TEM à haute résolution (figure.1.11(b)) montre un ordre parfait à l'intérieur des colonnes. On observe également



*Figure 1.10. Image TEM en champ sombre prise en coupe transversale d'une couche  $\mu\text{c-Si:H}$  fortement cristallisée (a); Micrographe TEM à haute résolution du même échantillon(b); Image TEM (champ sombre) en coupe transversale d'un échantillon  $\mu\text{c-Si:H}$  de faible cristallinité (c).*

une phase de désordre moins prononcée aux joints de grains. la structure colonnaire est construite par des grains de taille de quelques dizaines de nanomètres. Dans la figure 1.11(c), la structure colonnaire est moins développée indiquant un matériau de faible cristallinité, situation semblable à la figure 1.7(a). Une image TEM à haute résolution d'une telle couche montre un tissu amorphe avec des grains isolés.

En outre, la microscopie électronique à transmission est un outil idéal pour montrer la dépendance de la croissance du  $\mu\text{c-Si:H}$  à la nature du substrat. Selon le choix du substrat et mêmes d'autre conditions de dépôt, ce dernier débute par une couche d'incubation complètement amorphe. dans d'autres cas, ces conditions favorisent une croissance par épitaxie de la couche. Cette étude de la dépendance substrat-croissance de la couche est d'importance majeure dans l'optimisation de la couche  $\mu\text{c-Si:H}$  pour son utilisation dans les cellules solaires.

### c- Défauts et états de gap

Comme dans le cas du silicium amorphe, pour le  $\mu\text{c-Si:H}$ , on peut s'attendre à un grand nombre de défauts structuraux, qui introduisent des états énergétiques dans le gap, tels que les liaisons pendantes et les liaisons distordues. Ces états peuvent être actifs soit comme pièges de porteurs ou centres de recombinaison. La mesure de cette densité de défaut est très

importante pour qualifier le matériau puisqu'elle détermine, dans une large mesure, la performance des dispositifs à base de  $\mu\text{-Si:H}$ .

Les techniques expérimentales qui permettent d'investiguer les défauts dans le  $\mu\text{-Si:H}$  sont: la résonance de spin électronique (ESR) et deux méthodes basées sur l'absorption optique à savoir la spectroscopie de déflexion photo-thermique (PDS) et la spectroscopie des photo-courants. Parmi ces méthodes, la résonance de spin électronique donne un accès direct à la densité des spin et éventuellement la densité des défauts dans le matériau, ainsi que la nature microscopique du type dominant de défaut. Cependant elle exige une préparation particulière de l'échantillon de mesure. En revanche, les deux autres méthodes sont faciles à manipuler sur des couches déposées sur verre ou sur quartz, mais rapportent des informations indirectes sur la densité de défauts.

les défauts introduisant des états de queue de bandes dans un tel matériau peuvent être localisés au niveaux des joints de grains et les joints des colonnes. Dans ce contexte, il a été déjà montré par Werner et al [83] que les défauts au niveau de joints de grains conduisent à des fluctuations du potentiel cristallin et par conséquent le développement des états de queues de bandes. Les joints de grains et la phase amorphe qui constituent une partie inhérente du  $\mu\text{-Si:H}$  participent éventuellement dans la formation des queues de bandes à l'intérieur du gap. La présence de ces queues était confirmée par des mesures ESR[84], des mesures de transport électrique [85], des mesures PDS[86] et des mesures de photoluminescence. Le modèle exponentiel des ces queues confirmé pour le a-Si:H [87], et pour le silicium polycristallin[83], a été adopté pour le  $\mu\text{-Si:H}$  [88]. Les effets de ces états localisés dans les phénomènes de transport électrique, dopage, recombinaison et dans d'autres phénomènes sont clairs, quoique la relation entre le désordre structurel dans ce matériau et l'allure des queues de bandes reste incertaine.

Pour les états profonds créés par les liaisons pendantes (ou les liaisons Si-Si brisées), où, en présence de l'hydrogène, une orbitale peut être saturée, et l'autre liaison peut rester insatisfaite: évidence faite par les mesures ESR. Ces liaisons insatisfaites est une partie inhérente du réseau désordonné que l'on peut trouver au niveau des lacunes, des surfaces internes et aux joints de grains et de colonnes.

#### **d- Propriétés optiques**

L'étude du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons est très importante pour l'application de  $\mu\text{-Si:H}$  dans les cellules solaires. La figure.1.12 montre des

spectres PDS sur des couches  $\mu\text{-Si:H}$  de différentes cristallinités [86]. Il est clair que les spectres avec une fraction cristalline de 0.86 est très similaire à celui du silicium cristallin en particulier pour les énergies au-dessous de 1.75eV, et ceci est valable pour tous les autres spectres PDS avec une cristallinité non nulle, ce qui veut dire la contribution de la composante cristalline dans le spectre PDS disparaît seulement lorsque le matériau est complètement amorphe. Par contre l'absorption est dominée par la composante amorphe pour les énergies supérieures à 1.8eV. En effet, les cellules solaires plus rentables ont été obtenues avec des couches absorbantes en  $\mu\text{-Si:H}$  de fraction cristalline moyenne (autour de 50%), ceci est dû à la faible densité de défauts résultant d'une passivation des défauts de joints de grains par la matrice amorphe [89]. Par contre, la réduction de la fraction cristalline implique une réduction de l'absorption dans la région des longueurs d'onde dont l'énergie est inférieure à 1.5eV) et par conséquent une densité de courant réduite dans une telle cellule solaire.

#### e- Propriétés électroniques et de transport

La conductivité électrique sous obscurité ou sous illumination (photoconductivité) dépend intimement de la microstructure du matériau. Cependant, comme pour d'autres techniques expérimentales, il sera très difficile d'extraire des grandeurs microscopiques décrivant le transport électronique, telles que la mobilité ou la durée de vie des porteurs photo-excités, à partir des mesures conventionnelles de conductivité électrique d'un tel matériau où l'échantillon est traité comme une "boite noire" sans tenir compte ou sans connaître les mécanismes exactes de transport où bien les chemins du transport dans ce matériau hétérogène.

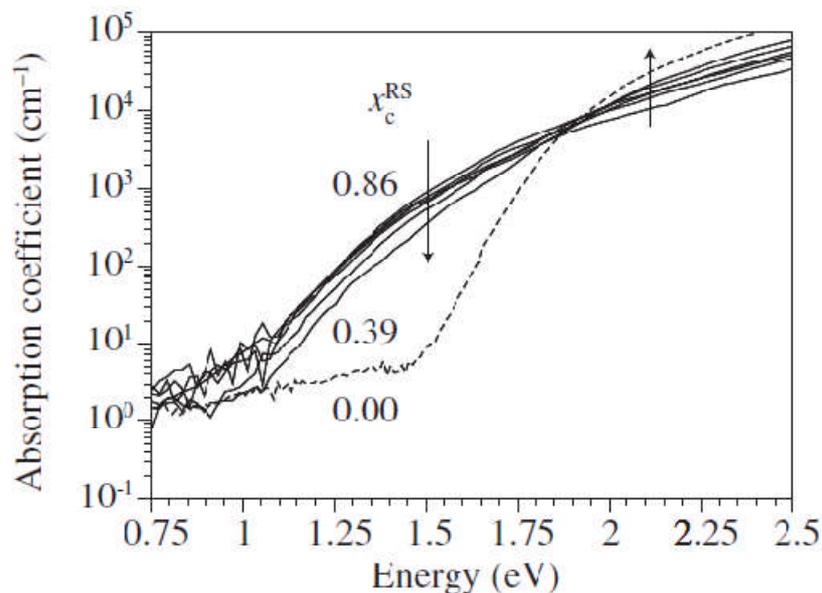


Figure 1.12. coefficients d'absorption des couches  $\mu\text{-Si:H}$  de différentes fractions cristallines volumiques y compris le a-Si:H [81].

On doit admettre que le comportement des porteurs de charges dans ce contexte n'est pas le même dans les deux phases amorphes et cristallines et il est affecté par le transport à travers les limites entre ces régions. En outre, le modèle séparé du transport dans une structure désordonnée mais homogène comme le silicium amorphe, ou celui utilisé pour le silicium poly cristallin où les grains sont assez larges, ne pourront pas être applicables au silicium microcristallin. Alors, on doit s'attendre à des mesures moyennes ou effectives des quantités microscopiques décrivant le transport d'électricité dans une telle structure.

#### **f- L'hydrogène dans le silicium microcristallin**

L'hydrogène est crucial pour la formation du silicium nanocristallin durant le processus de croissance et pour la passivation des liaisons pendantes dans le matériau. Dans un tel matériau l'hydrogène accomplit des fonctions similaires comme dans le silicium amorphe.

L'hydrogène sera localisé préférentiellement sur les joints de grains ou dans les régions amorphes. En raison de sa solubilité très faible dans le silicium monocristallin (c-Si)[90], on pourra pas trouver des liaisons Si-H stables dans le volume du matériau et l'hydrogène diffuse en dehors du c-Si même à température ambiante.

La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est un moyen très utile et très commode pour l'étude de l'hydrogène dans  $\mu\text{c}(\text{nc})\text{-Si:H}$ . On peut identifier les modes de vibrations caractéristiques des liaisons Si-H dans le  $\mu\text{c-Si:H}$ , qui sont très similaires à celles dans le a-Si:H: le mode wagging des liaisons SiH, SiH<sub>2</sub> et SiH<sub>3</sub> localisé autour de 630 cm<sup>-1</sup>, le mode bending autour de 800-900 cm<sup>-1</sup> et le mode stretching à 2000/2100 cm<sup>-1</sup>, plus le mode des liaisons Si-O à 1100 cm<sup>-1</sup>.

Afin de montrer la relation entre l'interprétation d'un spectre de spectroscopie d'absorption infrarouge et l'idée qui sera prise sur la microstructure, les spectres de la figure 1.13. [81] sont pris comme exemple. Cette figure montre des spectres typiques FTIR pris pour deux échantillons  $\mu\text{c-Si:H}$  de cristallinités distinctement différentes.

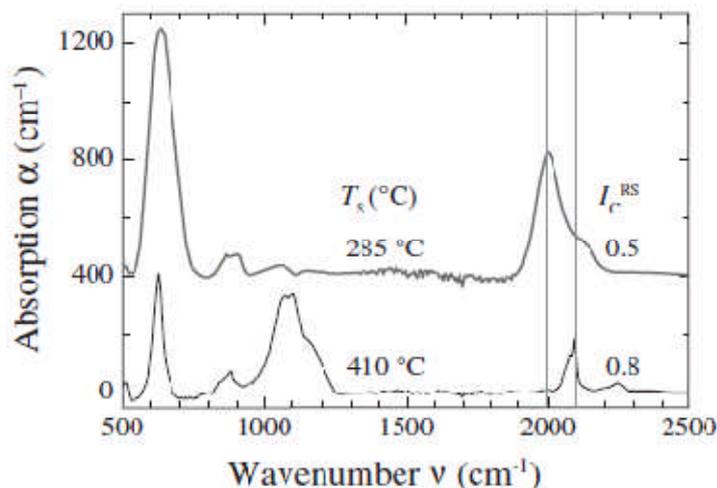
Le spectre en haut de la figure est une signature d'un matériau  $\mu\text{c}(\text{nc})\text{-Si:H}$  dense: il montre un mode stretching centré autour de 2000 cm<sup>-1</sup>: indicatif d'une incorporation de l'hydrogène dans des régions amorphes très denses, une bande du mode bending à 800-900 cm<sup>-1</sup> très petite attribuée aux liaisons Si-H<sub>x</sub> et à peu près aucune signature des liaisons Si-O. Le spectre en bas de la figure est celui pour un matériau  $\mu\text{c}(\text{nc})\text{-Si:H}$  avec une fraction cristalline très élevée. Il présente un contenu total de l'hydrogène (lié) faible, une bande étroite du mode stretching à

$2100\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à l'hydrogène lié dans les surfaces internes (joints de grains et joints entre les colonnes), et une forte porosité confirmée par l'apparition du mode des liaisons Si-O à  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

Il a été montré que le contenu de l'hydrogène dans le  $\mu\text{c-Si:H}$  à une température de dépôt donnée peut être corrélé qualitativement à la densité des défauts [89]. Cette grandeur augmente pour des températures de dépôt au delà de  $250^\circ\text{C}$  alors que l'hydrogène effuse intensivement du matériau en augmentant la température de dépôt

. Il est connu que l'hydrogène est l'élément clé dans la passivation des défauts, et son départ à hautes températures limite le dépôt de ce matériau dans cette gamme de température.

L'incorporation des impuretés tels que l'oxygène et le l'azote, joue également un rôle important dans les propriétés électroniques de  $\mu\text{c-Si:H}$ . Un tel matériau avec une haute cristallinité montre un caractère de type n bien prononcé avec une conductivité électrique à l'obscurité autour de  $10^{-3}\text{S/cm}$ . Ceci a été expliqué par l'introduction des atomes d'oxygène des niveaux donneurs dans ce matériau. Une telle contamination provoque une forte réduction du rendement quantique dans le domaines de longueurs d'ondes élevées lors de l'utilisation du  $\mu\text{c-Si:H}$  comme couche absorbante dans les cellules solaires. L'oxygène pourrait aussi modifier la potentiel de surface le long des surfaces internes (par adsorption ou oxydation) dans un matériau de haute cristallinité et porosité [33, 91].



*Figure I.13. Spectres d'absorption infrarouge de deux couches de silicium microcristallin préparées à différentes températures avec des cristallinités différentes[81].*

### I-3-Modèles de croissance

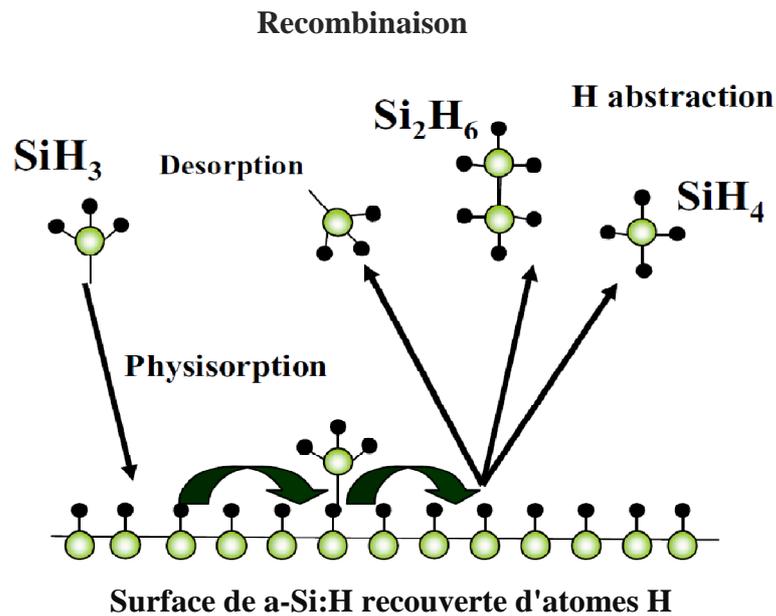
#### I-3-1- Modèles de dépôt du silicium amorphe hydrogéné

Dans le modèle standard de dépôt du a-Si:H, le radical  $\text{SiH}_3$  est considéré comme précurseur principal et l'entité qui produit un matériau de haute qualité[92, 93]. Ceci pourrait provenir du fait que dans un plasma sous des conditions de faibles pressions (<10Pa) et faibles puissances ( $10\text{mW}/\text{cm}^2$ ) cette entité est la plus abondante, ou pourrait être expliquée par la valeur de coefficient d'adhésion des radicaux  $\text{SiH}$  et  $\text{SiH}_2$  ( $\sim 0.9$ ) par rapport à celle du radical  $\text{SiH}_3$  qui vaut 0.1, ce qui favorise le rebondissement de celui-ci de nouveau au plasma et par la suite sa présence en grande densité. Cependant le  $\text{SiH}_3$  est supposé le bon radical pour la production du a-Si:H avec une faible densité de défauts et approprié pour la fabrication des composants électroniques. La figure I.14 montre une vue simplifiée de ce modèle.

Les radicaux produits dans le plasma atteignent la surface du film et atterrissent sur celle-ci. Une fois arrivé à la surface recouverte d'hydrogène, le radical sera soit physisorbé ou diffusé le long de la surface du film en croissance. Alors, un radical peut subir plusieurs réactions:

- i- Sa désorption, avec une très grande probabilité, en tant que radical  $\text{SiH}_3$ .
- ii- Sa recombinaison avec un autre  $\text{SiH}_3$  formant une molécule  $\text{Si}_2\text{H}_6$ .
- iii- Abstraction d'un atome d'hydrogène en laissant par conséquent à la surface une liaison pendante sur laquelle un autre radical  $\text{SiH}_3$  peut former une liaison chimique.
- iv- Formation de la liaison chimique avec la liaison pendante à la surface et par conséquent le dépôt de a-Si:H.

Toutefois, ce modèle constitue une approche restrictive qui ne peut être appliquée qu'à certaines conditions de dépôt et ne tient pas compte de la rugosité de la surface de réaction, qui peut contenir des liaisons pendantes et des liaisons distordues[94]. Dans d'autres conditions où la fabrication du matériau nécessite un ordre de grandeur important de vitesses de dépôt, les radicaux  $\text{SiH}$  et  $\text{SiH}_2$ , connus pour leur forte réactivité sont impliqués dans ce processus[95, 96].



*Figure I.14. Modèle standard de dépôt de a-Si:H basé sur l'interaction du radical  $\text{SiH}_3$  avec la surface de a-Si:H recouverte par l'hydrogène.*

### I-3-2- Modèles de croissance du silicium micro(nanocristallin) hydrogéné

Tous les modèles proposés pour expliquer la croissance du a-Si:H ou du  $\mu\text{c}(\text{nc})\text{-Si:H}$  découlent des résultats expérimentaux issus de dépôt de tels matériaux par décomposition chimique en phase vapeur assisté par plasma RF (PECVD). Cependant, les modèles qui vont être exposés peuvent être étendus aux autres techniques de dépôt de ces matériaux telle que la pulvérisation cathodique ou par plasma ECR. On note également qu'il n'existe plus un modèle unique pour expliquer toutes les observations expérimentales. Autrement dit, un modèle peut expliquer certains traits et ne peut pas expliquer d'autres pour la même technique de dépôt. Dans tous les modèles, deux ingrédients essentiels sont à l'origine de la croissance du  $\mu\text{c-Si:H}$ : l'hydrogène atomique issu de la dissociation de l'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$  par les électrons du plasma, et les radicaux ( $\text{SiH}_x$ ) issus de la décomposition du silane dans le cas de dépôt par PECVD ou de l'hydrogénation des atomes Si de la cible (gravure par l'hydrogène atomique) s'il s'agit de la pulvérisation cathodique. Deux catégories de modèles sont exposés

#### a- Modèles de croissance en surface

Différents processus ont lieu à la surface de la couche en croissance. Les différents types de radicaux atteignant la surface et adhérant à celle-ci peuvent subir plusieurs réactions: diffusion, abstraction et insertion. Deux types de modèles sont à proposer:

**a- 1- Modèle de transport chimique**

Ce modèle est basé sur le mécanisme par lequel la nucléation survient dans un régime où il ya un équilibre entre le dépôt et la gravure à la surface de croissance[31]. Deux entités sont alors nécessaires : les espèces pour la gravure et les précurseurs pour la croissance. Deux étapes, dans ce modèles, sont importantes pour le dépôt: (i) l'adsorption des radicaux sur la surface, la déshydrogénation et la formation du Si solide.

(ii) le processus de gravure qui consiste en la réémission de molécules stables vers le plasma suite à la réaction de Si solide avec l'hydrogène atomique.

**a-2- Modèle de diffusion en surface**

Ce modèle est basé sur la diffusion des précurseurs sur la surface de croissance[35]. L'hydrogène couvrant la surface joue aussi un rôle crucial: il améliore la diffusion des précurseurs. Les réactions de gravure et d'abstraction sont d'une importance minimale pour la cristallinité. Les espèces arrivant à la surface peuvent adhérer ou quitter la surface. Si elles sont adsorbées sur la surface, ces molécules peuvent subir divers réactions:

(i) La diffusion: se fait par activation thermique du coefficient de diffusion selon une loi d'Arrhenius:

$$D_S = a^2 \exp \left( -\frac{E_S}{kT} \right)$$

où  $a$  est la distance entre les sites d'adsorption et  $E_S$  est l'énergie d'activation du processus de diffusion.

(ii) Recombinaison: des atomes d'hydrogène des espèces adjacentes, et l'hydrogène moléculaire  $H_2$  est éliminé à la surface causant ainsi un chauffage local des sites d'adsorption (réaction exothermique). Par ces deux processus, les espèces trouvant des sites énergétiquement favorables chimisorbent, d'où la formation des nucléus, puis la croissance se fait presque par épitaxie par des processus de diffusion similaires des précurseurs.

Il est clair d'après l'équation ci-dessus, qu'aux faibles températures de dépôt, le coefficient de diffusion est faible . Par conséquent la cristallinité de la couche sera faible. Cependant, à hautes températures, un autre effet apparaît et on en doit tenir compte: l'élimination progressive de l'hydrogène rend la surface plus réactive, ce qui augmente, par conséquent l'énergie d'activation de diffusion. Ainsi, une diminution conséquente du coefficient de diffusion cause la transition de l'état amorphe à l'état cristallin du film déposé

au delà des températures de 350°C [35]. L'effet des ions qui bombardent la surface est de créer des distorsions au niveau du réseau ce qui fait diminuer la taille des cristallites.

### **a-3- Modèle de gravure sélective**

La proposition de ce modèle était basée sur le fait de la diminution de la vitesse de croissance quand le taux de dilution en hydrogène du silane augmente[45]. L'hydrogène atomique est aussi l'élément essentiel dans ce modèle. Arrivant à la surface, il rompt préférentiellement les liaisons Si-Si faibles créées (impliquées durant le dépôt des régions amorphes) puis la suppression des atomes Si faiblement liés à d'autres atomes (Si). La formation et l'émission par ce processus, des molécules SiH<sub>4</sub> dans le plasma est fort probable. Le site est remplacé par un autre précurseur (SiH<sub>3</sub>) formant une liaison Si-Si rigide: c'est celle trouvée dans une phase cristalline, d'où la suppression de la phase amorphe et la croissance de son homologue cristalline[46].

### **b- Modèles de croissance de zone**

#### **b-1- Modèle de recuit chimique**

Ce modèle était proposé pour expliquer la cristallisation induite du silicium amorphe lors de dépôt par la technique dite couche par couche (LBL pour Layer by Layer)[71, 97].

Dans ce procédé, un substrat est exposé alternativement à un plasma de silane puis d'hydrogène sous des conditions de dépôt bien contrôlées (faibles pressions et faibles puissance RF) où le dépôt se fait comme suit:

(i) dépôt de a-Si:H durant un temps  $T_{Si}$ . (i) Traitement de la couche déposée par un plasma d'hydrogène durant un temps  $T_H$ , ce qui constitue un cycle. Le dépôt est répété sur plusieurs cycles selon l'épaisseur de la couche désirée. L'absence d'une diminution remarquable de l'épaisseur de la couche durant son exposition au plasma d'hydrogène est inexplicable par le modèle de gravure.

La relaxation de la structure causée par l'hydrogène atomique est le mécanisme principal de cristallisation de la phase amorphe à l'intérieur de la sub-surface (au-dessous de la surface du film). L'hydrogène diffusant à l'intérieur de la sub-surface durant le temps  $T_H$  créant une sous couche est la condition nécessaire pour la nucléation de la phase cristalline. Un atome d'hydrogène ainsi diffusé cause la rupture d'une liaison Si-Si faible puis il sera éliminé par recombinaison avec un autre atome H (par abstraction). C'est l'énergie libérée par

cette réaction qui crée une liaison Si-Si rigide et par la suite relaxe la structure et favorise la cristallisation de cette zone de la couche.

**Références**

- [1]. S.M. Sze, dans *Physics of Semiconductor Devices*, édité par John Wiley and Sons (1981).
- [2]. D.A. Neamen, *Semiconductor physics and devices : basic principles*, Mc Graw-Hill New York 2012, p10.
- [3]-S.KASAP and P.CAPPER, *Springer Handbook of Electronic & Photonic Materials Part C*, 565 (2006).
- [4]. L. A. Kosyachenko, *Solar Cells – Thin-Film Technologies*, Intech Croatia 2011, p2,13.
- [5]. M.Popescu, *J.Phys. IV C4* **6**, 33 (1996).
- [6].R.A.Street, *Hydrogenated amorphous Silicon*, *Campridge Solid State Series* Campridge, 7(1991).
- [7].S. C. Moss, J. F. Graczyk, *Proc. 10th Int. Conf. on Physics of Semiconductors*, ed. by J. C. Hensel, F. Stern, Springfield 1970, p. 658.
- [8]. R.C. Chittick, J.H. Alexander, and H.F. Sterling, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 77, (1969)
- [9]. W.E. Spear and P.G. LeComber, *Solid State Commun.* **17**, 1193, (1975); *Philos. Mag* **42**, 935, (1976).
- [10]. P.G. Le Comber, W. Spear, *Doped amorphous semiconductors* *Topic in Applied Physics* Vol 36 eds. M.H. Brodsky, p251 (Springer Verlag, Berlin 1979).
- [11]. C.Gonçalves, *Thèse de doctorat*, Université Picardie Jule Verne, Amiens, France 2003, p7.
- [12]. [9] M.H. Brodsky, M. Cardona and J.J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **16**, 3556 (1977).
- [13]. P. Deruet, M. Laridjani, M. Essamet, Y. Marfaing, J. Dixmier ; *J. of. Non-Cryst.Solids* **59/60**, 189 (1983).
- [14]. A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsh, and H. Keppner, *Science* **285**, 692 (1999).
- [15]. C. Beneking, B. Rech, J. Foelsch, and H. Wagner, *Phys. Status Solidi B* **194**, 41 (1996).
- [16]. R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H. F. Sterling, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 77 (1969).
- [17]. J. E. Gerbi and J. R. Abelson, *J. Appl. Phys.* **89**, 1463 (2001).
- [18]. C. G. Van de walle, Y. Bar-Yam, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2761 (1988)
- [19]. N. M. Johnson, *Phys. Rev. B* **31** 5525 (1985).
- [20]. J. I. Pankove , R.O. Wance, and J. E. Berkeyheiser, *Appl. Phys, Lett.* **45**, 1100 (1985).
- [21]. M. Stutzmann, *Phil. Mag.* **B 56**, 63 (1987).
- [22]. M. H. Branz, *Solid State Commun.* **105**, 387 (1989).
- [23]. D. L. Staebler, C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977).
- [24]. D.E.Carlson, & C.R.Wronsk, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 671-672(1976).
- [25]. A .Shah, P.Torres, R.Tscharnner, N. Wyrsh, & H. Keppner, *Science*, Vol. 285, 692-698(1999).
- [26]. A.Shah, H.Schade , M.Vanecek , , J.Meier, E.Vallat-Sauvain, N.Wyrsh , U.Kroll, C. Droz, & J. Bailat, *Thin-film Silicon Solar Cell Technology. Prog. Photovolt: Res. Appl.*, Vol. 12, 113– 142 (2004).

- [27]. M.A.Green, Crystalline and thin-film silicon solar cells: state of the art and future potential, *Solar Energy*, Vol. 74, pp. 181-192(2003).
- [28]. J.Yang, A. Banerjee & S.Guha, , *Appl. Phys. Lett* Vol.70, 2975-2977(1997).
- [29]. J.Müller, B.Rech, J.Springer, & M.Vanecek, *Solar Energy* Vol. 77, 917–930(2004).
- [30]. S.Shimizu, M.Kondo and A.Matsuda, In *Solar Cells – Thin-Film Technologies*, Intech Croatia, 303-318 (2011).
- [31]. S.Veprek, & V.Marecek, *Solid State Electronics* **11**, 683-684(1968).
- [32]. S.Usui, , M.Kikuchi, *Journal of Non-Crystalline Solids* **34**, 1-11(1979).
- [33]. S.Veprek, Z.Iqbal, R.O.Kuhne, P.Capezzuto, F.-A.Sarott, and J. K.Gimzewski, *J. Phys. C: Solid State Phys* **16**, 6241-6262 (1983).
- [34]. G.Willeke, “Physics and Electronic Properties of Microcrystalline Semiconductors”, in Kanicki, J., Ed., “Amorphous and Microcrystalline Devices-Materials and Device Physics”, Artech House, Norwood, 55-88(1991).
- [35]. A.Matsuda, *J. Non-Cryst.Solids* **59&60**, 767 (1983).
- [36].C.C.Tsai, “Plasma deposition of amorphous and crystalline silicon: The effect of hydrogen on the growth, structure and electronic properties, in” *Amorphous silicon and related materials*, H. Fritzsche, ed. World Scientific Publishing Company, 123-147(1988).
- [37].S.Veprek, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **164**, 39-49(1990).
- [38]. S.Oda, and J.Noda, *Mat. Res. Soc. Sym. Proc* **118**, 117(1988).
- [39]. K.,Prasad, F.Finger, H.Curtins, A.Shah, and J.Bauman , *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* **164**, 27(1990).
- [40].F.Finger, P. Hapke, M.Luysberg, R.Carius, H.Wagner, M.Scheib, *Appl.Phys.Lett* **65**, 2588(1994).
- [41]. T. Kamei, M. Kondo, A. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L265-L268(1998).
- [42]. M.Faraji, S.Gokhale, S.M.Choudari, M. G.Takwale, S.V.Ghaisas, *Appl. Phys. Lett*, **60**, 3289 (1992).
- [43]. J.Meier, R.Fluckiger, H.Keppner, and A.Shah, *Appl. Phys. Lett*, **65**, 860(1994).
- [44]. J.Meier, S.Dubail, R.Fluckiger, D.Fischer, H.Keppner and A. Shah, *Proc. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, IEEE, 409(1994).
- [45]. C.C. Tsai, G.B. Anderson, R. Thompson and B.Wacker, *J. Non-Cryst.Solids* 114, 151(1989).
- [46]. I.Solomon, B.Drevillon, H.Shirai, and N. Layadi, *J. Non-Cryst. Solids* 164-166, 989(1991).
- [47]. T.Kamei, T.Wada, A.Matsuda, *J. Appl. Phys.* **96**, 2087-2090(2004).
- [48]. P.Torres, J.Meier, R. Fluckiger, J.A. Anna Selvan, H.Keppner, A.Shah, S.D.Littlewood, I.E. Kelly, P.Giannoules, *Appl. Phys. Lett* **69**, 1373(1996),.
- [49]. R. W.Collins, and B. Y.Yang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 1155(1989)
- [50]. M. Luysberg, P.Hapke, R. Carius, and F.Finger, *Philos. Mag. A* **75**, 31(1997).
- [51]. E.Vallat-Sauvain, U.Kroll, J.Meier, A.Shah, J.Pohl, *J. Appl. Phys* 87, 3137-3142(2000).
- [52]. H.Fujiwara, M.Kondo, A.Matsuda, *Phys. Rev. B* Vol. **63**, 115306(2001).

- [53]. J.K. Rath, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **76**, 431-487(2003).
- [54]. C. Droz, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, L. Feitknecht, J.Meier, A.Shah, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **81**, pp. 61–71(2004).
- [55]. A.Shah, J.Meier, A.Buechel, U. Kroll, J.Steinhauser, F.Meillaud, H.Schade, D.Domine, *Thin Solid Films* **502**, 292-299(2006).
- [56]. Y.Mai, S.Klein, R. Carius, H.Stiebig, X.Geng, F.Finger, *Applied Physics Letters* **87**, 073503 (2005).
- [57]. S.Klein, F.Finger, R.Carius and M. Stutzmann, *Journal of Applied Physics* **98**, 024905(2005).
- [58]. M.van den Donker, S.Klein, B.Rech, F.Finger, W.M.M. Kessels and M.C.M .van de Sanden, *Applied Physics Letters* **90**, 183504(2007).
- [59]. K.Yamamoto, M.Yoshimi, Y.Tawada, Y.Okamoto, A.Nakajima, S.Igari, *Appl.Phys.A* **69**, 179-185(1999).
- [60]. T.Matsui, A.Matsuda, and M.Kondo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 3199(2006).
- [61]. A.Gordijn, J. K.Rath, R. E. I. Schropp, *Progress in Photovoltaics* **14**, 305-311(2006).
- [62]. A. H. M.Smets, T.Matsui, M.Kondo, *J.Appl. Phys.* **104**, 034508(2008).
- [63]. M.Kondo, M.Fukawa, L.Guo, A.Matsuda, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 84(2000).
- [64]. T.Roschek, T.Repmann, J.Muller, B.Rech, and H.Wagner, *J.Vac.S ci. Technol.A* **20**, 492 (2002).
- [65]. U.Graf, J.Meier, U.Kroll, J.Bailat, C.Droz, E.Vallat-Sauvain, A.Shah, *Thin Solid Films* **427**, 37 (2003).
- [66]. A. H. M.Smets, T.Matsui, M.Kondo, *J.Appl. Phys.* **104**, 034508(2008).
- [67]. C.Niikura, M.Kondo, A.Matsuda, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90**, 3223–3231(2006).
- [68]. H.Mashima, H.Yamakoshi, K.Kawamura, Y.Takeuchi, M.Noda, Y.Yonekura, H.Takatsuka, S.Uchino, Y.Kawai, *Thin Solid Films* **506–507**, 512–516(2006).
- [69]. B.Strahm, A.A.Howling, L.Sansonnens, Ch.Hollenstein, U.Kroll, J.Meier, Ch.Ellert, L.Feitknecht, C.Ballif, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, **91**, 495-502 (2007).
- [70]. S. Sriraman, S.Agarwal, E. S. Aydil, D.Maroudas, *Nature* **418**, 62-65(2002).
- [71]. K.Nakamura, K.Yoshino, S.Takeoka, I.Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 442-449(1995).
- [72]. A.Matsuda, *Thin Solid Films* **337**, 1-6(1999).
- [73]. H. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1522-L1524(1991).
- [74]. H.Matsumura, K.Ohdaira, *Thin Solid Films* **517**, 3420–3423(2009).
- [75]. A.Nakajima, M.Gotoh, T.Sawada, S.Fukuda, M.Yoshimi, K.Yamamoto, T.Nomura, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1163-1166(2009).
- [76]. Y.Tawada, H.Yamagishi, K.Yamamoto, (2003), *Solar Energy Materials & Solar Cells* **78**, 647–662.
- [77]. Y.Huang, A.Dasgupta, A.Gordijn, F.Finger and R.Carius, *Applied Physics Letters* **90**, 203502 (2007).

- [78]. F.Finger, O.Astakhov, T.Bronger, R.Carius, T.Chen, A.Dasgupta, A.Gordijn, L.Houben, Y. Huang, S.Klein, M.Luysberg, H.Wang, and L. Xiao, *Thin Solid Films* **517**, 3507(2009).
- [79]. T. Matsui, C.W.Chang, T.Takada, M.Isomura, H.Fujiwara, M.Kondo, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93**, 1100–1102(2009).
- [80]. T.Soderstrom, F.-J.Haug, X.Niquille, V.Terrazzoni, and C.Ballif, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 063501(2009).
- [81]. F.Finger "Basic Properties of Hydrogenated Microcrystalline Silicon", in "Thin-Films Silicon Solar Cells", A.Shah, ed. Taylor & Francis & CRC Press, 102,114(2010).
- [82]. R.Baghdad, Thèse de doctorat, Université D'Oran-Essenia , Algérie, 100 (2008).
- [83]. J.Werner, "Band tailing in polycrystalline and disordered silicon" in "Proceedings of Physics **35**", Ed. Springer, Berlin, 345–351(1989).
- [84]. K. Lips, P. Kanschä, S. Brehme, and W. Fuhs, *Thin Solid Films* **403-404**, 47(2002).
- [85]. S.Reynolds, V.Smirnov, C.Main, R. Carius, and F. Finger. *Mater. Res. Soc. Proc* **762**, 327(2003).
- [86]. R.Carius, F.Finger, U.Backhausen, M. Luysberg, P. Hapke, L. Houben, M. Otte, and H. Overhof, *Mater. Res. Soc. Proc* **467**, 283(1997).
- [87]. T. Tiedje, "Information about band tail states from time-of-flight experiments" in *Semiconductors and Semimetals*, **21(Part C)**, 207(1984).
- [88]. T.Dylla, F.Finger, E.A.Schiff, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 032103(2005).
- [89]. F. Finger, L.Baia Neto, R.Carius, T. Dylla, S.Klein, *Phys. Stat. Sol. (c)* **1**, 1248-1254(2004).
- [90]. W.Beyer, "Hydrogen Phenomena in Hydrogenated amorphous silicon" in "Semiconductors and Semimetals" **61**, 165-239(1999).
- [91]. V.Smirnov, S.Reynolds, F.Finger, R.Carius, C.Main, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 1075(2006).
- [92]. J.Perrin, Y.Takeda, N.Hirano, Y.Takeuchi, A.Matsuda, *Surface Science* **210**, 114–128(1989).
- [93]. W.M.M.Kessels, A.H.M.Smets, D.C.Marra, E.S.Aydil, D.C.Schram, M.C.M.van de Sanden, *Thin Solid Films* **383**, 154–160 (2001).
- [94]. A.von Keudell, J.R.Abelson, *Phys. Rev. B* **59**, 5791–5798 (1999).
- [95]. P.Roca i Cabarrocas, *J. Non Cryst. Solids* **37**, 164–166 (1993).
- [96]. E.Amanatides, S.Stamou, D.Mataras, *J. Appl. Phys.* **90**, 5786–5798 (2001).
- [97]. P.Roca i Cabarrocas, N.Layadi, T.Heitz, B.Drevillon, and I.Solomon, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 3609. (1995).

## Chapitre II

### Techniques de Dépôt et de Caractérisation

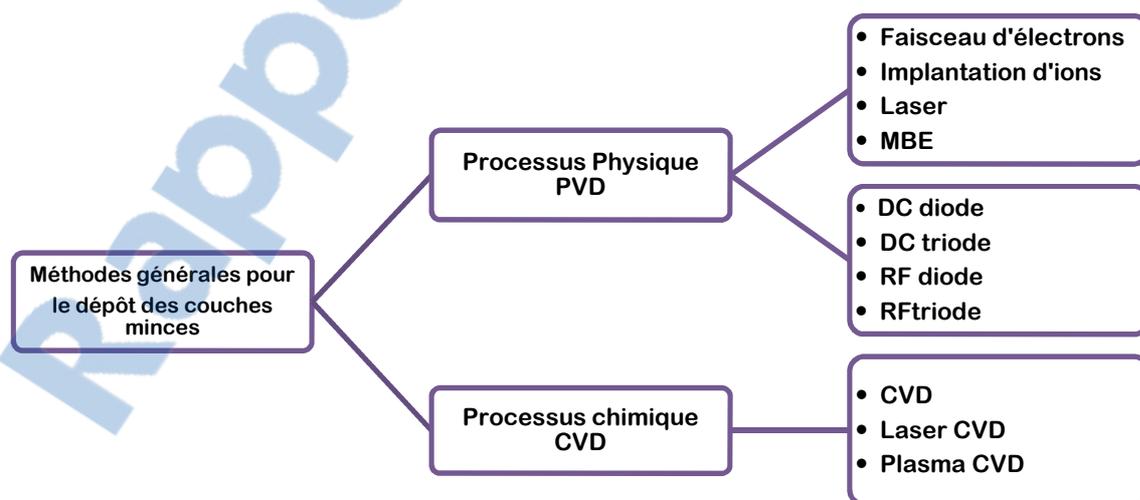
II-1-Introduction .....	33
II-2- Méthodes générales de dépôt des couches minces .....	33
II-2-1- Les techniques à dissociation chimique en phase gazeuse (CVD) .....	34
II-2-2- Dépôt physique en phase vapeur « PVD » .....	36
d- La pulvérisation cathodique.....	37
II- 3- Conditions de dépôt des échantillons .....	46
II-3-1- préparation des substrats.....	46
II-3-2- Elaboration des échantillons .....	47
II-4- Techniques de caractérisation .....	47
II-4-1- La profilométrie.....	47
II-4-2- La spectroscopie d'absorption infrarouge .....	48
II-4-2-a- Modes de vibration des liaisons Si-H .....	49
II-4-2-b- Traitement des spectres d'absorption infrarouge.....	53
II-4-2-c- Calcul du contenu total en hydrogène et oxygène lié .....	56
II-4-3- La spectroscopie de diffusion Raman .....	59
II-4-3-a- Notions fondamentales .....	59
II-4-3-b-Considérations expérimentales.....	61
II-4-3-c- Le spectre de diffusion Raman du c-Si, a-Si:H et de $\mu$ c-Si:H .....	63
II-4-3-Microscopie Electronique en Transmission Conventiennelle (METC) et à Haute Résolution( METHR).....	67
II-4-5-L'exo-diffusion thermique de l'hydrogène.....	69
II-4-5-a- Principe et dispositif de la technique .....	70
II-4-5-b- La ligne de base .....	72
Références.....	73

## II-1-Introduction

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. Dans la première partie dans ce chapitre, on expose les principales techniques de dépôt leurs principes et leurs utilisation. La pulvérisation cathodique assistée par magnétron est étudiée en détail. Dans la deuxième partie, les techniques de caractérisation utilisées dans l'étude des couches nc-Si:H déposées par pulvérisation cathodiques, sont exposées.

## II-2- Méthodes générales de dépôt des couches minces

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



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

## II-2-1- Les techniques à dissociation chimique en phase gazeuse (CVD)

### a- La CVD thermique

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

Dans le cas du réacteur à paroi chaude, la paroi est chauffée directement ( $>500^\circ\text{C}$ ) et comme la température de dissociation du silane  $\text{SiH}_4$  est supérieure à celle de l'exodiffusion de l'hydrogène on obtient alors des couches de mauvaise qualité. Pour palier à ce défaut, les chercheurs utilisent du disilane ou le trisilane puisqu'ils se dissocient à une température de ( $350^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$ ) [1]. On opère aussi à plus faibles pression à peu près 75 mTorr, pour lesquelles des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (**LPCVD** : Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) [2].

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

### b- La CVD par voie optique (Photo-CVD)

La photo-CVD est basée sur la décomposition d'un gaz grâce à l'énergie apportée par des photons issus d'une source lumineuse qui peut appartenir au domaine Infrarouge ou Ultraviolet. Les photons IR provenant en général d'un laser  $\text{CO}_2$  à une faible énergie ( $0.1\text{eV}$ ) et sont incapables de dissocier directement les gaz [3-4]. Les rares espèces produites

par cette dissociation interagissent entre elles pour donner une poudre de silicium déposé sur le substrat et on obtient une couche fortement poreuse.

En rayonnement UV, les molécules sont décomposées soit par absorption directe d'un photon, soit par collision avec une particule excitée [5]. Les inconvénients de cette technique sont :

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

Une autre méthode [6], consiste à remplacer le laser par une lampe qui fournit les photons nécessaires à la décomposition du gaz.

### c- Dissociation par voie électrique (PECVD)

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

La décharge électrique qui entretient le plasma peut être continue, ce qui ne permet pas un dépôt sur un substrat isolant à cause de l'accumulation des charges sur ce dernier. Avec une décharge alternative (Radiofréquence généralement à 13.56 MHz), différents types de substrats pouvant être utilisés y compris les substrats isolants. Lorsqu'on augmente la fréquence de décharge (VHF : 30 à 300 MHz ou micro-onde ( $\approx$  GHz)), on pourra avoir des vitesses de dépôt plus élevées [7], dues à une grande dissociation du gaz sans affecter la qualité des couches.

La dissociation du silane dilué dans de l'hydrogène conduit à la formation des espèces d'hydrures [8] qui vont jouer un rôle dans la cristallisation des couches. En ajustant les paramètres de dépôt, on peut obtenir des couches à base de silicium ( $\alpha$ -Si :H, nano, poly ou micro Si :H) de bonne qualité [9].

Les avantages de ce procédé sont les suivants : il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques. On obtient une bonne qualité des couches, un excellent recouvrement des marches, et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production. De plus, elle offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs, ce qui permet d'éliminer une étape de gravure et de planétarisation de la surface. Les inconvénients sont les suivants : les films sont peu denses, ils sont souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction

chimique (hydrogène, fluor, chlore...), tous les matériaux ne peuvent pas être déposés par CVD, et la mise en œuvre du système est une procédure relativement lourde.

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

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

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

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

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température [10]. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat [11]. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV ou à l'aide d'un laser. Le premier sert à l'évaporation de matériaux faciles à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat est également du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. La vitesse de dépôt varie généralement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute.

L'évaporation est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent : il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceaux d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins. Le défaut majeur de cette technique est l'obtention de couches poreuses [12], ce qui impose un recuit in situ afin d'éliminer cette porosité.

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

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit dans certains cas à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à  $10^{-6}$  torr pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJT, ou MBE)  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  Torr. Cependant elle ne convient pas à la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels nous devons faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.

Les couches sont obtenues par le biais de cellules spécifiques (cellules de Kundsén) [13], au sein desquelles les matériaux à déposer sont évaporés en formant un flux de particules qui se condensent sur un substrat porté à une température adéquate. L'inconvénient de cette technique est le coût de production assez dissuasif pour des applications à grande échelle.

**c- L'ablation laser**

Cette technique a été proposée par l'équipe de Bell Core [14]. Il s'agit encore d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, typiquement laser Eximère ou laser YAG. Un avantage considérable de cette technique est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés dans un gaz inerte ou réactif pour certains dépôts spécifiques [15].

Le processus d'ablation laser est plus complexe, puisqu'il se forme localement une 'plume' de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide [16].

**d- La pulvérisation cathodique**

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

**d-1- principe général**

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau à déposer (cible), lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode (DC) et (RF magnétron) est présenté sur les figure II-2 (a) et (b):

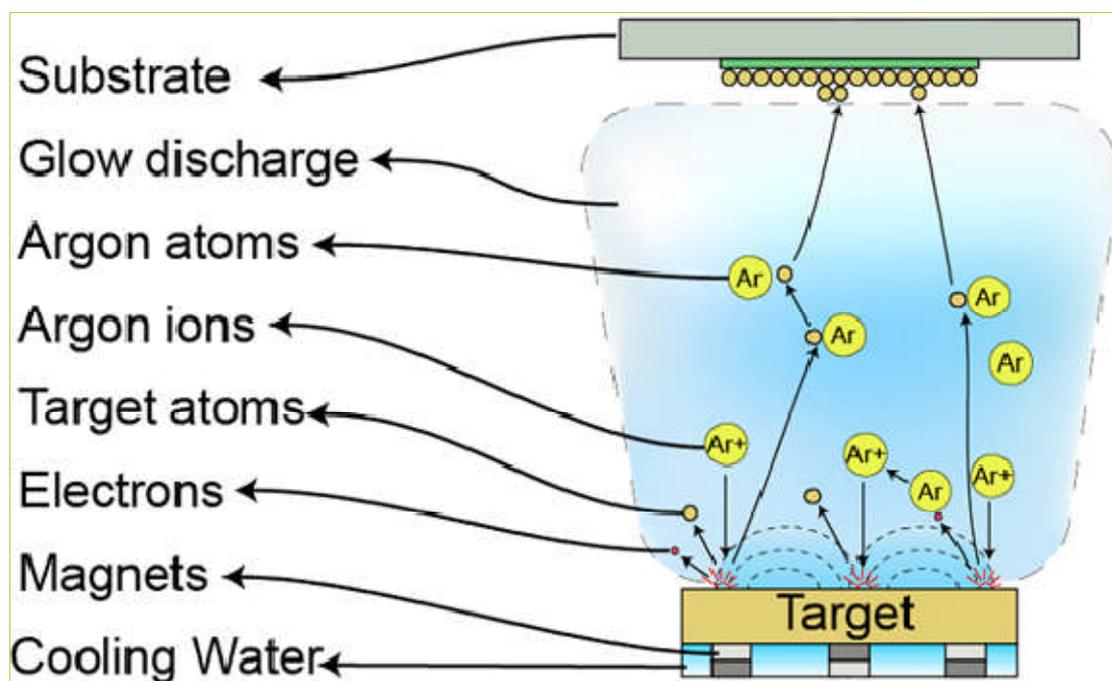
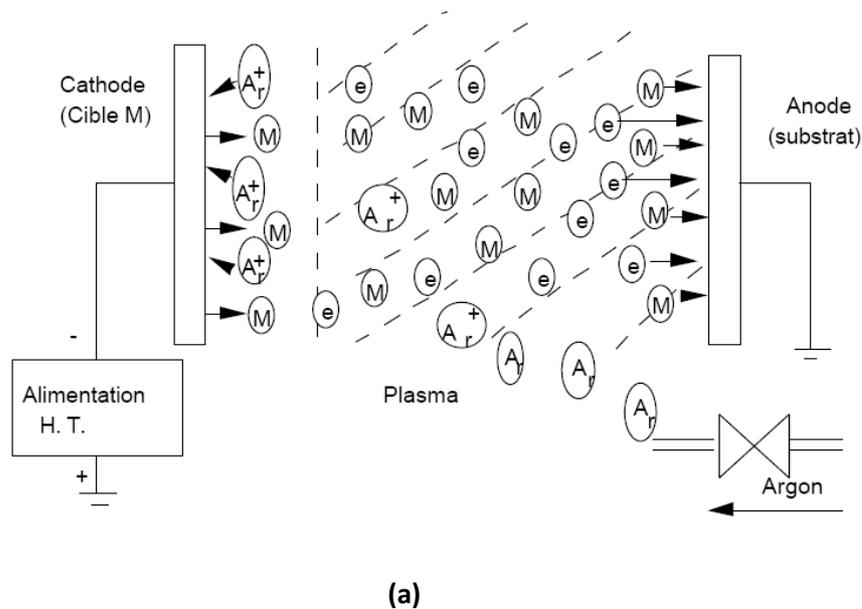


Figure II-2 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode: sans magnétron(a) et avec magnétron (b).

Ces particules sont généralement des ions d'argon  $Ar^+$  du plasma, accélérés dans le champ électrique de la cible qui est généralement le matériau à déposer, portée à une tension

négative de 3 à 5 kV par rapport à celle du plasma. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres.

L'éjection d'atomes est un effet purement mécanique dû au choc des ions sur le matériau que l'on veut déposer ; il se produit une espèce de sablage à l'échelle atomique. On communique aux atomes du matériau une énergie mécanique par cession de la quantité de mouvement de l'ion incident attiré par la cible. Cet atome va communiquer sa quantité de mouvement aux atomes environnants et ainsi de proche en proche, jusqu'à éjecter les atomes de surface. Le schéma de principe est représenté sur les figure II-3 (a) et (b) :

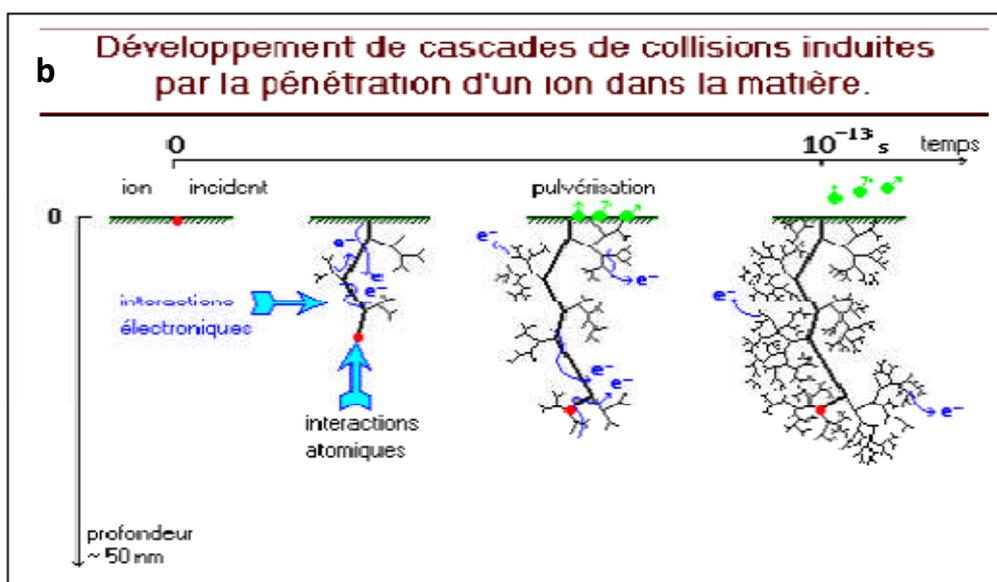
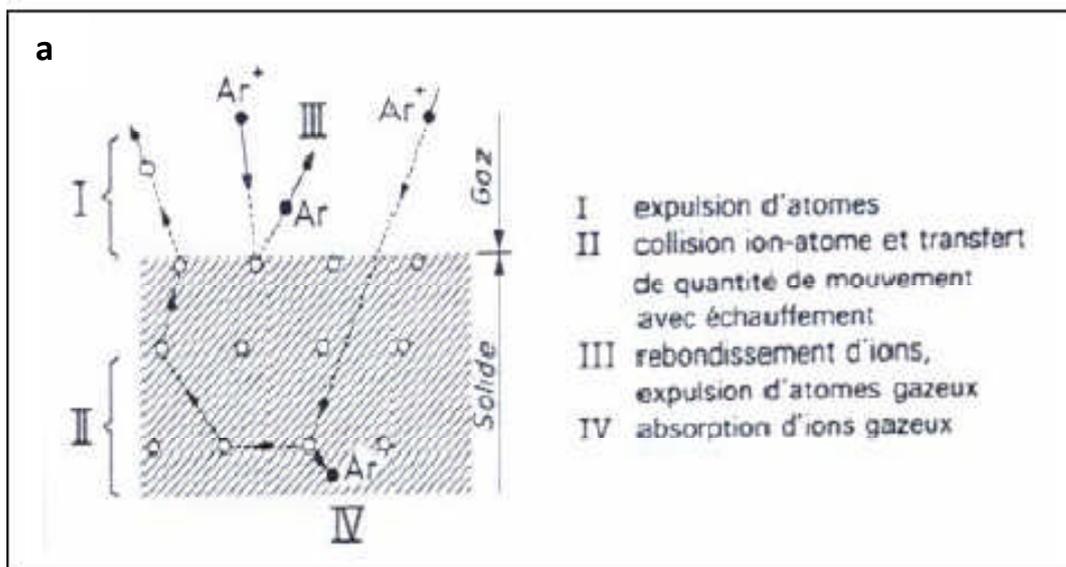
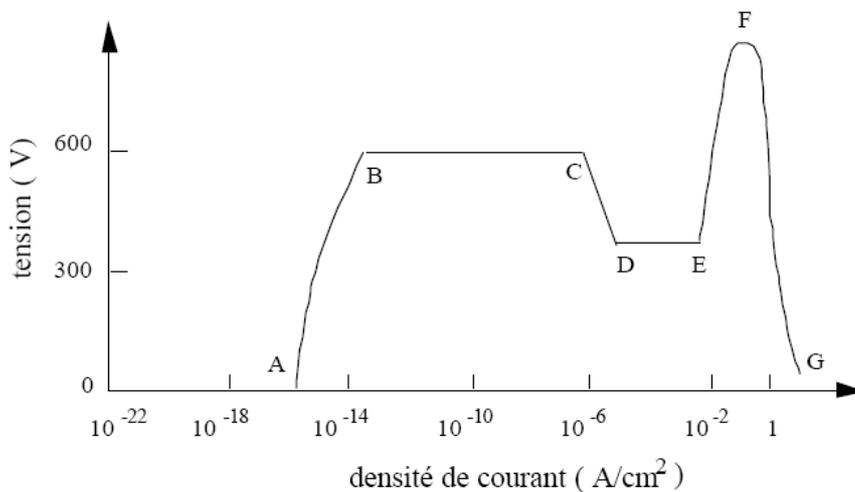


Figure II-3 : (a) et (b) : Schéma de principe de la pulvérisation.

**d-2- La décharge dans l'enceinte**

Après avoir fait le vide dans l'enceinte, on laisse remonter la pression jusqu'à environ  $10^{-1}$  ou  $10^{-2}$  torr en introduisant un flux contrôlé d'argon et en gardant un pompage dynamique pour maintenir une circulation de gaz pur. Il apparaît une décharge lumineuse entre les électrodes lorsqu'une haute tension est appliquée entre celles-ci. La décharge est auto-entretenu grâce à l'émission d'électrons secondaires. Quelle est l'origine de cette décharge lumineuse ? Nous l'expliquerons en présentant la courbe courant – tension entre ces deux électrodes décrite sur la figure II-4 :



**Figure II-4 : La courbe tension – courant entre les deux électrodes lors d'une décharge lumineuse dans un dispositif de pulvérisation cathodique diode.**

**(i)- La décharge obscure :**

Lorsqu'une tension est appliquée entre les deux électrodes, les ions et les électrons présents dans l'enceinte se déplacent et induisant un courant sous l'action du champ électrique. Le courant augmente très lentement avec la tension. Lorsque la tension appliquée est inférieure à 600 Volts, il n'y a pas assez d'énergie pour ioniser de nouvelles particules, la densité reste constante dans la gamme de  $10^{-16}$  à  $10^{-14}$  ampère/cm<sup>2</sup>. Dans ce cas, un courant circule entre les deux électrodes mais il n'y a pas de luminescence. C'est la zone AB de la figure II-4. Cette zone s'appelle la décharge obscure.

**(ii)- La décharge Thompson :**

Quand la tension appliquée est supérieure à 600V, la vitesse des électrons s'accroît. Le courant croît car la collision entre les électrons et les atomes neutres n'est plus élastique. L'électron possède alors assez d'énergie cinétique pour ioniser l'atome d'argon. Les

électrons primaires et secondaires continuent à être accélérés par le champ électrique, ce qui provoque de nouvelles ionisations. C'est la zone BC de la figure.

**(iii)- La décharge luminescente normale :**

Au-delà du point C, le courant augmente soudainement et la tension diminue. C'est la zone CD, suivie de la zone DE où il apparaît une décharge luminescente normale. L'émission d'électrons et d'ions est provoquée par la collision des électrons sur les atomes neutres. A ce moment, la décharge luminescente se maintient même avec une tension très faible. Après le point D, l'intensité du courant ne dépend que du matériau de la cathode et de sa forme géométrique, du type de gaz et de sa pression. L'intensité du courant croît avec la pression dans ce régime de la décharge luminescente normale. Si la surface de la cathode a une forme concave, l'intensité du courant peut être de quelques dizaines de fois plus grande que celle d'une cathode plate et lisse.

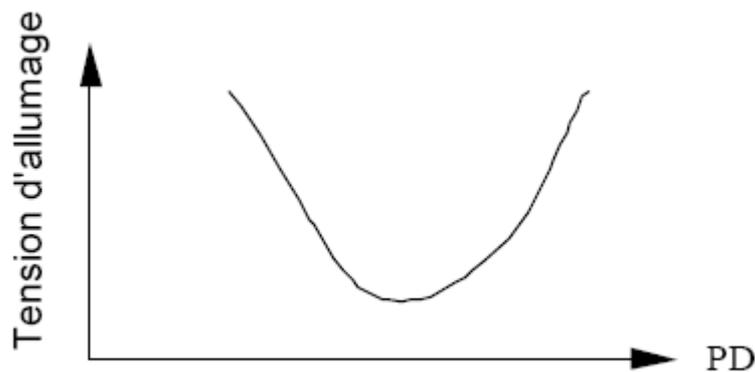
La zone cathodique est le siège d'une très forte concentration en ions positifs qui se déplacent, toutes choses égales par ailleurs, beaucoup moins vite que les électrons. Partout ailleurs, les deux densités spatiales positive et négative ont le même ordre de grandeur et se neutralisent respectivement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

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

**(iv)- La décharge luminescente anormale :**

Dans le régime de la décharge anormale (Zone EF), la surface de la cathode est complètement recouverte. Dans cette zone, si l'on augmente le courant au-delà du point E, la tension augmente. La chute de potentiel de la cathode dépend de l'intensité du courant et de la pression du gaz parce que dans la décharge luminescente normale, quand le courant s'accroît au delà d'une certaine valeur, la luminescence remplit toute la région de la cathode. Si le courant augmente encore, les couches d'ions au voisinage de la cathode ne peuvent

s'étendre, ceci diminue la distance entre la cathode et les couches d'ions  $d_n$  (voir paragraphe suivant). En conséquence, il faut augmenter la chute de potentiel de la cathode pour que les ions aient une plus grande énergie de bombardement de la cathode. Ceci produit beaucoup d'électrons secondaires ce qui augmente le courant. Pour un gaz et un matériau donné, la tension d'allumage  $V$  ne dépend que du produit de la pression du gaz  $P$  et de la distance  $D$  entre les deux électrodes :  $V = PD$ . Cette relation s'appelle la loi de Paschen comme indiquée sur la figure II-5 :



**Figure II-5 : Courbe de Paschen.**

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

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

**(v)- La décharge lumineuse d'arc :**

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

#### **d-3- Géométrie des électrodes**

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

#### **d-4- Cathode magnétron**

##### **-Effet magnétron :**

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

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

La forme des lignes de champ permet de maintenir les électrons dans un espace limité près de la cathode. Par la suite les électrons n'ioniseront que les atomes situés dans cet espace, comme montré sur la Figure II-6(a, b) :

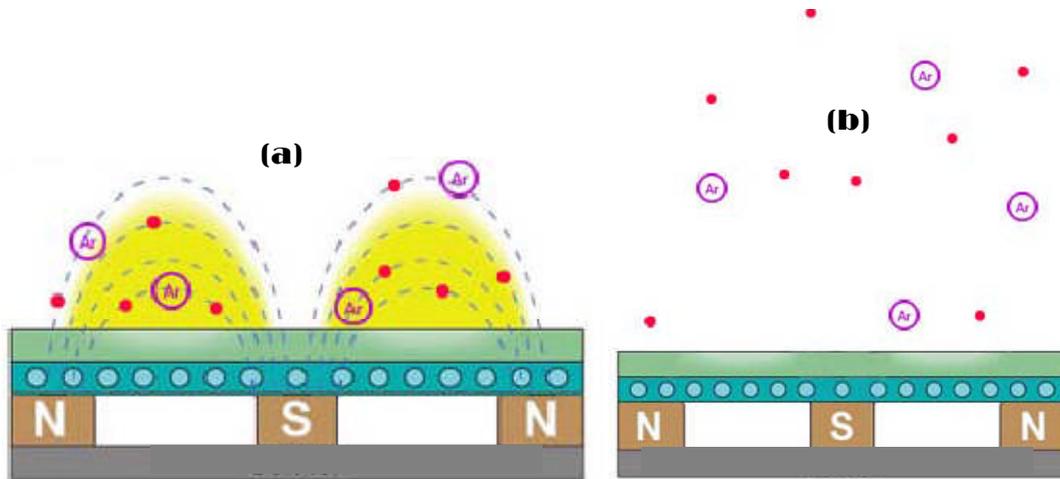


Figure II-6 : Représentation schématique d'une : (a) cathode magnétron: confinement du plasma trop près de la cible , (b): cathode sans magnétron où les ions  $Ar^+$  et les électrons dispersés dans l'espace.

#### d-5- Excitation radiofréquence

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

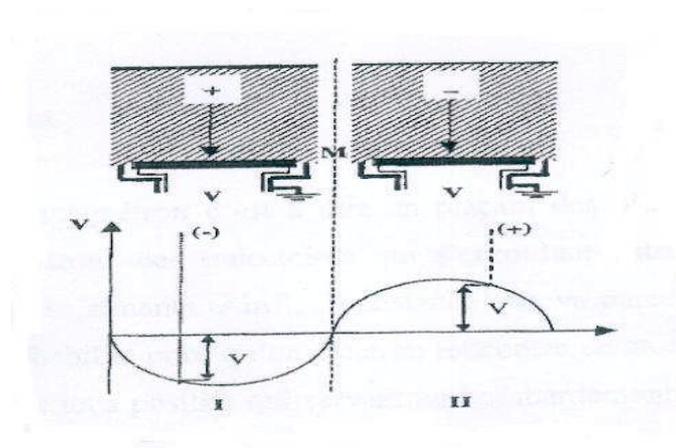
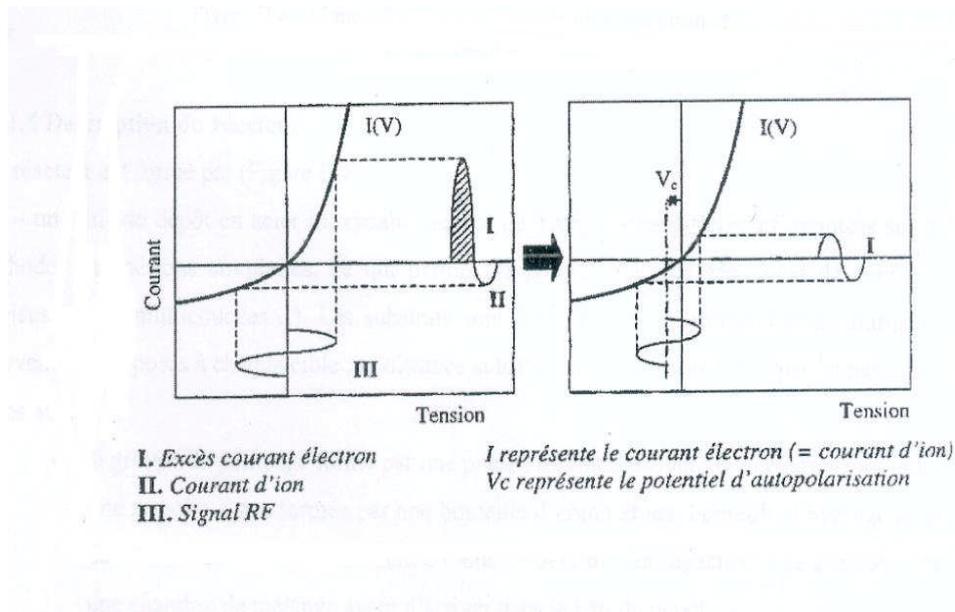


Figure II-7: Attraction des ions et pulvérisation.

Pendant l'alternance négative les ions d'argon sont attirés sur la cible et pulvérisent le matériau, on aura la surface chargée positivement, formation du potentiel d'auto polarisation

(figure II-8). Pendant l'alternance positive : Ce sont les électrons qui sont attirés à leur tour sur la cible. Ils neutralisent alors les charges positives qui s'y sont accumulées



**Figure II-8 : Formation du potentiel d'auto polarisation.**

#### d-6- Description du réacteur

Le réacteur est formé de (Figure II-9) :

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

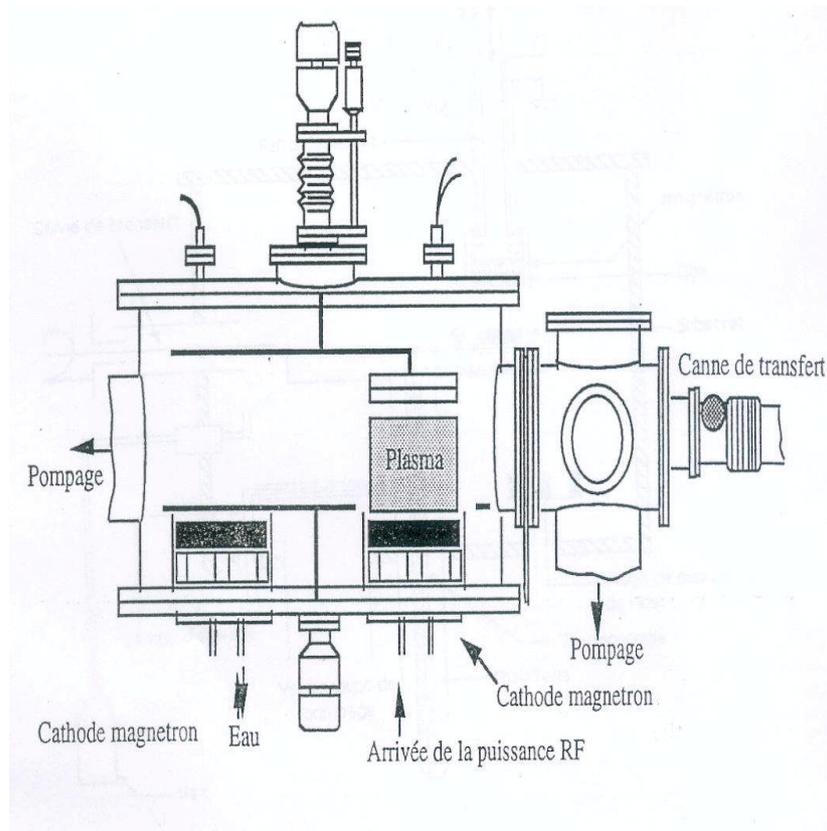


Figure II-9: Schéma d'un réacteur de la pulvérisation réactive assistée par magnétron.

## II- 3- Conditions de dépôt des échantillons

### II-3-1- préparation des substrats

Pour les dépôts, nous avons utilisé deux types de substrats. Nous avons utilisés d'une part, des substrats en silicium cristallin non dopé orienté (100), pour des mesures microstructurales (spectroscopies infrarouge et Raman, diffraction des rayon X, microscopie électronique en transmission).

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

### II-3-2- Elaboration des échantillons

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

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

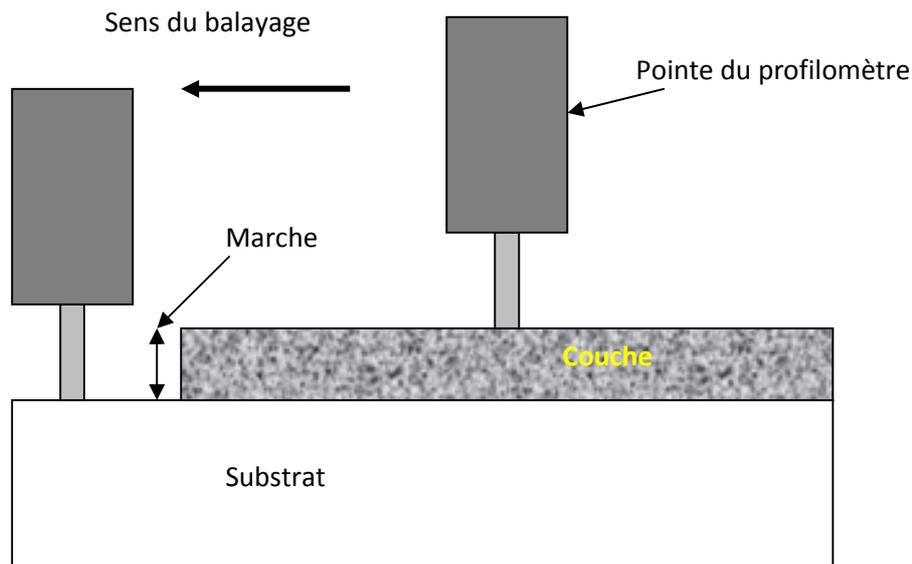
Dans le cadre de ce travail nous avons déposé des films de silicium à pression totale de 3Pa pour des pressions partielles d'argon et d'hydrogène fixes (30% d'argon et 70% d'hydrogène, une puissance radiofréquence de 200 W (densité de puissance radiofréquence est de  $0.9 \text{ W.cm}^{-2}$ ) et à des températures de dépôt variables ( $T_S = \text{Ambiante}, 100^\circ$ ).

### II-4- Techniques de caractérisations

Nous présentons dans cette partie les différentes techniques expérimentales utilisées pour les différentes caractérisations des couches élaborées.

#### II-4-1- La profilométrie

Un profilomètre dont le schéma de principe est présenté sur la figure.2.10 est conçu pour la mesure des épaisseurs des couches minces. Il s'agit du modèle Dektak3 ST, Surface Profiler commercialisé par Veeco. Ce système permet de déterminer des variations de hauteur dans une gamme comprise entre 1 nm et 130  $\mu\text{m}$ . Pour effectuer ces mesures, l'échantillon est placé sur un porte objet et un stylet (pointe de diamant) de rayon de courbure de 2.5  $\mu\text{m}$  est amené au contact de la surface. Les substrats à recouvrir sont masqués sur une partie de leur surface par une pince ou une trace de stylo à feutre . L'empreinte laissée par la pince après le dépôt permet de mesurer l'épaisseur du film. Pour ce faire, Après avoir fixé la distance à parcourir  $L$ , la vitesse de balayage et la force d'appui du stylet (variant respectivement de 1 à 40 mg pour les surfaces douces ou dures), les déplacements verticaux du stylet sont enregistrés en fonction de sa position sur l'échantillon. Cet appareil a une erreur systématique de 1-2 nm ce qui donne une précision de 1% sur des films de 200 nm d'épaisseur.



*Figure II.10 : illustration du principe de mesure de l'épaisseur d'une couche mince par profilométrie*

#### II-4-2- La spectroscopie d'absorption infrarouge

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

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

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

Les propriétés optoélectroniques du silicium nano/micro- cristallin hydrogéné ( $\mu\text{-Si:H}$ ) sont directement liées à l'environnement local des atomes de silicium. On pourra déterminer grâce à cette spectroscopie la concentration de l'hydrogène lié sous les différentes configurations des liaisons Si-H [17, 18].

Plusieurs études réalisées sur le silicium amorphe hydrogéné ( $\text{a-Si:H}$ ) déposé par plusieurs techniques notamment la décomposition chimique en phase vapeur (PECVD) du

silane et la pulvérisation cathodique [17-20], ont permis de déterminer le nombre et la nature des liaisons silicium-hydrogène dans le a-Si :H.

#### II-4-2-a- Modes de vibration des liaisons Si-H

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

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

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

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

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

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

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

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

Dans le cas des solides, les modes vibratoires sont étudiés en termes de vibrations collectives du réseau atomique [21], ils sont quantifiés par des quasi-particules : les phonons.

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

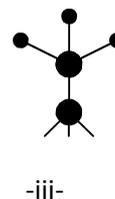
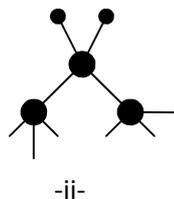
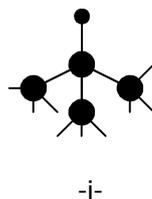
L'étude des modes collectifs des liaisons Si-Si, qui apparaissent dans le a-Si :H à basse fréquence (en dessous de  $500 \text{ cm}^{-1}$ ), sont difficilement étudiés par spectroscopie infrarouge. L'activité infrarouge de ces liaisons est faible car il n'existe pas de dipôles électriques permanents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

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

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

Dans le cas du silicium amorphe hydrogéné, on peut distinguer différents groupements hydrogénés ( voir Figure II-11):

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



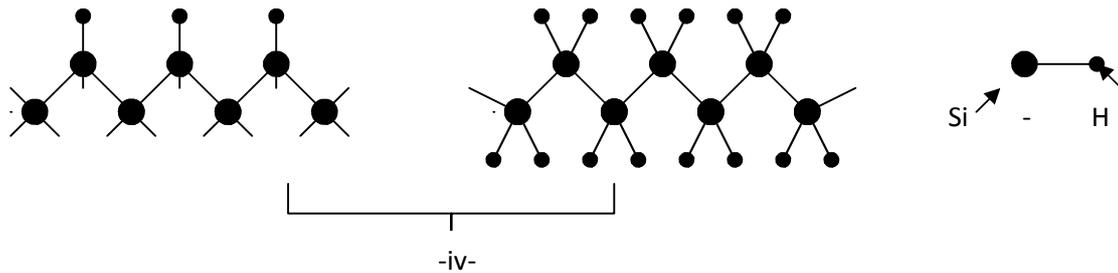


Figure II.11: Configurations locales possibles des liaisons Si-H

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

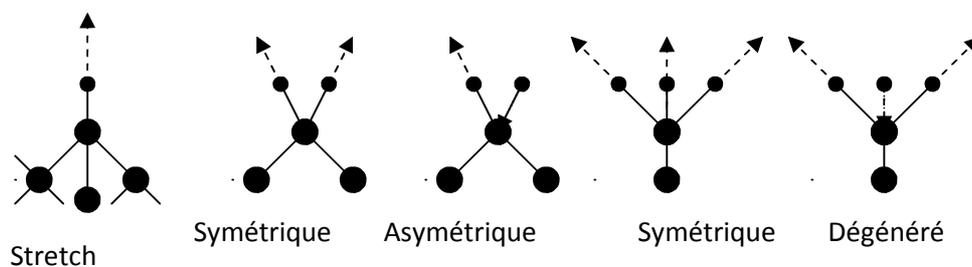
***d- Modes de valence (Stretching) :***

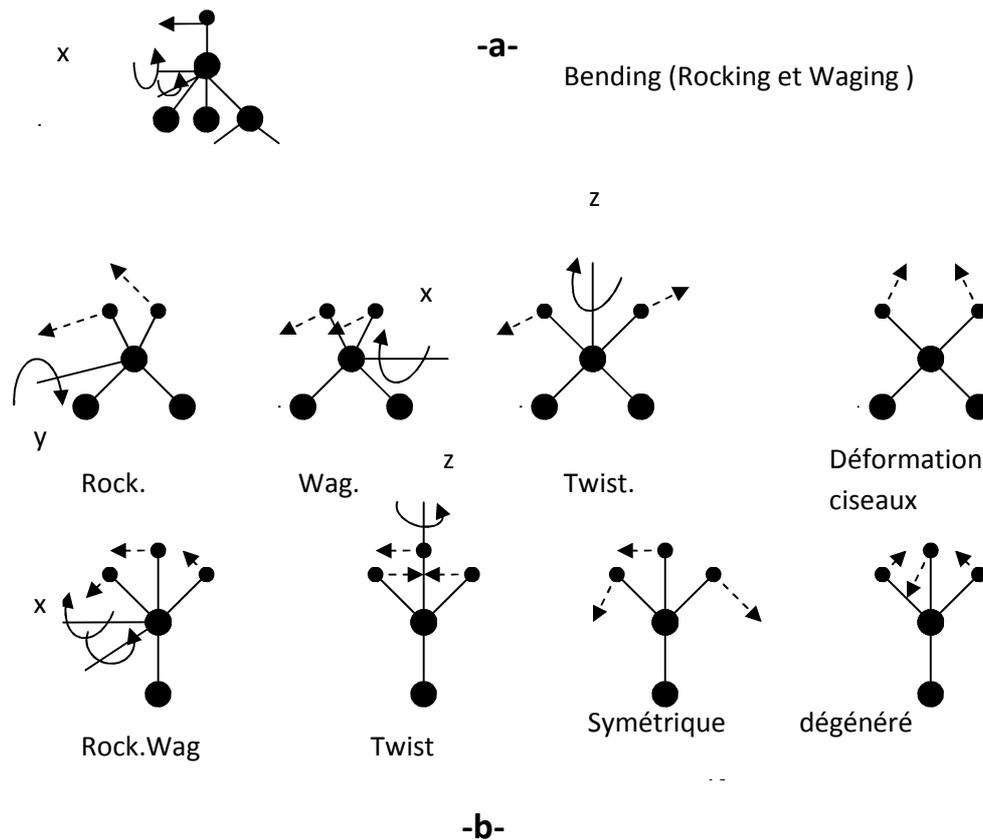
Cette vibration correspond à un étirement le long de l'axe de la liaison entre deux atomes (voir la figure II-12-a). Elle apparaît à  $2000\text{ cm}^{-1}$  pour la liaison Si-H. Le mode de valence des groupements Si-H<sub>2</sub> est observé à des fréquences autour de  $2090\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes caractéristiques de Si-H<sub>2</sub>, (SiH)<sub>n</sub> et (SiH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> sont très voisines. On pourra différencier ces modes de vibrations, par l'étude des modes de déformation de ces liaisons qui donnent des bandes d'absorption distinctes.

***e- Modes de déformation :***

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

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





**Figure II.12: Déplacements des atomes H correspondant aux différents Modes de vibration des liaisons Si-H.**

Le spectre infrarouge du silicium amorphe hydrogéné est composé généralement de trois bandes d'absorption principales associées aux différents modes de vibration des liaisons Si-H : les modes d'étirements « *stretching* » autour de  $1900-2250\text{ cm}^{-1}$  ; les modes de flexion « *bending* » autour de  $800-1000\text{ cm}^{-1}$  et les modes de balancement « *wagging* » autour de  $600-700\text{ cm}^{-1}$  [21-23]. La bande d'absorption apparaissant autour de  $630-640\text{ cm}^{-1}$  résulte des modes de balancement « wagging ou rocking » de tous les types des liaisons Si-H et Si-H<sub>n</sub>. Ces modes ne révèlent rien sur le type des configurations des liaisons Si-H (voir figure II-13).

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

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

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

Les bandes correspondantes aux modes de flexion n'existent que pour des groupements polyhydrogénés  $\text{Si-H}_2$ ,  $(\text{Si-H}_2)_n$  et  $\text{Si-H}_3$ . Deux cas peuvent être observés :

- Une bande situées autour de  $875 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux groupes polyhydriques  $\text{Si-H}_2$  associée à la bande des modes d'étirement centrée autour de  $2090 \text{ cm}^{-1}$ .
- Un doublet, dont les composantes sont centrées autour de  $840 \text{ cm}^{-1}$  et  $900 \text{ cm}^{-1}$ , indique la présence des groupes polyhydriques  $\text{Si-H}_2$  et  $(\text{Si-H}_2)_n$  dont les proportions relatives sont intimement liées aux conditions de dépôt.

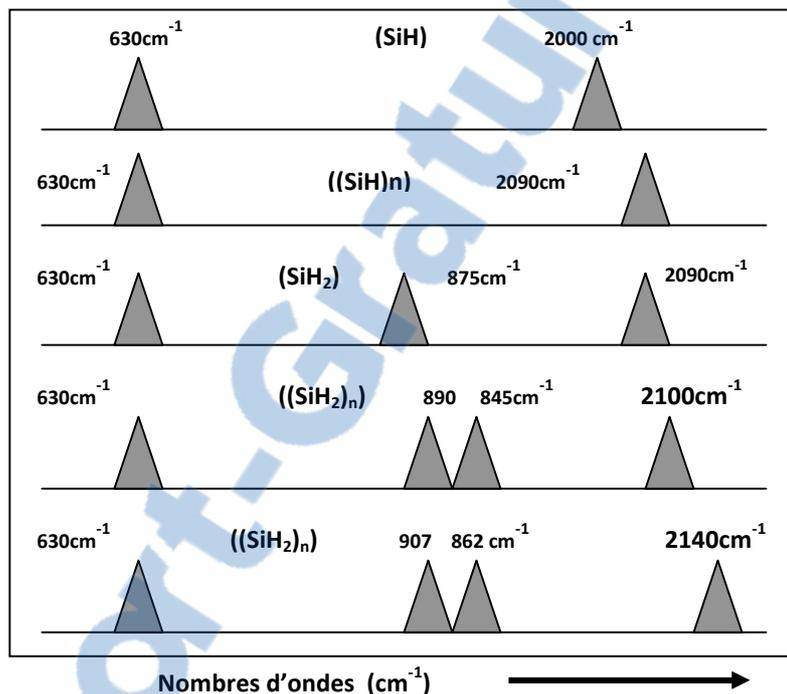


Figure II.13: Fréquences des modes de vibration des groupes isolés  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$  et  $\text{SiH}_3$  et des groupes

#### II-4-2-b- Traitement des spectres d'absorption infrarouge

Les mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourier : Brucker Vector 33 sur une gamme de nombre d'onde comprise entre  $400$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  (voir le schéma de principe sur la figure II-14).

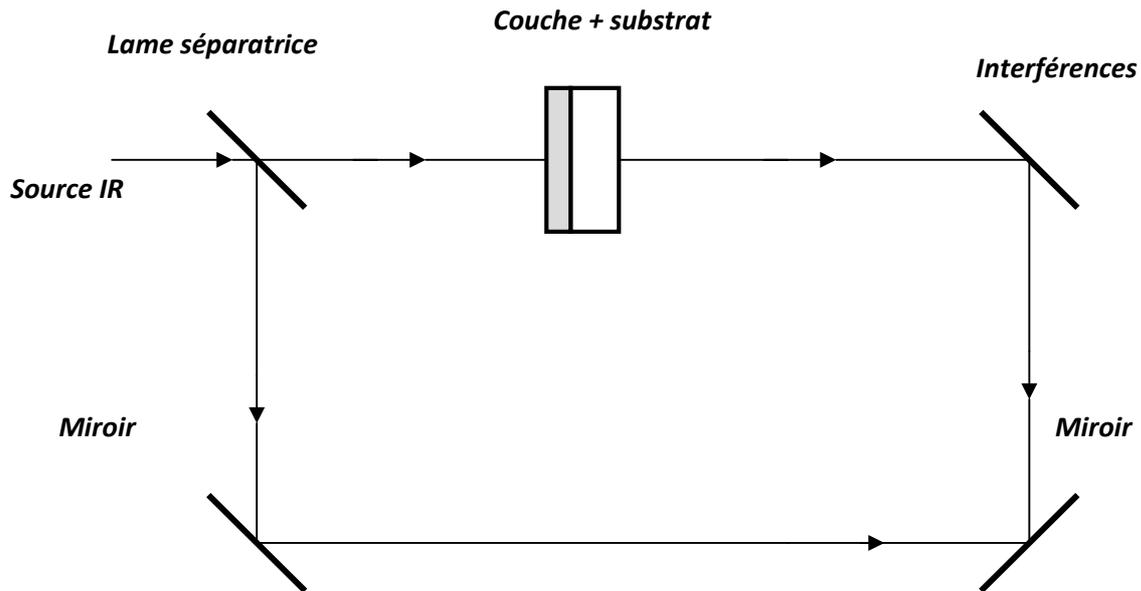


Figure II-14 : Schéma de principe du dispositif expérimental de la spectroscopie d'absorption infrarouge.

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

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

Où  $T_0$  est de la forme :

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

Et où A et B représentent respectivement la valeur moyenne et l'amplitude des oscillations et ne dépendent que des indices du substrat et de la couche. Ces oscillations sont dues à des franges d'interférences résultant des réflexions internes multiples à l'intérieur du substrat, mais également des réflexions à l'interface substrat/film. Du spectre de transmission infrarouge de la couche (voir un exemple sur la figure II-15), on peut donc extraire le

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

Le calcul du coefficient d'absorption  $\alpha$  passe d'abord par la détermination de  $T_0$ . La détermination de  $T_0$  est très importante pour le calcul de  $\alpha$ , car on peut faire des erreurs allant jusqu'à 30 % sur la valeur de  $\alpha$  si  $T_0$  n'est pas correctement déterminé [17]. Pour cela on

repère sur le spectre une zone d'absorption. On sélectionne autour de cette zone les parties du spectre, ne correspondant à aucune absorption. Un ajustement mathématique se fait en utilisant le développement limité au troisième ordre

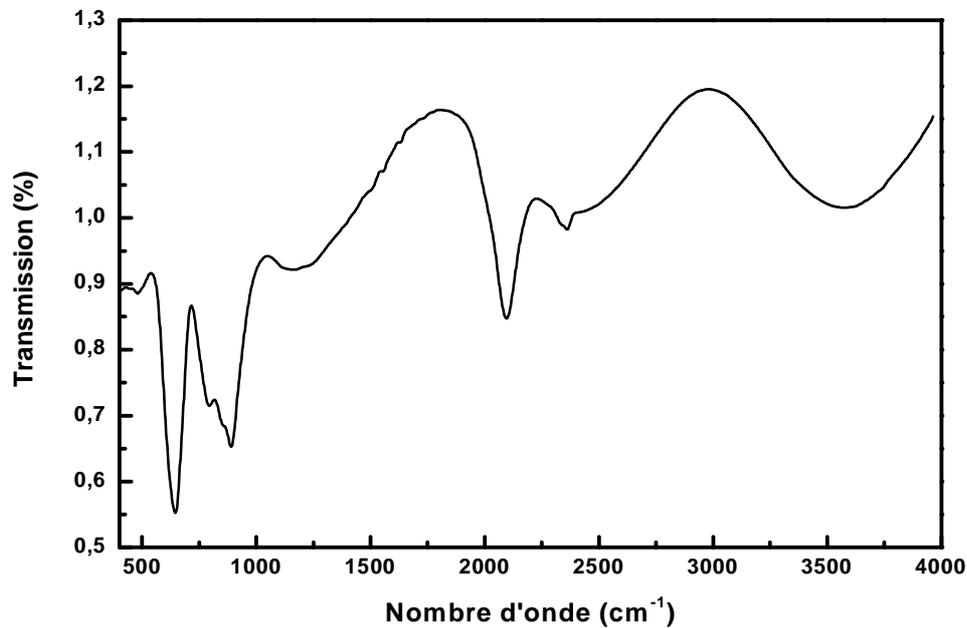


Figure II-15: Spectre typique de transmission infrarouge mesuré sur une couche nc-Si:H.

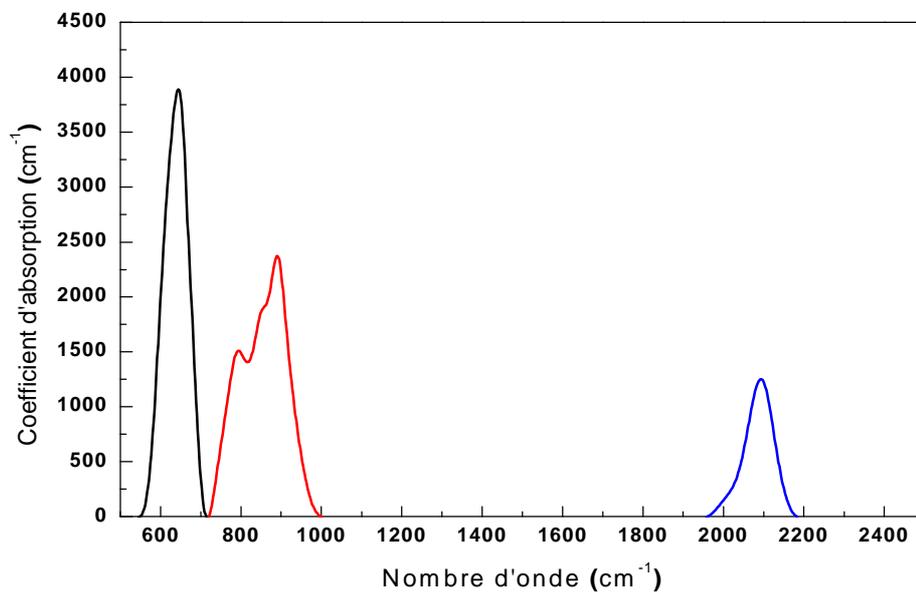


Figure II-16 : Spectre d'absorption infrarouge après soustraction de la ligne de base et calcul du coefficient d'absorption.

de la fonction  $T_0 = A_1 + A_2x + A_3x^2 + A_4x^3$ . Une fois  $T_0$  obtenue, appelée aussi ligne de base, on calcul alors le spectre d'absorption infrarouge. On présente sur la figure II-16 l'exemple du spectre

d'absorption infrarouge de la figure II.15 après soustraction de la ligne de base et calcul du coefficient d'absorption correspondant à chaque bande caractéristique.

#### II-4-2-c- Calcul du contenu total en hydrogène et oxygène lié

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La contribution  $\Delta \varepsilon_r$  d'une vibration infrarouge active de fréquence  $\omega_0$ , à la constante diélectrique complexe  $\varepsilon_r = (n + jk)^2$ , s'écrit [24] :

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

La règle de somme appliquée au mode s'écrit :

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

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

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

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

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

L'équation (III-6) devient :

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

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

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

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

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

Pour une bande étroite et symétrique on a :

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

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

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

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

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

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

proportionnalité entre le nombre de liaisons dans une configuration donnée et l'absorption intégrée correspondante.

Langford et al [25], ont évalué la valeur de A, ils ont trouvé que  $A_{640} = (2.1 \pm 0.2).10^{19} \text{ cm}^{-2}$  (pour les bandes du mode wagging à  $640 \text{ cm}^{-1}$ ),  $A_{2000} = (9.1 \pm 0.2).10^{19} \text{ cm}^{-2}$  (pour les bandes stretching à  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ), et  $A_{2100} = (2.2 \pm 0.2).10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (pour les bandes du mode stretching à  $2100 \text{ cm}^{-1}$ ).

La détermination de la concentration en pourcentage est calculée, suivant la relation [21] :

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

Où  $r = 5.10^{22} \text{ cm}^{-3}$  désigne la densité volumique atomique du a-Si :H prise égale à celle du silicium cristallin.

Généralement le contenu en oxygène lié est calculé d'après la relation suivante [26] :

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

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

Dans le cas du silicium micro(nano)cristallin, la spectroscopie FTIR sera utilisée pour donner des informations sur:

- les détails structuraux concernant le type de configuration  $\text{SiH}_x$  possibles en comparaison avec celles rencontrées dans le cas du silicium amorphe hydrogéné.
- une éventuelle porosité dans le matériau en distinguant entre le contenu d'hydrogène lié localisé sur les joints de grains et les surfaces internes et celui localisé sur les régions denses du matériau.

- le contenu total de l'hydrogène lié.
- les impuretés liées ou diffusant dans le matériau, en particulier l'oxygène qui peut être aussi une indication de la porosité du matériau.

### II-4-3- La spectroscopie de diffusion Raman

#### II-4-3-a- Notions fondamentales

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive qui repose sur l'analyse du rayonnement électromagnétique inélastiquement diffusé par un matériau. L'allure, la position du spectre Raman est fonction de la structure cristalline et de la composition chimique de l'échantillon étudié, étant ainsi sensible aux défauts présents dans la structure, aux impuretés et aux contraintes mécaniques dans la couche.

La transmission, réflexion, réfraction et absorption constituent les processus fondamentaux qui décrivent la plus grande partie de des interactions rayonnement-matière. Cependant, le processus d'interaction aboutissant à un changement d'énergie de l'onde électromagnétique connu sous le nom de la diffusion compte moins de 1% de la totalité d'interaction rayonnement-matière.

Dans le cas des matériaux semi-conducteurs, la diffusion d'un rayonnement est une conséquence directe de la réponse diélectrique du matériau. En présence d'un champ électrique externe, le matériau diélectrique tend à redistribuer sa charge électrique créant un champ interne (polarisation). dans le cas d'une réponse linéaire des matériaux isotropes, la polarisation  $\vec{P}$  s'écrit:

$$\vec{P} = \chi \cdot \vec{E} = \chi \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega \cdot t) \quad \text{II.16}$$

Où  $\vec{E}_0$ : l'amplitude du champ électrique de l'onde électromagnétique incidente,  $\vec{k}$ : le vecteur d'onde,  $\omega$  sa fréquence et  $\chi$  est la susceptibilité électrique. Si le champ électrique est oscillant, comme c'est le cas de celui associé à une onde, le champ de polarisation induit est aussi oscillant et par conséquent il émet de l'énergie selon les lois de l'électrodynamique. Par conséquent, la diffusion d'une radiation peut être interprétée comme étant le résultat des processus radiatifs liés à l'existence des dipôles électriques répartis à travers le matériau.

Si cette description donne une idée sur la diffusion élastique de la lumière dite "diffusion Rayleigh", la diffusion Raman impliquant des interactions inélastiques requiert une analyse plus précise de mécanisme de polarisation. La polarisation est causée par la redistribution de charges des atomes formant le solide. Puisque ces derniers vibrent autour de

leurs positions d'équilibre avec une fréquence caractéristique  $\Omega$  pour des températures supérieures à 0°K. De telles oscillations modulent la réponse diélectrique du matériau entraînant l'occurrence des champs de polarisation radiative oscillant à une fréquence différente de celle du champ polarisant.

Afin d'illustrer les arguments mathématiques, on considère un cristal parfait dans lequel tous les atomes oscillent à la même fréquence  $\Omega$ . Pour simplifier le problème, on limite notre analyse à un seul mode collectif de vibration (phonon) de fréquence  $\Omega$  et de vecteur d'onde  $\vec{q}$ . Sous ces suppositions, l'amplitude des oscillations d'un atome dans le cristal est donnée par l'expression:

$$\vec{X}(\vec{r}, t) = \vec{X}_0(q, t) \cdot \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \Omega \cdot t) \quad \text{II-17}$$

en termes de cette amplitude dépendant de la fréquence, l'expression de la susceptibilité du cristal développée en série de Taylor :  $\chi(\vec{q}, \Omega) = \chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial X_j}\right) \cdot \chi_j(\vec{q}, \Omega)$  II.18

$j$ : indique une des trois directions cristallographiques. En utilisant les équations (II.16) et (II.18) et à l'aide des relations trigonométriques, le vecteur polarisation peut être exprimé par la relation:

$$\begin{aligned} \vec{P} = \chi \cdot \vec{E} = & \chi \cdot \vec{E}_{0,I} \cdot \cos(\vec{k}_I \cdot \vec{r} - \omega_I \cdot t) + \left(\frac{\partial \chi}{\partial X_j}\right) \cdot \chi_j(\vec{q}, \Omega) \cdot \vec{E}_{0,I} \cdot \cos(\vec{k}_{AS} \cdot \vec{r} - \omega_{AS} \cdot t) \\ & + \left(\frac{\partial \chi}{\partial X_j}\right) \cdot \chi_j(\vec{q}, \Omega) \cdot \vec{E}_{0,I} \cdot \cos(\vec{k}_S \cdot \vec{r} - \omega_S \cdot t) \end{aligned} \quad \text{II.19}$$

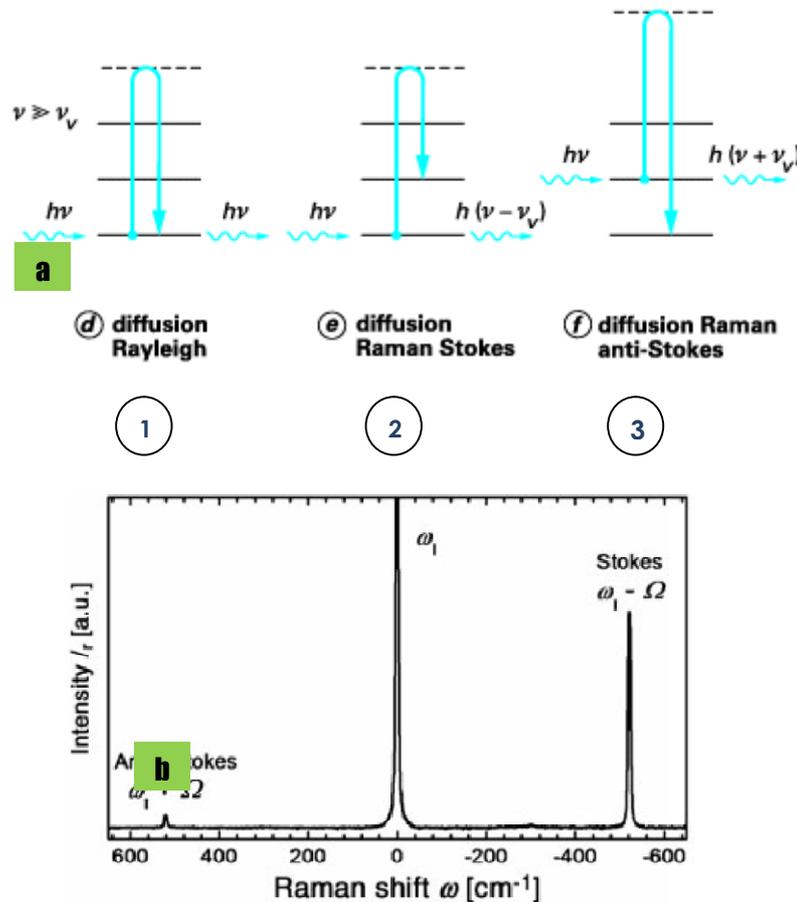
$$\text{où : } \vec{k}_S = \vec{k}_I - \vec{q}, \omega_S = \omega_I - \Omega$$

$$\vec{k}_{AS} = \vec{k}_I + \vec{q}, \omega_{AS} = \omega_I + \Omega$$

le premier terme de l'équation (II.19) est responsable de la contribution à la diffusion élastique de la radiation, le deuxième et le troisième termes sont comptés au profit de processus de diffusion Raman (inélastique). Ces deux termes contiennent un facteur proportionnel à la dérivée première de la susceptibilité et ce dernier qui rend la contribution inélastique trop faible par rapport aux termes élastiques. Typiquement, l'intensité de la diffusion Raman est de  $10^6$ - $10^9$  fois moins faible que le signal Rayleigh [27].

La diffusion Raman est donc constituée de deux contributions : une traduite par un spectre de diffusion dont la position est  $\omega_S = \omega_I - \Omega$  et est dit spectre de diffusion Stokes correspondant à une absorption d'un phonon, et une deuxième dont la position est  $\omega_{AS} =$

$\omega_i + \Omega$  appelé spectre de diffusion anti-Stokes et qui correspond à une émission d'un phonon. C'est la différence d'énergie après et avant interaction qui correspond à l'énergie de vibration (faisant intervenir un phonon) (figure. II.17.a). Il est à noter que seul le signal de faible fréquence (Stokes) est analysé en pratique puisque son intensité est plus élevée que celui de haute fréquence (anti-Stokes) tel qu'il est montré sur la figure II.17.b.



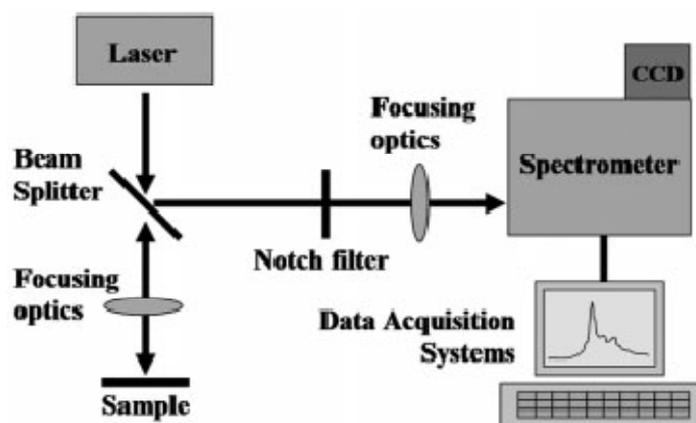
**Figure II- 17: (a)-Description schématique simplifiée de l'effet Raman: 1. Diffusion Rayleigh, 2. Diffusion Stokes (absorption d'un phonon), 3. Diffusion anti-Stokes (émission d'un phonon). (b)-Spectre de diffusion du silicium cristallin montrant les deux contributions inélastiques décalées vers les faibles (Stokes) et les hautes (anti-Stokes) énergies. Le décalage en énergie est celle du phonon. Le pic observé à  $520\text{cm}^{-1}$  correspond au mode de vibrations de liaison Si-Si (phonon actif) qui est triplement dégénéré[27].**

#### II-4-3-b-Considérations expérimentales

D'un point de vue expérimental, les mesures de spectroscopie Raman requièrent une installation relativement simple consistant en une source laser, un système optique de focalisation et de collection et un spectrophotomètre sensible (fig. II.18).

**a- la source laser**

le laser est une source de lumière qui est idéale pour la spectroscopie Raman. Le laser à gaz a été traditionnellement utilisée avec des puissances allant de quelques dizaines de milliwatts à quelques watts. Récemment des sources laser solides ont remplacé celles à gaz. La puissance laser peut induire certains effets thermiques qui peuvent être observables sur le spectre Raman ce qui peut aboutir à une fausse interprétation des ce dernier( élargissement asymétrique , le décalage vers le rouge des bandes...etc.). Le choix de longueur d'onde du laser est d'une importance majeure puisqu'il détermine la profondeur de pénétration de la lumière et puisque le coefficient d'absorption dépend de la microstructure de la couche, cette longueur de pénétration varie selon qu'il s'agisse d'une phase amorphe ou cristalline. La profondeur d'investigation de la couche par la spectroscopie Raman varie de 50nm pour le a-Si:H à 500nm pour le c-Si pour une longueur d'onde du laser  $\lambda_0 = 488\text{nm}$  [29,30]. Dans le cas d'un matériau de microstructure hétérogène comme le silicium microcristallin une comparaison des spectres mesurés avec des excitations de différentes longueurs d'onde permet une procédure simple analyse de l'homogénéité (ou l'inhomogénéité) et de la croissance de la couche [27,29]. Une mesure de diffusion Raman bifaciale est aussi nécessaire: une telle technique se fait traditionnellement en rétrodiffusion une fois perpendiculaire à la surface de l'échantillon puis une autre sur la face de substrat (en verre) pour expertiser par exemple la croissance de la couche d'incubation et donner par la suite une interprétation claire et complète des propriétés structurales basées sur cette technique d'investigation[28,31].



**Figure II-18 : (a)-Représentation schématique du dispositif expérimental de la spectroscopie de diffusion Raman.**

D'autres considérations devront être prises dans le choix du système optique de focalisation et de collection. Des systèmes optiques basés sur les fibres optiques communément en adjonction avec un système de division de faisceau lumineux.

### II-4-3-c- Le spectre de diffusion Raman du c-Si, a-Si:H et de $\mu\text{c-Si:H}$

#### a- Le spectre Raman

Le spectre Raman et la représentation de l'intensité de l'onde diffusée en fonction du décalage en fréquence entre celle de l'onde diffusée et celle de l'onde incidente.. Le nombre d'onde, qui est inversement proportionnel à la longueur d'onde ( $\lambda$ ), est pris comme unité de mesure pour le spectre Raman, puisqu'il est directement proportionnel à la fréquence de vibration.

Un phonon dans le silicium cristallin à la température ambiante a une fréquence typique de l'ordre de  $\nu \approx 1.5 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$  [32]. Généralement les valeurs des fréquences sont divisées par la vitesse de la lumière dans le vide ( $c$ ) exprimée en  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . La quantité résultante est un nombre d'onde absolu (en unités de  $\text{cm}^{-1}$ ), qui est défini par :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{II.20}$$

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

comme suit :

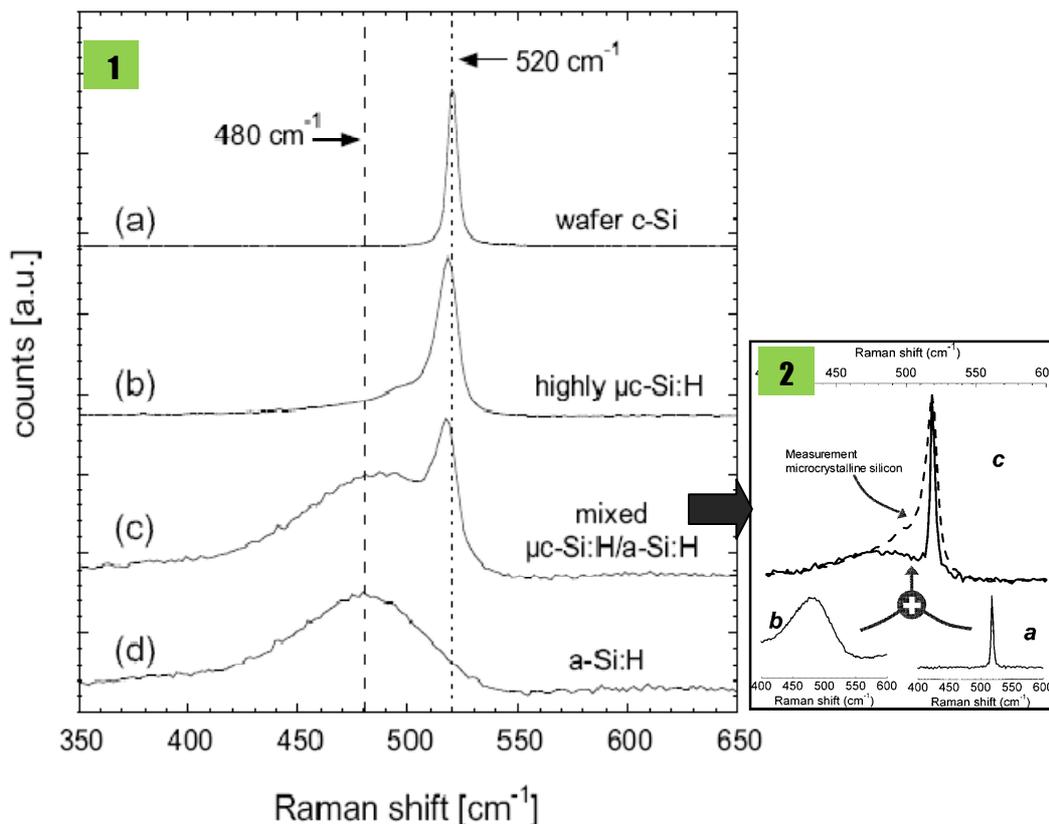
$$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_{\text{laser}} - \bar{\nu}_{\text{Raman}} = \frac{10^7}{\lambda_{\text{laser}}(\text{nm})} - \frac{10^7}{\lambda_{\text{Raman}}(\text{nm})} \quad \text{II.21}$$

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

#### b- Cas du c-si, a-Si:H et $\mu\text{c-si:H}$

- pour le silicium cristallin : seulement l'excitation (ou l'annihilation) des phonons qui obéissent aux règles de sélection est permise, ce qui conduit à un spectre Raman sous forme d'une étroite bande symétrique (une Lorentzienne) centrée autour de  $520.5 \text{ cm}^{-1}$  (à une énergie de 64meV) à température ambiante [33,34], représentant le mode transverse optique TO du c-Si (fig.II.19.1.a).

- Pour le silicium amorphe: aucune règle de sélection n'est appliquée en absence de la symétrie de translation (à cause de désordre structural), par conséquent le spectre Raman consiste en une large bande centrée à  $480 \text{ cm}^{-1}$  traduisant une densité d'états de phonons **TO**(fig.II.10.b). D'autres bandes moins intenses sont aussi détectables et qui se situent autour de  $380 \text{ cm}^{-1}$  (longitudinale optique (**LO**)),  $310 \text{ cm}^{-1}$  (longitudinale acoustique (**TA**)) et  $150 \text{ cm}^{-1}$  (transverse acoustique (**TA**)).
- pour le silicium microcristallin qui est une mixture des deux phases amorphe et cristalline: à une première vue, le spectre Raman associé semble être la somme des deux spectres caractéristiques de a-Si et c-Si comme montré sur la figure. II.19.2. En effet, Pour une couche fortement microcristalline (figure II-10-1.b), nous observons que la principale bande est centrée autour de  $518 \text{ cm}^{-1}$ , et la bande est légèrement plus large que celle du c-Si. Par ailleurs la bande du  $\mu\text{c-Si:H}$ , est fortement asymétrique par rapport à celle du c-Si, et montre un déplacement vers les basses fréquences, ce qui est dû à un effet de confinement des photons [33, 35, 36]. Cette modification du pic Raman peut être expliquée à l'aide du modèle de la longueur de corrélation [33] dit aussi modèle de confinement des phonons (PCM) proposé par Richter et al.



*Figure II-19: (1)- Exemples de spectres Raman obtenus pour : (a) Substrat de c-Si, (b) couche de  $\mu\text{c-Si:H}$  fortement microcristalline, (c) couche au seuil de transition entre  $\mu\text{c-Si:H}$  /a-Si:H et (d) un échantillon de a-Si:H [37]. (2)- la somme des spectres (a) pour a-Si:H et (b) pour c-Si(c: en trait plein) ne peut pas ajuster le spectre Raman du  $\mu\text{c-Si:H}$  (c: en trait discontinu).*

La longueur de corrélation citée plus haut, est liée à la taille moyenne des cristallites dans le film ou à la distance moyenne entre les défauts dans les cristaux [33-34]. Si on considère que les cristallites ont une forme sphérique, l'intensité Raman du premier ordre due à la composante cristalline du matériau s'écrit sous la forme :

$$I(\omega) = \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 L_C^2 / 4) d^3 q}{[\omega_0 - \omega(q)]^2 + (\Gamma/2)^2} \quad \text{II.22}$$

Où  $L_C$  est la longueur de corrélation,  $\omega_0$  est la fréquence du pic Raman du premier ordre du silicium monocristallin ( $\omega_0 = 520.5 \text{ cm}^{-1}$ ),  $q$  est exprimé en unité de  $2\pi/a_0$  avec  $a_0 = 0.357 \text{ nm}$  étant le paramètre de maille du silicium cristallin et  $\Gamma$  la largeur à mi-hauteur du pic **TO**. Comme la taille des cristallites est supérieure au paramètre de maille, on suppose que l'on peut écrire la relation de dispersion des phonons  $\omega(q)$  comme suit :

$$\omega(q) = [A + B \cos(\pi q / 2)]^{1/2} \quad \text{II.23}$$

Où  $A = 1.714 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  et  $B = 1.000 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  sont obtenus expérimentalement par la diffusion des neutrons [38]. D'une manière générale, ce modèle tient compte de la localisation de phonons qui est due au fait que la longueur de corrélation des phonons n'est pas considérée infinie et limitée par les défauts de structure tels que le joints de grain et la taille des cristallites. Ces effets produisent l'élargissement et le décalage du spectre Raman décrivant le phonon.

Le pic Raman est aussi affecté par la présence de contraintes dans la couche et/ou par un effet de recuit dû à l'irradiation laser durant l'expérience qui peut entraîner des désagréments dans la structure cristalline [39-40]. En principe, une contrainte de traction produit un décalage vers le bleu des fréquences des phonons, et quand une contrainte de compression est appliquée les fréquences des phonons diminuent (décalage vers le rouge). Une distribution inhomogène des contraintes peut produire ainsi l'élargissement de la bande.

Les contraintes peuvent être déduites du spectre Raman par l'équation suivante [41] :

$$\sigma(\text{MPa}) = -250 \Delta\omega(\text{cm}^{-1}) \quad \text{II.24}$$

Le coefficient de proportionnalité dans ce calcul peut prendre la valeur  $434(\text{MPa.cm})$  selon [40].

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

### c-Evaluation de la fraction cristalline à partir d'un spectre Raman

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

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

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

$$\text{exprimées par [42]} : I_a = \sum_a V_a = \sum_a (1 - F_C) \cdot V_{\text{exp}} \quad \text{II.25.a}$$

$$I_C = \sum_C V_C = \sum_C F_C \cdot V_{\text{exp}} \quad \text{II.25.b}$$

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

$$F_C = \frac{I_C}{(I_C + y \cdot I_a)} \quad \text{II.26}$$

Où  $y$  est définie comme le rapport des sections efficaces de la diffusion Raman [43] :

$$y = \frac{\sum_C}{\sum_a} \quad \text{II.27}$$

Les valeurs de  $I_a$  et de  $I_C$  sont déduites de la décomposition en gaussiennes du mode **TO** du spectre Raman.  $I_a$  représente l'aire intégrée de la gaussienne correspondant à la structure amorphe ( $480 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $I_C$  correspond à l'aire totale des gaussiennes correspondant à la structure cristalline ( $510$  et  $518 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous présentons sur la figure II-20 un exemple de décomposition en gaussiennes du mode **TO**, d'un spectre Raman obtenu pour une couche déposée à température ambiante et à la pression de 3 Pa.

La valeur de  $y$  est encore un sujet de discussion. Plusieurs groupes de recherche ont publié des valeurs de  $y$  variant de 0.88 à 1 [43]. D'autre part,  $y$  dépend de la taille des cristallites (longueur de corrélation  $L_C$ ) et de la longueur d'onde d'excitation. Pour une taille de cristallites de 20 nm, la relation donnée par Bustarret et al [42] :

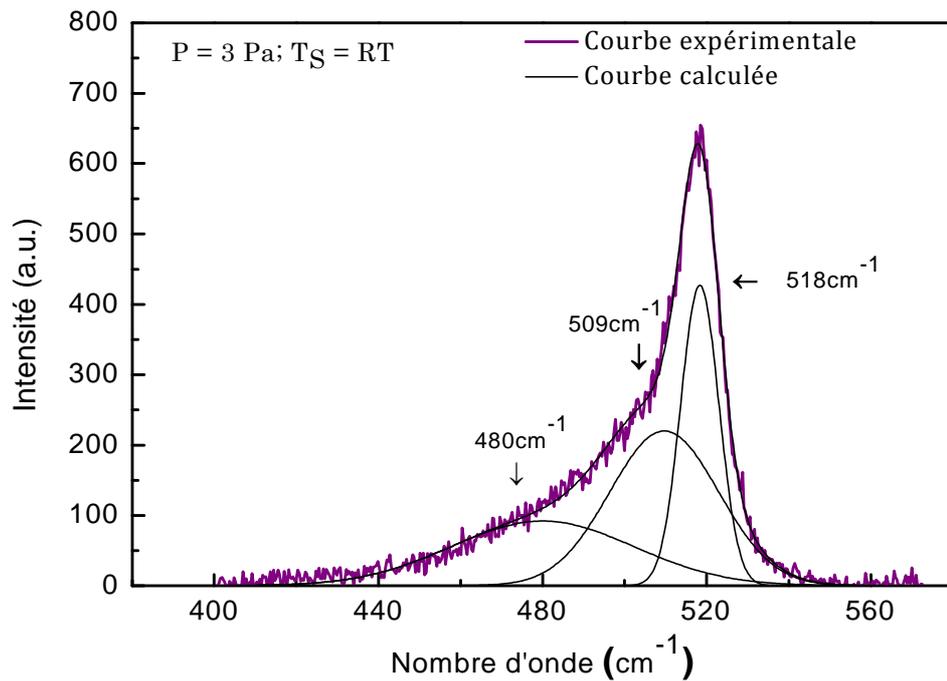


Figure II-20: Exemple de déconvolution d'un spectre de diffusion Raman dans le mode TO.

$$y(L_c) = 0.1 + \exp\left[-\left(\frac{L_c}{250}\right)\right] \quad \text{II.28}$$

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

$$F_c = \frac{I_c}{(I_c + I_a)} \quad \text{II.29}$$

#### II-4-3-Microscopie Electronique en Transmission Conventiennelle (METC) et à Haute Résolution( METHR)

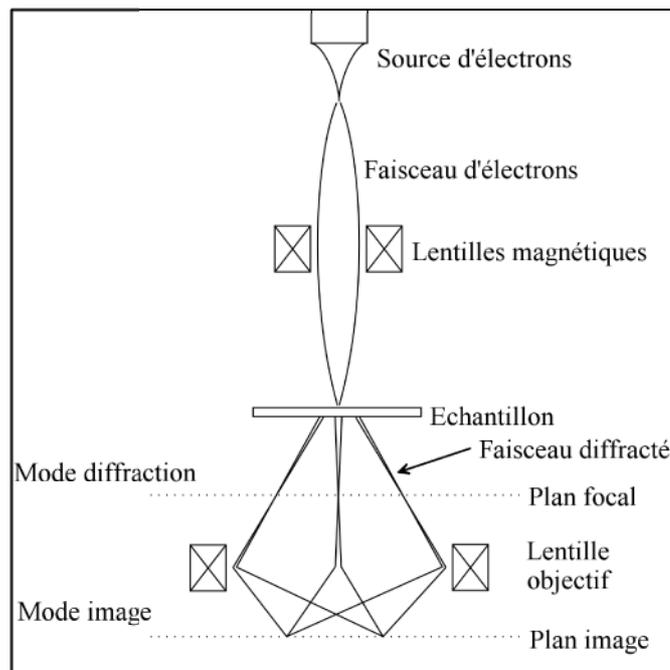
La microscopie électronique en transmission est une technique d'imagerie qui est très utile sur bien des points de vue. En effet, la résolution de cet instrument peut atteindre l'échelle atomique par imagerie interférentielle. Cette technique témoigne de la dualité onde-corpuscule de l'électron dont l'extension spatiale est donnée par la longueur d'onde de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} \quad \text{II.30}$$

En MET, nous pouvons déterminer le type de croissance des films minces (épitaxiale, colonnaire...etc), l'épaisseur ainsi que la structure atomique des films observés. Pour l'observation des films, nous avons utilisé le microscope JEOL 2010F.

Pour ce microscope, les électrons sont émis par une source à effet de champ (FEG) constitué d'une pointe nanométrique de tungstène. Dès leur sortie, les électrons sont accélérés jusqu'à atteindre une énergie de 200 keV. Le faisceau est guidé dans la colonne sous vide, par un système de lentilles électromagnétiques vers l'échantillon. Puisque nous travaillons en transmission, la zone observable doit avoir une épaisseur inférieure à 100 nm pour limiter l'absorption des électrons par l'échantillon.

Le MET possède deux modes d'observations (Figure II.21) : le mode image et le mode diffraction.



*Figure II.21: Coupe schématique montrant la structure d'un MET avec la position du plan focal du mode diffraction et du plan image du mode image.*

Le mode image permet une visualisation de l'échantillon à différents grossissements et les contrastes sont régis par l'épaisseur, les conditions de Bragg et la nature chimique des atomes observés. Le mode diffraction quant à lui, utilise le caractère ondulatoire des électrons accélérés et met en évidence les phénomènes de diffraction des électrons par les plans atomiques de l'échantillon. Chaque réflexion sur la figure de diffraction correspond à un

nœud du réseau réciproque ou à une famille de plans (hkl) du réseau direct de la structure du matériau.

En mode image, nous avons le mode «champ clair» et le mode «champ sombre». Pour obtenir l'un ou l'autre de ces modes, un diaphragme de contraste sélectionne dans le plan focal de la lentille objectif, un ou plusieurs des faisceaux d'électrons ayant traversé l'échantillon. Le mode «champ clair» utilise le faisceau transmis.

Le mode «champ sombre» utilise un des faisceaux diffractés par l'échantillon. Cela nous permet de visualiser (zones claires) dans le plan image, les parties de l'échantillon qui diffractent suivant les plans (hkl) sélectionnés par le diaphragme dans le plan focal.

Enfin, il y a également le mode haute résolution qui permet, à très fort grandissement, de visualiser les plans atomiques des cristaux par imagerie interférentielle. Il s'agit d'interférences entre le faisceau transmis avec une ou plusieurs autres réflexions du plan focal.

Une préparation spéciale des échantillons à analyser est requise pour ce type d'imagerie [44].

Lors des observations au MET, les images sont numérisées et le traitement informatique se fait à partir du logiciel DIGITAL MICROGRAPH de GATAN. Ce dernier nous permet par exemple de déterminer la structure cristalline par l'utilisation de transformées de Fourier sur des images en mode haute résolution montrant des familles de plans atomiques. La transformée de Fourier est une représentation de l'espace réciproque. Le logiciel permet de sélectionner une région de l'image et de calculer sa transformée de Fourier. Cette dernière laisse apparaître une figure très voisine de celle obtenue par diffraction électronique pour peu que la région sélectionnée présente des périodicités. Les différents points sur la transformée de Fourier indiquent tous les plans réticulaires présents dans la zone sélectionnée. Une analyse analogue à celle de l'indexation des figures de diffraction électronique permet une indexation des différents plans atomiques correspondants et donc une détermination des structures observées dans la région d'intérêt.

#### **II-4-5-L'exo-diffusion thermique de l'hydrogène**

L'exodiffusion, encore appelée TDS (pour Thermal Desorption Spectrometry) ou TPD (pour Temperature Programmed Desorption), 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 d'un matériau, leur concentration, la nature des

processus cinétiques de désorption, les énergies d'activation ainsi que les grandeurs thermodynamiques associées[45].

#### **II-4-5-a- Principe et dispositif expérimental de la technique**

##### **i-Principe de la technique**

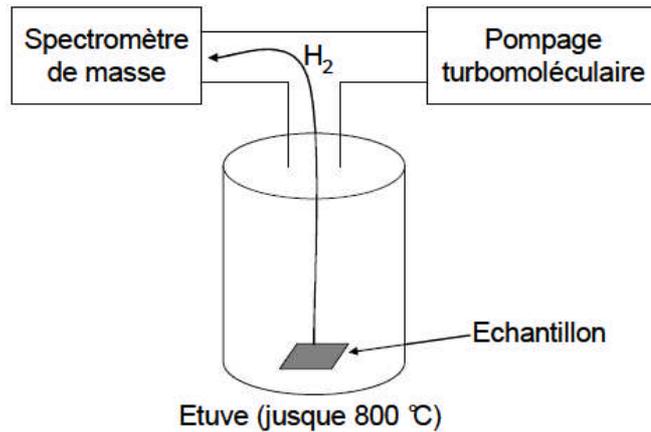
Le principe de cette technique est assez simple. Il consiste à élever la température d'un échantillon solide placé dans une enceinte constamment évacuée par une pompe à vide, jusqu'à une valeur maximale fixée; la vitesse de chauffage étant maintenue constante durant l'expérience. Les espèces gazeuses 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[29]. 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.

Durant le processus d'exodiffusion, l'étuve (l'enceinte) passe de la température ambiante jusqu'à l'effusion complète de l'hydrogène à 800 °C par une rampe linéaire de 10 °C/min. Au cours de ce recuit, l'hydrogène est libéré progressivement de l'échantillon, et est mesuré sous forme moléculaire par le spectromètre de masse.

Les spectres d'exodiffusion représentent l'évolution de la pression partielle de l'hydrogène dans l'enceinte en fonction de la température. La figure. II.22 montre le principe de fonctionnement de la mesure d'exodiffusion.

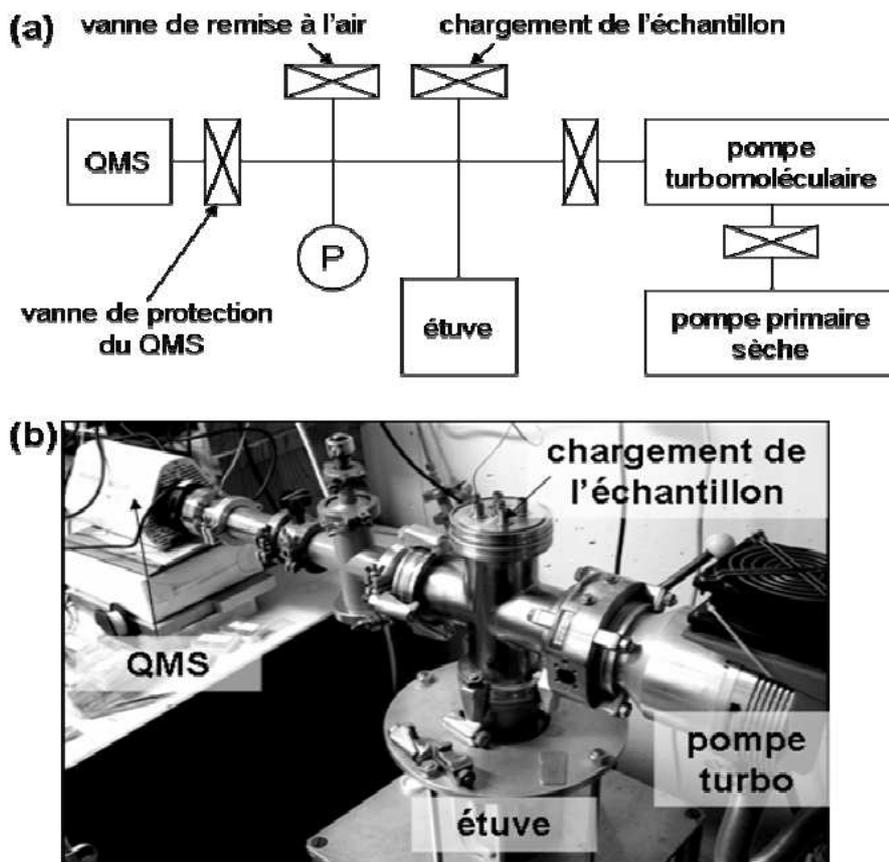
##### **ii-Dispositif expérimental**

La figure. II.23 montre le dispositif utilisé pour nos mesures d'exodiffusion. Sur la gauche on peut voir le QMS (Pfeiffer Vacuum Prisma 80), protégé par une vanne papillon afin d'éviter sa remise à l'air lors des changements d'échantillons. L'opercule de chargement de l'échantillon est une bride aveugle de diamètre 63 mm, sur laquelle est montée une tige d'acier et un creuset de céramique servant de porte-échantillon. L'étuve permet d'atteindre la température maximale de 800 °C.



*Figure II.22: Schéma de principe de l'exodiffusion*

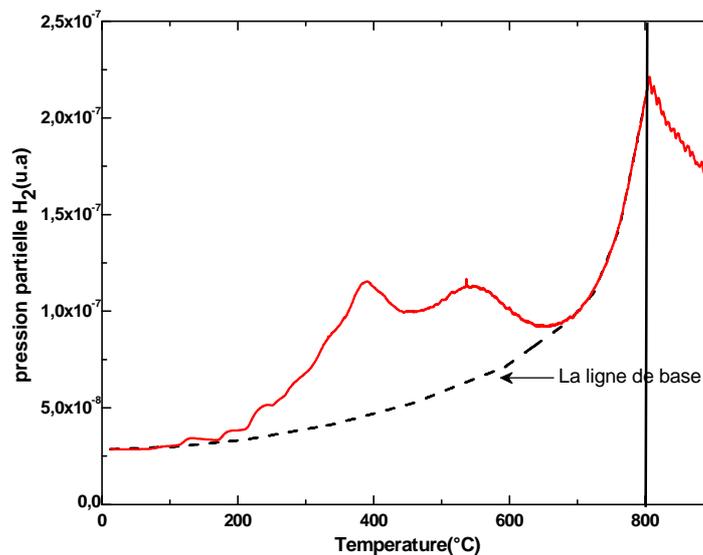
L'évolution de la température est réglable, mais toutes nos mesures sont faites avec une rampe linéaire de 10 °C/min. Sur la droite se trouve le système de pompage, composé d'une pompe turbomoléculaire et d'une pompe primaire à turbine (non visible sur la photographie). En dehors de l'étuve, dont le tube est en quartz, et les parois de l'enceinte sont en acier.



*Figure.II.23:Dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'exodiffusion : (a) Schéma fonctionnel et (b)photographie.*

### II-4-5-b- La ligne de base

L'allure de la ligne de base est déterminée par la qualité du vide et la quantité de gaz adsorbé sur les parois de l'enceinte. Deux phénomènes rentrent en compte pour la ligne de base du signal de l'exodiffusion : d'une part l'amélioration du vide résiduel, et donc la diminution de la quantité de gaz adsorbé aux parois, et d'autre part l'augmentation de la température, qui accélère la désorption des gaz adsorbés sur les parois, et les relâche dans l'enceinte. Dans l'exemple de la figure. II.24, le signal décroît entre la température ambiante et 100°C : il s'agit ici de la désorption de gaz des parois. A partir de 100 °C, la température fait que les parois d'acier désorbent massivement de l'hydrogène et de l'eau, et le signal augmente en conséquence. A partir de 800 °C (trait plein), on peut voir que le signal décroît de nouveau : la température de l'étuve est stabilisée, et l'on se retrouve dans la situation d'amélioration du vide résiduel observé pour des températures inférieures à 100 °C.



*Figure.II.24: Spectre d'exo-diffusion de l'hydrogène d'une couche  $\mu c$ -Si:H montrant la ligne de base.*

**Références**

- [1]. P. Roca i Cabarocas, Thèse de Doctorat de Paris VII (1988).
- [2]. D. Briand, Thèse de l'Université de Rennes I (1995).
- [3]. M. Ehbrecht, F. Huisken, Phys. Rev **B 59**, 2975 (1999).
- [4]. S. Botti, R. Coppola, F. Gourbilleau, R. Rizk, J. App. Phys **88**, 3396 (2000).
- [5]. S. Ghosh, A. De, S. Ray et A.K. Buara, J. Appl. Phys **71**, 5205 (1992).
- [6]. A. Yamada, T. Oshima, M. Konagai, K. Takahashi, J. Electron, Mater, **24**, 1511 (1995).
- [7]. S. Suzuki, M. Konodo, A. Matsuda, Tech. Dig. Int PVESC-12, 559, KEJU, Korea (2001).
- [8]. G. Turban, Thèse de Doctorat d'Etat de l'Institut de Physique de l'Université de Nantes (1981).
- [9]. P. Roca i Cabaroccas, S. Hamma, S.N. Sharma, G. Viera, E. Bertran, J. Costa, J. Non. Crys. Solids, **227-230**, 871 (1998).
- [10]. H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal, A. Burneau, Appl. Phys. Lett **72**, 3157 (1998).
- [11]. J.J. Bessot, Cours du vide, manuel des couches minces, l'évaporation sous vide (1990).
- [12]. J.C. Bean, J.M. Poate, App. Phys. Lett **36**, 59 (1980)).
- [13]. Y. Le Conte, Thèse de Doctorat de l'université de Caen (2003).
- [14]. D. Dijkamp, Y.H. Min Lee, W.L. Mc, Appl. Phys. Lett. **51**, 619 (1987).
- [15]. M. Suzuki, T. Makino, Y. Yamada, Appl. Phys. Lett, **76**, 1389 (1998)).
- [16]. D. Bchisey, G.K. Hubler, Pulsed laser Deposition of Thin films, Wiley (1994).
- [17]. M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, Phys. Rev **B 16**, 3556 (1977).
- [18]. M. Luckovsky, R.J. Nimanich et J.C. Knights, Phys. Rev **B 16**, 2064 (1979).
- [19]. E.C. freeman et W. Paul, Phys. Rev **B18**, 4288 (1978).
- [20]. G.A.N. Connell et J.R. Pawlik, Phys. Rev **B 13**, 787 (1976)).
- [21]. M.H. Brodsky, Thin Solid Films **40**, 23 (1977).
- [22]. M. Lucovsky, R.J. Niamanich et J.C. Knights, Phys. Rev **B 16**, 2064 (1979).
- [23]. M. Cardona, Phys. Stat. Sol (b) **118**, 463 (1983).
- [24]. M. Cardonna et Güntherodt « light Scattering in solids (I to IV) », Topics in applied Physics (Spinger Verlag, New York 1982-1985).
- [25]. A.A. Langford, M.L. Fleet, B.P. Nelson, W.A. Langford et N. Maley, Phys. Rev **B 45**, 13367 (1992).

- [26]. G. Talukder, J.L.C. Cornish, P. Jennings, G.T. Hefter, B.W. Clare et J. Livingstone, *J. Appl. Phys* **71**, 403 (1992).
- [27]. J.Alvarez-García, V.Izquierdo-Roca, and A. Perez-Rodríguez, *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, Wiley-VCH Verlag, 368,371(2011).
- [28]. R.Carius, *Photovoltaic and Photoactive Materials-Properties,Technology and Applications*, Springer Science,94-96(2001).
- [29]K.Wang, D.Han, D.L.Williamson, B.Huie, J.R. Winberg-Wolf, B.Yan, J.Yan, and S.Guha, *Mater.Res.Soc.Symp.Proc Vol.862*, 2 (2005).
- [30]. K.Wang and D.Han, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **78**, 181(2003).
- [31]. Sanjay K.Ram, Md.Nazrul Islam, Satyendra Kumar and P.Roca i Cabarroca, *Mat.Sci.& Engin.B* **159-160**, 36 (2009).
- [32]. S.M. Sze, *Physics of semiconductors*, 2<sup>nd</sup> ed. (John Wiley et Sons, 1981).ISBN 0-85226-846-7.
- [33]. H. Richter, Z.P. Wang et L. Ley, *Solid. State. Commun.***39**, 625 (1981).
- [34]. I.H. Campbell et P. M.Fauchet, *Solid. State .Commun* **58**,739 (1986).
- [35]. P. M.Fauchet et I.H. Campbell, *Crit.Rev.Solide State* **14**, S79-S101(1988).
- [36]. B.Garrido, A. Perez-Rodríguez, J.R Morante, A.Achik, F.Gourbilleau, R.Madelon et R.Rizk, *J.Vac.Sci.Technol* **B16**, 1851-1859(1998).
- [37]. C.Droz, Thèse de Doctorat ès Science. Institut de Microélectronique, Université de Neuchâtel, Suisse, 2003.
- [38]. R. Tubino, L. Piseri et G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **56**, 1022 (1972).
- [39]. T.R. Hart, R.L. Aggarwal et B. Lax, *Phys. Rev.* **B 1**, 638 (1970).
- [40]. R. Tsu et J.G. Hernandez, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 1016 (1982).
- [41]. E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F.H. Pollak et M. Cardona, *Solid State Commun*, **8**, 133 (1970).
- [42]. E. Bustarret, M.A. Hachiba at M. Brunel, *Appl. phys. Lett.* **52**, 20676 (1954).
- [43]. R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S.S. Chao, S.C. Lee et K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **40/6**, 534 (1982).
- [44]. C.DAVESNNE, Thèse de Doctorat, Université de Caen Basse-Normandie, France, 71(2014).
- [45]. N.HADJ ZOUBIR, , Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, France, 14 (1995).

## Chapitre III

### Résultats et discussion

II-1-Introduction .....	76
III-2-Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	76
III-2-1- Configurations SiH <sub>x</sub> entre deux étapes de dépôt différentes .....	77
III-2-1- a-Description qualitative.....	77
III-2-2-Décomposition.....	80
III-2-2-a. Le mode wagging.....	80
III-2-2-b- Le mode bending.....	82
III-2-2-c- Le mode stretching .....	83
III-2-3- Contenu d'hydrogène .....	84
II-2- 4- Evolution des configurations SiH <sub>x</sub> .....	87
III-3- Spectroscopie de diffusion Raman.....	89
III-3-1- Evolution de la cristallinité des couches .....	89
III-3-2- Evolution de la taille des cristallites et contraintes.....	92
III-4- Microscopie électronique à transmission (METC) et à haute résolution (METHR) : .....	96
III-5- Exo-diffusion thermique de l'hydrogène .....	100
III-5-1- Localisation de l'hydrogène .....	100
III-5-2- Contenu d'hydrogène .....	105
III-6-Conclusion .....	108
Références .....	112

### II-1-Introduction

Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats obtenus à partir de l'étude des propriétés microstructurales des couches de nc-Si :H. Ces études portent d'une part sur les propriétés vibrationnelles caractérisées par les spectroscopies IR et Raman, et, d'autre part, sur les propriétés structurales analysées par microscopie électronique à transmission, conventionnelle (METC) et à haute résolution (METHR). Aussi, pour compléter notre étude, nous présentons les résultats d'exodiffusion thermique de l'hydrogène. Nous portons sur le tableau IV-1, les conditions de dépôt des couches de silicium.

Température du substrat	Temps de dépôt (min)	Epaisseur (Å)	Vitesse de dépôt (Å/s)
RT	3	457	2.53
	7	732	1.74
	15	3014	3.34
	30	3426	1.9
	60	8610	2.39
100°C	3	434	2.41
	7	650	1.54
	15	2079	2.31
	30	4446	2.47
	60	5851	1.55

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

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

### III-2-Spectroscopie d'absorption infrarouge

A fin de suivre l'évolution des modes de liaisons de l'hydrogène avec la matrice du silicium ainsi que son contenu, en fonction de la durée de dépôt des couches Si:H, la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier est utilisée. Pour les spectres IR de tous les

échantillons, les modes de vibration des liaisons silicium-hydrogène, sont séparées en trois bandes d'absorption localisées dans les domaines de déformation [*wagging* 500–700  $\text{cm}^{-1}$ ], de flexion [*bending* 800-1000  $\text{cm}^{-1}$ ] et d'étirement [*stretching* 1900-2200  $\text{cm}^{-1}$ ]. On peut observer également une bande localisée entre 950 -1150  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées généralement aux modes d'étirement asymétrique de la liaison Si-O-Si [3-4].

### III-2-1- Configurations $\text{SiH}_x$ entre deux étapes de dépôt différentes

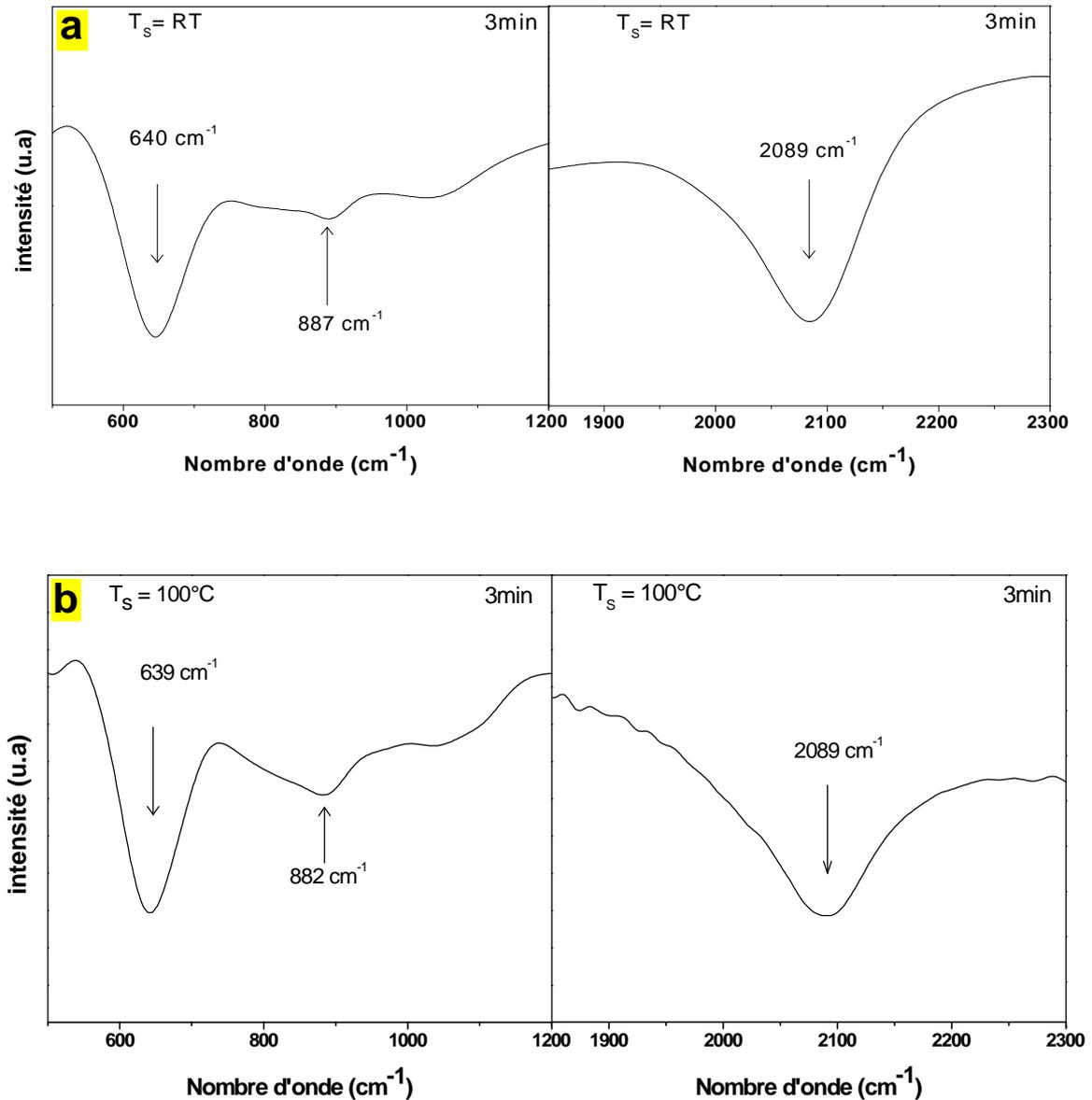
#### III-2-1- a-Description qualitative

Pour voir clairement les changements en configurations  $\text{Si-H}_x$  attendus, et afin d'assurer la comparabilité entre deux phases de croissance des couches, une prise dans les premières phases de dépôt, et l'autre en sa phase finale on montre les spectres IR de deux échantillons, celui déposé durant 3min et un deuxième déposé durant 60min pour les deux températures de dépôt  $T_s=\text{RT}$  et  $T_s=100^\circ\text{C}$ . Ainsi pour raison de clarté, les bandes d'absorption infrarouge typiques ont été séparées en deux parties (500-1200 $\text{cm}^{-1}$ ) et (1800-2200 $\text{cm}^{-1}$ ), comme montré sur les figures III-1(a-b) et III-2(a-b).

Pour l'échantillon préparé durant 3min et aux températures RT et 100°C, la bande du mode d'étirement est prédominée par la composante située à 2089  $\text{cm}^{-1}$  et 2084  $\text{cm}^{-1}$  respectivement ; cette dernière est flanquée d'une autre composante aux alentours 2000 $\text{cm}^{-1}$ . Dans le mode de cisaillement, apparaît une seule bande aux fréquences 882 et 887 $\text{cm}^{-1}$ , qui est généralement attribuée à la présence des groupes  $\text{SiH}_2$  dans une matrice amorphe [5]. Le fait que pour ces couches le mode wagging correspond à une seule bande (640  $\text{cm}^{-1}$ ) et de la présence d'une bande d'absorption à 2010  $\text{cm}^{-1}$ , suggère le caractère amorphe des couches déposées à 3min [1, 6]. Il est à noter que les groupes mono-hydrures  $(\text{SiH})_n$  tapissant les surfaces internes (vides) peuvent contribuer également à ce mode [7, 8].

La bande caractérisant le mode balancement-bascule (wagging), qui englobe tous les groupements  $\text{SiH}_x$  possibles, consiste en une seule bande centrée autour de 640 $\text{cm}^{-1}$ . En outre, une bande autour de 1050 $\text{cm}^{-1}$  est présente sur le spectre IR dans la région entre 950 -1150  $\text{cm}^{-1}$  qui est la signature du mode d'étirement asymétrique de la liaison Si-O-Si. L'apparition de cette bandes d'absorption et l'absence des bandes caractéristiques des modes de vibration des liaisons O-H, indiquent que l'oxygène s'insère en pont avec les liaisons Si-Si situées à "l'arrière" des liaisons Si-H dans des configurations  $\text{Si}_3\text{-SiH}$  pour former des structures de type 2Si,1O-Si-H. La présence du mode d'étirement à la fréquence 1050 $\text{cm}^{-1}$  au lieu de

$980\text{cm}^{-1}$  est une indication de forte teneur en l'oxygène dans la couche, tel qu'il a été révélé par des études portant sur les modifications issues de l'incorporation de l'oxygène, durant le dépôt du a-Si:H, sur les spectres d'absorption IR [9,10].



*Figure III-1 : Spectres d'absorption infrarouge de l'échantillon déposé durant 3min et à  $T_s = \text{RT}$  (a) et à  $T_s = 100^\circ\text{C}$  (b).*

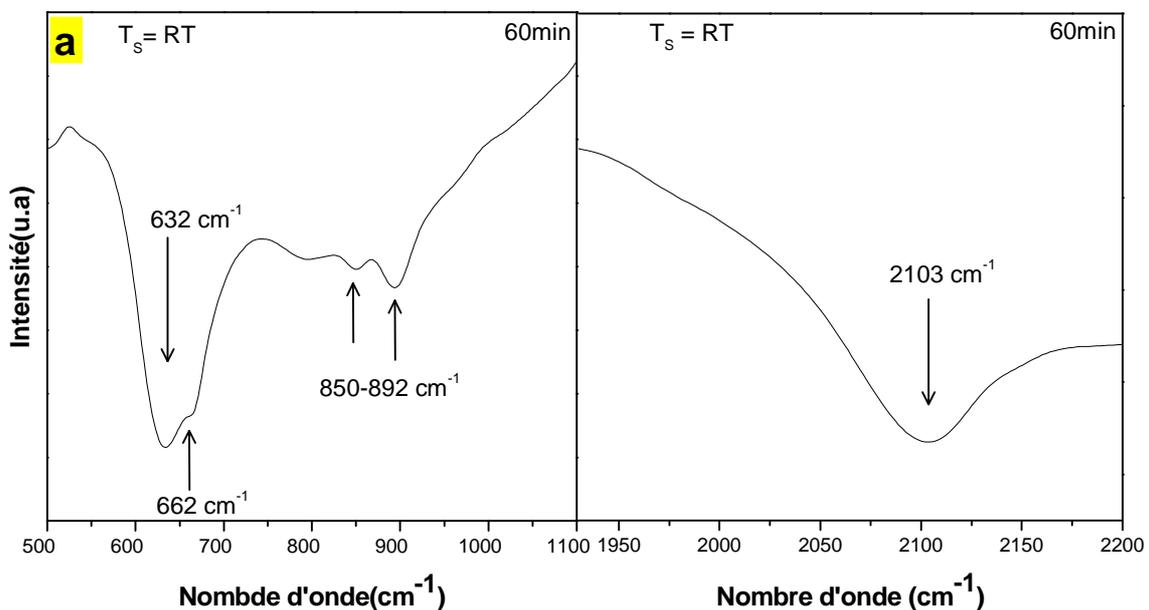
En contraste, le spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon déposé à 60min, consiste en (figure III.2) :

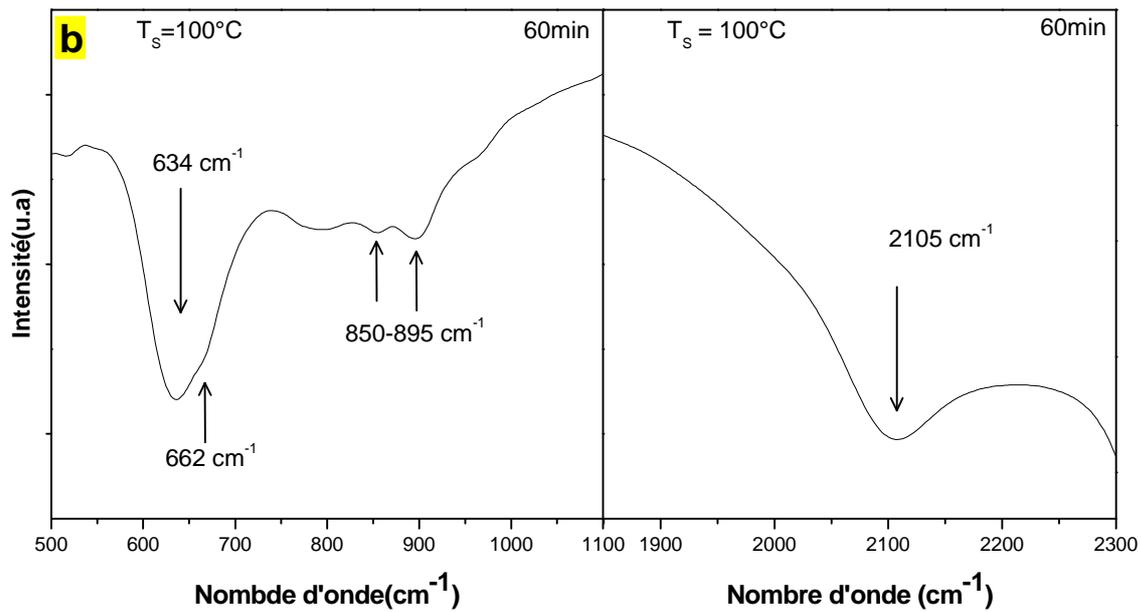
- Une bande du mode d'étirement centrée à  $2105\text{ cm}^{-1}$  et  $2103\text{ cm}^{-1}$  respectivement pour les deux températures de substrat  $100^\circ\text{C}$  et RT. Par ailleurs la bande d'absorption autour de  $2010\text{ cm}^{-1}$  disparaît complètement indiquant l'absence des groupes mono-hydrures Si-H isolés dans ces films.

- Une bande du mode balancement-bascule qui devient asymétrique centrée à  $634\text{ cm}^{-1}$  et  $632\text{ cm}^{-1}$  respectivement flanquée d'un épaulement autour  $662\text{ cm}^{-1}$ , qui indique un changement important dans l'environnement en configurations  $\text{SiH}_x$  par rapport à celui signalé pour les échantillons déposés à 3min.

- une bande du mode cisaillement caractérisée par la présence du doublet centré autours de  $850\text{ cm}^{-1}$  et  $890\text{ cm}^{-1}$ .

La signature de présence de l'oxygène dans ces couches est cette fois-ci différente, on constate l'apparition d'une bande dont la position est à  $788\text{ cm}^{-1}$  qui est le résultat d'un mode couplé dans lequel les atomes d'hydrogène et d'oxygène voisins vibrent ensemble[5]. On peut constater également un léger épaulement vers  $980\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux dernières bandes approuvent le contenu faible de l'oxygène dans ces couches par rapport à celles déposées à 3min. Cette teneur en oxygène provient essentiellement d'une contamination juste après le dépôt. La porosité des couches est donc plus importante dans les premières étapes de dépôt qu'aux phases finales.





*Figure III-2 : Spectres d'absorption infrarouge de l'échantillon déposé durant 60min et à  $T_s=RT$  (a) et à  $T_s=100^\circ\text{C}$  (b).*

### III-2-2-Décomposition

#### III-2-2-a. Le mode wagging

Pour les échantillons déposés durant 3min, la bande du mode wagging est décomposée en une seule gaussienne à  $639\text{ cm}^{-1}$  pour les deux températures RT et  $100^\circ\text{C}$  respectivement. En faisant accroître le temps de dépôt, la décomposition est faite essentiellement en deux gaussiennes une centrée autour de  $621\text{-}632\text{ cm}^{-1}$  et la deuxième autour de  $660\text{-}667\text{ cm}^{-1}$ . Une troisième gaussienne peut être ajoutée pour l'ajustement de cette bande, dont la position est à  $692\text{-}702\text{ cm}^{-1}$ . On montre un exemple de déconvolution du mode wagging de l'échantillon déposé à  $t_D = 3\text{min}$  et  $T_s = \text{RT}$  et de l'échantillon déposé à  $t_D = 60\text{min}$  et  $T_s = \text{RT}$  sur les figures III-3-a et III-3-b respectivement.

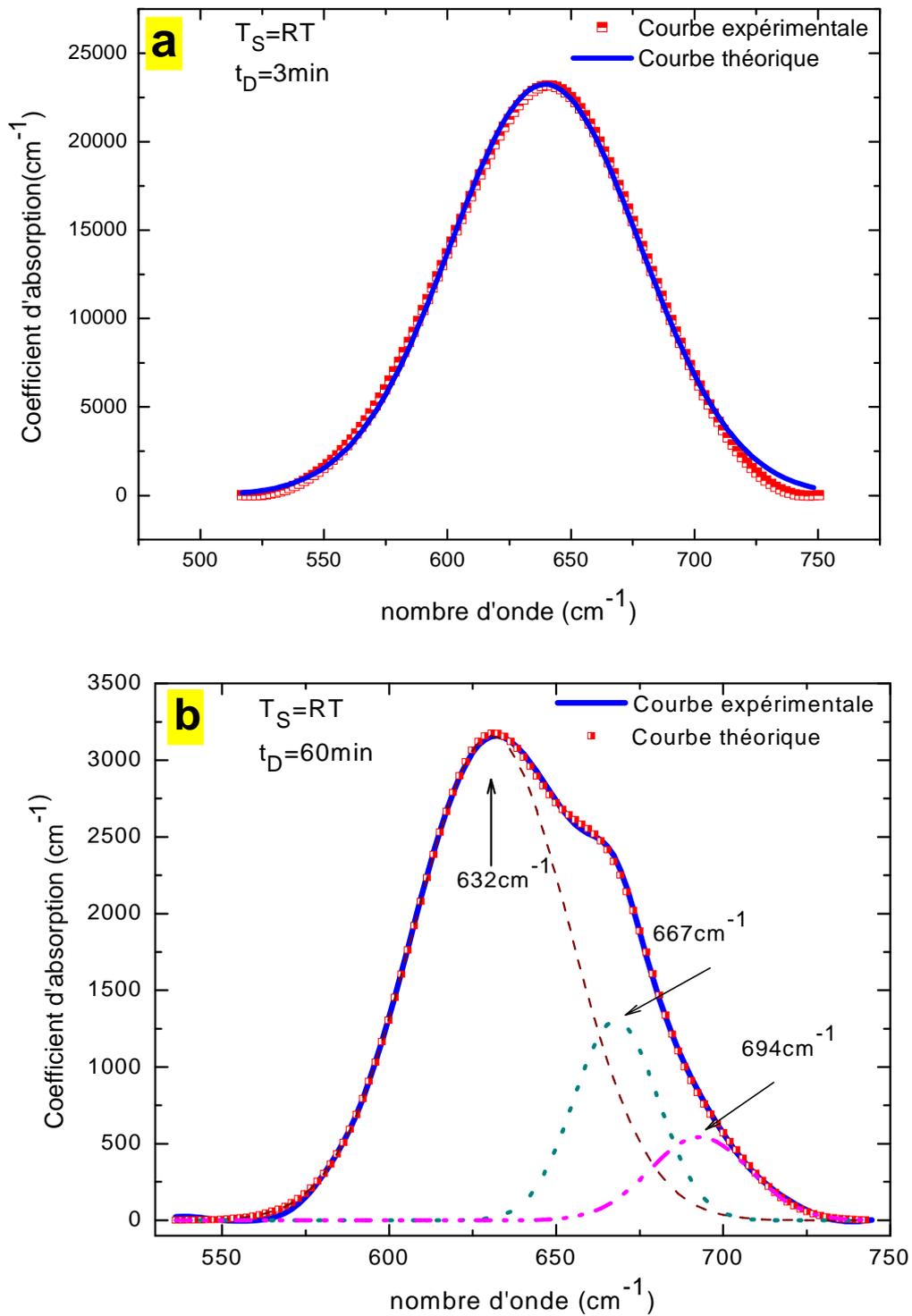


Figure III-3 : Décomposition du mode wagging pour l'échantillon déposé à  $T_S = \text{RT}$  et pour  $t_D = 3\text{min}$  (a) et  $t_D = 60\text{min}$  (b)

### III-2-2-b- Le mode bending

Pour l'échantillon déposé durant 3min, ce mode peut être décomposé en deux gaussiennes dont le maximum est à  $845\text{cm}^{-1}$  et  $893\text{cm}^{-1}$  et le rapport des aires est égal à 0.11. Au-delà de trois minutes, la composante à  $845\text{cm}^{-1}$  devient plus visible et constitue un doublet avec la bande centrée à  $890\text{cm}^{-1}$ . Le rapport entre les aires de ces deux composantes respectivement atteint 0.50 pour les échantillons déposés à 30 et 60min (figure.III.4).

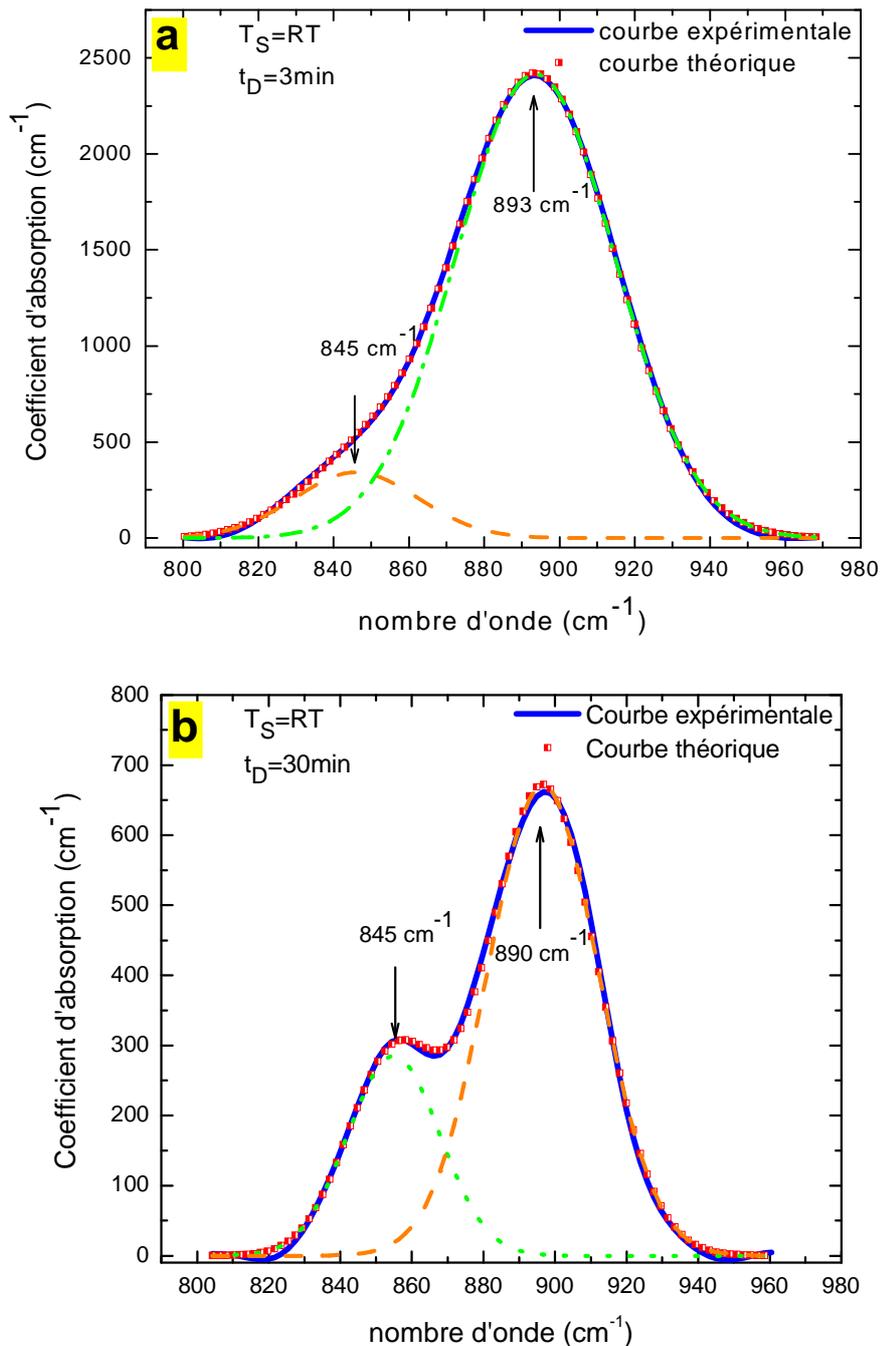


Figure III-4 : Décomposition du mode bending pour l'échantillon déposé à  $T_S = \text{RT}$  et pour  $t_D = 3\text{min}$  (a) et  $t_D = 30\text{min}$  (b)

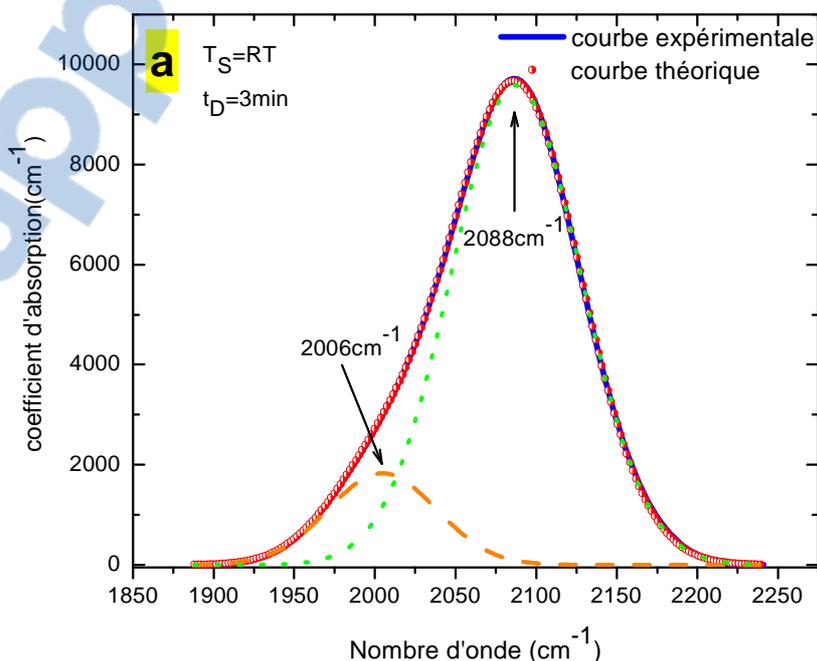
### III-2-2-c- Le mode stretching

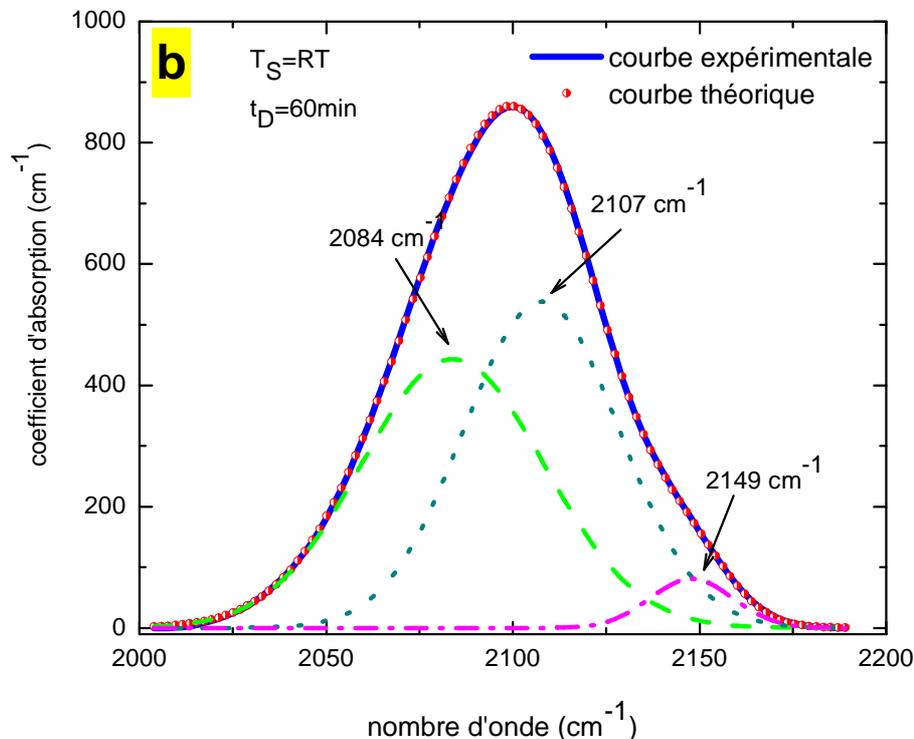
La décomposition des bandes caractéristiques de ce mode a conduit aux constatations suivantes :

- Pour l'échantillon déposé durant 3min, la bande est décomposée en deux gaussiennes autour de  $2010\text{cm}^{-1}$  et  $2090\text{cm}^{-1}$  assignées, avec la présence de la bande du mode bending à  $882\text{cm}^{-1}$ .
- Pour les autres échantillons, la décomposition en gaussiennes a été effectuée essentiellement en deux composantes centrées autour de  $2080\text{-}2086\text{cm}^{-1}$  et  $2100\text{-}2110\text{cm}^{-1}$ . Deux contributions, en faibles proportions, sont parfois nécessaires pour assurer un meilleur ajustement de la bande, la première dont la position est autour de  $1140\text{-}2147\text{cm}^{-1}$  et l'autre autour de  $2010\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière s'amenuise progressivement en fonction du temps de dépôt.

Un exemple de décomposition de ce mode est montré sur la figure III-5(a et b).

La décomposition de ce mode en deux gaussiennes à  $2080\text{-}2086\text{cm}^{-1}$  et  $2100\text{-}2110\text{cm}^{-1}$  associé avec doublet à  $845\text{cm}^{-1}$  et  $893\text{cm}^{-1}$  dans le mode de flexion peut être dû à : la présence de liaisons  $\text{Si-H}_2$  et  $(\text{Si-H}_2)_n$  dans les joints de grains, soit à la présence de liaisons  $\text{Si-H}$  et/ ou  $\text{Si-H}_2$  localisées sur les surfaces (111) et (100) de cristallites de silicium. Cette observation est déduite de l'étude des modes d'étirement de l'hydrogène adsorbé sur la surface de silicium cristallin [11-13].





*Figure III-5 : Déconvolution du mode stretching de l'échantillon déposé à  $T_S=RT$  pour  $t_D=3min$  (a) et  $t_D=60min$  (b).*

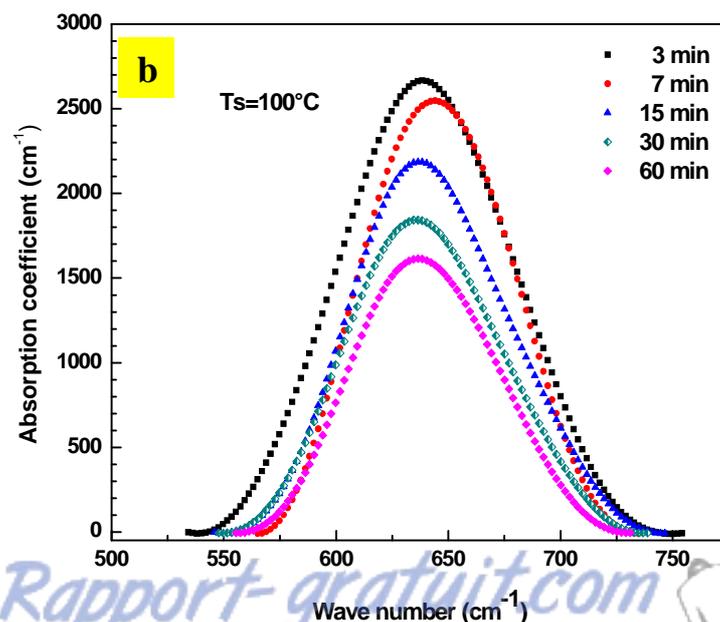
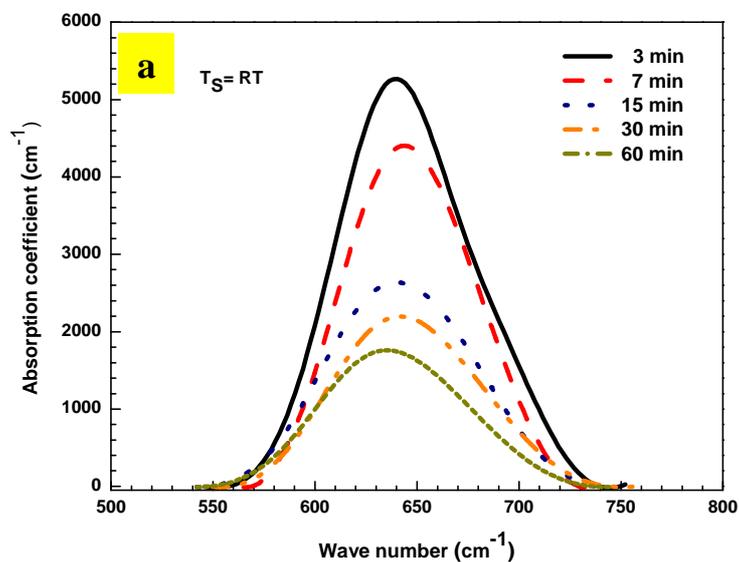
### III-2-3- Contenu d'hydrogène

Nous montrons sur la figure III-6-a et III-6-b l'évolution des modes wagging en fonction de la durée de dépôt, pour les deux températures de dépôt RT et 100°C respectivement. Il est clair que l'aire intégrée de cette bande diminue graduellement en fonction de la durée de dépôt. Ainsi le contenu d'hydrogène lié peut être estimé à partir des bandes d'absorption de ces modes, suivant la procédure décrite en chapitre II [14,15], selon la relation [15] :

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

Où  $A_\omega = 1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , est la force d'oscillateur du mode wagging et  $N_{Si} = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  est la densité atomique volumique du silicium cristallin. Les résultats de calculs sont résumés dans le tableau III-2, et montrés sur la figure III-7. On constate une diminution graduelle du

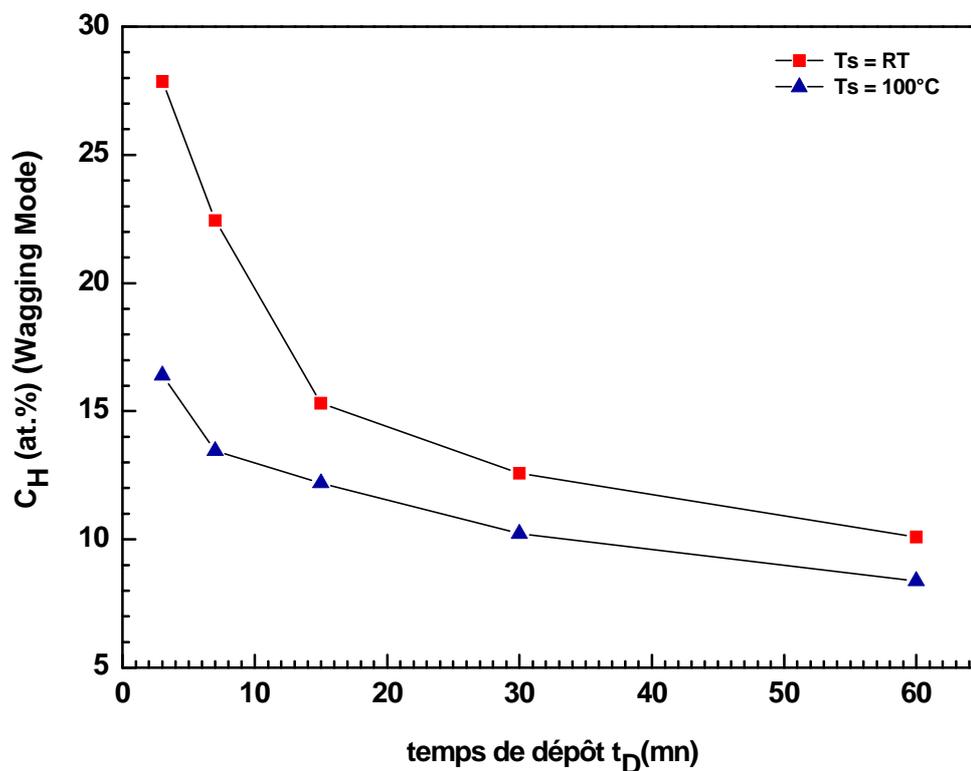
contenu d'hydrogène lié avec l'évolution du temps de dépôt des couches. En fait, le dépôt de des couches du silicium nanocristallin hydrogéné par décomposition chimique en phase vapeur assisté par plasma RF (PECVD) [11, 16-18], par dissociation catalytique sur un filament chaud (HWCVD)[19], ou par pulvérisation cathodique réactive assistée par magnétron[20, 21] a été toujours accompagnée d'une réduction du contenu d'hydrogène dans les couches, quelque soit le paramètre de dépôt qui a induit la transition amorphe-nanocristalline. En effet cette diminution graduelle du contenu de l'hydrogène est intimement lié à la cristallisation des couches, chose qui va être confirmée par la spectroscopie de diffusion Raman.



Pression (Pa)	$t_d$ (min)	$T_S$ (°C)	$d$ (Å°)	$C_H$ (%) 620-700 $cm^{-1}$	$C_H$ (%) 2000-2150 $cm^{-1}$
3	3	Amb	457	27.9	29.6
3	7	Amb	732	22.5	24.8
3	15	Amb	3014	15.3	16.0
3	30	Amb	3426	12.6	13.3
3	60	Amb	8609	10.1	11.9
3	3	100	434	16.4	14
3	7	100	650	13.5	11
3	15	100	2079	12.2	10.5
3	30	100	4446	10.2	8.6
3	60	100	5851	8.4	6.4

Figure III-6 : Evolution du mode wagging durant le pour les températures  $T_S=RT$  et  $T_S=100^\circ C$ .

Tableau III-2 : Contenu de l'hydrogène lié estimé à partir des bandes caractéristiques des modes wagging et stretching respectivement.



*Figure III-7 : Contenu de l'hydrogène lié en fonction de la durée de dépôt.*

## II-2- 4- Evolution des configurations SiH<sub>x</sub>

Une analyse profonde des mesures d'absorption infrarouge a été effectuée afin de suivre l'évolution des configurations SiH<sub>x</sub> et leur contribution au dépôt des couches. Pour se faire, on a regroupé les résultats de déconvolution des bandes caractéristiques des modes d'étirement (stretching) et des modes de balancement-bascule (wagging-rocking) dans le tableau III-2. On représente sur la figure III.7 (a-b) l'évolution de liaisons Si-H<sub>x</sub>(%) issues de la déconvolution du mode wagging. Généralement ce mode est décomposé en trois gaussiennes centrées autour de 620cm<sup>-1</sup> qui peut être associé au mode de vibration des liaisons Si-H, autour de 660cm<sup>-1</sup> associé au mode de vibration des liaisons Si-H<sub>2</sub> et autour de 700cm<sup>-1</sup> associé au mode de vibration des liaisons Si-H<sub>3</sub> [22]. La grandeur Si-H<sub>x</sub>(%) est prise égale :

$$SiH_x(\%) = \frac{A_{SiH_x}}{A_{SiH} + A_{SiH_2} + A_{SiH_3}}$$

Où  $A_{SiH_x}$  est l'aire de la gaussienne caractéristique du mode de vibration de la liaison SiH<sub>x</sub>.

Il est clair que d'après la figure III-8 (a-b) le dépôt des couches se fait essentiellement par l'incorporation des radicaux SiH et SiH<sub>2</sub>.

Pour les échantillons déposés à T<sub>s</sub>=RT, l'hydrogène est intensivement incorporé sous forme mono-hydrure dans la couche dans les premières minutes de dépôt, soit dans des configurations SiH se trouvant dans les régions amorphes plus denses ou sous forme de chaînes (SiH)<sub>n</sub> qui tapissent les surfaces internes des surfaces internes ou les microcavités. Cette dernière entité semble être prédominante pour ce type de configurations. Une diminution progressive dans le contenu de cette entité est accompagnée d'une incorporation progressive de l'hydrogène sous forme di-hydrure SiH<sub>2</sub>. Le contenu de la couche en entités SiH et SiH<sub>2</sub> se stabilise à partir de la 30<sup>ème</sup> minute où l'incorporation de ces deux entités s'effectue avec une vitesse constante.

Pour les échantillons déposés à 100°C, l'incorporation de l'hydrogène sous forme di-hydrure se fait d'une manière lente jusqu'à t<sub>D</sub>=15min, puis cette grandeur montre un montée très importante entre 30 et 60min.

Pour les deux températures de dépôt, l'incorporation de l'hydrogène sous forme tri-hydrure (SiH<sub>3</sub>) est très faible quoiqu'elle soit plus prononcée pour la température T<sub>s</sub>=RT . Ce

radical est le précurseur essentiel dans la production des couches du silicium amorphe hydrogéné[23].

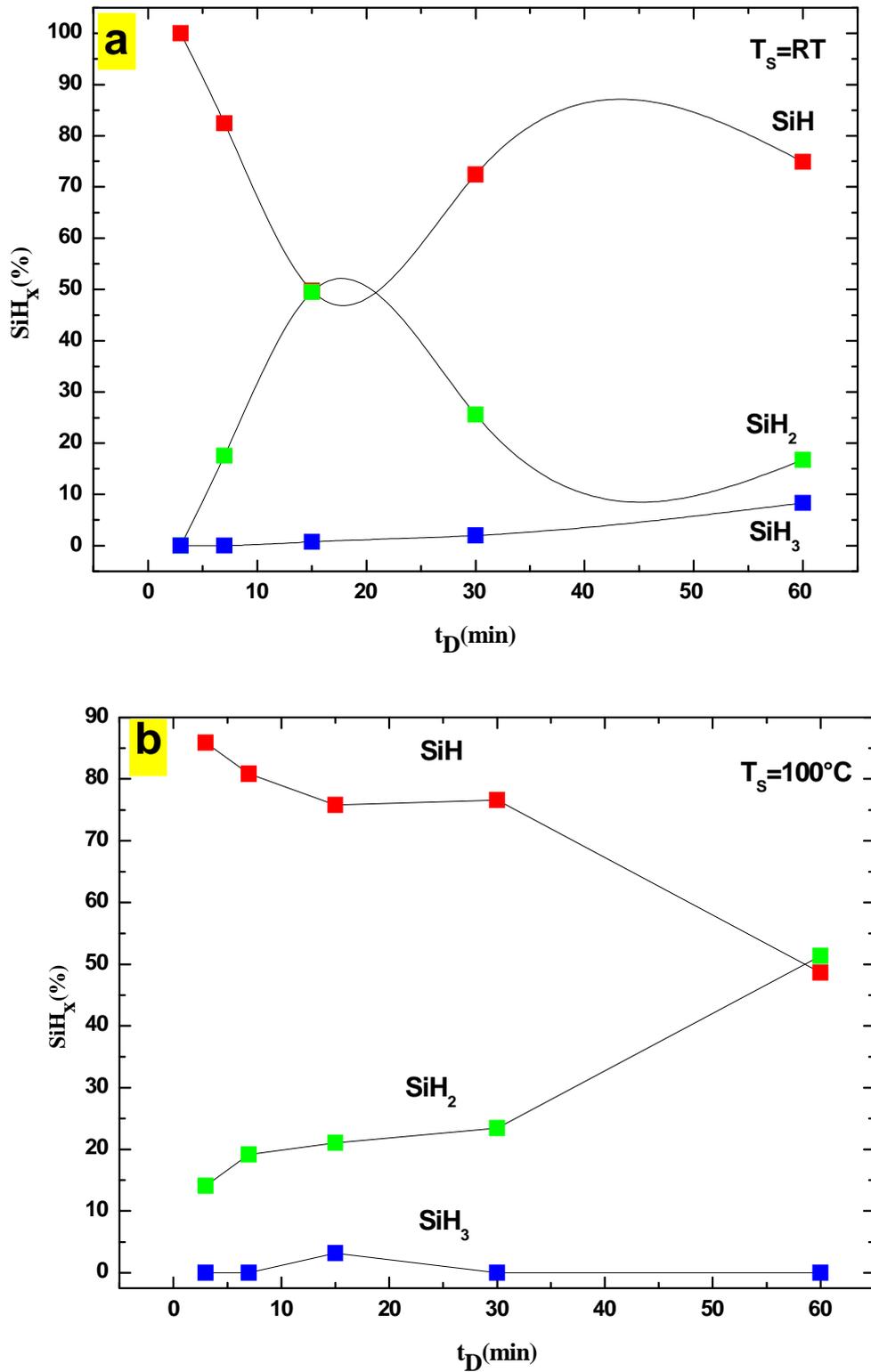
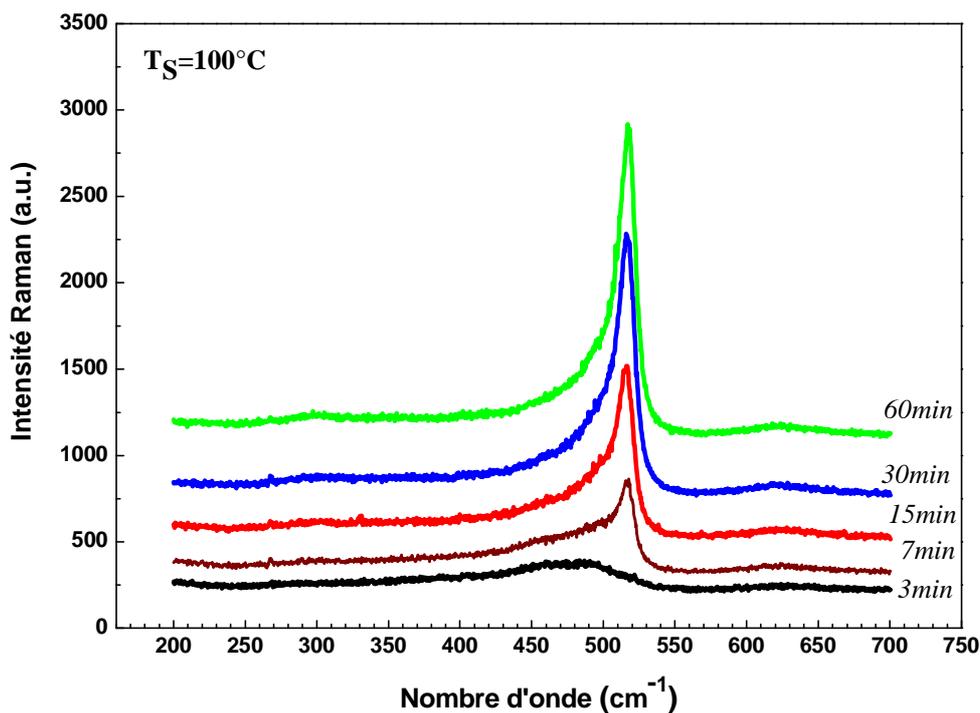


Figure III-8: Fraction  $\text{SiH}_x$  (%) en fonction du temps de dépôt pour  $T_s = \text{RT}$ (a) et  $100^\circ\text{C}$ (b).

La présence et l'augmentation du contenu de l'entité  $\text{SiH}_2$  accompagne l'augmentation de la fraction cristalline des couches nc-Si:H. La grande réactivité et la faible diffusivité de cette entité en la comparant à l'entité  $\text{SiH}_3$ [24, 25], lui permet de jouer un rôle principal dans le dépôt du silicium nanocristallin.

### III-3- Spectroscopie de diffusion Raman

Nous présentons dans ce qui suit les mesures de spectroscopie de diffusion Raman afin de vérifier la cristallinité ou l'amorphicité des couches déposées à différents temps. Les figure III-10 et III-11 montrent les spectres typiques de diffusion Raman, dans la gamme de fréquences ( $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ) correspondant à la diffusion du premier ordre du mode TO des vibrations Si-Si, pour les échantillons déposés à deux températures,  $T_s = 100^\circ\text{C}$  et  $T_s = \text{RT}$  respectivement et à différentes durées 03, 07, 15,30 et 60 minutes.



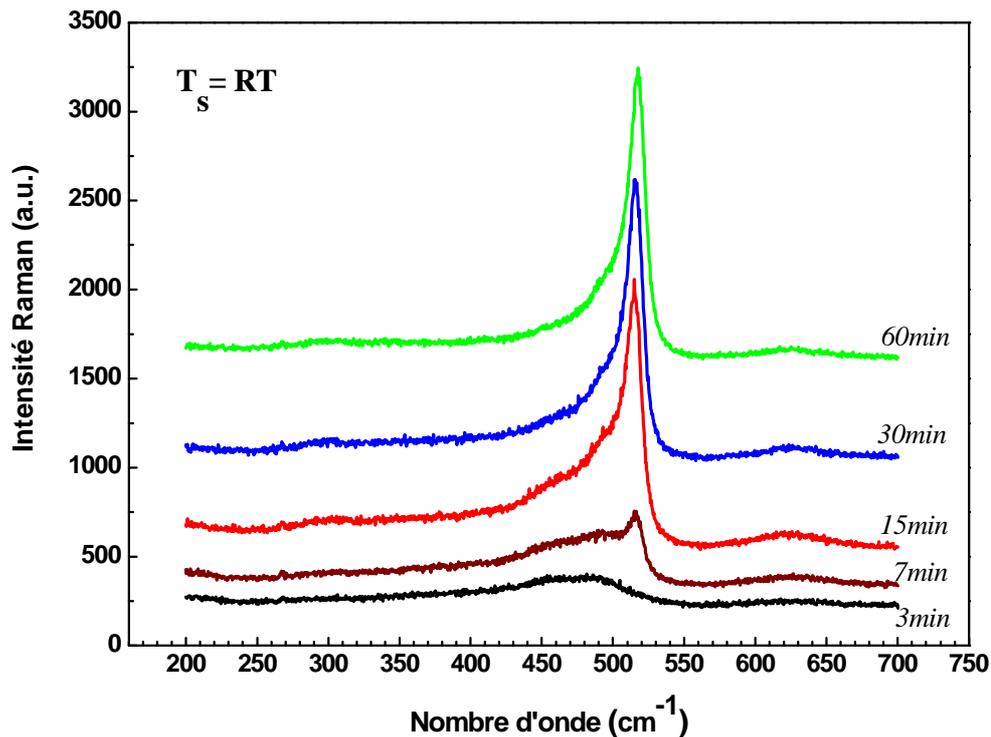
*Figure III-09: Spectres de diffusion Raman obtenus pour la température de dépôt  $T_s = 100^\circ\text{C}$  et des durées de dépôt 3, 7, 15, 30 et 60min.*

#### III-3-1- Evolution de la cristallinité des couches

Le spectre de diffusion Raman de l'échantillon déposé durant trois minutes présente une large bande centrée autour de  $480\text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'une couche complètement

amorphe. Toutefois, une décomposition en gaussiennes de ce spectre est nécessaire pour vérifier la présence ou non des cristallites dont le diamètre ne dépasse pas de 2nm. Garrozo et al. ont

reporté la présence des cristallites de très faible taille (autour de 2 nm) et dont le spectre Raman présente une bosse autour de  $480\text{cm}^{-1}$  [26]. Une composante autour de  $500-503\text{ cm}^{-1}$



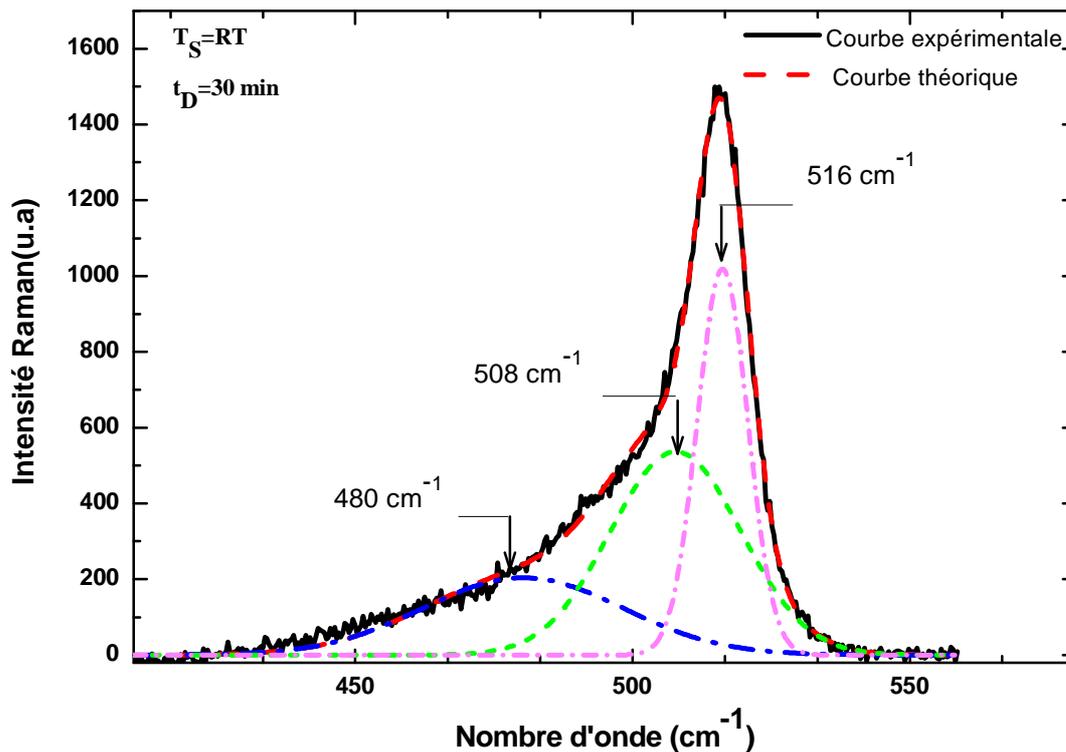
*Figure III-10: Spectres de diffusion Raman obtenus pour les couches déposées à la température  $T_s = RT$  et des durées de 3, 7, 15, 30 et 60min*

du spectre Raman constitue une signature de la présence de cristallites de très faibles taille. Un essai de décomposition de ce spectre a montré qu'aucune signature de ce type est présente et ce dernier est typique d'un couche complètement amorphe.

A partir de la septième minute les spectre Raman change d'allure, avec l'apparition d'un nouveau pic autour de  $515-517\text{cm}^{-1}$  dû au mode transverse optique caractéristique de la phase cristalline. Ceci témoigne la cristallisation partielle des couches correspondantes. L'intensité de ce pic augmente avec l'accroissement de la durée de dépôt, en indiquant une augmentation de la cristallisation des couches au détriment de la phase amorphe en fonction du temps. Un épaulement autour de la fréquence  $480\text{cm}^{-1}$  assigné à la phase amorphe est

toujours visible, avec une intensité qui s'amenuise à fur et à mesure que la durée de dépôt augmente.

La décomposition en gaussiennes de mode transverse optique (TO) du spectre Raman donne une image plus claire sur l'évolution de la cristallinité des couches étudiées. Le choix



*Figure III-11: Décomposition en gaussiennes du Spectre de diffusion de l'échantillon déposé à la température  $T_S = RT$  durant 30 min.*

des gaussiennes dans la décomposition revient à l'élargissement et l'allure asymétrique de la courbe du mode TO causée par le désordre dans le matériau[1].

La figure.III.11. montre un exemple de décomposition du spectre Raman correspondant à la diffusion du premier ordre du mode TO de vibrations des liaisons Si-Si de la couche déposée à la température ambiante durant 30 minutes. La gaussienne centrée à  $480\text{cm}^{-1}$  présente le mode transverse optique (TO) de vibration des liaisons Si-Si dans la phase amorphe présente dans la couche. La composante localisée à  $508\text{cm}^{-1}$ , dite intermédiaire, selon certains auteurs [27] proviendrait de la dilatation des liaisons Si-Si aux joints de grains. Selon d'autres [28, 29], elle est attribuée à la présence dans les couches des grains dont la taille est inférieure à  $30 \text{ \AA}$ . Elle est associée ainsi à la phase nanocristalline

défectueuse [30]. La bande centrée à  $516\text{cm}^{-1}$  est caractéristique d'une structure cristalline plus importante due en général à des grains de tailles supérieurs à  $50 \text{ \AA}$  [31-33].

Il est également à noter que d'autres raies situées aux alentours de  $310$  à  $380 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux modes longitudinal acoustique (**LA**) et longitudinal optique (**LO**), avec une intensité beaucoup plus faible, sont présentes dans les spectres Raman (elles ne sont pas montrées sur la figure). Ces dernières bandes peuvent nous renseigner sur le désordre lié aux angles de liaisons.

Pour étudier l'évolution de la cristallinité des couches en fonction de la durée de dépôt, il est nécessaire d'évaluer la fraction cristalline volumique à partir de la décomposition en gaussiennes des spectres de diffusion Raman correspondants.

La valeur de la fraction cristalline calculée à partir de la décomposition des spectres Raman de nos films par la relation :  $F_C = \frac{(I_{510} + I_{520})}{(I_{480} + I_{510} + I_{520})}$ , où  $I_{480}$ ,  $I_{510}$  et  $I_{520}$  sont les intensités intégrées de la contribution amorphe, intermédiaire et cristalline du mode TO, respectivement. Il est à noter que la composante située autour de  $510 \text{ cm}^{-1}$  est considérée comme une partie inhérente de la phase cristalline. Nous avons résumé les résultats de calcul dans le tableau III.3.

La figure III.12 montre l'évolution de la cristallinité des couches nc-Si:H avec l'augmentation de la durée de dépôt. La fraction cristalline volumique augmente avec le temps. Cette augmentation est bien prononcée pour les durées inférieures à 30 minutes. Au-delà de cette valeur, la fraction cristalline varie lentement de 70% à 81% indiquant l'atteinte de son seuil.

L'effet de la température est bien marqué pour les temps de dépôt inférieurs à 30 minutes, où l'on observe une cristallisation plus importante des couches déposées à la température de substrat  $T_s=100^\circ\text{C}$  par rapport à celles déposées à la température ambiante.

### III-3-2- Evolution de la taille des cristallites et contraintes

La décalage du mode TO du spectre Raman vers les hautes fréquences (vers le bleu) ou vers les faibles fréquences (vers le rouge) par rapport à la fréquence de vibration du mode TO du c-Si ( $520,5 \text{ cm}^{-1}$ ) est dû à l'existence des contraintes dans le réseau des atomes de silicium, ce qui modifie la distance interatomique. Autrement dit, ces contraintes entraînent des déplacements (microscopiques) des atomes par le biais des forces s'exerçant entre les atomes

P (Pa)	Ts (°C)	td (min)	Composante amorphe		Composante intermédiaire		Composante cristalline		Fc (%)	$\Delta\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	d <sub>Raman</sub> (nm)	LMH à 520cm <sup>-1</sup>
			Position (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>480</sub> (%)	Positin (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>510</sub> (%)	Position (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>520</sub> (%)				
3	Amb	3		100	-----	-----	-----	-----	00	-----	-----	-----
		7	473.26	62.67	504.27	24.54	516.5	12.79	37.33	3.5	5.00	10.77
		15	480.99	37.	505.75	35.	515.3	28.	63	4.7	4.20	10.82
		30	480	24.06	507.78	43.2	516.2	31.71	75.94	3.8	4.80	10.73
		60	480	18.92	508.68	47.46	517.7	33.61	81.08	2.4	6.00	11.07
	100	3		100	-----	-----	-----	-----	00	-----	-----	-----
		7	480.91	53.13	507.77	27.68	517	19.19	46.87	3.0	5.40	10.29
		15	480.42	34.22	507.	38.86	516.1	26.92	65.78	3.9	4.70	10.72
		30	480	29.	508	40.53	517.2	30.29	71.00	2.8	5.6	11.17
		60	480	19	509.71	47.78	517.5	33.22	81.00	2.5	5.9	11.06

Tableau III-3 : Paramètres issus de la décomposition en gaussiennes du mode TO des spectres Raman. F<sub>C</sub> : dénote la fraction cristalline,  $\Delta\omega$  : l'écart entre la fréquence 520cm<sup>-1</sup> et celle de pic Raman du nc-Si:H, d<sub>Raman</sub> : la taille des cristallites issue du spectre Raman.

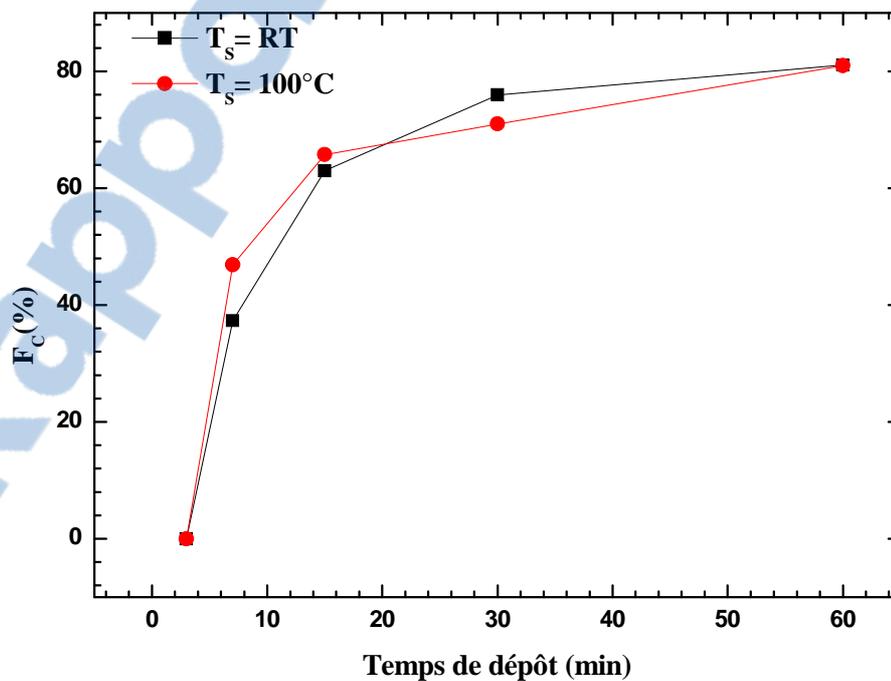


Figure III-12: Evolution de la fraction cristalline en fonction de la durée de dépôt pour les deux température T<sub>S</sub> = RT et T<sub>S</sub> = 100°C .

plus proches voisins . C'est ce mécanisme qui est responsable du décalage de la fréquence de vibration du phonon.

Si les contraintes sont de nature compressive, elles entraîneront une réduction dans les distances interatomiques (en augmentant les forces interatomique entre proches voisins) ce qui conduit à un décalage vers le bleu de la fréquence de vibration. Dans le cas des contraintes de tension la fréquence des phonons se décale vers le rouge. Une distribution inhomogène des contraintes dans le matériau conduit au décalage et en particulier l'élargissement de la ligne Raman[34].

La position et la largeur du mode TO du spectre Raman de nc-Si:H est sensible également aux défauts dans la couche, tels que les joints de grains d'où l'existence de liaisons distordues et à la distribution des cristallites de différentes tailles.

La taille finie des cristallites affecte directement la fréquence de vibration et un décalage du mode TO est dû à un effet de localisation des phonons dans les grains cristallins quasi-isolés[27]. Ce décalage a été expliqué par le modèle de confinement quantique qui a élucidé les caractéristiques de la diffusion Raman dans les matériaux nano-structurés[35-37].

Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites à partir du décalage  $\Delta\omega$  de la fréquence du mode TO du nc-Si:H par rapport à celui du c-Si, par la relation suivante[38-42] :

$$d_{Raman} = 2\pi \left( \frac{B}{\Delta\omega} \right)^{1/2}$$

La constante B est prise égale à  $2.21 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}^2$ .

Les résultats de calcul sont résumés dans le tableau III.3.

La figure III.13 montre la variation de la taille des grains en fonction de la durée de dépôt. Il est clair que la croissance des couches nc-Si:H s'effectue avec une augmentation de la taille des cristallites à l'exception de l'échantillon déposé durant 7min. Si la largeur à mi-hauteur(LMH) du mode TO à  $520 \text{ cm}^{-1}$  est fonction du stress dans la couche et en même temps reflète l'effet de taille limitée des cristallites, on s'attend à une variation de cette grandeur qui a la même allure que la fonction  $\Delta\omega$ . Prenons le cas, en particulier, de l'échantillon déposé durant 7 minutes: cette couche contient un fraction cristalline (cristallites de grandes tailles ) moins importante que la fraction de la composante intermédiaire pour les deux températures de substrat, ce qui en faveur de la présence des contraintes locales dans le matériau plus importantes, quelque soit l'interprétation attribuée à cette composante intermédiaire . Par

conséquent, Le décalage en fréquence du mode TO du nc-Si:H déposé à 7min peut être dû essentiellement aux contraintes aléatoires présentes dans la couche. En effet, la largeur à mi-hauteur du mode TO à  $520\text{cm}^{-1}$  reflète dans une grande partie les contraintes à l'intérieur de la couche. On note également que l'élévation de la température de dépôt favorise l'augmentation de la taille des grains dans des films nc-Si:H.

D'une manière générale, et selon les mesures de diffusion Raman, la cristallisation partielle des couches de silicium hydrogéné s'initie depuis les premières minutes de dépôt (~7 minutes). La cristallinité des couches augmente avec l'augmentation de la taille et la densité des grains cristallins. Cette augmentation est significative entre 7 et 30 minutes, puis les deux grandeurs tendent vers des valeurs seuils (autour de 30-60 minutes de dépôt). En effet, l'obtention des couches de nc-Si:H à des températures aussi faibles que la température ambiante, avec une fraction cristalline, une taille des grains et même des épaisseurs qui suivent le même sens de variation, est possible en augmentant (diminuant) le seul paramètre durée de dépôt. Le sens de variation de ces grandeurs sera le même que celui de ce paramètre.

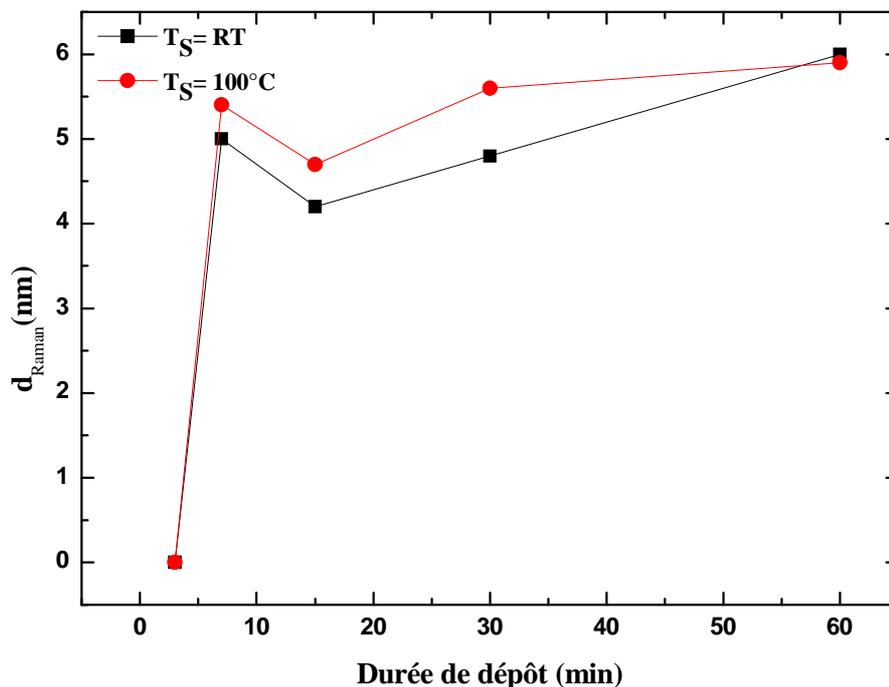
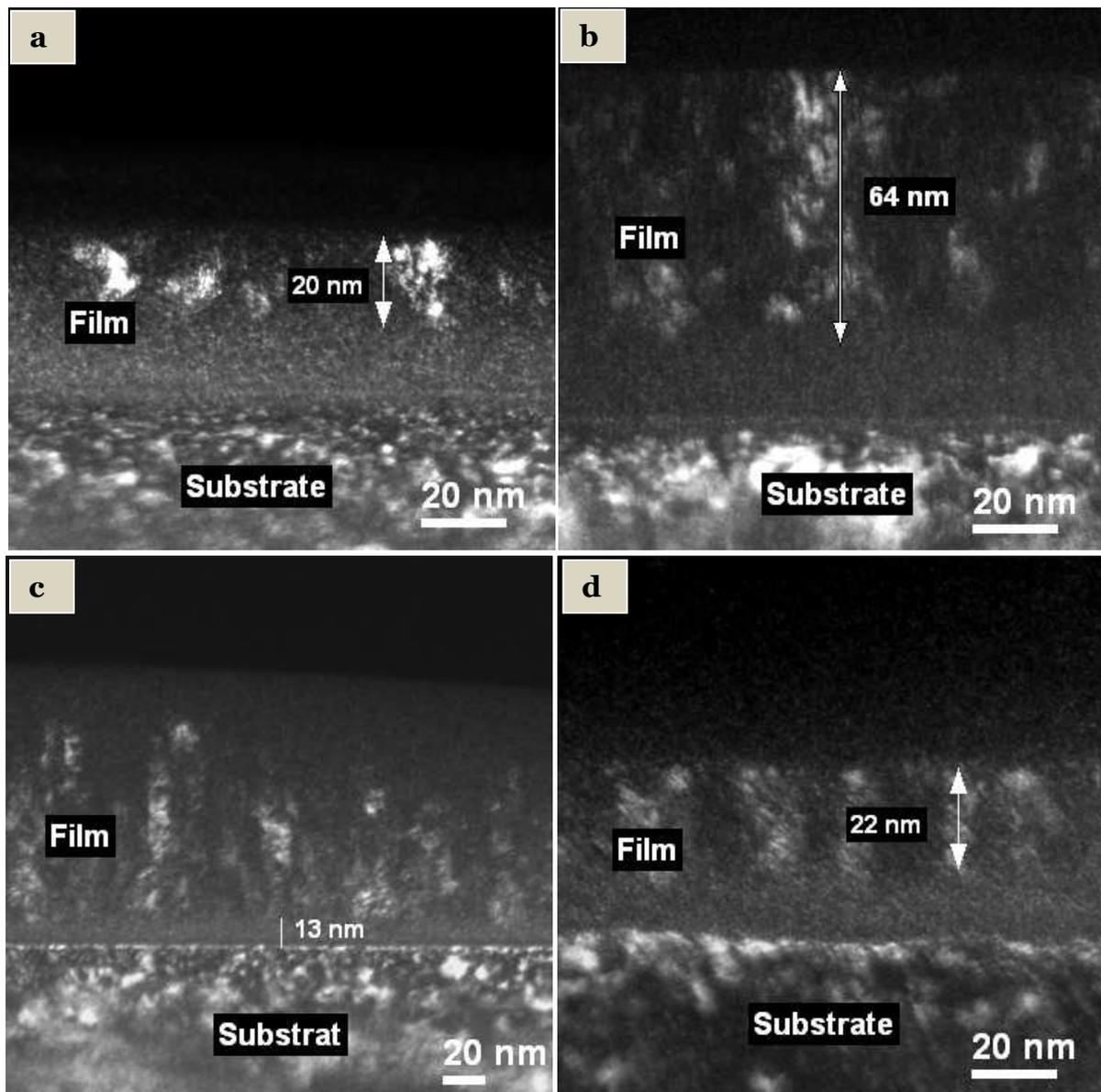


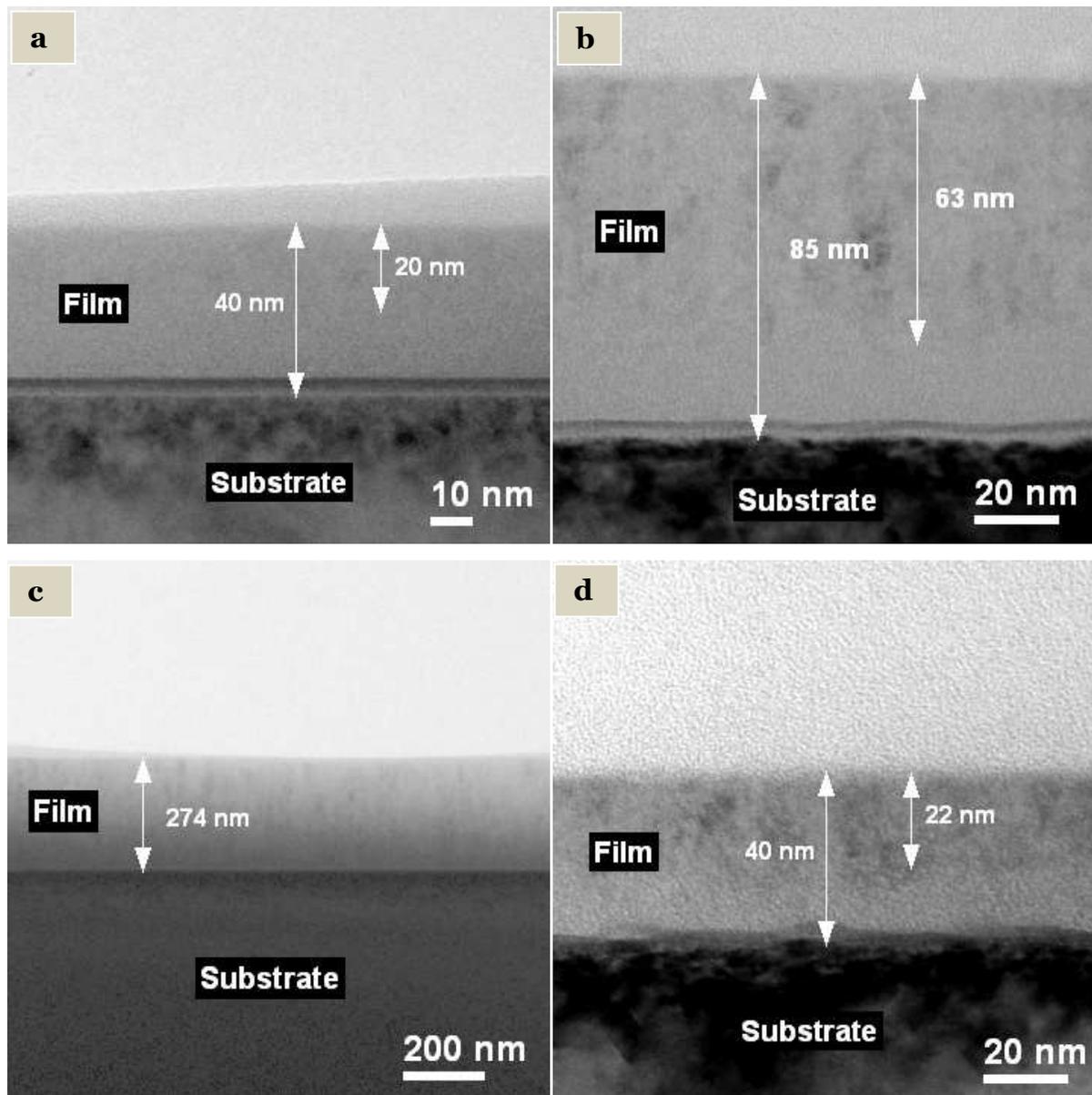
Figure III-13: Evolution de la taille des grains en fonction de la durée de dépôt pour les deux température  $T_S = \text{RT}$  et  $T_S = 100^\circ\text{C}$ .

### III-4- Microscopie électronique à transmission (METC) et à haute résolution (METHR) :

La microscopie électronique en transmission prise en coupe transversale donne une image plus détaillée sur le matériau en balayant la microstructure de la face arrière de substrat jusqu'à la face avant de la couche. Les figures III-14(i) et III-14(ii) représentent les micrographes en champs sombres et en champs clairs respectivement des échantillons déposés à température ambiante et pour des durées de 3min(a), 7min(b) et 30min(c) et l'échantillon déposé à 3min et à 100°C(d).



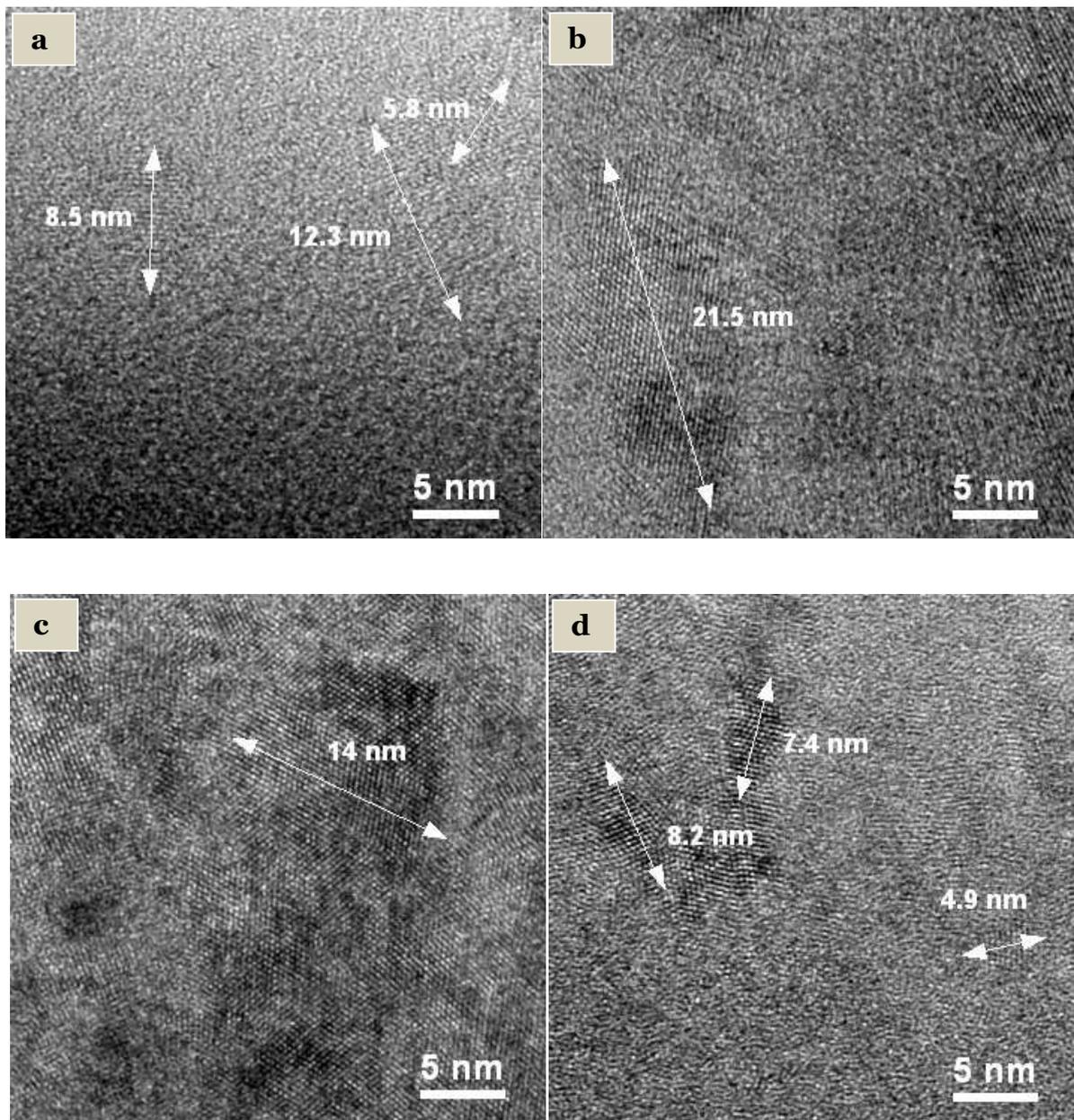
*Figure III-14-i : Micrographes METC en champs sombres des couches déposées à  $T_s = RT$  pour des durées de 3min(a), 7min(b) et 30min(c), et à  $T_s = 100^\circ C$  et  $t_D=3min$ (d).*



*Figure III-14-ii : Micrographes METC en champs clairs des couches déposées à  $T_s = RT$  pour des durées de 3min(a), 7min(b) et 30min(c) , et à  $T_s = 100^\circ C$  et  $t_D=3min$ (d).*

Contrairement aux mesures de diffusion Raman, L'image METC en champ sombres de l'échantillon déposé à 3min pour les deux températures de dépôt, montre que ceux-ci ne sont plus amorphes. Les régions claires à l'intérieur du film correspondent aux régions cristallines avec des orientations cristallographiques presque identiques. Ces régions semblent de tailles différentes où on distingue des grains cristallins de faibles tailles et d'autres plus gros qui

peuvent être soit des cristallites isolés de taille importantes ou des agglomérats de cristallites individuels interconnectés. Ces cristallites s'étalent sur une épaisseur de 20nm (22nm) parallèlement à la direction de croissance de la couche. Leur densité est très faible ce qui montre une cristallinité très faible de ces deux couches.



*Figure III-15 : Micrographes METHR des mêmes échantillons de la figure III-13, montrant la taille des cristallites dans ces films et leurs orientations..*

Il à noter que dans certains cas où l'échantillon contient des cristallites de taille et de densité très faibles non détectables par diffusion Raman ou même par diffraction des RX, La

microscopie électronique à transmission est l'outil le plus efficace à déceler la présence des plus faibles traces de cristallinité dans la couche[43].

Pour l'échantillon déposé à 7min, il montre une cristallinité plus élevée, où la densité et la taille des cristallites dans la couche devient plus importante, et leur étendu dans la direction perpendiculaire au substrat atteint 63nm. Les cristallites de formes irrégulières sont dispersés aléatoirement dans la couche. On observe également la présence des agglomérats de cristallites qui exhibent un contraste fragmenté attribué à la présence des cristallites(régions cristallines) d'orientation cristallographique différente ou à des régions de structure désordonnée.

Pour l'échantillon déposé à 30min, la structure colonnaire du film nc-Si:H avec une fraction cristalline volumique très importante est bien marquée. Les colonnes alignées parallèlement à direction de croissance, s'étendent sur des dizaines de nanomètres de longueur (80-100nm). Le contraste à l'intérieur de ces colonnes est également présent, il peut être assigné soit à la présence des régions cristallines de directions différentes ou à la présence de défauts internes tels que les twins [43]. La fraction volumique de la phase amorphe dans la couche a fortement diminué comme montré sur la figure III.14-i(c).

La croissance de ces couches commence par une couche complètement amorphe au dessus de l'interface film-substrat dite couche (zone) d'incubation dont l'épaisseur augmente légèrement entre 03 et 07min puis décroît jusqu'à la valeur 13nm pour 30min de dépôt.

Il est à noter que la fine couche qui apparaît au dessus de la partie cristallisée est celle du Fer/ nickel/chrome

Les micrographes en champs clairs montrent les couches avec leurs épaisseurs qui sont de même ordre de grandeur que celles mesurées par profilométrie. Les zones sombres représentent cette fois-ci les régions cristallisées.

Les images TEM à haute résolution de la figure III-15 des mêmes échantillons décrits ci-dessus, montrent clairement des cristallites (plans cristallins) de différentes orientations cristallographiques. Des travaux antérieurs de *Baghdad et al* [6] dans la même équipe ont révélé par des mesures DRX l'orientation préférentielle des cristallites suivant les directions cristallographiques [111], [220] et [331] des films nc-Si:H préparés dans les mêmes conditions. La taille moyenne des cristallites sont très différentes de celles estimées à partir des mesures de diffusion Raman. Ce fait est dû à la sensibilité de détection différente des

deux techniques de caractérisation[18, 19]. Toutefois, il est important de noter que les valeurs de taille des cristallites déterminée par les deux techniques suivent la même allure.

### III-5- Exo-diffusion thermique de l'hydrogène

#### III-5-1- Localisation de l'hydrogène

On expose les résultats d'effusion thermique de l'hydrogène des échantillons déposés à 100°C et à des durées de 3, 7, 30 et 60min. On montre sur la figure III-16 les spectres correspondants. Le spectre de l'échantillon déposé à 3min consiste en un pic centré  $T=445^{\circ}\text{C}$  flanqué d'un large épaulement autour de  $570^{\circ}\text{C}$ ; Le départ de l'hydrogène s'effectue en première étape à partir de  $133^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $260^{\circ}\text{C}$ . Ceci peut provenir du départ d'ions  $\text{H}_2^+$  venant de la décomposition de l'eau présent initialement dans la couche, ou de l'hydrogène moléculaire physisorbé dans les microcavités que peut contenir le matériau. Le pic à  $T=445^{\circ}\text{C}$  est généralement attribué au départ de l'hydrogène lié en configurations di-hydrures  $\text{SiH}_2$  et poly-hydrures  $(\text{SiH}_2)_n$  dans le volume du matériau. L'épaulement à  $570^{\circ}\text{C}$  peut être dû à l'effusion de l'hydrogène tant des groupements mono-hydrures  $(\text{Si-H})_n$ , que des liaisons  $(\text{Si-H})$  isolés se trouvant dans des régions plus denses de la couche à caractère dominant amorphe.

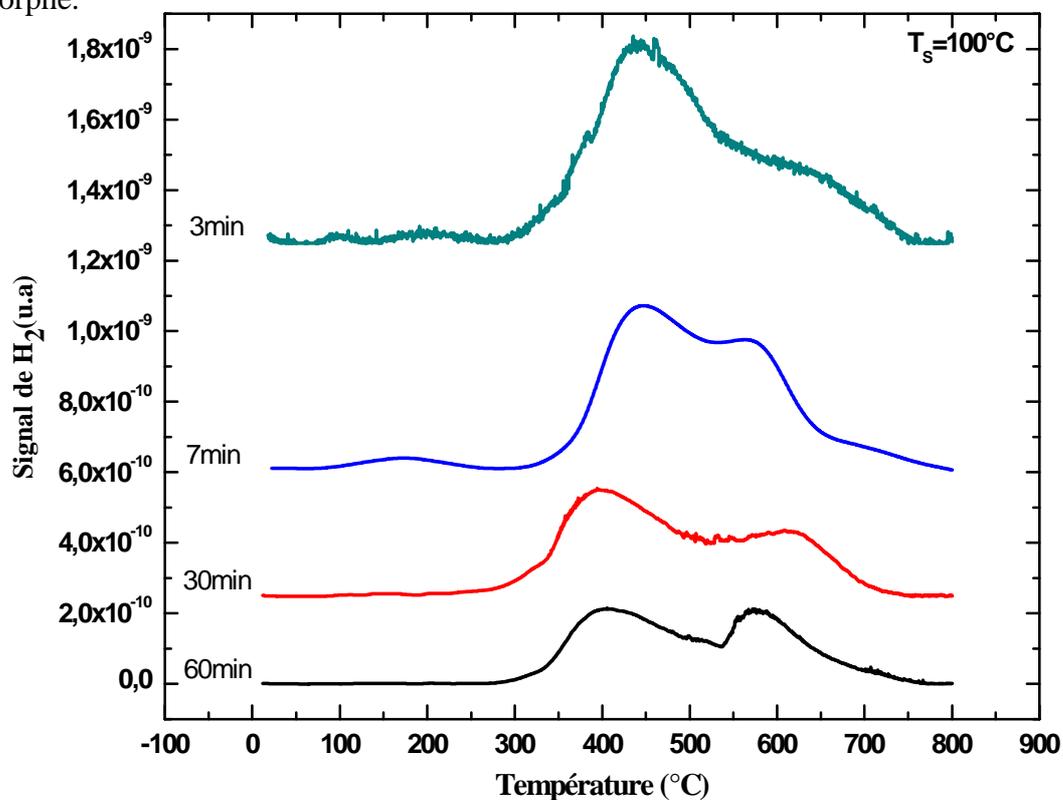


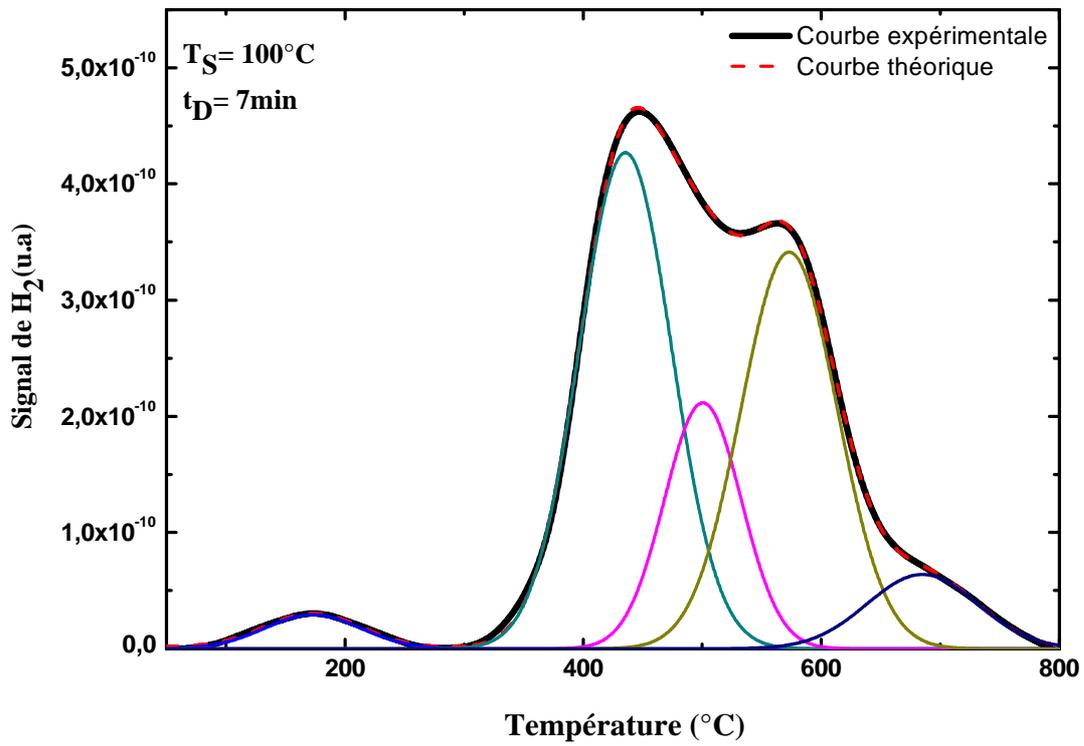
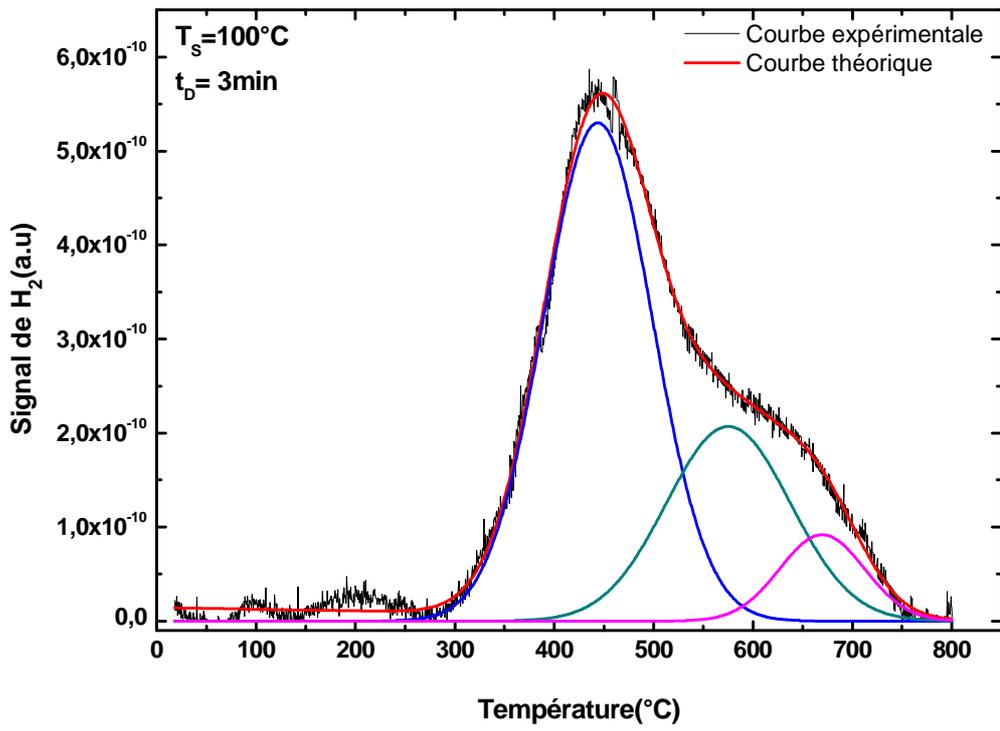
Figure III-16 : Spectres d'effusion thermique de l'hydrogène des couches Si :H déposées à  $100^{\circ}\text{C}$ .

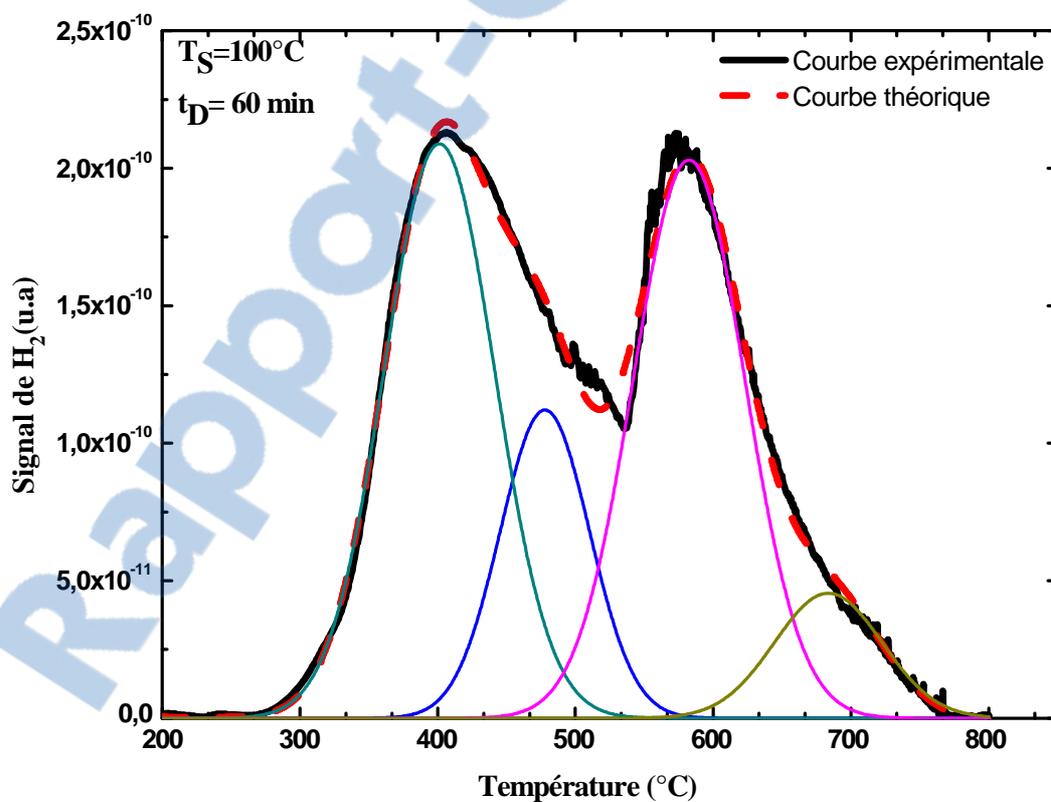
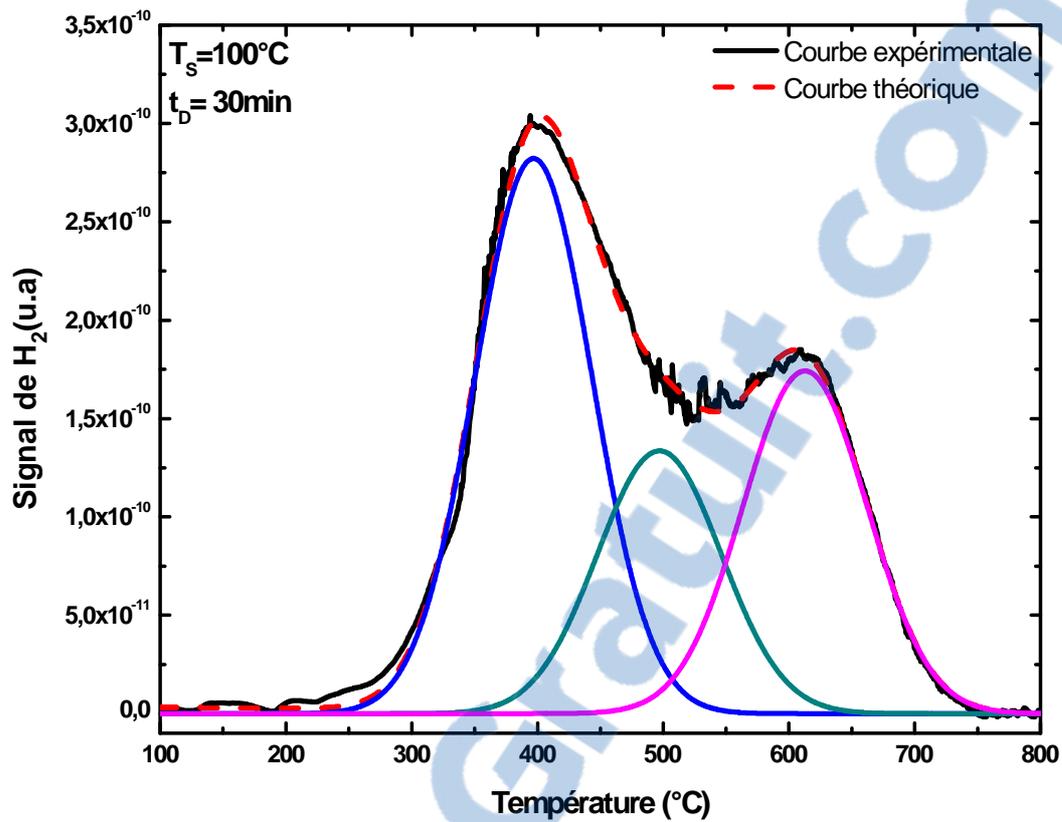
A partir de la 7<sup>ème</sup> minute les spectres TDS changent d'allure où on distingue deux pics, à basses températures noté **BT** et à hautes températures **HT**. Cette allure des pics déjà observée pour des échantillons du silicium poreux [5] et pour des surfaces cristallines Si(100) et Si(111) [44-49] où les spectres TDS comportent un pic BT (noté  $\beta_1$ ) avec un maximum à 400°C et un pic HT (noté  $\beta_2$ ) avec un maximum à 500°C. Ces deux derniers ont été attribués à la désorption de l'hydrogène à partir des groupes SiH et SiH<sub>2</sub> respectivement. Ces résultats ont montré que l'hydrogène est lié aux atomes Si à la surface dans des groupements de type SiH et SiH<sub>2</sub>. Dans des travaux antérieurs de C. Conçalves et al, les spectres TDS du  $\mu\text{-Si:H}$  déposés par pulvérisation cathodique RF, montraient la même allure [50].

Dans notre étude, un tel changement dans l'allure des spectres indique un changement dans la microstructure des échantillons déposés pour des durées supérieures à 7 minutes. L'apparition des deux pic BT et HT est une indication claire de la cristallisation partielle de ces couches. Des spectres TDS des échantillons  $\mu\text{-Si:H}$  préparés par ECR ont révélé la présence des deux pics BT et HT [51].

La présence des deux pics BT et HT sur les Spectres TDS des échantillons déposés à 7 (avec les maximums à 448°C et 570°C), 30min (avec les maximums à 400°C et 616°C) et 60min (avec les maximums à 406°C et 577°C) est une caractéristique d'un matériau contenant des surfaces internes [51] (pores) au niveau des colonnes formés par les grains cristallins, des joints de grains (ou joints de colonnes), ou bien une porosité dans les régions amorphes que contient le matériau. Ces deux pics sont attribués à des processus de désorption de l'hydrogène moléculaire à partir des liaisons Si-H<sub>2</sub> et Si-H respectivement. L'hydrogène issu de ces pics peut être lié avec les atomes de Si dans les joints de grains (interfaces entre les cristallites et l'interface entre les régions amorphes et les cristallites) [16] ou dans des régions cristallisées plus denses tels que les zones contenant des cristallites de tailles plus grandes [52, 53].

Une étude plus détaillée des différentes composantes de chaque spectre d'exo diffusion consiste en sa décomposition en gaussiennes. On résume sur le tableau III-4 les paramètres de décomposition en gaussiennes des courbes TDS. sur la figure III-17, on montre la décomposition des spectres TDS des échantillons déposés à  $T_S = 100^\circ\text{C}$ .





III-17. Décomposition en gaussiennes des spectres TDS des échantillons déposés à  $T_S = 100^{\circ}C$ .

Conditions de dépôt	Maximum $T_M$ (°C)	Aire (u .a)	Aire (%)	$C_H$ (%)	LMH (°C)
$T_S=100^\circ\text{C}$ , $t_D=3\text{min}$	203	$2.47 \times 10^{-9}$	02.03	00.35	74.42
	445.5	$7.7563 \times 10^{-8}$	64.37	<b>11.00</b>	133.27
	576	$2.7338 \times 10^{-8}$	22.69	03.90	130.99
	666	$1.3122 \times 10^{-8}$	10.91	01.85	107.57
$T_S=100^\circ\text{C}$ , $t_D=7\text{min}$	172	$2.9444 \times 10^{-9}$	02.84	00.42	94.63
	435	$4.1567 \times 10^{-8}$	40.13	<b>05.94</b>	91.46
	500	$1.7139 \times 10^{-8}$	16.55	02.45	76.07
	573	$3.4551 \times 10^{-8}$	33.63	04.97	95.10
	684	$7.3563 \times 10^{-9}$	06.85	01.02	108.79
$T_S=100^\circ\text{C}$ , $t_D=30\text{min}$	400	$3.3025 \times 10^{-8}$	46.27	<b>04.71</b>	109.93
	497	$1.6505 \times 10^{-8}$	23.23	02.37	116.16
	613	$2.1526 \times 10^{-8}$	30.50	03.12	116.16
$T_S=100^\circ\text{C}$ , $t_D=60\text{min}$	401	$2.0998 \times 10^{-8}$	38.00	<b>03.25</b>	94.42
	478	$9.1172 \times 10^{-9}$	16.50	01.41	76.42
	582	$2.0674 \times 10^{-8}$	37.43	03.20	95.67
	683	$4.4421 \times 10^{-9}$	08.07	00.69	91.96

**Tableau III-4 : Paramètres de déconvolution des spectres TDS des couches déposées à  $100^\circ\text{C}$ .**

L'effusion de l'hydrogène dans la gamme  $100\text{-}300^\circ\text{C}$  est corrélée au départ de  $\text{H}_2\text{O}$  qui s'effectue en plus grande partie dans la même gamme . Ceci est une indication d'un départ d'ions  $\text{H}_2^+$  provenant de la décomposition de l'eau dans ce domaine de basses températures .

Nous nous intéressons dans ce qui suit à l'effusion de l'hydrogène à partir de la température  $\sim 300^\circ\text{C}$ . La décomposition est faite en 3 gaussiennes pour les échantillons déposés à 3min et 30min, et en 4 gaussiennes pour les échantillons déposés à 7min et 60min, afin d'assurer un bon ajustement des spectres TDS correspondants.

Pour l'échantillon déposé à 3min, la composante à  $445^\circ\text{C}$  peut être associée au départ de  $\text{H}_2$  des configurations  $\text{SiH}_2$  et  $(\text{SiH}_2)_n$ , que contient cette couche riche en hydrogène. Les deux autres composantes peuvent être dues au départ de l'hydrogène à partir des chaînes  $(\text{SiH})_n$ , et des groupes Si-H isolés se trouvant dans des régions plus denses de la couche à caractère amorphe dominant, respectivement.

Pour les autres échantillons, la composante autour de 400-435°C est associée essentiellement à la libération de l'hydrogène à partir des sites  $\text{SiH}_2$  et  $(\text{SiH}_2)_n$  localisés sur les joints de grains [16]. Dans des travaux de C.Gonçalves et al, des mesures d'absorption infrarouge sur des couches de  $\mu\text{-Si:H}$  qui ont subi des recuits thermiques à des températures entre 300-400°C, montre que le départ de l'hydrogène dans cette gamme de température est originaire essentiellement des groupes  $(\text{SiH}_2)_n$  et des sites  $\text{SiH}_2$  en faible proportion[50]. La bande autour de 478- 500°C et la bande située autour 573-613°C sont associées à la présence des liaisons  $\text{Si-H}_2$  et  $\text{Si-H}$  sur les surfaces des cristallites généralement de grandes tailles, respectivement. La gaussienne située à des températures autour de 680°C est due au départ d'hydrogène lié dans des sites mono-hydrures isolés se trouvant dans la phase amorphe présente dans ces couches.

### III-5-2- Contenu d'hydrogène

Le contenu en hydrogène du matériau est obtenu à partir de la mesure de l'aire du spectre d'exo diffusion qui est proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène. Pour un échantillon dont la surface est  $S_e$  et l'épaisseur  $d$ , le contenu en hydrogène par  $\text{cm}^3$  est donné [54]:

$$C_H = A \cdot \frac{S_{\text{spectre}}}{d \cdot S_e}$$

Où  $A$  est déterminé par rapport à un échantillon de référence dont la concentration est connue préalablement. Pour se faire, nous avons effectué une mesure TDS sur un échantillon de  $\text{a-Si:H}$  standard dont  $C_H(\%)=11\%$  (figure III.10). Le calcul de l'aire du spectre donne  $S_e=4.67 \times 10^{-5}$  d'où la valeur de la constante de calibrage  $A=2.356 \times 10^5$ .

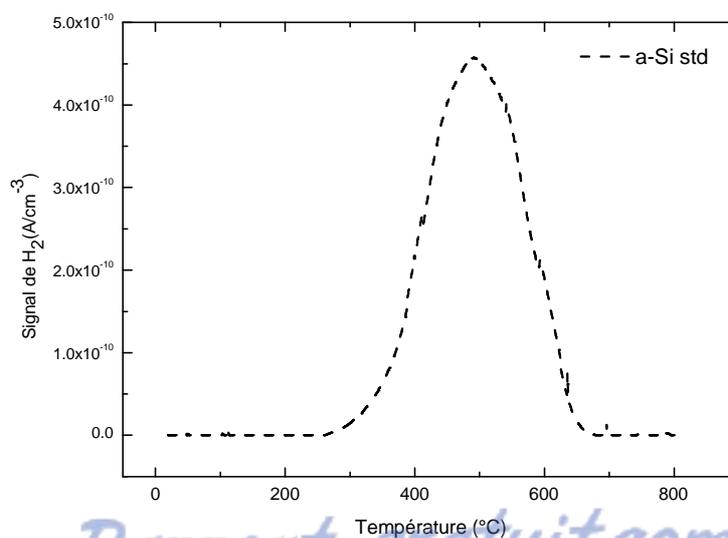


Figure III-18. Spectre TDS de l'échantillon  $\text{a-Si:H}$  standard.

Les valeurs de  $C_H$  (at%) sont résumées dans le tableau III-5. Les résultats de calcul montrent un bon accord entre les valeurs du contenu d'hydrogène estimé des mesures IR et celles obtenues à partir des mesures d'effusion thermique d'hydrogène. Il est bien évident que la concentration en  $H_2$  issue de mesures d'absorption IR sont nettement inférieures à celles estimée par TDS. La différence représente le contenu de l'hydrogène non lié qui provient éventuellement, de la décomposition des molécules  $H_2O$  ou du départ de l'hydrogène physisorbé dans les pores ou les microcavités présentes dans le matériau.

Il est à noter également la diminution graduelle du contenu total d'hydrogène des couches en augmentant la durée de dépôt. Ces résultats soutiennent l'effet du départ progressif d'hydrogène de la couche quand la durée de dépôt de celle-ci augmente, en très bon accord avec les mesures d'absorption infrarouge.

<i>Echantillon <math>T_s(^{\circ}C), t_D (min)</math></i>	<i><math>C_H(\%)</math> Par exodiffusion</i>	<i><math>C_H(\%)</math> Par absorption IR</i>	<i><math>C_H(\%)</math> non lié</i>
<b>3min, 100°C</b>	17.1 %	16.5 %	0.6 %
<b>7min, 100°C</b>	14.8 %	13.5 %	1.3 %
<b>30min, 100°C</b>	10.25 %	10.2 %	0.05 %
<b>60min, 100°C</b>	08.55 %	08.38 %	0.17 %

*Tableau III-5. Contenu d'hydrogène total et lié pour les échantillons déposés à 100°C.*

Afin de corréler l'effet de départ de l'hydrogène des couches en fonction de la durée de dépôt et la cristallisation de celles-ci, on montre sur la figure. III-19 l'évolution du contenu de l'hydrogène en fonction de la fraction cristalline. Pour les deux températures de dépôt, on constate la diminution de la teneur en hydrogène des couches au fur et à mesure que cristallinité de celles-ci augmente. En effet, la cristallisation des couches a-Si:H est en relation étroite avec la diffusion de l'hydrogène à partir de celles-ci. Des études sur le dépôt par transport chimique du silicium microcristallin ont montré que l'hydrogène du plasma diffuse intensivement à l'intérieur de la couche amorphe déposée. Parallèlement, l'hydrogène du volume de la couche quitte le matériau au moment de formation de la couche microcristalline[ . Aucune diffusion de l'hydrogène n'est possible lorsque la couche de  $\mu c$ -Si:H est formé en haut du film. Egalement, une modélisation de la diffusion de l'hydrogène dans le matériau était basée sur le fait que la libération de l'hydrogène est une conséquence et non pas une cause de la croissance de  $\mu c$ -Si:H [54, 55].

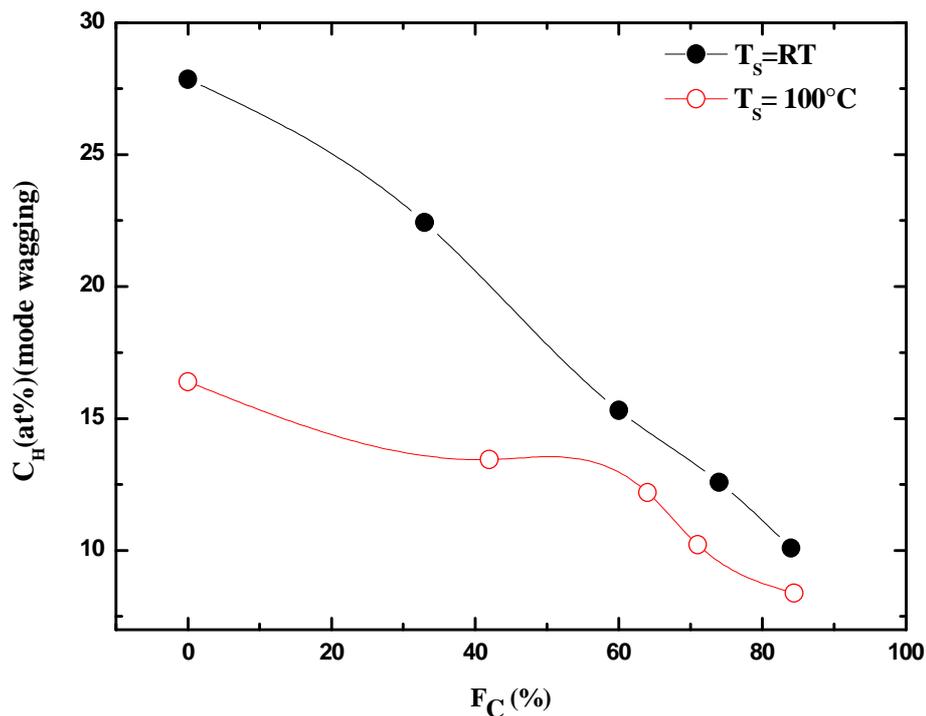


Figure III-19. Tracé du contenu de l'hydrogène lié en fonction de la fraction cristalline.

Les données du tableau III.4 montrent que seule la composante, dont le maximum localisé autour de 400-445°C assignée à l'effusion de l'hydrogène issu des groupes  $(\text{SiH}_2)_n$  dans les joints de grains, qui suit un ordre décroissant quand le temps de dépôt augmente. Elle représente ainsi la plus grande composante dans chaque spectre TDS. Par conséquent, l'hydrogène est lié aux atomes Si, en grande partie au niveau des joints de grains en configuration  $\text{SiH}_2$ . Sur la base de ces derniers résultats, on suggère que la croissance du nc-Si:H se fait avec une couverture des grains cristallins par un contenu approprié d'hydrogène et une fois la croissance du nc-Si:H s'initie, l'hydrogène quitte progressivement la couche. A des températures aussi basses que la température ambiante, l'effusion de l'hydrogène est partielle, et l'hydrogène qui reste dans la couche se lie aux atomes Si préférentiellement dans les joints de grains.

### III-6-Conclusion

Cette thèse a été consacrée à l'étude du rôle de l'hydrogène dans la cristallisation des couches amorphes du silicium préparée par pulvérisation cathodique assistée par magnétron. Les couches ont été déposées à différents temps pour nous permettre de suivre la cinétique de croissance du  $\mu\text{-Si:H}$  par cette technique.

L'investigation des couches a été effectuée par deux types de méthodes:

- Caractérisations étudiant les modes de liaisons et d'incorporation de l'hydrogène dans la matrice de silicium ainsi que la localisation de ces liaisons à savoir la spectroscopie d'absorption infrarouge et l'exo-diffusion thermique de l'hydrogène.
- Caractérisations purement microstructurales qui font révéler les détails microstructuraux en terme de cristallinité (ou amorphicité) des couches élaborées ainsi que les différentes phases de croissance de ces couches: il s'agit de la spectroscopie de diffusion Raman et la microscopie électronique à transmission.

L'étude par spectroscopie IR a montré que l'hydrogène est lié essentiellement sous forme di-hydrure  $\text{Si-H}_2$  et mono-hydrure  $\text{Si-H}$  se trouvant dans les régions amorphes plus denses ou des groupes mono-hydriques  $(\text{SiH})_n$  tapissant les surfaces internes (pores et microcavités) dans les premiers stades de dépôt. Le changement dans le mode de liaisons de l'hydrogène avec le silicium se manifeste par diminution progressive du mode de liaison  $\text{Si-H}$  (à  $2000\text{cm}^{-1}$ ) et l'apparition du mode de liaisons  $(\text{SiH}_2)_n$  puis son augmentation progressive avec la durée de dépôt. Le contenu de l'hydrogène lié diminue progressivement avec le temps de dépôt, cette diminution devient lente après 30 minutes de dépôt.

Par la spectroscopie de diffusion Raman, on a montré que le changement dans l'environnement local en terme de liaisons témoigne un changement dans la microstructure des couches. La cristallisation Raman débute à partir de la 7<sup>ème</sup> minute. La fraction cristalline augmente avec le temps et atteint son seuil après 30 minutes de dépôt. En effet l'augmentation de la cristallisation s'accompagne d'une réduction du contenu de l'hydrogène des couches où elle atteint un seuil de 81% pour les couches déposées à 30-60min, pour les deux températures de substrat.

Les images de microscopie électronique à transmission ont révélé que la cristallisation débute depuis les premières minutes de dépôt (3min). La couche d'incubation de caractère amorphe est présente dans toutes les étapes de dépôt. La cristallinité des couches augmente en

fonction du temps et la croissance colonnaire est bien marquée dans les derniers stades de dépôt.

Nous avons confirmé par les mesures d'exo-diffusion thermique de l'hydrogène que l'hydrogène est lié en grande partie sous forme di-hydrure  $\text{Si-H}_2$  et dans des groupements monohydrures  $(\text{Si-H})_n$  sur les surfaces des pores que contiennent en particulier la couche d'incubation de caractère amorphe, dans les premiers stades de dépôt. L'hydrogène se lie préférentiellement sur les joints de grains cristallins quand le temps de dépôt augmente (y compris l'interface cristalline-amorphe). Une faible proportion est piégée sur les surfaces des cristallites du fait de la solubilité faible de l'hydrogène dans la phase nanocristalline[57]. La variation du contenu de l'hydrogène estimé par cette technique soutient l'effet que l'hydrogène diffuse progressivement en dehors des couches à fur et à mesure que la cristallisation de celles-ci s'améliore. Le contenu de l'hydrogène non lié montre un porosité des couches plus importante dans les premiers stades de dépôt qu'aux phases finales.

La croissance des couches dans notre étude se fait en quatre phases selon les images TEM:

- Une couche d'interface représentant le reste de la couche d'incubation de caractère amorphe, caractérisée d'une porosité et d'un contenu d'hydrogène importants. Dans le cas de dépôt de nos couches, cette couche est toujours présente, ce qui laisse suggérer un processus de gravure lent, dans les premières étapes de dépôt.
- Une couche de croissance qui constitue le volume du film déposé: c'est la région la plus cristallisée. Une fois des nucléus stables sont formés, les cristallites se développent au détriment de la phase amorphe jusqu'à ce que la fraction cristalline atteigne sa valeur seuil qui traduit l'état l'équilibre entre les facteurs de dépôts concurrents (hydrogène atomique, les radicaux  $\text{SiH}_x$  et les ions).
- Une couche de surface moins claire composée: d'une couche dite sub-surface plus ou moins cristallisée suivant le type de réactions dominant ayant lieu dans cette partie de la couche, qui dépend lui même des conditions de dépôt; d'une rugosité de surface représentant la surface apparente de la couche.

L'existence de ces composants dans chaque couche, et l'évolution de la croissance de ces dernières révélée par les images TEM, laisse supposer que la formation des couches nc-Si:H passe par les quatre phases: l'incubation, la nucléation, la croissance et l'état d'équilibre (seuil de cristallisation).

afin d'éclaircir les mécanismes de croissance des couches nc-Si:H déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron à des températures basses (27-100°C), où l'apport de l'énergie thermique n'est pas suffisant pour que la nucléation des cristallites ait lieu, on doit tenir compte de différents modèles de croissance. Ces modèles peuvent être classés en deux catégories: modèles de croissance de surface (modèle de diffusion, gravure et gravure sélective) et les modèles de croissance de zone (ou de sub-surface).

Tous ces modèles impliquent à la fois les radicaux  $\text{SiH}_x$  qui fournissent de la matière pour le dépôt et l'hydrogène atomique. Son rôle, dans les modèles de croissance en surface, passe de la passivation de la surface et par la suite l'amélioration de la diffusion des radicaux, leur incorporation dans des sites énergétiquement favorables et la formation des cristallites stables, à l'hydrogénation de la cible et transporter les radicaux résultants de la gravure à la surface de la couche en croissance (transport chimique).

Dans les modèle de croissance en zone, l'hydrogène diffuse au-dessous de la surface sur une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres où il peut promouvoir le réarrangement du réseau d'atomes de silicium par le processus appelé "le recuit chimique".

Dans notre étude trois éléments essentiels ont été dégagés:

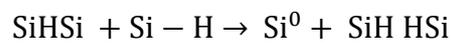
- i) la diffusion de l'hydrogène en dehors de la couche nc-Si:H à fur et à mesure que la cristallisation du s'améliore.
- ii) Le contenu important du radical  $\text{SiH}_2$  dans le dépôt. Ceci est dû au fait que cette entité est produite en abondance dans les conditions de plasma, soit à sa forte réactivité et sa faible diffusivité à la surface de croissance. L'existence des chaînes  $(\text{SiH})_n$  dans les nano-pores en particulier des les premiers stades de dépôt.
- iii) La liaison préférentielle de l'hydrogène au silicium sur les joints de grains.

Si on rassemble ces ingrédients, une image peut être prise sur la croissance des couches nc-Si:H dans les premiers stades de dépôt:

L'hydrogène atomique produit dans le plasma, diffuse à l'intérieur de la couche amorphe formée au début de dépôt d'où la porosité importante de celle-ci, confirmée par la présence des chaînes  $(\text{SiH})_n$  dans les nano-pores. Cette diffusion est accompagnée par la gravure de la surface du film. A partir d'un couverture bien appropriée en hydrogène de cette couche, on aura la nucléation puis la croissance de la couche où les différents processus tel

que le recuit chimique, le transport chimique et même la gravure peuvent intervenir. L'hydrogène en excès quitte la couche progressivement avec l'augmentation de la fraction cristalline, le reste se lie en grande partie sur les joints de grains, ou sur le tissu amorphe restant. Le dépôt des radicaux en particulier  $\text{SiH}_2$  se poursuit faisant accroître l'épaisseur de la phase nanocristalline.

La présence des chaînes  $(\text{SiH})_n$  semble être une étape nécessaire dans la cristallisation induite de la phase amorphe. Godet et al [58] ont montré que l'hydrogène mobile diffuse à l'intérieur de la couche où il s'insère entre les liaisons Si-Si faibles formant des entités métastables SiHSi. Le piégeage de l'hydrogène mobile par une liaison Si-H forte peut produire une liaison rompue (atome Si trivalent) et un amas de deux liaisons Si-H formant ainsi des nano-pores selon la réaction:



l'existence de ce type de réaction minimise l'énergie d'interface matrice amorphe/nucléus, et contribue alors à la relaxation des atomes Si proches voisins à leur position dans une structure cristalline. La cristallisation de la couche se poursuit par la rupture des liaisons Si-H ainsi formées et la recombinaison de l'hydrogène atomique qui quitte la couche sous forme moléculaire, fournissant l'énergie nécessaire pour le réarrangement du réseau du silicium et puis sa cristallisation [59].

**Références**

- [1]. R. Baghdad, D. Benkhal, X. Portier, K. Zellama, S. Charvet, J.D.Sib, M. Clin and L. Chahed, *Thin Solid Films* **516**, 3965-3970(2008).
- [2]. R.Amrani, D. Benlekehal, R. Baghdad, D. Senouci, A. Zeinert, K. Zellama, L. Chahed, J.D. Sib and Y. Bouizem, *J. Non-Cryt.Solids* **354**, 2291–2295(2008).
- [3]. A.Yoshi goe, M. Nagsono, K. Mase, T.Urisu, S.Seki and Y.Nakagawa, *J.Synchrotron Radiation* **2**, 196 (1995).
- [4]. J. Wang, B. Zou, M.A. El-Sayed, *J. Of. Molecular Structure* **508**, 87 (1999).
- [5]. N.Hadj Zoubir, , Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1, France, 106-108 (1995).
- [6]. R.Baghdad, Thèse de Doctorat d'état, Université d'Oran, 88, 103(2007).
- [7]. N.Budini, P.A.Rinaldi, J.A.Schmidt, R.D.Arce and R.H.Buitrago, *Thin Solid Films* **518**, 5350 (2010).
- [8]. A.H.M.Smets, W.M.M.Kessels, M.C.M.Van de Sanden, *Appl.Phys.Lett.***82**, 1547(2003).
- [9]. M. A. Paesler, D. A. Anderson, E. C. Freeman, G. Moddel et W. Paul, *Phys. Rev. Lett.* 41, (1978)
- [10]. G. Lueovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Teyler et W. Czubytyj, a) *Phys. Rev. B* **28**, 3225(1983); b) *Phys. Rev. B* 29, 3202(1984); e) *J. Vae. Sei. Teehnol. A* **4**, 470(1986).
- [11]. U. Kroll, J. Meier, A. Shah, S. Mikhailob and J. Weber, *J.Appl .Phys* 80 , 4971, (1996)
- [12]. Y.J. Chabal and K. Raghavachari, *Phys. Rev. Lett* 53, 282, (1984)
- [13]. T. Satoh and A. Hiraki, *Jpn. J.Appl. Phys.* 24, L491, (1985)
- [14]. C. Monfredotti, F. Fizzotti, M. Boreo, P. Pastorino, P. Polesello, and E. Vittone, *Phys. Rev. B* **50**, 18046 (1994).
- [15]. H. Shanks, C.J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F.J. Demond, and S. Kalbitzer, *Phys. Status Solidi* **B100**, 43 (1980).
- [16]. T.Itoh, K.Yamamoto, K.Ushikoshi, S.Nonomura, S.Nitta, *J. Non-Cryt.Solids* **266-269**, 201-205(2000).
- [17]. Atif Mossad Ali, *J. Non-Cryt.Solids* **352**, 3130(2006).
- [18]. A.M.Fund, Nabeel Ali Bakr, D.K.Kamble, R.R.Hawaladar, D.P.Amelnerkar and S.R. Jadkar, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **92**, 1221 (2008).
- [19]. V.S.Wamam, A.M.Funde, M.M.Kamble, M.R.Promod, R.R.Hawaladar, D.P.Amelnerkar, V.G.Sathe, S.W.Gosavi and S.R. Jadkar, *Journal of Nanotechnology* **2011**, 5-8 (2011).
- [20]. A.Achiq, R.Rizk, F.Gourbilleau and P.Voivenel, *Thin Solid Films* **348**, 76 (1999).
- [21]. A.Achik, R.Rizk, F.Gourbilleau, R.Madrante, B.Garrido, A.Perez Rodriguez and J.R.Madrante, *J.Appl.Phys* **83**, 5797 (1998).
- [22]. S.Lebib and P.Roca i Cabarrocas, *J.Appl.Phys* **97**, 104334-3 (2005).

- [23]. J.C.Knights, R.A.Lujan, R.A.Rosenblum, M.P.Street, D.K.Biegelsen, J.A.Reimer, *Appl.Phys.Lett.* **38**, 331-333(1981).
- [24]. D.G.Moon, B.H. Yung, J.N.Lee, B.T.Ahn, H.B.Im,K.S.Nam, S.W.Kang, *J.Mater, Sci, Mater.Elect.***5**, 364 (1994).
- [25]. J.Perrin, T.Broekhuizen, *Appl.Phys.Lett.* **50**, 433-435(1987).
- [26]. C. Garozzo, R. A. Puglisi, C. Bongiorno,C. Spinella, S. Mirabella, R. Reitano, S. Di Marco, M.Foti and S. Lombardo, *J.Appl.Phys* **111**, 034510-3 (2012).
- [27]. S. Veprek, F.A. Sarott et Z. Iqbal, *Phys. Rev.* **B 36**, 3344 (1987).
- [28]. H.S. Mavi, A.K. Shukla, S.C. Abbi et K.P. Jain, *J. Appl. Phys.* **66**, 5322 (1989).
- [29]. Y. He, Y. Wei, G. Zheng, M.Yu, et M. Liu, *J. Appl. Phys.* **82**, 3408 (1997).
- [30]. C.Droz, E.Vallat-Sauvain, J.Bailat, L.Feitknecht, J.Meier, A.Shah, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **81**, 61(2004).
- [31]. C. Goncalves, S. Chervet, A. Zeinert, M. Clin, and K. Zellama, *Thin Solid Films* **403-404**, 91 (2002).
- [32]. J. E. Gerbi, and J.R. Abelson, *J. Appl. Phys.* **89**, 1463 (2001).
- [33]. H.Touir, J. Dixmier, K. Zellama, J. F. Morhange, Y. Bounouh and P. Elkaim, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 906 (1998).
- [34].R.Carius, "Structural And Optical Properties Of Microcrystalline Silicon For Solar Cell Applications" in "Photovo/laic and Photoactive Materials - Properties. Technology and Applications", J.M. Marshall and D. Dimova-Malinovska, eds. Kluwer Academic Publishers, 94(2002).
- [35]. H.Xia, Y.L.He, L.C.Wang, W.Zhang, X.N.Liu, X.K.Zhang, *J.Appl.Phys.***78**, 6705-8(1995).
- [36]. M.Yang, D.M.Huang, P.H.Hao, F.L. Zhang, X.Y.Hou, X.Wang, *J.Appl.Phys.***75**, 651-3(1994).
- [37]. B.B.Li, D.P.Yu, S.L.Zhang, *Phys.Rev.B* **59**, 1645-8(1999).
- [38]. Atif Mossad Ali, *Journal of Luminescence* **126** , 620 (2007).
- [39]. S.Binetti, M.Acciarri, M.Bollani, L.Fumagalli, H.Von Känel, S.Pizzini, *Thin Solid Films* **487**, 23 (2005).
- [40]. C.Min, W.Zhang, T.Wang, F.Jein, G.Li, K.Ding, *Vacuum* **81**, 127(2006).
- [41]. C.Y.Lin, Y.K.Fang, S.F.Chen, C.S.Lin, T.H.Chou, S.B.Hwang, J.S.Hwang, K.I.Lin, *J. Non-Cryst.Solids* **352**, 47(2006).
- [42]. A. Belfedal , D. Benlakehal , Y. Bouizem , R. Baghdad , M. Clin , A. Zeinert , O. Durand-Drouhin , J.D. Sib , L. Chahed and K. Zellama , *Mater. Sci. Semicon. Process.* **26**, 237 (2014).
- [42] Y. He, C. Yin, L. Wang, X. Liu, G.H. Hu, *J. Appl. Phys.* **75**, 797 (1994).
- [43]. F.Finger "Basic Properties of Hydrogenated Microcrystalline Silicon", in "Thin-Films Silicon Solar Cells", A.Shah, ed. Taylor & Francis & CRC Press, 106 (2010).
- [44]. H. N. Waltenburg and T. Jr. John Yates, *Chem. Rev.* **95**, 1600 (1995).

- [45]. G. Schulze et M. Henzler, *Surf. Sci.* **124**, 336(1983).
- [46]. B. G. Koehler, C. H. Mak, D. A. Arthur, P. A. Coon et S. M. George, *J. Chem. Phys.* **89**, 1709(1988).
- [47]. C. M. Greenlief, S. M. Gates et P. A. Holbert, *J. Vac Sci. Technol. A* **7**, 1845(1989).
- [48]. C. C. Cheng et J. T. Yates, *Phys. Rev. B* **43**, 4041(1991).
- [49]. N. Yabumoto, K. Minègishi, Y. Komine et K. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L490(1990).
- [50]. C.Gonçalves, Thèse de doctorat, Université Picardie Jule Verne, Amiens, France, 136-140 (2003).
- [51]. W.Beyer, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **78**, 237(2003).
- [52]. P.C.P Bronsveld, H.J Van der Wagt, J.K. Rath, R.E.I. Schropp and W.Beyer, *Thin Solid Films* **515**, 7497(2007).
- [53]. W.Beyer, P.Hapke, U.Zatrow, *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.* **467**, 343(1997).
- [54]. F.Kail, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, France, 147 (2005).
- [55]. F. Kail,, A. Hadjadj and P. Roca i Cabarrocas, *Thin Solid Films* **487**, 130(2005).
- [56].N. Pham , A. Hadjadj , P. Roca i Cabarrocas , O. Jbara , F. Kail, *Thin Solid Films* **517**, 6228 (2009).
- [57]. S.Acco, D.L.Williamson, P.A.Stolk, F.W.Saris, M.J.van den Boogaard, W.C.Sinke, W.F.van der Weg, S.Roorda, P.C. Zalm, *Phys. Rev. B* **53**, 4415 (1996).
- [58]. C.Godet, N.Layadi, P.Rocca i Cabarrocas, *Appl.Phys.Lett.* **66**, 3146(1995).
- [59]. A.Fronctuberta i Morral, P.Rocca i Cabarrocas, *J.Non-Cryst.Solids* **299/302**, 196(2002).

## Abstract

The work of this thesis constitutes a contribution to the study of the role of hydrogen and radicals  $\text{SiH}_x$  in induced crystallization of amorphous silicon films prepared by reactive radiofrequency magnetron sputtering (RFMS) at a substrate temperature as low as room temperature ( $27^\circ\text{C}$  and  $100^\circ\text{C}$ ). These films are investigated as a function of their deposition times taken equal to 3, 7, 15, 30 and 60 minutes in fixed plasma conditions: the radiofrequency power of 220W and the total pressure of gas mixture (30% Ar+70%  $\text{H}_2$ ) of 3 Pa. To investigate the hydrogen bonding modes with silicon network, bonded H content on the one hand, and the SiH bonding localisation, total H content on the other hand, Fourier transform infrared spectroscopy and thermal hydrogen effusion measurements were used. The changes in the microstructure of the films are investigated by a combination of Raman spectroscopy and conventional transmission electron microscopy (CTEM) and high resolution (HRTEM) observations.

The FTIR results show an important change in the nature of Si-H bonding for the films deposited for long times compared to those deposited at early stages. The hydrogen content decreases with the increase of deposition time. Besides the mono-hydrides (Si-H) configurations,  $\text{SiH}_2$  radicals are intentionally incorporated during nc-Si:H films deposition and this incorporation reaches a steady state for the films deposited for long times at  $T_s=100^\circ\text{C}$ . The Raman data indicates an enhancement of films crystallinity when the deposition time rises, essentially for times below 30min, then the crystalline fraction reaches slowly the steady-state between 30-60 min. The transmission electron images show clearly that crystallization occurs for a deposition time of 3 minutes. This crystallinity improvement takes place at the expense of an amorphous H-rich layer (incubation layer). The thermal effusion hydrogen experiments support the hydrogen progressive out-diffusion effect from the films with the raising of the crystalline volume fraction in very good agreement with FTIR results. It also indicates that hydrogen of plasma is bonded preferentially with atoms of silicon network in di-hydride configurations at grain boundaries. The same results confirm the existence of  $(\text{SiH})_n$  chains at the early stages of films growth. The formation of this phase appears to be a necessary step towards the solid phase crystallization of amorphous films prepared by RFMS.

**Keywords:** Nanocrystalline Silicon; RF Magnetron sputtering; hydrogen content; Raman spectroscopy; FTIR spectroscopy; Hydrogen-induced crystallization; Solid phase crystallization; Thermal hydrogen effusion;  $\text{SiH}_x$  radicals; Growth mechanism.

## Résumé

Le travail de cette thèse constitue une contribution à l'étude du rôle de l'hydrogène et les radicaux  $\text{SiH}_x$  dans la cristallisation induite des couches de silicium amorphe préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence assistée par magnétron à basses températures ( $27^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ ). Ces couches sont élaborées dans un plasma constitué de 30% Ar+70%  $\text{H}_2$  sous une pression totale de 3Pa et une puissance RF de 220 watt. La croissance des couches est étudiée en fonction de leur durée de dépôt.

Pour l'étude des différents modes de liaisons de l'hydrogène avec la matrice du silicium, ainsi que la localisation de ces liaisons, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformé de Fourier et la spectroscopie d'effusion thermique de l'hydrogène respectivement. Les changements dans la microstructure des films sont étudiés par la combinaison de la spectroscopie de diffusion Raman et microscopie électronique à transmission.

Les mesures d'absorption infrarouge ont montré un changement important dans l'environnement des liaisons Si-H pour les films déposés pour des longues durées par rapport à ceux pris dans leurs premières étapes de croissance. Le contenu de l'hydrogène lié décroît graduellement avec l'augmentation de la durée de dépôt des films.

L'hydrogène est incorporé intensivement sous forme mono-hydrure et di-hydrure durant le dépôt. Le contenu des couches en entités SiH et  $\text{SiH}_2$  atteint des valeurs seuils entre 30-et 60 minutes pour les films déposés à  $T_s= 100^\circ\text{C}$ . Les résultats de diffusion Raman montrent une augmentation significative de la cristallinité des couches en fonction de la durée de dépôt jusqu'à 30 min, puis elle varie lentement pour atteindre sa valeur seuil entre 30 et 60min. Les images de microscopie électronique à transmission montrent que la cristallisation des couches commence pour une durée de dépôt autour de 3min puis la cristallinité des couches augmente pour les autres durées de dépôt au détriment de l'épaisseur de la couche d'incubation. Les résultats de l'effusion thermique de l'hydrogène soutiennent l'effet de diffusion de l'hydrogène en dehors des couches au fur et à mesure que la cristallisation de celles-ci s'améliore en très bon accord avec les mesures d'absorption IR. Elles indiquent également que durant le dépôt des couches nc-Si:H, l'hydrogène se lie préférentiellement aux atomes du silicium sur les joints de grains ou de colonnes en configuration di-hydrures  $\text{SiH}_2$ , et confirment ainsi l'existence des chaînes  $(\text{SiH})_n$  dans ces films notamment dans les premières étapes de dépôt. La formation de cette phase semble être une étape nécessaire pour la cristallisation en phase solide des couches de silicium amorphe préparées par RFMS.

**Mots clés:** Silicium nanocristallin, Pulvérisation cathodique, Contenu d'hydrogène, Spectroscopie Raman, Spectroscopie FTIR, Cristallisation induite par l'hydrogène, Cristallisation en phase solide, Effusion thermique de l'hydrogène, Radicaux  $\text{SiH}_x$ , mécanisme de croissance.