



HAL
open science

Réalisation et étude de silicium microcristallin préparé à basse température

Noureddine Ababou

► **To cite this version:**

Noureddine Ababou. Réalisation et étude de silicium microcristallin préparé à basse température. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université scientifique et médicale et institut polytechnique de Grenoble, 1983. Français. NNT : . tel-03361358

HAL Id: tel-03361358

<https://theses.hal.science/tel-03361358>

Submitted on 1 Oct 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

T0266
1983/30 C

1983.3
(043)37e

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade
Docteur 3^e Cycle

par

Noureddine Ababou

BIBLIOTHÈQUE
GROUPE DE LABORATOIRES
DU
CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
DE GRENOBLE

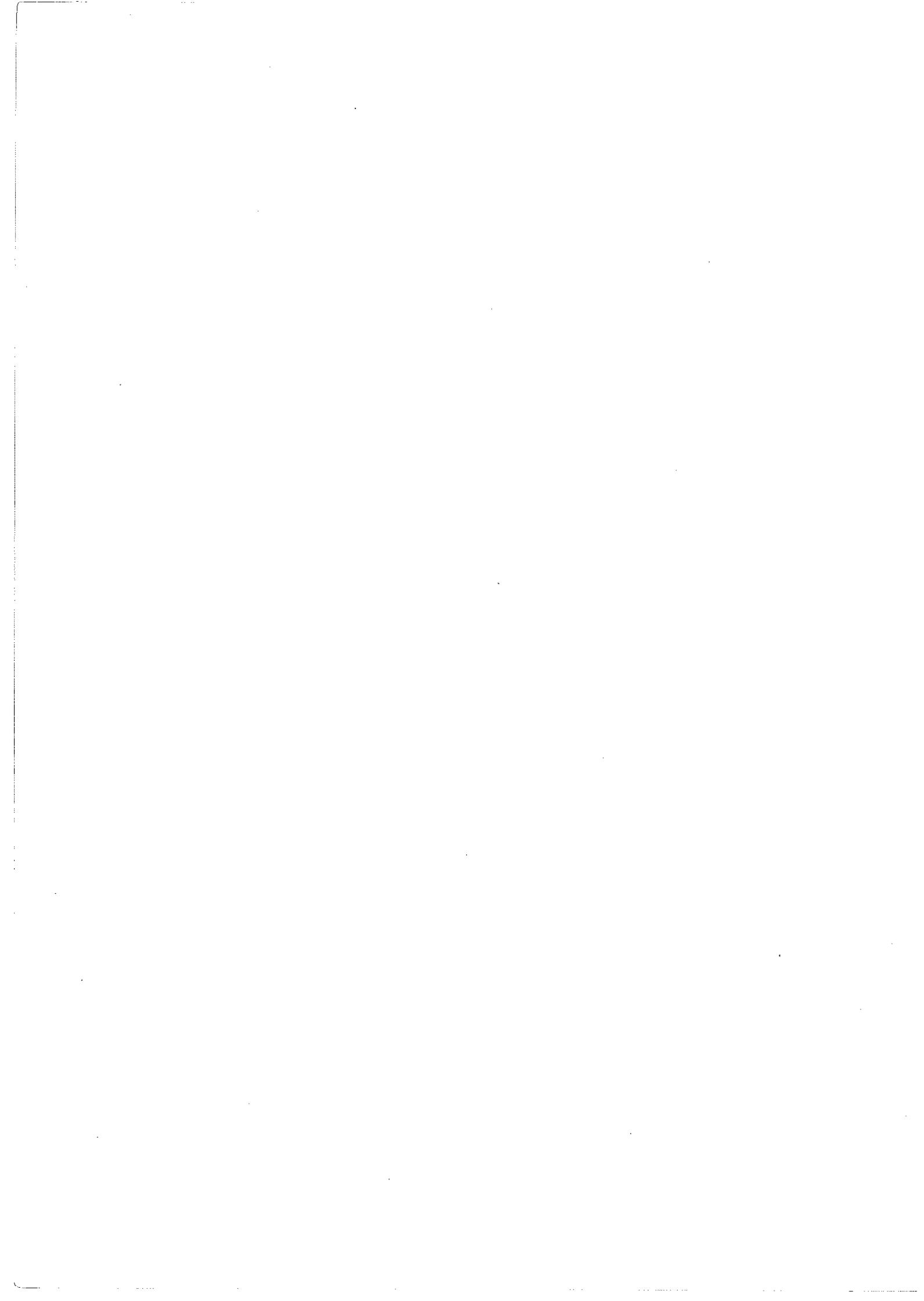
S U J E T

REALISATION ET ETUDE DE SILICIUM MICROCRISTALLIN
PREPARE A BASSE TEMPERATURE

Soutenue le 24 juin 1983 devant la commission d'Examen

Président P. BARUCH

Examineurs M. BENMALEK
B.K. CHAKRAVERTY
A. DENEUVILLE
J. DIXMIER



Président de l'Université : M. TANCHE

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G

PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

M ^{lle} AGNIUS DELORS Claudine	Biophysique
ALARY Josette	Chimie analytique Fac. LA TRONCHE
MM. AMBLARD Pierre	Clinique dermatologique CHR LES SABLONS
AMBROISE THOMAS Pierre	Parasitologie CHR LES SABLONS
ARNAUD Paul	Chimie organique
ARVIEU Robert	Physique nucléaire I.S.N.
AUBERT Guy	Physique C.N.R.S.
AYANT Yves	Physique approfondie
MME BARBIER Marie - Jeanne	Electrochimie
MM. BARBIER Jean - Claude	Physique expérimentale C.N.R.S. (labo. de magnétisme)
BARJON Robert	physique nucléaire I.S.N.
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose-Biologie
BARRA Jean - René	Statistiques - Maths appliquées
BEAUDOING André	Clinique pédiatrie et puériculture-LATREILLE-
BELORISKY Elie	Physique C.E.N.G. - D.R.F.
BENZAKEN Claude	Mathématiques pures
MME BERIEL Hélène	Pharmacodynamie Fac. LA TRONCHE
MM. BERNARD Alain	Mathématiques pures
MME BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM. BERTRANDIAS Jean - Paul	Mathématiques pures
BEZES Henri	Clinique chirurgicale & traumat. Hôp. SUD
BILLET Jean	Géographie
BONNET Jean - Louis	Clinique ophtalmologie Fac. LES SABLONS
BONNET EYMARD Joseph	Clinique hépato-gastro-entérolo Fac SABLONS
MME BONNIER Jane Marie	Chimie générale
MM. BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie Fac. MEYLAN
BOUCHET Yves	Anatomie Fac. "La Merci"

MM. BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire I.S.N.
BRAVARD Yves	Géographie
BUTEL Jean	Orthopédie CHR LES SABLONS
CABANEL Guy	Clinique rhumatologie et hydro. SABLONS -
CARLIER Georges	Biologie végétale
CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie Fac. SABLONS
CAUQUIS Georges	Chimie organique
CHARACHON Robert	Clinique O.R.L. CHR LES SABLONS
CHAMPETIER Jean	Anatomie topographique et-app. Fac. "La Merci"
CHATEAU Robert	Clinique neurologique CHR LES SABLONS
CHIBON Pierre	Biologie animale
COLIN DE VERDIERE Yves	Mathématiques pures
COUDERC Pierre	Anatomie pathologique CHR LES SABLONS
CRABBE Pierre détaché	C.E.R.M.O.
CUSSAC Max	Chimie thérapeutique Fac. LA TRONCHE
CYROT Michel	Physique du solide
DAUMAS Max	Géographie
DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELOBEL Claude	M.I.A.G. Mathématiques appliquées
DELORMAS Pierre	Pneumo-phtisiologie CHR Pav. D1
DEMENGE Charles	Pharmacodynamique Fac. LA TRONCHE
DENIS Bernard	Clinique cardiologique CHR LES SABLONS
DEPORTES Charles	Chimie minérale
DESRE Pierre	Electrochimie
DODU Jacques	Mécanique appliquée IUT 1
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DUCROS Pierre	Cristallographie
FAURE Jacques	Médecine légale (interne & toxicologie) SABLONS
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques pures
GAGNAIRE Didier	Chimie physique
GASTINEL Noël	Analyse numérique Mathématiques appliquées
GAVEND Jean-Michel	Pharmacologie Fac. "La Merci"
GEINDRE Michel	Electro-radiologie CHR LES SABLONS
GERBER Robert	Mathématiques pures
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
IDELMAN Simon	Physiologie animale

MM. JANIN Bernard	Géographie
JEANNIN Charles	Pharmacie galénique Fac. MEVLAN
JOLY Jean-René	Mathématiques pures
JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
KAHANNE André détaché	Physique
Mme KAHANNE Josette	Physique
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
KUPTA Yvon	Mathématiques pures
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARME Jean	Biologie cellulaire Fac. MEVLAN
Mme LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM. LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LATREILLE René	Chirurgie thoracique CHR LES SABLONS
LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique Fac. LA TRONCHE
LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
DE LEIRIS Joël	Biologie
LE NOC Pierre	Bactériologie virologie Fac. "La Merci"
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Jean-Marie	Sciences nucléaires I.S.N.
LOUP Jean	Géographie
LUU DUC Cuong	Chimie générale et minérale Fac. LA TRONCHE
MACHE Régis	Physiologie végétale
MALINAS Yves	Clinique obstétricale CHR pav. maternité
Mlle MARIOTTE Anne-Marie	Pharmacognosie Fac. LA TRONCHE
MM. MAYNARD Roger	Physique du solide
MAZARE Yves	Clinique médicale A CHR pav. D. Villard
MICHEL Robert	Minéralogie et pétrographie (géologie)
MICLOUD Max	Clinique maladie infectieuses CHR LES SABLONS
MOURIQUAND Claude	Histologie Fac. "La Merci"
NEGRE Robert	Génie civil IUT 1
NOZIERES Philippe	Spectrométrie - Physique
OMONT Alain	Astrophysique
OZENDA Paul	Botanique (biologie végétale)
PAYAN Jean-Jacques détaché	Mathématiques pures
PEBAY PEYROULA Jean-Claude	Physique
PERRET Jean	Sémiologie médicales (neurologie)
PERRIAUX Jacques	Géologie

MM. PERRIER Guy	Géophysique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
RACHAIL Michel	Clinique médicale B CHR Calmettes Guérin
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique
Mme RENAUDET Jacqueline	Bactériologie Fac. LA TRONCHE
MM. REVOL Michel	Urologie CHR LES SABLONS
RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme RINAUDO Marguerite	Chimie CERMAV
MM. ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie Fac. LA TRONCHE
DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie CHR LES SABLONS
SARRAZIN Roger	Clinique chirurgicale B CHR LES SABLONS
Mme SEIGLE MURANDI Françoise	Botanique et crytomanie Fac. MEVLAN
MM. SENDEL Philippe	Biologie animale
SERGERAERT Francis	Mathématiques pures
SIBILIE Robert	Construction mécanique IUT 1
SOUTIF Michel	Physique
TANCHE Maurice	Physiologie Fac. "La Merci"
VAILLANT François	Zoologie
VALENTIN Jacques	Physique nucléaire I.S.N.
VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
VAUQUOIS Bernard	Mathématiques appliquées
Mme VERAIN Alice	Pharmacie galénique Fac. MEVLAN
MM. VERAIN André	Biophysique Fac. "La Merci"
VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale Fac. "La Merci"
VIALON Pierre	Géologie

PROFESSEURS DE 2^{ème} CLASSE

MM. ADIBA Michel	Mathématiques pures
ARMAND Yves	Chimie IUT 1
ARMAND Gilbert	Géographie
AURIAULT Jean-Louis	Mécanique
BEGUIN Claude	Chimie organique
BOEHLER Jean-Paul	Mécanique
BOITET Christian	Mathématiques appliquées
BORNAREL Jean	Physique
BOUTHINON Michel	EEA. IUT 1
BRUGEL Lucien	Energétique IUT 1
BRUN Gilbert	Biologie
CASTAING Bernard	Physique
CHARDON Michel	Géographie

MM. CHEIKIAN Alain	EEA IUT 1
CHENAVAS Jean	Physique IUT 1
COHENADDAD Jean-Pierre	Physique
CONTE René	Physique IUT 1
DENEUVILLE Alain	Physique
DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
DOUCE Roland	Physiologie végétale
DUFRESNOY Alain	Mathématiques pures
GASPARD Francis	Physique
GAUTRON René	Chimie
GIDON Maurice	Géologie
GIGNOUX Claude	Sciences nucléaires I.S.N.
GOSSE Jean-Pierre	EEA IUT 1
GROS Yves	Physique IUT 1
GUITTON Jacques	Chimie
HACQUES Gérard	Mathématiques appliquées
HERBIN Jacky	Géographie
HICTER Pierre	Chimie
JOSELEAU Jean-Paul	Biochimie
KERCKOVE Claude	Géologie
KUHN Gérard	Physique IUT 1
LEBRETON Alain	Mathématiques appliquées
Mme LONGEQUEUE Nicole	Sciences nucléaires I.S.N.
MM. LUCAS Robert	Physiques
LUNA Domingo	Mathématiques pures
MASCLE Georges	Géologie
MICHOULIER Jean	Physique IUT 1
Mme MINIER Colette	Physique IUT 1
MM. NEMOZ Alain	Thermodynamique (CNRS - CRTBT)
NOUGARET Marcel	Automatique IUT 1
OUDET Bruno	Mathématiques appliquées
PEFFEN René	Métallurgie IUT 1
PELMONT Jean	Biochimie
PERARD Jacques	EEA IUT 1
PERRAUD Robert	Chimie IUT 1
PERRIN Claude	Sciences nucléaires I.S.N.
PFISTER Jean-Claude détaché	Physique du solide
PIBOULE Michel	Géologie
PIERRE Jean-Louis	Chimie organique

MM. RAYNAUD Hervé
ROBERT Gilles
ROBERT Jean-Bernard
ROSSI André
SAKAROVITCH Michel
SARROT REYNAUD Jean
SAXOD Raymond
Mme SOUTIF Jeanne
MM. SCHOOL Pierre-Claude
STUITZ Pierre
SUBRA Robert
VIDAL Michel
VIVIAN Robert

Mathématiques appliquées
Mathématiques pures
Chimie physique
Physiologie végétale
Mathématiques appliquées
Géologie
Biologie animale
Physique
Mathématiques appliquées
Mécanique
Chimie
Chimie organique
Géographie

PROFESSEUR SANS CHAIRE (médecine)

MM. BARGE Michel
BOST Michel
BOUCHARLAT Jacques
CHAMBAZ Edmond
COLOMB Maurice
COULOMB Max
Mme ETERRADOSSI Jacqueline
MM. GROULADE Joseph
HOLLARD Daniel
HUGONOT Robert
JALBERT Pierre
MAGNIN Robert
PHELIP Xavier
RACINET Claude
REYMOND Jean-Charles
STIEGLITZ Paul
VROUSOS Constantin

Neuro-chirurgie CHR LES SABLONS
Pédiatrie CHR Enfants 1
Psychiatrie Hôpital Sud
Biochimie (hormonologie) CHR Pav. P. Gérin
Biochimie Hôpital Sud
Radiologie Hôpital Sud
Physiologie Fac. "La Merci"
Biochimie (A) CHR LES SABLONS
Hématologie CHR LES SABLONS
Gérontologie CHR Pav. Chatin
Histologie Fac. "La Merci"
Hygiène Fac. "La Merci"
Rhumatologie CHR LES SABLONS
Gynécologie obstétrique Hôpital Sud
Chirurgie générale 1, rue de la Liberté
Anesthésiologie CHR LES SABLONS
Radiothérapie CHR LES SABLONS

MAITRES DE CONFERENCES AGREGES (médecine)

MM. BACHELOT Yvon
BENABID Alim Louis
BERNARD Pierre
CONTAMIN Charles
CORDONNIER Daniel

Endocrinologie CHR LES SABLONS
Médecine et chirurgie CHR LES SABLONS
Gynécologie obstétrique CHR Pav. P. Gérin
Chirurgie thoracique CHR LES SABLONS
Néphrologie CHR LES SABLONS

MM. CROUZET Guy	Radiologie CHR LES SABLONS
DEBRU Jean-Luc	Médecine interne CHR LES SABLONS
DUPRE Alain	Chirurgie générale CHR LES SABLONS
DYON Jean-François	Chirurgie infantile CHR LES SABLONS
FAURE Claude	Anatomie et organogénèses Fac. "La Merci"
FAURE Gilbert	Urologie CHR LES SABLONS
FLOYRAC Roger	Biophysique Fac. "La Merci"
FOURNET Jacques	Hépto-gastro-entérologie CHR LES SABLONS
GIRARDET Pierre	Anesthésiologie CHR LES SABLONS
GUIDICELLI Henri	Chirurgie générale CHR LES SABLONS
GUIGNIER Michel	Thérapeutique (réanimation) CHR LES SABLONS
JUNTIEN-LAVILLAUVROY Claude	Clinique ORL CHR LES SABLONS
KOLODIE Lucien	Hématologie biologie CHR LES SABLONS
DETOUBLON Christian	Chirurgie générale CHR LES SABLONS
MASSOT Christian	Médecine interne CHR Pav. D. Villars
MOUILLON Michel	Ophthalmologie CHR LES SABLONS
PARAMELLE Bernard	Pneumologie CHR Pav. D2
RAMBAUD Pierre	Pédiatrie CHR Médecine Néonatale
RAPHAEL Bernard	Stomatologie CHR LES SABLONS
SCHAERER René	Cancérologie CHR LES SABLONS
SEIGNEURIN Jean-Marie	Bactériologie-virologie Fac. "La Merci"
SOTTO Jean-Jacques	Hématologie CHR LES SABLONS
STOEBNER Pierre	Anatomie-pathologie CHR LES SABLONS



à ISMAIL ABABOU et BOUALEM BOUMELIR

à leurs descendants, à commencer

par : Mohamed et Néfissa ou

Néfissa et Mohamed...





REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides (anciennement Groupe des Transitions de Phases) du C.N.R.S. Monsieur B.K. CHAKRAVERTY m'y a accueilli, je lui en suis reconnaissant.

Monsieur A. DENEUVILLE, Professeur à l'U.S.M.G., a assuré la direction de cette thèse. Je lui exprime toute ma gratitude.

Je remercie Monsieur P. BARUCH, Professeur à l'Université Paris 7, d'avoir accepté la présidence de mon jury.

Messieurs M. BENMALEK, Professeur à l'U.S.T.H.B. d'Alger, et J. DIXMIER, Maître de Recherche au C.N.R.S. Bellevue, ont accepté de siéger dans mon jury. Je leur en suis très reconnaissant.

Que mon ami H. HAMDI trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir maintenu d'un bout à l'autre de cette étude un contact critique nécessaire.

J'ai été considérablement aidé par M. BRUNEL, C. CHAUSSAT et H. ROUX-BUISSON qui m'ont permis d'effectuer toute une série d'expériences décisives.

Les nombreuses discussions que j'ai eues avec Monsieur D. JOUSSE m'ont permis d'éclaircir bien des questions.

Les mesures nucléaires ont été effectuées par Monsieur M. TOULEMONDE, qu'il en soit ici remercié.

Je remercie très sincèrement toute l'équipe du Centre de Calculs de l'Institut des Sciences Nucléaires de Grenoble pour leur disponibilité.

Tous mes remerciements également à mes camarades techniciens : C. BIANCHIN et R. BIRAGHI qui m'ont apporté leur aide et leur sympathie tout au long de ce travail.

La virtuosité et la patience de Mademoiselle L. LOTITO ont fait de ces pages ce qu'elles sont. Un grand merci.

Egalement tous mes remerciements à Mesdames Y. CAMAND et Y. TREVISSON qui ont assuré respectivement la reliure et le tirage de ce mémoire.

**
*
**

SOMMAIRE

	<u>page</u>
A - <u>INTRODUCTION</u>	1
I. Sujet de la thèse : Etude du silicium microcristallin	3
II. Préparation et caractérisation du silicium microcristallin	4
III. Silicium microcristallin : Mise à jour	5
Bibliographie - A	9
B - <u>RAPPELS DES MODELES ANTERIEURS</u>	11
I. Introduction	13
II. Vibrations du réseau	14
II.1. Techniques d'investigation	14
II.2. Spectroscopie de vibration des liaisons silicium- hydrogène	17
a) Les modes	17
b) L'environnement local	20
c) Détermination du contenu en hydrogène	22
d) Stabilité de l'hydrogène	24
II.3. Spectroscopie Raman	24
II.4. Dimension des microcristallites	27
III. Transitions électroniques	29
III.1. La structure de bande	29
III.2. Front d'absorption	31
a) Coefficient d'absorption dans c-Si	32
b) Coefficient d'absorption dans le joint	33
IV. Conduction électrique	37
IV.1. Conduction électrique dans un film mince de silicium polycristallin	37
a) Modèle des pièges aux joints de grains	39
b) Cas des états pièges monovalents aux joints de grains	40
IV.2. Théorie du milieu effectif	42
IV.3. Conduction électrique dans les matériaux amorphes	43

	<u>page</u>
V. Résumé	45
Bibliographie - B	47
C - <u>DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET PREPARATION</u>	51
I. Techniques expérimentales	53
I.1. Glow-discharge	53
a) Principe de la décharge luminescente	53
b) Réactions chimiques au niveau des surfaces	55
c) Dispositif de dépôt	56
I.2. Diffusion Raman	59
I.3. Diffraction par les rayons X sous incidence rasante	60
I.4. Réaction nucléaire à l'azote 15	62
I.5. Absorption optique	63
I.6. Absorption infrarouge	67
I.7. Conductivité électrique	70
II. Préparation	71
II.1. But	71
II.2. Plan de la manipulation	72
II.3. Vitesse de dépôt	74
Bibliographie - C	77
D - <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	79
I. Induction de la cristallisation à 300°C	81
I.1. Diffusion Raman	81
I.2. Diffraction X	85
I.3. Spectroscopie de vibration infrarouge	89
a) Absorption infrarouge en fonction du flux	89
b) Absorption infrarouge en fonction de la puissance HF	91
c) Déconvolution des stretching modes	91

	<u>page</u>
I.4. Evolution des concentrations d'hydrogène	95
a) Avec le flux	95
b) Avec la puissance HF	97
I.5. Absorption optique - Conductivité coplanaire	97
a) Spectres $\alpha(h\nu)$	
b) Evolution du gap optique	99
c) Conductivité coplanaire	101
I.6. Résumés et commentaires	103
II. Effets de la température sur le microcristallin	105
II.1. Résultats de diffusion Raman	105
II.2. Résultats de diffraction X	107
II.3. Spectroscopie de vibration IR	109
II.4. Hydrogène incorporé dans les couches	109
II.5. Absorption optique et conductivité électrique	111
a) Absorption optique	111
b) Conductivité électrique	113
E - <u>DISCUSSION</u>	115
I. Introduction	117
II. Etude du silicium microcristallin obtenu à 300°C	119
II.1. Structure du matériau	119
II.2. Evolution et répartition de l'hydrogène incorporé	123
II.3. Caractéristiques électroniques	127
a) Absorption optique	127
b) Conductivité électrique	129
III. Effets de la température sur le microcristallin	131
III.1. Evolution de la concentration d'hydrogène incorporé	131
III.2. Evolution de la structure de la matrice de silicium	134
III.3. Evolution de l'absorption optique	135
III.4. Evolution de la conductivité	137

	<u>page</u>
III.5. Espace de préparation du matériau microcristallin	138
Bibliographie - E	139
<u>CONCLUSION</u>	141



A - INTRODUCTION

I. SUJET DE LA THESE : ETUDE DU SILICIUM MICROCRISTALLIN

Nos travaux ont été effectués au sein de l'Equipe "Interfaces et Silicium Amorphe" du Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides (L.P.E.S.), anciennement Groupe des Transitions de Phases (G.T.P.) du C.N.R.S.

Les travaux de cette équipe portent^(A-1) sur la détermination de la nature des déformations ou défauts et des caractéristiques des états localisés correspondants, de réseaux de silicium à différents niveaux de désordre.

Ses résultats, jusqu'ici, portent principalement sur a-Si:H où l'on veut préciser le désordre dans le matériau, sa relation avec les états localisés, connaître les propriétés particulières qui en résultent et montrer une utilisation spécifique de ces propriétés particulières.

A la préparation par pulvérisation R.F. d'une cible cristalline (production de films toujours amorphes et contenant de l'argon) s'est ajoutée, depuis 1980, une technique souple basée sur la décomposition du silane SiH_4 par un plasma ou une température pour une large gamme de caractéristiques de plasma (débit, puissance, ..) et de température de dépôt. Elle permet de produire aussi bien des couches amorphes que des couches polycristallines, suivant les conditions de dépôt. Plus précisément, on dira que ces couches sont microcristallines, parce que leur taille de grain varie de 30 à 130 Å, ce qui leur donne des propriétés particulières, intermédiaires entre celles d'un amorphe et celles du matériau polycristallin usuel (taille de grain ≥ 400 Å). Bien que les règles de sélection du matériau cristallin existent, le volume de la zone perturbée assurant la transition entre deux grains, par rapport au coeur du grain, devient beaucoup plus important que pour les couches polycristallines usuelles, et il reste un faible désordre résiduel dans le coeur du grain lui-même.

On interprète les résultats sur a-Si:H dans une description deux phases du matériau (ilots peu désordonnés, jointifs à travers un tissu plus désordonné) qui accentue sa parenté avec le matériau microcristallin.

Il existe actuellement peu de mesures sur les couches minces de silicium microcristallin. L'étude de telles couches, préparées par décomposition thermique de silane à basse pression (L.P.C.V.D.) à $T > 550^{\circ}\text{C}$, a fait l'objet des travaux d'un chercheur de notre équipe^(A-2) qui a observé le passage amorphe-polycristallin autour de 630°C .

L'objet de la présente thèse a été d'abaisser la température de cristallisation, en préparant les couches par glow-discharge (décomposition assistée plasma) du silane à $T < 550^{\circ}\text{C}$, puis de préciser la structure du grain et du joint de grain, et enfin, de regarder l'influence de ces derniers sur les propriétés optiques et le transport.

II. PREPARATION ET CARACTERISATION DU SILICIUM MICROCRISTALLIN

Nous avons produit nos couches minces de silicium microcristallin hydrogéné $\mu\text{Si:H}$ par glow-discharge de silane dilué dans de l'hydrogène ($\text{SiH}_4 + \text{H}_2$). La préparation de ces films a tenu une place importante dans notre travail. Il faut, néanmoins, préciser que les mécanismes de nucléation et de croissance des couches, extrêmement complexes pour une décomposition plasma, ne sont pas abordés dans cette thèse. On se limitera ici à citer quelques résultats de groupes de recherche travaillant sur ce domaine.

Notre contribution à la caractérisation du silicium microcristallin s'est faite principalement à travers des mesures optiques. Les informations qu'on en a déduit sur les excitations élémentaires et sur le désordre atomique, nous permettent d'interpréter les propriétés structurales et électroniques de

notre matériau. Nous avons alors étudié l'effet du désordre et de la taille de grain (contrôlés par les conditions de préparation) sur la structure, l'absorption optique et le transport dans ce matériau.

C'est ainsi qu'on a été amené à préciser le rôle de l'hydrogène sur les propriétés de nos couches. On a alors mesuré la concentration d'hydrogène totale par réaction nucléaire. On a complété cette étude par des mesures optiques d'absorption infrarouge. La structure de la matrice de silicium a été étudiée par diffusion Raman et par diffraction aux rayons X.

La structure de bande a été caractérisée principalement par la largeur de la bande interdite obtenue par absorption optique dans le visible. Les phénomènes de transport ont été étudiés à travers la conductivité électrique des couches.

Du point de vue technologique, les films de silicium microcristallin bénéficient des avantages bien connus des couches minces (technique d'élaboration assez simple, dépôt en grandes surfaces, utilisation de substrats "bon marché", ...) pourraient trouver des applications spécifiques dans le domaine des photopiles solaires ou de la microélectronique en couches minces.

III. SILICIUM MICROCRISTALLIN : MISE A JOUR

Jusqu'à présent, les études ont surtout porté sur les couches minces polycristallines (diamètre de grain excédant 400 \AA) et presque exclusivement sur leur conductivité à fort dopage p ou n parce que ces couches sont habituellement utilisées comme lignes de courant en microélectronique.

Veprek (en 1968 déjà) a montré^(A-3) qu'il était possible de produire des échantillons de semiconducteurs microcristallins par la technique du transport chimique dans un plasma d'hydrogène. Dans des travaux récents, Veprek et ses collaborateurs^(A-4) continuent d'utiliser la même approche pour étudier la cinétique et les conditions de dépôt direct de films $\mu.c.$ Ce groupe de Zurich suggère que, sous les conditions d'établissement de l'équilibre chimique, des "nuclei" stables se forment et induisent une croissance microcristalline^(A-5).

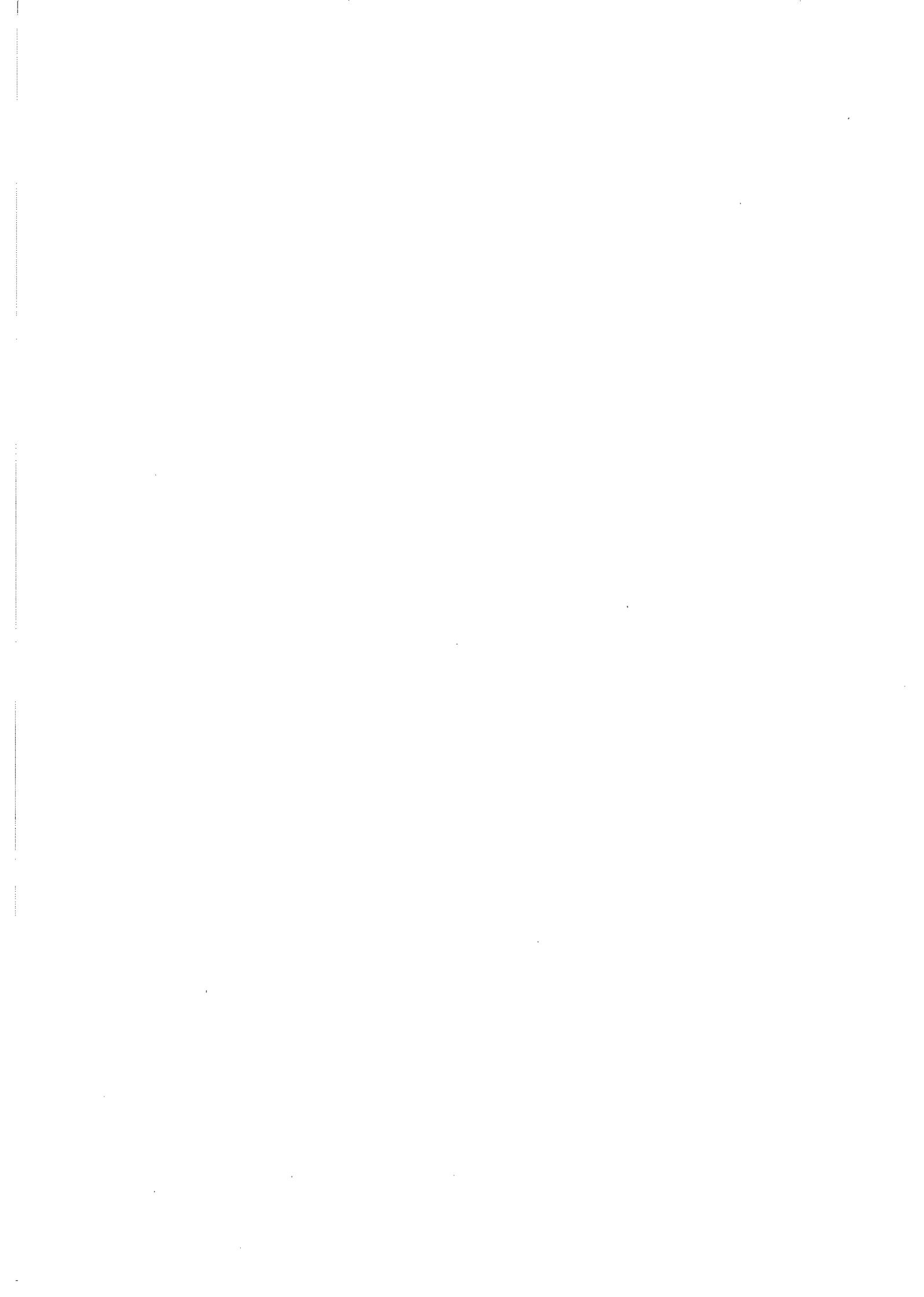
En même temps, des groupes de recherches nippons^(A-6) fabriquent des couches minces de silicium microcristallin à partir d'une technique largement utilisée pour la préparation de films amorphes : le glow-discharge du silane. Dans ce cas, l'équilibre chimique est approché par une forte dilution ($< 1 \%$) du SiH_4 dans de l'hydrogène, ou par utilisation d'une puissance RF supérieure à celle utilisée pour obtenir de l'amorphe^(A-7). Le seuil de cristallisation pour les couches non dopées se situe à une température supérieure à celle observée par les Suisses, et les deux techniques n'étant pas identiques produisent des échantillons cristallins à propriétés morphologiques et électroniques assez différentes^(A-8). Spear et son groupe^(A-9) à Dundee s'intéressent aussi au silicium microcristallin et apportent une contribution importante à l'étude de mesures électriques de ce matériau non homogène, qu'ils produisent par glow-discharge de silane dissocié à très haute fréquence.

Notre équipe^(A-10) a fabriqué des couches minces de silicium microcristallin par CVD à $T_s \approx 640^\circ C$, puis a montré qu'on pouvait abaisser cette température par post-traitement par plasma doux d'hydrogène :

Dans ce qui suit, nous allons alors présenter :

- Les phénomènes mis en jeu dans chacune de nos mesures de caractérisation
- L'évolution des propriétés de notre matériau avec le degré de microcristallisation.

Nous pourrions alors proposer un modèle structural basé sur nos résultats de diffraction par les RX et de spectroscopie de vibration. Les résultats de mesures d'absorption optique et de transport seront alors discutés à partir de ce modèle.

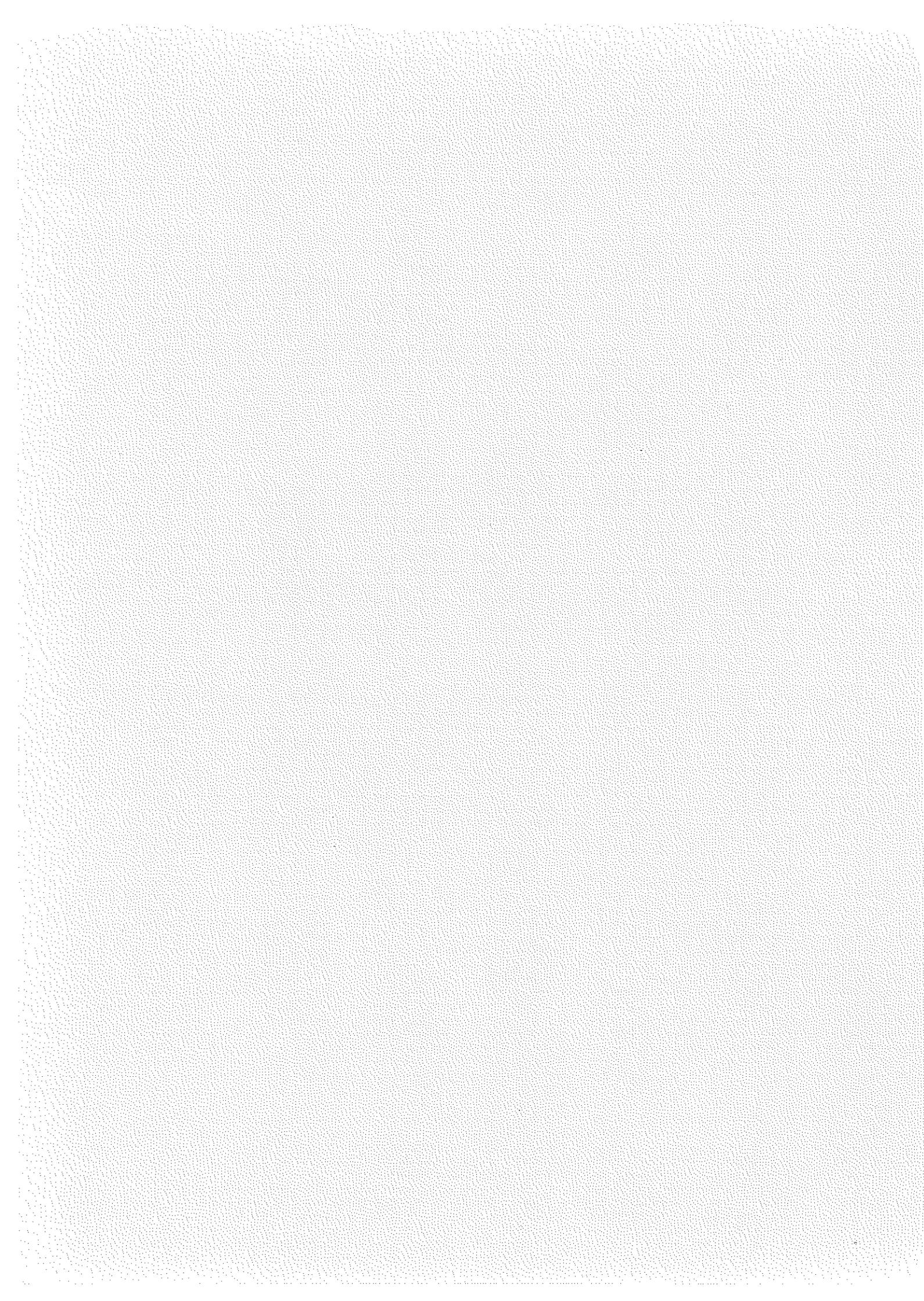


BIBLIOGRAPHIE - A

1. Pour plus de détails, regarder par exemple le rapport d'activité du laboratoire. On y trouvera la liste des publications de notre équipe pour les deux dernières années.
2. E. Bustarret, Thèse de 3e Cycle, Paris VI (1982).
3. S. Veprek, V. Marecek, Solid State Electr. 11, 683 (1968).
4. Z. Iqbal, S. Veprek, J. Phys. C, 15, 377 (1982).
5. S. Veprek, Z. Iqbal, F.A. Sarott, Philos. Mag. B, 45, 137 (1982).
6. - A. Matsuda, S. Yamasaki, K. Nakagawa, H. Okushi, K. Tanaka, S. Iizima, M. Matsumura, H. Yamamoto, Japan J. Appl. Phys. 19, L305 (1980).
- T. Hamasaki, H. Kurata, M. Hirose, Y. Osaka, Appl. Phys. Lett. 37, 1084 (1980).
- S. Usui, M. Kikuchi, J. Non Cryst. Sol. 34, 1 (1979).
7. Y. Uchida, T. Ichimura, M. Ueno, M. Ohsawa, J. de Physique C4, 42, 265 (1981).
8. Y. Mishima, S. Miyazaki, M. Hirose, Y. Osaka, Phil. Mag. B, 46, 1 (1982).
9. - W.E. Spear, G. Willeke, P.G. Lecomber, A.G. Fitzgerald, J. de Physique C4, 42, 257 (1981).
- G. Willeke, W.E. Spear, D.I. Jones, P.G. Le Comber, Philos. Mag. B, 46, 177 (1982).
10. E. Bustarret, B. Ranchoux, H. Hamdi, A. Deneuveille, S. Huant, P. Depelsenair, Proc. 16th Int. Conf. Physics of Semiconductors, Montpellier, sept. 1982.



B - RAPPELS DES MODELES ANTERIEURS



I. INTRODUCTION

Nous commençons par rappeler l'origine de l'absorption α dans la gamme spectrale IR/visible, puis, suivant le domaine d'énergie considéré, nous présenterons les mesures permettant l'étude de la physicochimie du matériau ou des propriétés électroniques.

On rappelle^(B-1) qu'en optique, un solide est caractérisé par la donnée de son indice complexe $n_c = n + ik$ ou par la donnée de sa constante diélectrique complexe $\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2 = (n + ik)^2$

On définit le coefficient d'absorption par $\alpha = 4\pi \frac{k}{\lambda} = \frac{\omega \epsilon_2}{n_1 c}$

k = coefficient d'extinction

n = indice de réfraction

λ = longueur d'onde

ω = fréquence

c = célérité de la lumière.

On utilise principalement ϵ_2 (partie imaginaire de la constante diélectrique) pour les calculs théoriques, alors que la préférence va à α pour les résultats expérimentaux.

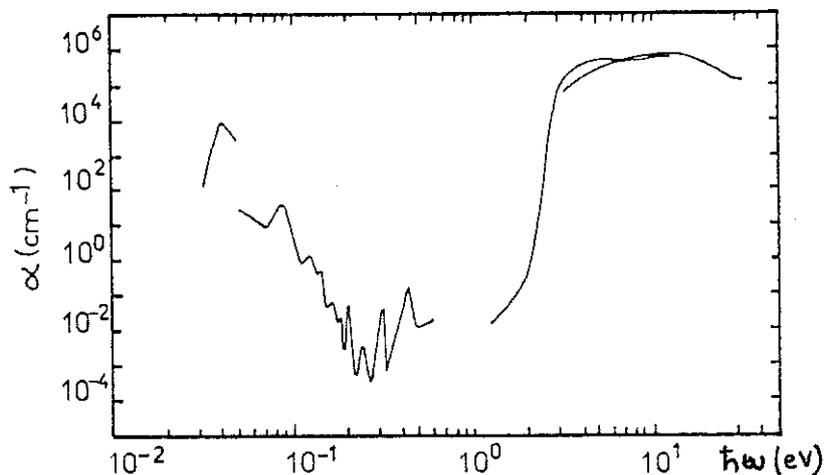


Fig. 1 : Spectre d'absorption caractéristique des semiconducteurs amorphes obtenu par compilation de différents résultats. D'après M.L. Theye^(B-2).

Dans cette large gamme spectrale (I.R./U.V.), l'absorption présente une région centrale (α très faible) encaissée entre 2 bandes d'absorption importantes, qui ont, en fait, des origines très différentes : la partie à haute énergie provient d'absorption électronique, alors que la partie à basse énergie provient des vibrations des différentes liaisons.

II. VIBRATIONS DU RESEAU

II.1. Techniques d'investigation

La bande d'absorption à basse énergie qui limite la transparence, a pour origine les vibrations atomiques des liaisons Si-Si et Si-H.

La technique optique largement utilisée pour cette étude est la spectroscopie de vibration. Elle peut se faire par deux types de mesures : l'absorption infrarouge ou la diffusion Raman.

L'absorption infrarouge est due à la création de dipôles électriques par les vibrations du réseau ^(B-3) ; et les spectres de diffusion Raman à un changement de fréquence de la lumière due à la modulation de la polarisabilité électronique par les vibrations du réseau.

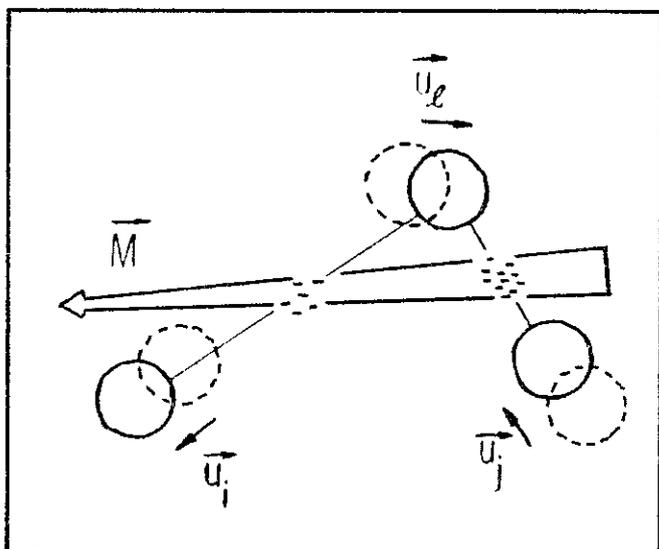


Fig. 2 : Mécanisme d'activité infrarouge (d'après Alben^(B-3)).

Les vibrations du réseau créent un déplacement de la charge des liaisons. Il en résulte un moment dipolaire électrique local \vec{M} .

Dans un cristal, on peut décrire les processus d'interaction par des transitions à un phonon. Ces transitions conservent l'énergie E ainsi que le vecteur d'onde \vec{k} , et obéissent à des règles de sélection basées sur des considérations de symétrie.

Il faut noter que ces considérations de symétrie conduisent à des règles de sélection différentes selon qu'on s'intéresse à un effet vectoriel (absorption I.R.) ou à un effet tensoriel (diffusion Raman). C'est ainsi que c-Si ne présente pas d'absorption I.R. (à un phonon) car le moment dipolaire dans une cellule unité est nul, alors qu'on observe une raie Raman à la fréquence du phonon optique transversal au centre de la zone de Brillouin.

Dans un solide non cristallin, l'absence d'ordre à grande distance relaxe la loi de conservation du vecteur d'onde. Les règles de sélection étant levées, tous les phonons peuvent participer aux processus d'interaction.

Silicium hydrogéné : Comme la masse atomique de l'hydrogène est relativement faible devant celle du silicium, les vibrations des liaisons Si-H apparaissent à des fréquences supérieures à celles des vibrations du réseau Si-Si.

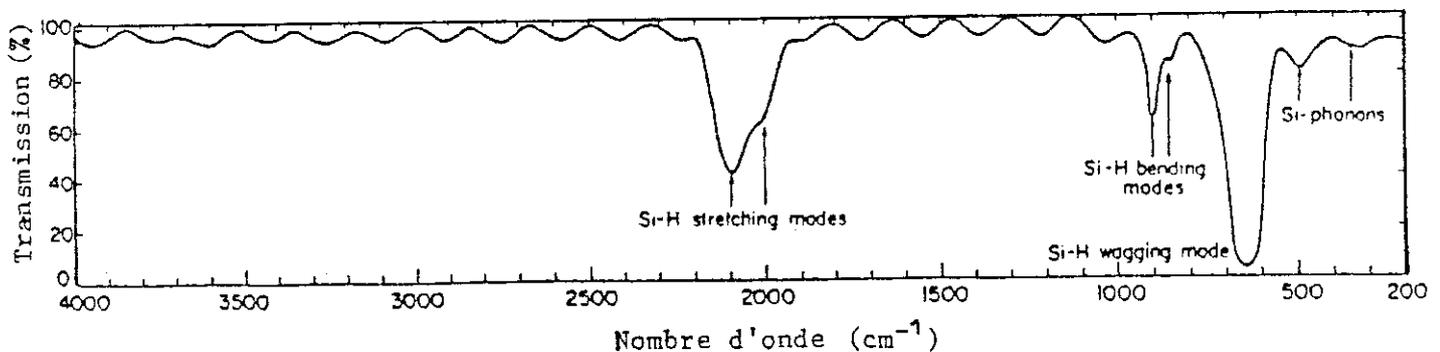


Fig. 4 : Spectre de transmission IR (d'après Freeman^(B-6)).

Pour clarifier la suite, nous préférons séparer dès maintenant la spectros-

Fig. 3 : Mécanismes de diffusion Raman (d'après Kittel^(B-4)),

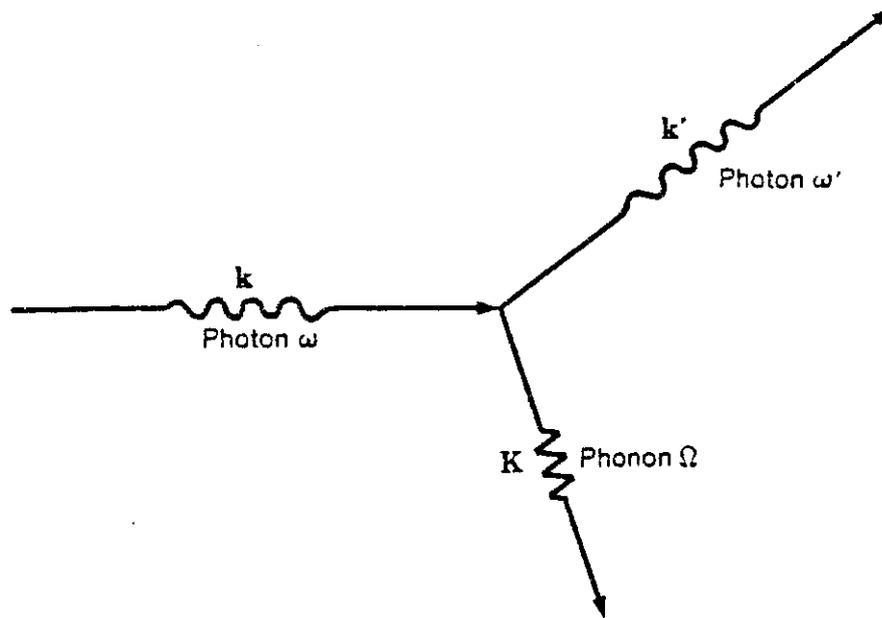


Fig. 3a : Diffusion inélastique d'un photon de vecteur d'onde k , avec production d'un phonon de vecteur d'onde K . Le photon diffusé a un vecteur d'onde k' .

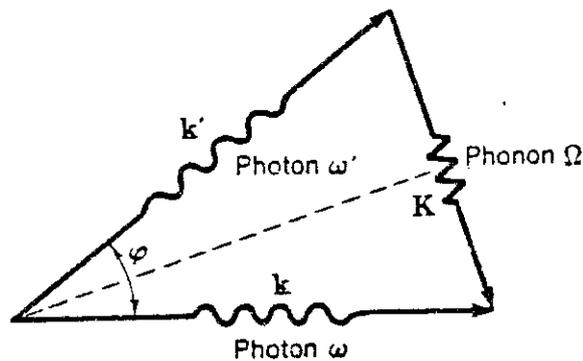


Fig. 3b : Diagramme d'équilibre des quantités de mouvement pour le processus de la figure 3a. Si $k = k'$, le triangle est isocèle. La base du triangle est $K = 2 k \sin \frac{1}{2} \phi$.

copie de vibration des liaisons Si-H, de la spectroscopie de vibration du réseau Si-Si.

II.2. Spectroscopie de vibration des liaisons silicium-hydrogène

Nous ne traiterons ici que la spectroscopie de vibration I.R. car, expérimentalement, nous n'avons étudié les liaisons Si-H qu'à travers l'absorption I.R., leur émission Raman étant faible. On peut déduire des mesures I.R. la concentration d'hydrogène totale et sur les différents sites.

De plus, les résultats bibliographiques que nous allons présenter sont principalement relatifs à de l'hydrogène lié à une texture amorphe a-Si:H. En fait, les modes sont très localisés (jusqu'aux Si 2e voisin(s)) et la plupart des calculs sont faits sur des entités locales (Si_3H , Si_2H_2 , ...) qui ne tiennent pas compte de la structure amorphe ou cristalline du matériau. De plus (nous en parlerons par la suite), l'hydrogène ici ne se fixe pas à l'intérieur des cristallites, mais aux joints de grains qui ont une structure proche de l'amorphe.

a) Les modes

La discussion sur la nature des vibrations Si-H se fait habituellement à partir des molécules des polysilanes. On les étend ensuite aux vibrations apparaissant dans les solides, par des corrections de champ local. C'est ainsi que Brodsky^(B-6) en étudiant les spectres I.R. d'échantillons de a-Si:H préparés par glow-discharge ou par pulvérisation R.F., a distingué trois régions de fréquence dans le domaine $400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$, correspondant à trois modes de vibrations des liaisons Si-H (Fig. 6).

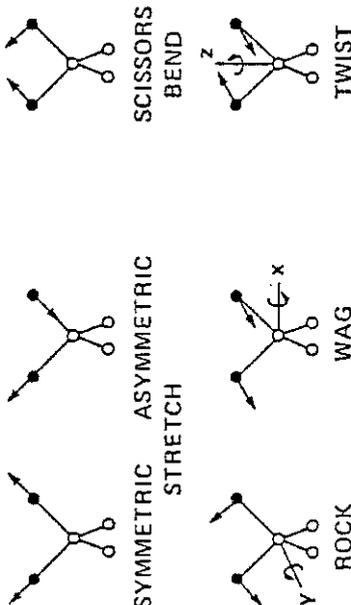
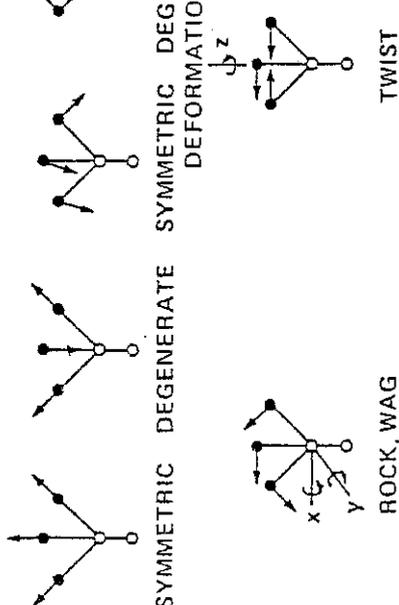
SiH	schéma de la configuration	fréquence (cm ⁻¹)	assignement
SiH ₂	 <p>● H ○ Si</p>	<p>2000 630</p> <p>2090 880 630</p> <p>2090—2100 890 845 630</p>	<p>Stretch Bend</p> <p>Stretch Bend-scissors Rock</p> <p>Stretch Bend-scissors Wag Rock</p> <p>(SiH₂)_n</p>
SiH ₃		<p>2140 907 862 630</p>	<p>Stretch Degenerate deformation Symmetric deformation Rock</p>

Fig. 7 : d'après Lucovsky et al. (B-7)

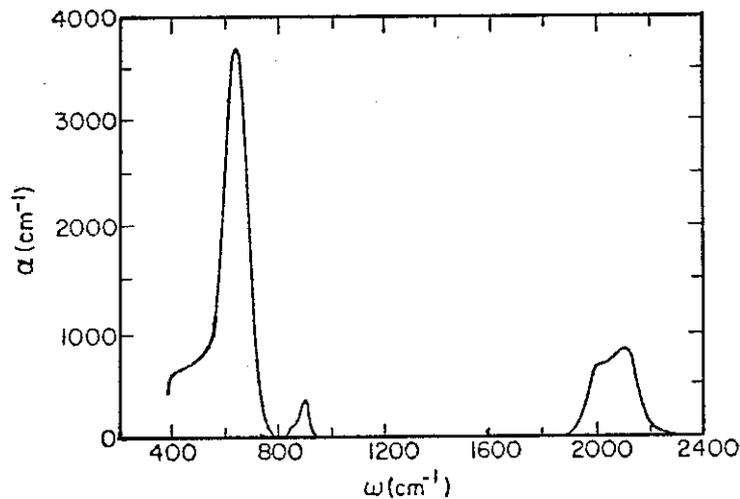


Fig. 6 : Spectre d'absorption IR d'un film de a-Si:H
(d'après Brodsky^(B-6)).

- * Wagging mode : dans ce pic intense centré autour de 640 cm⁻¹, il est difficile de séparer les composantes SiH, SiH₂ et SiH₃
- * Bending mode : dans ce pic de faible intensité, la composante SiH₂ se manifeste à 890 cm⁻¹. Quant à l'épaule autour de 845 cm⁻¹, il proviendrait de SiH₃ ou de (SiH₂)_n^(B-7)
- * Stretching mode : on a un pic de moyenne intensité, centré autour de 2000 cm⁻¹, et dont on va présenter un peu plus loin la structure fine.

Sur la figure 7, on montre un schéma des configurations proposées par Lucovsky^(B-7) pour les différentes fréquences de vibration infrarouge des liaisons Si-H.

b) L'environnement local

Smith^(B-8) a fait, en 1959, des études spectroscopiques sur du silane substitué ($\text{SiHR}_1\text{R}_2\text{R}_3$). Il s'est aperçu que les fréquences de vibration $\nu_{\text{Si-H}}$ des liaisons stretching Si-H se déplaçaient systématiquement avec l'électronégativité des atomes (ou groupes) substitués R_i . Ces différences de fréquence sont associées aux changements des distances interatomiques $d_{\text{Si-H}}$, changements qui résultent des modifications de la distribution électronique d'un atome Si induites par les atomes (ou groupes) substitués.

Plus précisément, quand l'électronégativité des espèces R_i augmente, le degré S des orbitales silicium-hydrogène augmente, diminuant ainsi la distance $d_{\text{Si-H}}$ et augmentant la constante de force effective et la fréquence de vibration $\nu_{\text{Si-H}}$.

La fréquence de vibration de la molécule pour une configuration possible, est donnée par la formule (empirique) de Smith :

$$\nu_{\text{Si-H}} = a + b \sum_{i=1}^3 E(\text{R}_i)$$

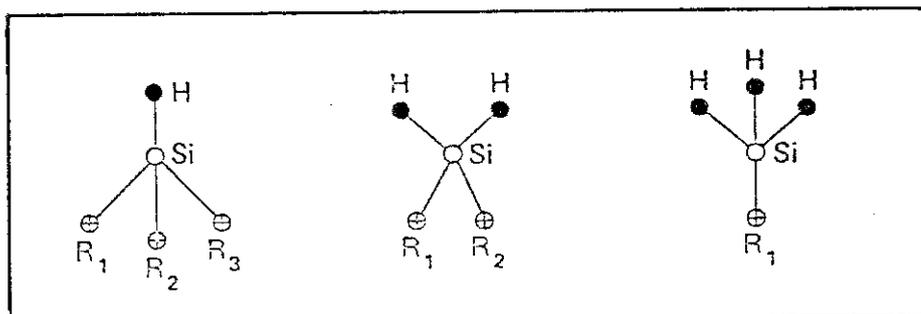
(a) et (b) étant des constantes

$E(\text{R}_i)$ mesure l'électronégativité du substitut R_i .

Lucovsky^(B-9) a montré que dans le solide, les fréquences du mode stretching pour Si-H peuvent être déduites de cette même formule empirique.

Il a alors estimé $\nu_{\text{Si-H}}$ pour les trois types de molécule de silane substitué :

Fig. 8



$$\nu_{\text{Si-H}} (\text{SiH R}_1\text{R}_2\text{R}_3) = 1704.7 + 34.7 \sum_{i=1}^3 \text{SR}(\text{R}_i)$$

$$\nu_{\text{SiH}} (\text{SiH}_2 \text{R}_1\text{R}_2) = 1956.3 + 25.4 \sum_{i=1}^2 \text{SR}(\text{R}_i)$$

$$\nu_{\text{SiH}} (\text{SiH}_3 \text{R}_1) = 2086.1 + 22.5 \text{SR}(\text{R}_1)$$

où il utilise le Stability-Ratio (SR) d'électronégativité.

Avec cette approche, Hiraki et ses collaborateurs^(B-10) ont calculé les fréquences de vibration pour chacune des configurations possibles pour SiH₂ et SiH₃

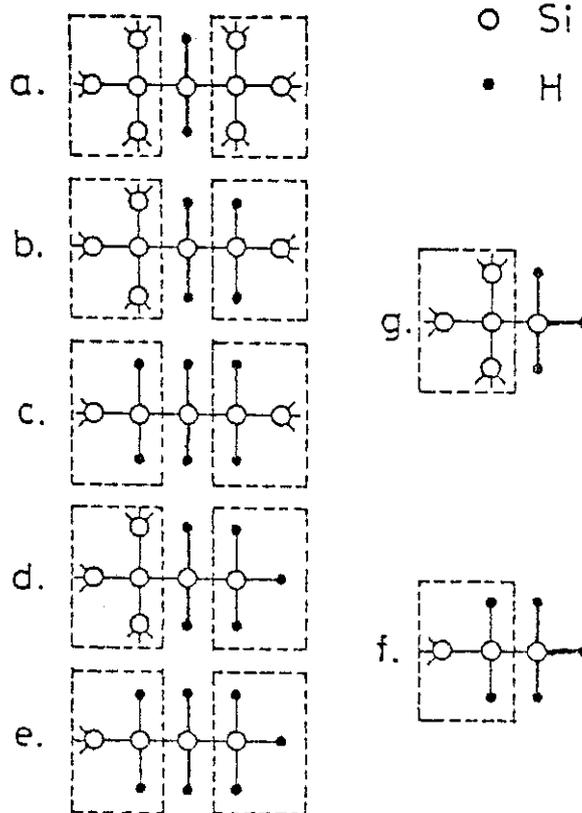


Fig. 9 : Représentation schématisée des configurations Si-H dans c-Si:H d'après Hiraki^(B-10).

Et ils obtiennent :

Si-H : Configuration	Total SR(R)	$\nu_{\text{Si-H}}(\text{cm}^{-1})$ calculé
=Si=H ₂	a.	5.24
	b.	5.67
	c.	6.10
	d.	5.91
	e.	6.34
-Si≡H ₃	f.	3.05
	g.	2.62

Leurs résultats expérimentaux portent sur la position des pics de vibration de silicium cristallisé hydrogéné, fabriqué par reactive sputtering dans une atmosphère H₂.

CONCLUSION

Suivant la position des pics stretching, il sera possible de voir l'environnement local des atomes en SiH₂ ou SiH₃. Il peut aussi exister d'autres sites où l'hydrogène est lié à plusieurs Si^(B-11) (H faiblement liés). Il semble qu'ils concourent de la même façon au mode à 640 cm⁻¹, sans apparaître par ailleurs.

c) Détermination du contenu en hydrogène

L'utilisation de la spectrométrie I.R. pour déterminer quantitativement la concentration d'hydrogène est délicate à manipuler car ces hypothèses sont controversées^(B-12). Une liaison SiH vibrant à la fréquence ω_t contribue

à la constante diélectrique ϵ d'une quantité :

$$\Delta\epsilon(\omega) = \frac{4\pi \cdot N \cdot e_s^{*2} / \mu}{\omega_t^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (\text{Ref. B-13})$$

N = nombre d'oscillateur/unité de volume

γ = facteur de largeur de raie

μ = masse effective = $(1/m_{\text{Si}} + 1/m_{\text{H}})^{-1}$

e_s^* = force d'oscillateur dans le solide

En intégrant $\Delta\epsilon(\omega)$ autour de ω_t sur toute la bande d'absorption, on peut extraire le nombre d'oscillateurs :

$$N = A \cdot \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} \cdot d\omega$$

où :

$$A = \frac{n \cdot c \cdot \omega_t \cdot \mu}{2\pi^2 \cdot e_s^{*2}}$$

On ne peut déterminer N que si l'on connaît la valeur de la force d'oscillateur e_s^* . e_s^* peut être évalué à partir de sa valeur dans un gaz dilué que l'on corrige (correction du champ local) pour le solide.

Cette correction suppose que le solide est un milieu homogène (admissible pour a-Si:H) composé de dipôles, distribués isotropiquement, tous avec la même polarisabilité^(B-13a). La sensibilité de cette correction de champ local au détail du site local a été discuté pour les modes stretching. L'unanimité semble se faire sur son unicité quelque soit le site des modes autour de 640 cm^{-1} ^(B-14). Nous avons toutefois supposé des forces d'oscillateurs uniques pour les vibrations à 2000 et 2100 cm^{-1} , pour distinguer les concentrations des sites SiH et SiH₂. Parallèlement, nous avons évalué l'hydrogène total dans nos échantillons par la réaction nucléaire résonante de l'hydrogène avec ¹⁵N. Cette mesure (décrite en C-1.4.) non destructive, a été effectuée

Strasbourg par M. Toulemonde.

d) Stabilité de l'hydrogène

Parmi les premiers à regarder la stabilité de l'hydrogène dans des couches de a-Si:H déposé par plasma, Fritzsche et son groupe de Chicago^(B-15) ont montré que l'hydrogène n'exodiffusait qu'à des températures supérieures à celle du dépôt.

Carlson^(B-16) ayant étudié la diffusion du deuterium dans une structure a-Si:H/Si:D a montré que cette diffusion se produisait avec une constante $D(T)$ donnée par :

$$D(T) = 1.17 \cdot 10^{-2} \exp(-E_a/kT) \quad \text{où } E_a \approx 1.53 \text{ eV}$$

Ceci implique qu'à 100°C, l'exodiffusion de l'hydrogène n'est significative qu'après 10^4 années.

En conclusion, la stabilité de l'hydrogène signifie que l'hydrogène faiblement lié quand il existe, n'est pas le facteur majeur dans les phénomènes dus aux cycles thermiques au-dessous de la température de dépôt (éventuels effets Staebler-Wronski^(B-17)).

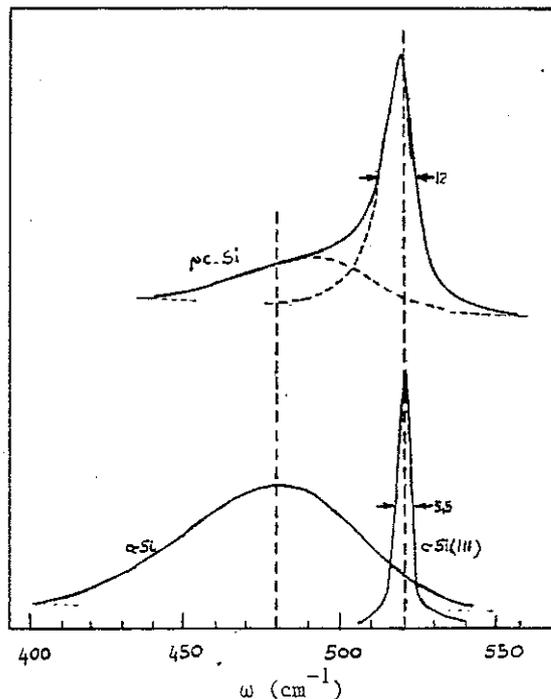
II.3. Spectroscopie Raman

Pour étudier les vibrations du réseau Si-Si dans le microcristallin, nous nous sommes limités à l'étude du spectre de diffusion Raman car, dans le domaine de fréquence $\omega \leq 550 \text{ cm}^{-1}$, le spectre d'absorption I.R. est très faible (II. Introduction).

Une structure microcristalline est constituée de régions où le matériau est ordonné, séparées par des zones "joints de grain" plus désordonnées. Par contraste, la structure amorphe est constituée d'îlots moins désordonnés, jointifs par un réseau plus désordonné.

Le spectre de diffusion Raman du silicium microcristallin, présente deux composantes qui s'élargissent et diminuent en fréquence avec la réduction de la taille des cristallites (B-18, B-19).

Fig. 10



Pour expliquer l'origine et l'évolution de ces deux composantes, Veprek et ses collaborateurs (B-19) ont étudié l'effet de la taille des grains sur du silicium microcristallin, préparé par transport chimique en phase vapeur.

Sur ce matériau, où l'on a diminué progressivement la taille des grains, on remarque que les cristallites finissent par ne plus obéir rigoureusement aux règles de sélection de la diffusion Raman.

En effet, dans un réseau infini de Si monocristallin, la raie Raman qui apparaît à 520 cm⁻¹ (sa largeur à mi-hauteur fait 3.5 cm⁻¹) est attribuée au phonon optique $\Delta k = 0$. Pour un microcristal fini (cristallites de

diamètre $\approx 100 \text{ \AA}$), le mode optique apparaît à une fréquence inférieure à celle du cristal infini^(B-20).

Les modes longitudinaux et transverses du volume, tout comme les modes de surface, contribuent au spectre parce que la diminution de la taille des cristallites transforme la règle de sélection en $\Delta\vec{k} = \epsilon$, ce qui élargit le pic intrinsèque.

Au-dessous de 30 \AA de taille de grain, le silicium microcristallin devient thermodynamiquement instable devant la phase amorphe^(B-21) et seul le mode de surface correspondant à un matériau amorphe subsiste.

Dans le matériau amorphe, le désordre relaxe les règles de sélection, et le spectre d'émission Raman doit refléter la distribution totale de phonons avec des poids différents suivant le mode considéré. On observe en fait un spectre assimilable à la distribution de phonons convolué par une gaussienne, dont la largeur repèrerait le degré de désordre dans le matériau (principalement le tissu). La position du maximum caractériserait la distance moyenne Si-Si dans la zone sensible. On verrait principalement le mode TO dans la zone $430\text{-}520 \text{ cm}^{-1}$.

On peut maintenant expliquer l'origine et l'évolution des deux composants du spectre de diffusion Raman du silicium microcristallin comme suit :

* La composante à haute énergie est dérivée du mode de phonon $\Delta\vec{k} = 0$ du silicium monocristallin. Veprek^(B-19) montre que cette règle de sélection reste valable jusqu'à des tailles de grains autour de $d \approx 120 \text{ \AA}$. Au-dessous, elle se transformerait plutôt en $\Delta k \approx \frac{\pi}{d}$ obtenu empiriquement. Ceci pourrait expliquer l'élargissement de ce pic. Son déplacement serait dû^(B-22) à une expansion de Δa du réseau cristallin.

* La composante à basse énergie, qu'on pourrait appeler "composante amorphe", proviendrait du mode de vibration Si-Si₃ (B-23) des chaînes de silicium à la surface des cristallites. On peut extrapoler au cas d'un réseau continument aléatoire (CRN) où le désordre ayant relaxé les règles de sélection, tous les modes de vibration contribueraient à la diffusion.

On note que la position de cette composante varie expérimentalement entre 498 cm⁻¹ pour des grandes tailles de cristallites et 480 cm⁻¹ pour une structure "petits grains" ou amorphe.

□ Fraction cristalline

L'équipe de Zürich (B-19) évalue la fraction volumique de l'amorphe dans le microcristallin, en calculant le rapport I_a/I_c des intensités intégrées de la phase amorphe (a) et cristalline (c), normalisées en respectant le rapport des forces d'oscillateurs, en supposant que celle de la composante amorphe dans l'intervalle 400-510 cm⁻¹ est la même que pour a-Si.

Le facteur de normalisation pour a-Si est celui calculé par Bermejo et Cardona (B-24) et vaut 0.14.

II.4. Dimension des microcristallites

On vient de voir à travers le Raman que les cristallites évoluaient en taille et en paramètre de maille. Ces deux grandeurs (paramètre de maille et dimension des microcristallites) sont accessibles par des mesures de diffraction par les R.X.

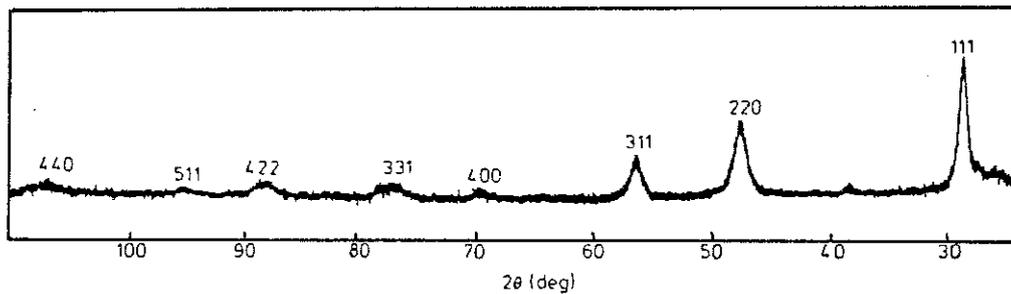


Fig. 11 : Spectre de diffraction X pour un film mince de silicium micro-cristallin (radiation $\text{CuK}\alpha$), d'après Veprek^(B-25).

L'élargissement des raies de diffraction a pour origine le faible diamètre des cristallites. Scherrer^(B-26) a formulé la relation qui existe entre le diamètre D des cristallites et la largeur β d'une raie de diffraction :

$$D = k \cdot \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos\theta_0}$$

où θ_0 est l'abscisse angulaire du maximum de la raie, $k = \text{cte} = 0.89$.

Si on utilise la largeur intégrale de la raie, le diamètre calculé est un diamètre moyen en volume^(B-27). On rappelle que ce diamètre moyen en volume est défini par :

$$\bar{D} = \int_0^{\infty} D \cdot f(D) \, dD$$

où $f(D) \cdot dD$ désigne la fraction de volume total V_0 des particules dont le diamètre est compris entre D et $(D + dD)$.

On détermine aussi par la formule de Bragg $d(hkl) = \frac{\lambda}{2 \sin\theta_0}$ la distance entre les plans diffractant normalement à la direction (hkl) .

Le silicium cristallisant dans un système cubique F, on peut en déduire le paramètre de maille :

$$a = d(hkl) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Les mesures de diffraction par les R.X. sous incidence rasante ont été faites sur nos échantillons par L. Brunel du Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S.

III. TRANSITIONS ELECTRONIQUES

III.1. La structure de bande

Dans le silicium monocristallin, la périodicité de la structure permet d'appliquer la théorie de Bloch.

La figure 12 montre la structure de bande $\epsilon(k)$ de c-Si, basée sur une combinaison de résultats théoriques et expérimentaux (B-28).

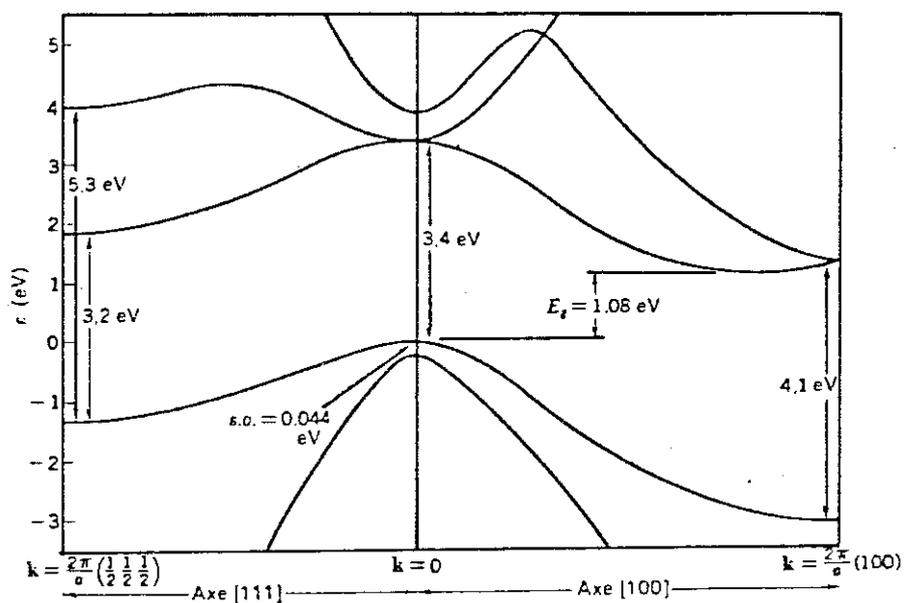
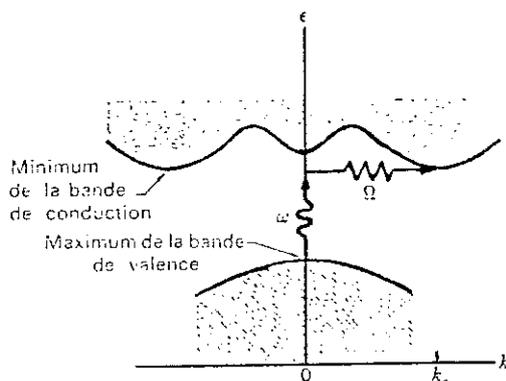


Fig. 12



On remarque que le minimum de la bande de conduction n'est pas à $\vec{k} = 0$. Cela s'est déduit de la résonance cyclotron et de l'existence d'une absorption optique indirecte entre les extrema des bandes (Fig. 13). La transition indirecte fait intervenir un photon et un phonon car les extrema des bandes de valence et de conduction

sont extrêmement éloignés dans l'espace k . Le seuil d'énergie pour le processus indirect est plus grand que le vrai trou d'énergie. Le seuil d'absorption pour la transition indirecte entre les extrema des bandes est à $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$, où Ω est la fréquence d'un phonon émis de vecteur d'onde $K \approx -k_c$. Si un phonon est absorbé, le seuil d'énergie est $\hbar\omega = E_g - \hbar\Omega$. La figure ne montre que les transitions minimales. Mais des transitions sont également possibles, en général, entre d'autres points des deux bandes pour lesquels les vecteurs d'onde et l'énergie sont conservés. L'absorption est nulle au-dessous de $E_g - \hbar\Omega$.

Dans le silicium non cristallin, la notion de structure de bande $\epsilon(\vec{k})$ disparaît avec la disparition de la périodicité. Cependant, le maintien de l'ordre à courte distance permet toujours de définir une densité d'état $N(\epsilon)$. Dans le cas d'un amorphe considéré comme un matériau homogène, plusieurs modèles ^(B-29) ont été présentés pour décrire cette densité d'états. Parmi eux, le modèle de Mott et Davis ^(B-30) basé sur des résultats expérimentaux a comme principales caractéristiques :

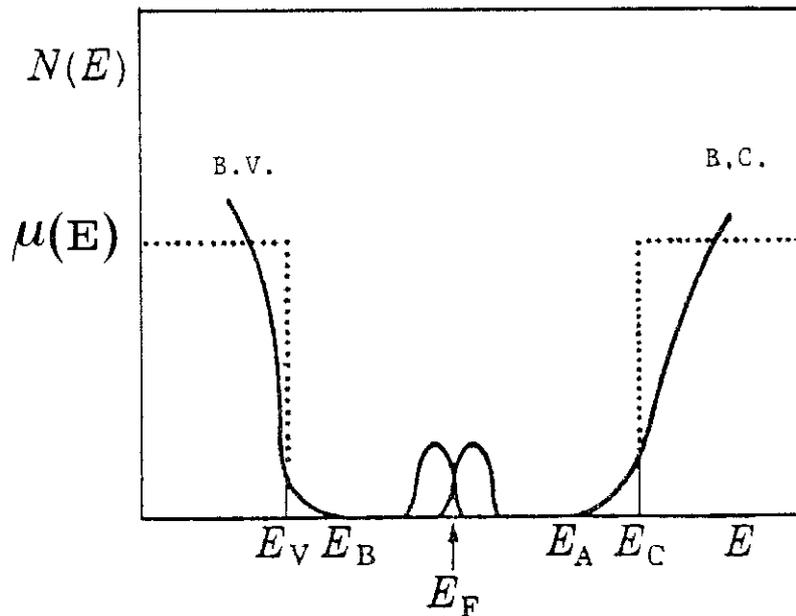


Fig. 14 : Densité d'états $N(E)$ et mobilité $\mu(E)$ dans le modèle de Mott ^(B-30).

** L'apparition de queues d'états localisés aux extrémités supérieure et inférieure de chaque bande (on continue à appeler bande valence la bande des états occupés, et bande de conduction, celle des états vides).

** La bande interdite (densité d'états nulle) est remplacée par une pseudo-bande interdite : le mobility-gap où la mobilité des porteurs sera pratiquement nulle.

** L'existence de liaisons pendantes et autres défauts extrinsèques (impuretés, microcavités, ...) dans le semiconducteur amorphe provoquera la présence de bandes d'états localisés près du milieu de la bande interdite.

Dans le cas du matériau microcristallin, on devrait avoir une structure cristalline modifiée pour le grain, sans arriver jusqu'au développement d'une structure amorphe pour le joint de grain.

III.2. Front d'absorption

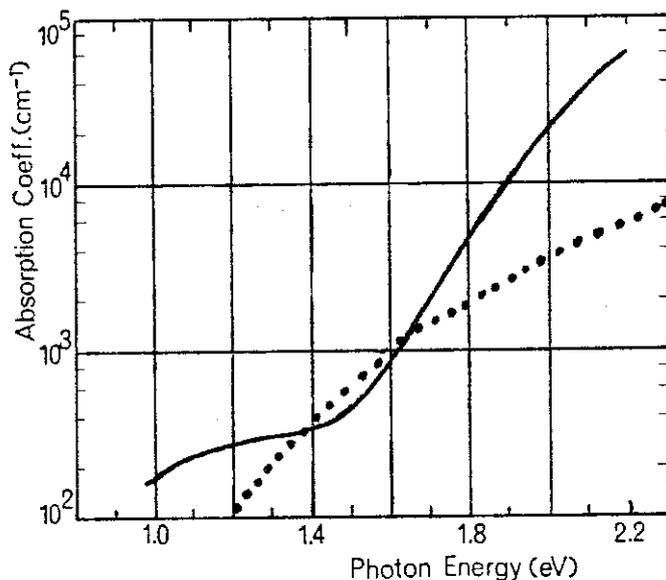


Fig. 15 : — = spectre d'absorption de a-Si:H produit par glow-discharge, d'après Loveland^(B-31) ; ... = spectre d'absorption de c-Si, d'après Dash^(B-31).

L'absorption optique dans la région du front d'absorption est induite dans le cas du silicium monocristallin par des transitions interbandes entre états délocalisés de la bande de valence vers ceux de la bande de conduction.

Dans le cas du silicium non cristallin, l'absorption optique fait intervenir en plus des états délocalisés, les états localisés des queues de bande et de la bande interdite. Cela se traduit dans le cas du silicium amorphe par des comportements différents de l'absorption avec l'énergie.

Comme on considère le silicium microcristallin comme un mélange de deux phases (phase cristalline associée au volume des grains et phase non cristalline associée aux surfaces des grains), on peut rappeler successivement les résultats d'absorption pour chacune de ces deux phases.

a) Coefficient d'absorption dans c-Si

Dans le cas où l'on néglige les effets d'excitons (interaction électron-trou), la dépendance énergétique de α près du bord d'absorption pour les bandes paraboliques du silicium, peut être résumée comme suit^(B-1) :

* Pour des transitions directes : $\alpha(h\nu) \sim (h\nu - E_g)^n / h\nu$ où E_g est l'énergie correspondant à la bande interdite et $n = 1/2$ ou $3/2$ selon que la transition est permise ou non. Ce type d'absorption est indépendant de la température.

* Pour des transitions indirectes : $\alpha(h\nu) \sim (\alpha_e(h\nu) + \alpha_a(h\nu)) / h\nu$

où $\alpha_e(h\nu) = \frac{(h\nu - E_g - E_p)^n}{1 - \exp(-E_p/kT)}$ correspond à l'émission d'un phonon d'énergie E_p ;

et $\alpha_a(h\nu) = \frac{(h\nu - E_g + E_p)^n}{\exp(E_p/kT) - 1}$ correspond à l'absorption d'un phonon.

b) Coefficient d'absorption dans le joint

On suppose que le joint de grain dans $\mu\text{-Si}$ est suffisamment désordonné pour que le vecteur d'onde \vec{k} cesse d'être un "bon nombre quantique" et que l'on puisse alors parler d'un état amorphe.

Le spectre d'absorption du silicium amorphe produit par glow-discharge présente près du bord d'absorption, trois comportements différents avec l'énergie :

- . Queue de faible absorption : ($h\nu < 1.4 \text{ eV}$)
- . Queue exponentielle : ($1.4 < h\nu < 1.8 \text{ eV}$)
- . Composante de forte absorption : ($h\nu > 1.8 \text{ eV}$)

□ Queue de faible absorption

Dans la région centrale du spectre $\alpha(\omega)$ du silicium microcristallin ou amorphe, on observe une faible absorption ($\alpha \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$) qui limite la transparence ($\alpha \approx 0$) pour le c-Si. On l'associe habituellement^(B-32) à la présence d'impuretés jouant le rôle de défauts localisés, ces défauts intervenant par leur absorption (ou leur vibration).

Certains auteurs^(B-33) attribuent cette absorption à la présence d'inhomogénéités macroscopiques induisant des pertes de lumière par diffusion. Szczrbowski et Czapla^(B-34) ont étudié l'effet de surfaces rugueuses sur R et T pour un film mince absorbant, déposé sur un substrat transparent épais. Ils montrent que l'effet de rugosités de $0.1 \mu\text{m}$ de haut sur des couches polycristallines de InAs épaisses de $3.5 \mu\text{m}$ est d'augmenter d'un facteur 2 à 3 l'absorp-

tion à basse énergie. Mais les pertes par diffusion dues aux rugosités de surfaces ne suffisent pas pour expliquer la hauteur ($\alpha \approx 10^2 \text{ cm}^{-1}$) de la queue de faible absorption.

Cette queue de faible absorption est difficile à étudier expérimentalement par les méthodes de transmission ou de réflexion optique. On utilise des couches très épaisses pour augmenter la sensibilité, mais les propriétés des couches varient avec leur épaisseur (B-35).

Actuellement, certains groupes de recherches l'étudient à travers d'autres techniques comme la photoconductivité (B-36) ou l'optique guidée (B-37) ou autres (B-38).

Pour notre part, n'ayant toujours pas le matériel approprié pour cette étude à notre disposition, nous n'avons pas regardé de près la queue de faible absorption.

□ Queue d'Urbach

Dans certains semiconducteurs cristallins, l'absorption présente une queue exponentielle. La dépendance en température de cette queue d'Urbach suit la loi empirique (B-39)

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{E-E_1}{E_\alpha}\right)$$

Il est admis (B-40) pour les semiconducteurs cristallins présentant cette queue, que E_α dépendrait des microchamps électriques internes provenant des effets dipolaires induits par les modes de vibration des phonons longitudinaux optiques dans le cristal.

Dans un semiconducteur amorphe présentant une queue d'Urbach, une composante due au désordre structural va s'ajouter à celle du désordre ther-

mique. Il y aura une composante de E_{α} indépendante de la température. Mini, Deneuille et Chakraverty^(B-41) ont montré cette composante pour les alliages amorphes Ge_xTe_{1-x} , puis a-Si:H^(B-42).

Abeles, Cody et al.^(B-43) ont étudié par des mesures optiques et photoélectriques la queue exponentielle dans la gamme 1.4-1.8 eV pour des films de a-Si:H préparés par glow-discharge.

Dans des travaux ultérieurs^(B-44), ils ont regardé à travers la pente et la largeur de cette queue, l'effet du désordre thermique et structural sur la structure électronique de a-Si:H.

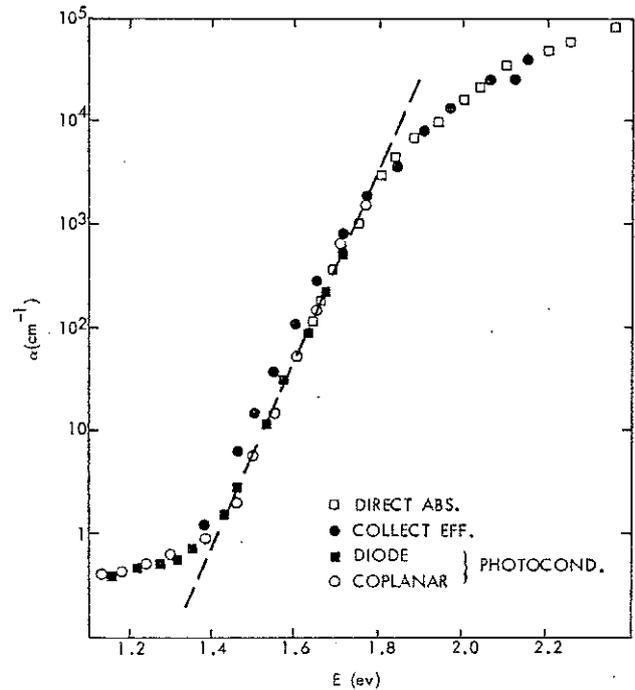


Fig. 16 : Mise en évidence de la queue d'Urbach, d'après Cody et Abeles^(B-43).

Empiriquement, ils trouvent :

$$\alpha(E_1 T_1) = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{E - E_1}{E_0(T_1 X)}\right)$$

où $\alpha_0 \approx 1.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$

$E_1 \approx 2.2 \text{ eV}$

et $E_0(T_1 X) =$ largeur de la queue : T = température

X = paramètre mesurant le désordre structural.

□ Absorption à haute énergie

Aux valeurs de α supérieures à 10^{+4} cm^{-1} , on observe expérimentalement pour l'absorption une allure en :

$$\alpha(h\nu) = B_0 \cdot (h\nu - E_g)^2 / h\nu \quad (\text{Ref. B-45})$$

Un tel comportement peut être obtenu dans le cas de bandes paraboliques et pour des transitions indirectes.

Par extrapolation, on définit un pseudo "gap optique" E_g , qui représente la distance minimum entre états étendus dans la bande de valence et ceux de la bande de conduction (Fig. 17).

La signification physique de ce gap n'est pas encore claire, contrairement à celle du silicium cristallin qui, lui, est déterminé par les effets de l'ordre à longue distance. Leur comparaison est donc difficile.

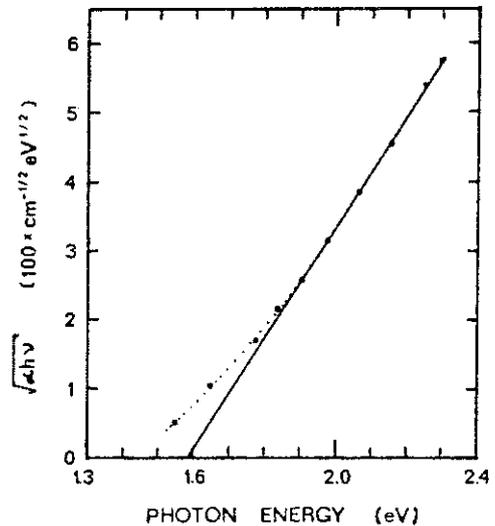


Fig. 17

Néanmoins, ce gap peut être considéré comme caractéristique du matériau produit, et ses variations peuvent mettre en évidence ^(B-46) de subtiles modifications dans la structure amorphe.

IV. CONDUCTION ELECTRIQUE

On présente, dans cette partie, les modèles de conduction électrique proposés dans deux cas limites : tout d'abord, les mécanismes de transport dans le cas d'un film polycristallin, puis le modèle de conduction dans les amorphes proposé par Mott. Dans cette partie, on ne revient pas sur les résultats très connus du transport dans le silicium monocristallin.

IV.1. Conduction électrique dans un film mince de silicium polycristallin

Contrairement aux matériaux massifs, les films minces (en particulier s'il s'agit de semiconducteurs) ont des propriétés électriques qui dépendent beaucoup du transport au voisinage des surfaces. D'une manière générale, quand l'épaisseur des films devient comparable au libre parcours moyen des porteurs, la diffusion des électrons et des trous de la surface des films peut avoir des effets mesurables, et peut même dominer les caractéristiques électriques des films (B-48).

Dans les films minces polycristallins, les joints de grain vus de l'intérieur du grain, auront des allures de surface.

Tout d'abord, dans l'hypothèse de coeurs de grains homogènes (de résistivité ρ_1) dans un milieu homogène (de résistivité ρ_2) représentant les joints de grains (et les zones de charges d'espace), un modèle de couche mince polycristalline a été proposé par Berger (B-49).

L_2 représente la largeur
des joints de grains

L_1 la largeur du joint.

La résistivité effective
est alors :

$$\rho_e = \rho_1 + \left(\frac{L_2}{L_1}\right) \rho_2$$

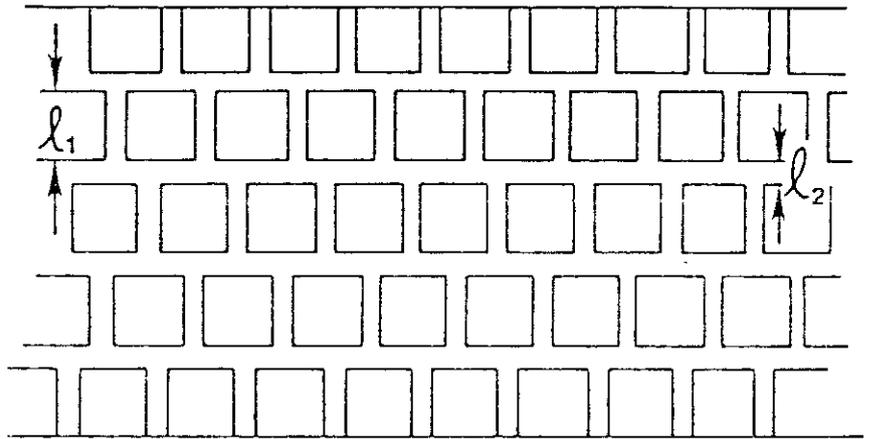


Fig. 18 : Modèle de Berger^(B-49).

On a étudié principalement la relative inefficacité du dopage du silicium polycristallin. Les propriétés électriques de ces films minces ont été interprétés par deux modèles différents :

(i) La théorie de la ségrégation^(B-50, B-51) suppose que les atomes dopants ont tendance à migrer aux joints de grains, où ils seraient électriquement inactifs. Cette théorie n'explique pas la variation en température de la résistivité des films (elle est activée thermiquement et présente un coefficient de température négative).

(ii) La théorie des pièges aux joints de grains^(B-52) suppose la présence d'une concentration importante de pièges actifs aux joints de grains. Ces pièges seraient aptes à capturer les porteurs libres, et imposeraient la position du niveau de Fermi et des zones de charge d'espace de chaque côté du joint de grain.

Pour les semiconducteurs en particulier, il existe souvent une zone de charge d'espace au voisinage de la surface, dans laquelle les conditions de conduction sont différentes de celles existant dans le volume.

a) Modèle des pièges aux joints de grains :

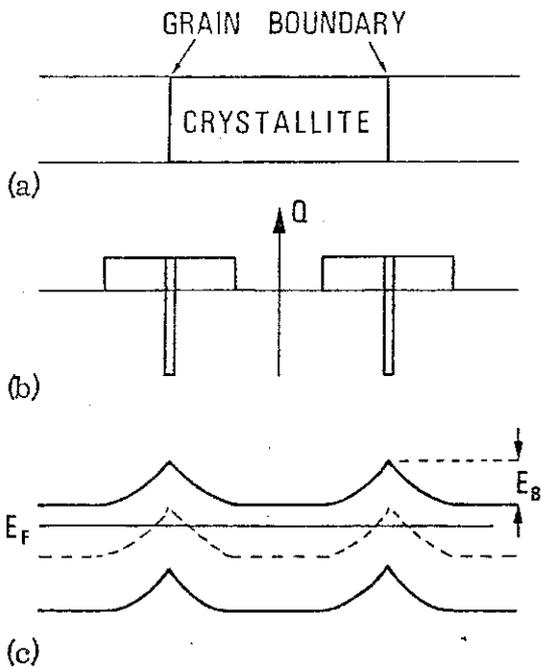


Fig. 19

Modèle de structure pour un film de silicium polycristallin d'après Baccarini^(B-54).

(a) structure généralisée

(b) distribution de charge (Fig. 19)

(c) structure de bande.

Pour des grains de même taille, le potentiel électrique a alors une allure périodique. Pour un semiconducteur (n), il va exister des barrières de potentiel pour le passage d'un électron, d'une cristallite à la cristallite voisine.

De telles barrières de potentiel aux joints de grains sont formées par les différences des potentiels électrochimiques pour les porteurs entre le joint de grain et le grain. La mise en équilibre électrique du système se fait par création d'une zone de charge d'espace qui annihile le flux des porteurs (ici, du grain vers le joint de grain).

Dans le cas du silicium polycristallin^(B-52), le niveau de Fermi est bloqué près du centre de la bande interdite, car cette barrière de potentiel se forme à la fois pour un dopage de type (n) et de type (p).

Seto^(B-53) a développé un modèle pour la conduction électrique, tenant compte des pièges aux joints de grains, de la taille de grain, de la structure de bande et de la présente zone de charge d'espace.

Ce modèle repose principalement sur les hypothèses suivantes :

- 1) les grains sont identiques, de section L
- 2) Un seul type d'atomes dopants est présent, et est distribué uniformément, avec une concentration N_D/cm^3 dans le grain
- 3) L'épaisseur du joint de grain sans les zones de charges d'espace est négligeable. Ce joint de grain contient N_t/cm^2 pièges localisés à l'énergie E_t au-dessus du niveau intrinsèque E_i
- 4) Les pièges initialement neutres, s'ionisent par capture des porteurs libres, et on crée une zone de charge d'espace de largeur ℓ .

Baccarini et al. ^(B-54) ont précisé le modèle de Seto pour interpréter leurs résultats sur des films de silicium polycristallin produit par sputtering et implantation de phosphore, en considérant de plus, deux types de pièges :

- des états pièges monovalents, comme précédemment
- une distribution continue et uniforme d'états pièges à l'intérieur du gap.

Seul le premier modèle, qu'on va rappeler brièvement, fite correctement les valeurs expérimentales.

b) Cas des états pièges monovalents aux joints de grains :

Dans ce cas, pour une valeur donnée de N_t et E_t , il existera une concentration critique de dopant N_D^* pour laquelle les zones de charge d'espace occuperont juste toute la largeur du grain. Deux conditions possibles d'impureté existent :

(i) $N_D^* > N_D$: les grains sont entièrement dépletés, et les calculs donnent une énergie de barrière $E_b = q^2 l^2 \frac{N_D}{8\epsilon}$ et une conductivité $\sigma_g = A \cdot \exp(-E_a/kT)$ où l'énergie d'activation vaut : $E_a = \frac{E_g}{2} - E_t$ et $A = q^2 \frac{l^2}{2kT} N_c N_D \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} \cdot (N_t - 1N_D)$.
L'énergie d'activation ne dépend que de la position du niveau piège E_t et de la largeur de la bande interdite E_g .

(ii) $N_D^* < N_D$: Les grains sont partiellement depletés, et dans ce cas, la hauteur de la barrière de potentiel vaut :

$E_b : E_f - E_i + kT \ln(2(qN_t \cdot (8\epsilon N_D \cdot E_b)^{-1/2} - 1))$ et doit être déterminée de façon itérative (E_i représente l'énergie à l'interface grain-joint de grain).

Deux solutions pour la conductivité peuvent être calculées dans deux cas extrêmes :

- N_t faible par rapport à N_D : le niveau piège E_t est au-dessous du niveau de Fermi au joint de grain : $E_f - E_t - E_b \gg kT$, on a alors :

$$\sigma_g = q^2 l^2 N_c \frac{n_0}{kT} \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} \cdot \exp(-E_a/kT) \quad \text{où } E_a = E_b$$

$$\text{et } E_b = \frac{q^2}{8\epsilon} \frac{N_t^2}{N_D}$$

- N_t grand devant N_D : le niveau piège est au-dessus du niveau de Fermi au joint de grain $E_t + E_b - E_f \gg kT$ et la conductivité vaut :

$$\sigma_g = q \cdot N_c^2 \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} \cdot (2\epsilon N_D^{-1} E_b)^{1/2} \cdot (kT N_t)^{-1} \cdot \exp(-E_a/kT)$$

$$\text{où } E_a = \frac{E_g}{2} - E_t.$$

On retrouve la même énergie d'activation qu'en (i).

n_0 représente la concentration (négligée par Seto) dans la région neutre ; ce dernier domaine d'énergie n'était pas couvert par l'approche de Seto.

Comparaison à l'expérience :

La figure 20 montre les énergies d'activation théoriques et expérimentales en fonction de la concentration d'impuretés des échantillons de Baccarini (B-54).

On note la transition abrupte de l'énergie d'activation (entre $E_g/2$ et E_b) à l'apparition de la déplétion totale.

Pour les grandes valeurs de N_t , les courbes de Baccarini prévoient une transition plus continue.

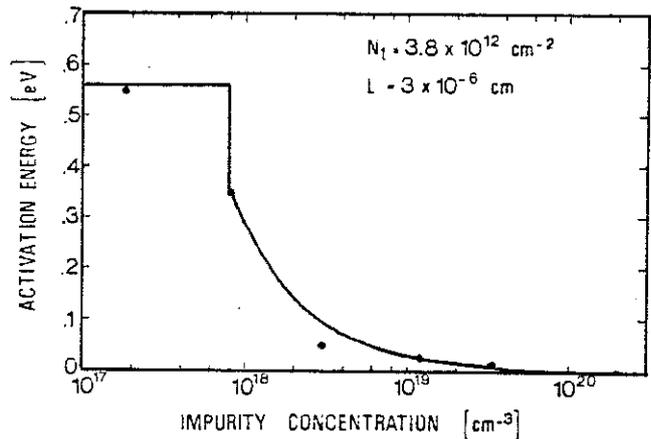
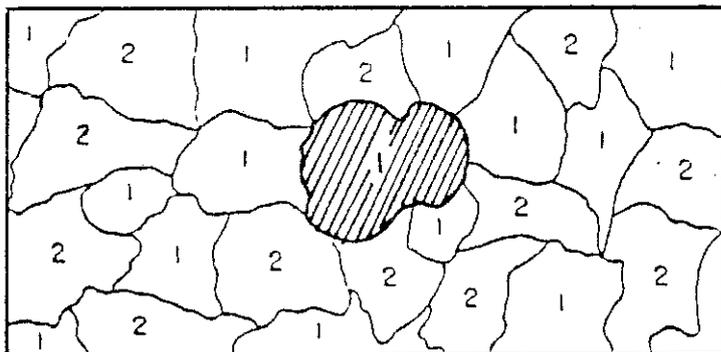


Fig. 20

IV.2. Théorie du milieu effectif

Si on considère le silicium microcristallin comme une mixture désordonnée de deux composants tels que l'un soit conducteur (la phase cristalline) et l'autre résistif (la phase amorphe), on peut décrire la conductivité dans ce matériau en accord avec la théorie de Landauer (B-55) sur le milieu effectif.



Le cristal hachuré de type (1) est entouré des 2 types. La distribution de (1) et (2) est supposée aléatoire (Fig. 21), d'après Landauer (B-55).

Dans cette théorie, si X_i représente la fraction de la composante (i) et σ_i sa conductivité, Landauer en supposant que toutes les régions sont sphériques, arrive au résultat :

$$\sigma_m = \frac{1}{4} \{ (3X_1 - 1)\sigma_1 + (3X_2 - 1)\sigma_2 + ((3X_1 - 1)\sigma_1 + (3X_2 - 1)\sigma_2)^2 + 8\sigma_1\sigma_2 \}^{1/2}$$

si (1) représente la phase cristalline et (2) la phase amorphe : $\sigma_1/\sigma_2 \gg 1$.

En faisant l'hypothèse que $X_1 = 1/3$ traduit le seuil de percolation, au-dessous de cette valeur on a $\sigma_m \approx \sigma_2 \approx 0$, mais au-dessus (comme c'est le cas pour le c-Si dès qu'il devient thermodynamiquement stable^(B-21)), on aura :

$$\sigma_m \approx \frac{1}{2} (3X_1 - 1) \sigma_1$$

d'où on pourra déduire la conductivité inhérente aux cristallites : σ_1 .

Il faut remarquer que cette théorie s'applique pour des sphères de type métallique, et ne tient pas compte en particulier des zones de charges d'espace qui peuvent apparaître à l'interface (1)-(2) quand (1) est un semi-conducteur : cet effet semblant dominant pour le silicium polycristallin.

IV.3. Conduction électrique dans les matériaux amorphes

Mott^(B-30) dans son modèle prévoyait trois types de conduction :

- Conduction dans les bandes (états étendus)
- Conduction par saut dans les queues de bandes
- Conduction par saut dans les états localisés au voisinage du du niveau de Fermi.

D'après Mott, la dépendance en température de la conductivité serait due (suivant le domaine en température où l'on se place) à l'un des trois mécanismes et on aurait :

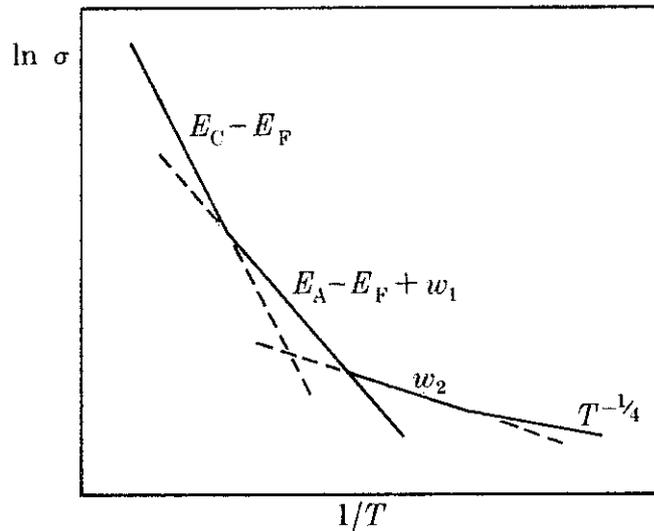


Fig. 22 : Dépendance en température de la conductivité dans le modèle de Mott (B-30).

- A haute température : le processus dominant est la conduction dans les états étendus au-dessus du niveau de Fermi et on aurait :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right)$$

- A plus faible température : le transport est dominé par les porteurs excités dans les états localisés en queue de bande par saut entre proches voisins et ici :

$$\sigma = \sigma_1 \cdot \exp\left(-\frac{W'}{kT}\right)$$

- Aux basses températures : la conduction se fait par des sauts à longue distance entre les états localisés du centre du gap, et on aurait la loi en $T^{-1/4}$ de Mott :

$$\sigma = \sigma_3(T) \exp(-A \cdot T^{-1/4}).$$

V. RESUME

Nous avons choisi d'utiliser principalement les propriétés optiques pour étudier des couches minces de silicium microcristallin. Par propriétés optiques, on entend en plus des mesures des constantes optiques, les propriétés infrarouge déterminées par les vibrations du réseau ainsi que les phénomènes de diffusion Raman.

Pour ce faire, nous séparons l'ensemble des fréquences (ou énergies) en trois domaines :

$\omega \leq 550 \text{ cm}^{-1}$:

La diffusion Raman permet d'étudier les vibrations du réseau Si-Si. On en déduit la nature amorphe ou microcristalline des couches ainsi que le degré de cristallinité. On complète cette étude par des mesures de diffraction par les rayons X pour avoir la taille des cristallites et le paramètre de maille.

$550 \leq \omega \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$:

Par la spectroscopie de vibration infrarouge, on peut remonter à la concentration sur les différents sites de l'hydrogène dans les films, le contenu en hydrogène étant déterminé par ailleurs par une mesure de résonance nucléaire.

$4000 \leq \omega \leq 2.10^4 \text{ cm}^{-1}$:

L'absorption optique permet d'étudier les transitions électroniques. Le transport électrique est alors précisé par des mesures de conductivité sous obscurité.

Dans les parties qui suivent, après une description des techniques expérimentales de caractérisation, nous allons analyser dans l'esprit ci-dessus présenté, nos échantillons sélectionnés pour l'étude du silicium microcristallin.

BIBLIOGRAPHIE - B

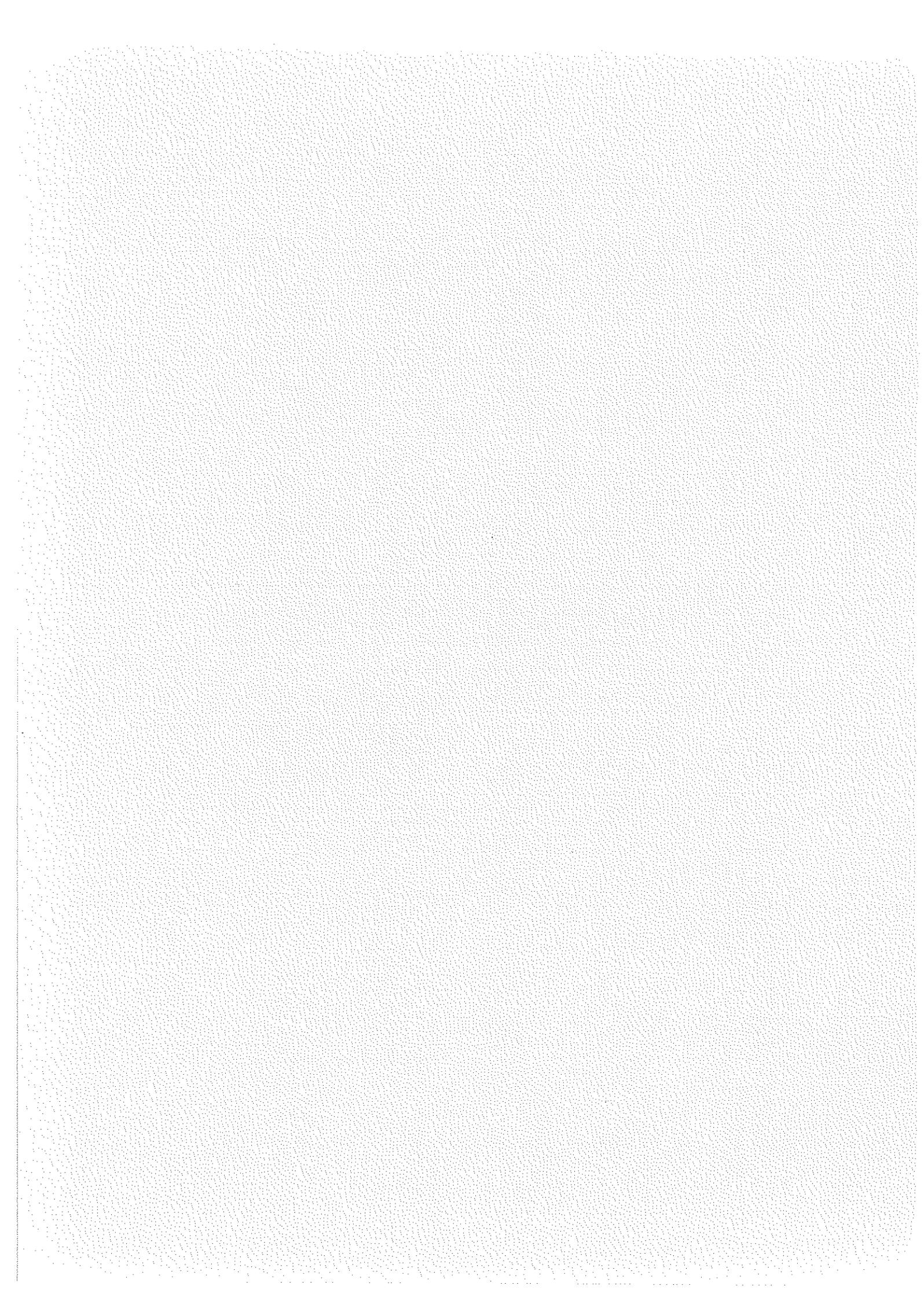
53
53
53
53
53

1. J. Pankove, Optical process in S.C., Prentice Hall, New Jersey (1971).
2. M.L. Theye, Revue de Physique Appliquée 12, 725 (1977).
3. R. Alben, D. Weaire, J.E. Smith, M.H. Brodsky, Phys. Rev. B11, 2271 (1975).
4. C. Kittel, Introduction à la Physique du Solide, Dunod Université (1972).
5. E.C. Freeman, W. Paul, Phys. Rev. B18, 4288 (1978).
6. M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Cuomo, Phys. Rev. B16, 3556 (1977).
7. G. Lucovsky, R.J. Nemanich, J.C. Knights, Phys. Rev. B19, 2064 (1979).
8. A.A.L. Smith, N.C. Angelotti, Spectrochim. Acta, 15, 412 (1959).
9. G. Lucovsky, Solid State Comm. 29, 571 (1979).
10. A. Hiraki, T. Imura, K. Mogi, M. Tashiro, J. de Physique C4, Sup. 10, 277 (1981).
11. R. Fish, D.C. Licciardello, Phys. Rev. Lett. 41, 889 (1978).
12. J.C. Knights, G. Lucovsky, C.R.C. Solid State & Mat. Sci., 9, 211 (1980).
13. G.A.N. Connel, J.R. Pawlik, Phys. Rev. B13, 787 (1976).
14. C.J. Fang, K.J. Gruntz, L. Ley and M. Cardona, J. Non Cryst. Sol. 35-36, 255-260 (1980).
15. H. Fritzsche, M. Tanielian, C.C. Tsai, P.J. Gaczi, J. Appl. Phys. 50, 3366 (1981).
16. D.E. Carlson, C.W. Magee, Appl. Phys. Lett. 33, 81 (1978).
17. D.L. Staebler, C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 31, 292 (1977).
18. N. Ababou, C. Chaussat, A. Deneuille, L. Brunel, M. Toulemonde, CVD IV, Eindhoven (Pays-Bas), 31-05/02-06-1983 (à paraître).
19. Z. Iqbal, S. Veprek, J. Phys. C15, 377 (1982).
20. G. Kanellis, J.F. Morhange, M. Balkanski, Phys. Rev. B21, 1543 (1980).
21. S. Veprek, Z. Iqbal, F.A. Sarott, Philos. Mag. B45, 137 (1982).

22. S. Veprek, Z. Iqbal, H.R. Oswald, F.A. Sarott, J.J. Wagner, A.P. Webb, Solid State Comm. 39, 509 (1981).
23. W.B. Pollard, G. Lucovsky, J. de Physique C4, supplément 10, 42, 353 (1981).
24. D. Bermejo, M. Cardona, J. Non Cryst. Sol. 32, 405 (1979).
25. S. Veprek, Z. Iqbal, H.R. Oswald, A.P. Webb, J. Phys. C14, 295 (1981).
26. H.P. Klug, L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures (J. Wiley Ed.), p. 491 (1962).
27. G.A. Martín, Revue de Phys. Appl. 16, 181 (1981).
28. M. Cardona, F.H. Pollak, Phys. Rev. 142, 530 (1966).
29. P.W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 109, 1492 (1958).
M. Cohen, H. Fritzsche, S. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. 22, 1065 (1969).
30. N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic Processes in Non Crystalline Materials, Oxford (1979).
31. R.J. Loveland, W.E. Spear, A. Al Sharbaty, J. Non Cryst. Sol. 13, 55 (1973/74).
W.C. Dash, R. Neuman, Phys. Rev. 99, 1151 (1955).
32. G. Moddel, D.A. Anderson, W. Paul, Phys. Rev. B22, 1918 (1980).
33. P. Bouchut, A. Chenevas-Paule, J. de Physique C1, Sup. 1, 42, 439 (1981).
34. J. Szczyrbowski, A. Czapla, Thin Solid Films 46, 127 (1977).
35. M. Olivier, P. Bouchut, J. de Physique C4, sup. 10, 305 (1981).
36. G.D. Cody, C.R. Wronski, B. Abeles, R.B. Stephens, B. Brooks, Solar Cells 2, 227 (1980).
37. W. Jackson, N.M. Amer, (Topical Conf. on Tetrahedrally Bonded Amorphous S.C., Carfree, AZ, U.S.A.), AIP Conf. Proc., 73, 263 (1981).
38. R.S. Crandall, Phys. Rev. Lett. 44, 749 (1980).
39. F. Urbach, Phys. Rev. 92, 1324 (1953).
40. J. Tauc, Amorphous & Liquid S.C., J. Tauc Ed., p. 159 (1974).
41. A. Deneuve, A. Mini, B.K. Chakraverty, Phys. Rev. Lett. 37, 295 (1976).
42. J.C. Bruyère, A. Deneuve, A. Mini, J. Fontenille, R. Danielou, J. Appl. Phys. 51, 2199 (1980).

43. B. Abeles, C.R. Wronski, T. Tiedje, G.D. Cody, Solid State Comm. 36, 537 (1980).
44. G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein, Phys. Rev. Lett. 47, 1480 (1981).
45. J. Tauc, Amorphous & Liquid S.C., J. Tauc Ed., p. 175 (1974).
46. L. Chahed, M.L. Theye, B. Bourdon, J. de Physique 44, 387 (1983).
47. M. Janai, D.D. Allred, D.C. Booth, B.O. Seraphin, Solar Energy Mat. 1, 11 (1979).
48. B. Tavger, Phys. Stat. Sol. 22, 31 (1967).
49. H. Berger, Phys. Stat. Sol. 1, 739 (1961).
50. M.E. Crowder, T.O. Sedgewick, J. Electrochem. Soc. 119, 1565 (1972).
51. A.L. Fripp, J. Appl. Phys. 46, 1240 (1975).
52. T.I. Kamins, J. Appl. Phys. 42, 4357 (1971).
53. J.Y.W. Seto, J. Appl. Phys. 46, 5247 (1975).
54. G. Baccarani, B. Ricco, G. Spadini, J. Appl. Phys. 49, 5565 (1978).
55. R. Landauer, J. Appl. Phys. 23, 779 (1952).

C - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET PREPARATION



I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous présentons en premier quelques rappels sur la technique "glow-discharge" pour la préparation des couches minces.

Nous décrivons ensuite notre groupe de dépôt puis les principes des dispositifs utilisés pour caractériser nos échantillons.

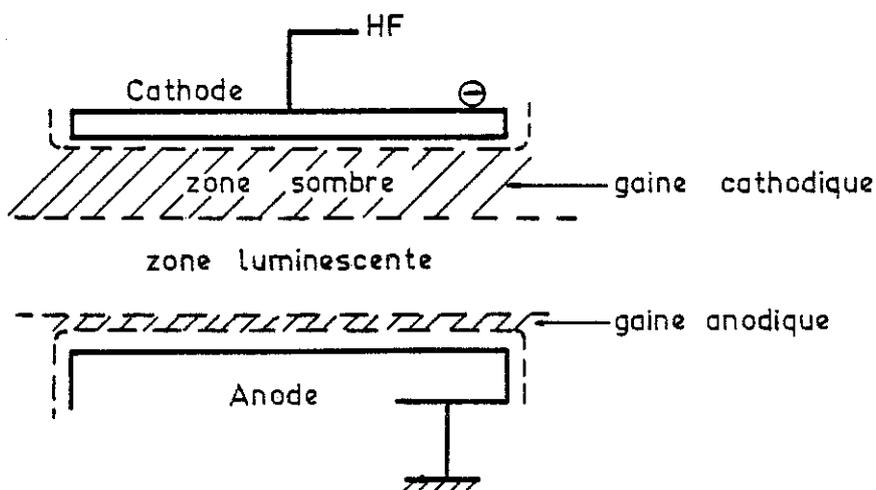
I.1. Glow-discharge

La technique de dépôt utilisée est une décomposition assistée plasma d'un gaz : le silane (SiH_4). Cette technique est aussi appelée "glow-discharge" que l'on traduit par "décharge lumineuse".

Le dépôt se fait en deux temps :

- * décomposition par le plasma du silane dans la phase vapeur
- * réactions chimiques au niveau des surfaces.

a) Principe de la décharge lumineuse : Fig. 1



Dès que le plasma est allumé (potentiel disrupteur dépassé : $(C-1)$), Turban $(C-2)$ décrit le processus d'ionisation comme suit :

* La tension alternative appliquée à la cathode provoque pendant l'alternance positive un flux d'électrons, et pendant l'alternance négative une arrivée beaucoup plus faible d'ions (leur mobilité étant inférieure à celle des électrons). Cet effet de redressement fait que les charges négatives s'accumulent sur la cathode qui ne peut les évacuer et va progressivement s'autopolariser négativement jusqu'à ce que le courant global mis en jeu pendant un cycle soit nul.

* Les électrons du plasma subissent dans la zone centrale lumineuse plusieurs collisions par période. Au cours de ces collisions, il ne perdent qu'une faible partie de l'énergie fournie par le champ. Leur énergie est suffisante pour ioniser le gaz (casser les liaisons moléculaires : visible à travers la luminescence).

De nombreux groupes de recherches se sont intéressés à la chimie des plasma à travers des mesures in situ (nature des espèces chimiques : ions et radicaux neutres provenant de la collision des molécules avec les électrons dans la phase gazeuse, densité de ces espèces).

Turban^(C-3) a mis en évidence que pour le plasma de SiH_4 , pendant toute la décharge, les espèces neutres sont beaucoup plus répandues que les ions.

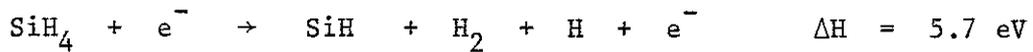
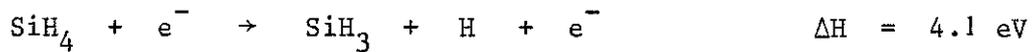
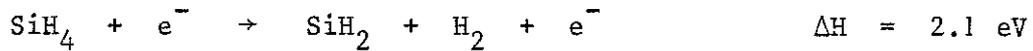
Ces espèces neutres étant essentiellement des groupes SiH_2 , SiH_3 ou Si_2H_6 .

La présence de Si_2H_6 dans la décharge serait probablement due aux réactions exothermiques :



quant à la formation des radicaux SiH_x ($x = 2.3$) dans le plasma, on^(C-4)

suppose qu'elle serait due à la dissociation de SiH_4 , suivant :



Avec ces valeurs d'enthalpie, on comprend pourquoi l'espèce SiH n'existe qu'en infime quantité.

b) Réactions chimiques au niveau des surfaces

Le plasma ayant fourni les espèces chimiques actives (SiH_n , $n = 1, 2, 3, 4$), ces espèces vont réagir au niveau des substrats, et produire des films de silicium hydrogéné.

Un des mécanismes de réaction peut être décrit suivant le modèle de Chang^(C-5) pour la C.V.D. : On considère une espèce chimique de silicium hydrogéné SiH_n arrivant à la surface de croissance. La décomposition se fait par un processus à deux temps :

- * adsorption par la surface de la molécule gazeuse SiH_n
- * suivie par sa décomposition qui libère de l'hydrogène moléculaire.

En supposant que SiH_2 est l'espèce responsable de la croissance des films, Kampas et Griffith^(C-6) proposent le modèle suivant pour la croissance des films et l'élimination de l'hydrogène :

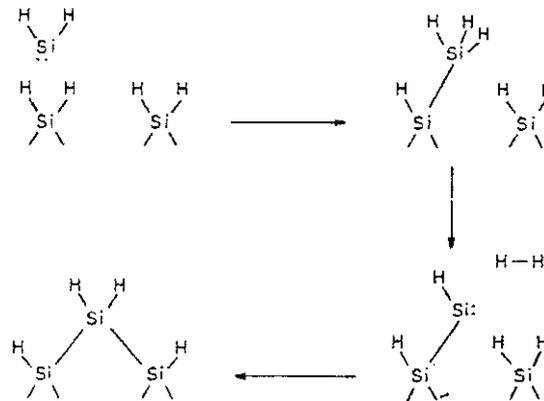
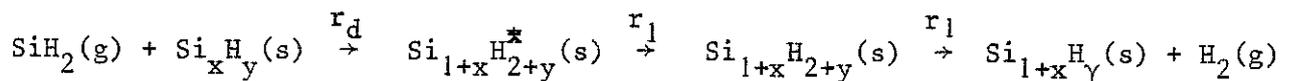


Fig. 2 : Schéma du mécanisme de croissance et d'évacuation de l'hydrogène proposé par Kampas ^(C-6).

La réaction en phase gazeuse $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^* \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_3\text{SiH} + \text{H}_2$ a été l'inspiration d'un modèle simple, décrit par :



r_d , r_1 , r_2 sont respectivement les taux de dépôt, de désactivation et de réaction d'élimination de l'hydrogène.

* = espèce chimique active.

c) Dispositif de dépôt

Le système de production (Fig. 3) est constitué d'une arrivée de gaz, du module de dépôt et d'un ensemble permettant l'évacuation des résidus après décomposition et filtrage.

La chambre de dépôt (Fig. 4) est à géométrie capacitive et à symétrie cylindrique. Les substrats sont posés sur la sole chauffante (électrode inférieure).

Le mélange gazeux (10 % SiH_4 + 90 % H_2) est diffusé à travers une couronne d'acier inoxydable poreux, solidaire de l'électrode supérieure. L'aspiration (par l'axe du cylindre) se fait par une pompe primaire.

Dans un même dépôt, suivant les mesures envisagées, nous utilisons deux types de substrat :

- . Silicium cristallin intrinsèque ($\rho = 1000 \Omega.cm$) orienté (111) et poli optique deux faces
- . Silice fondue : Pursil K (électroquartz), poli optique deux faces.

Fig. 3 : Dispositif de dépôt

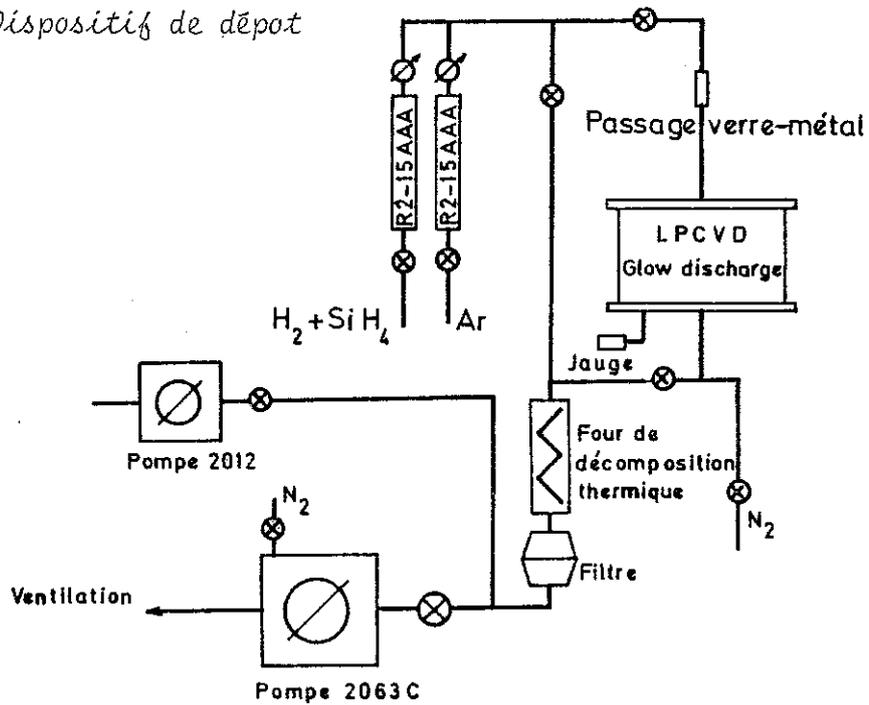
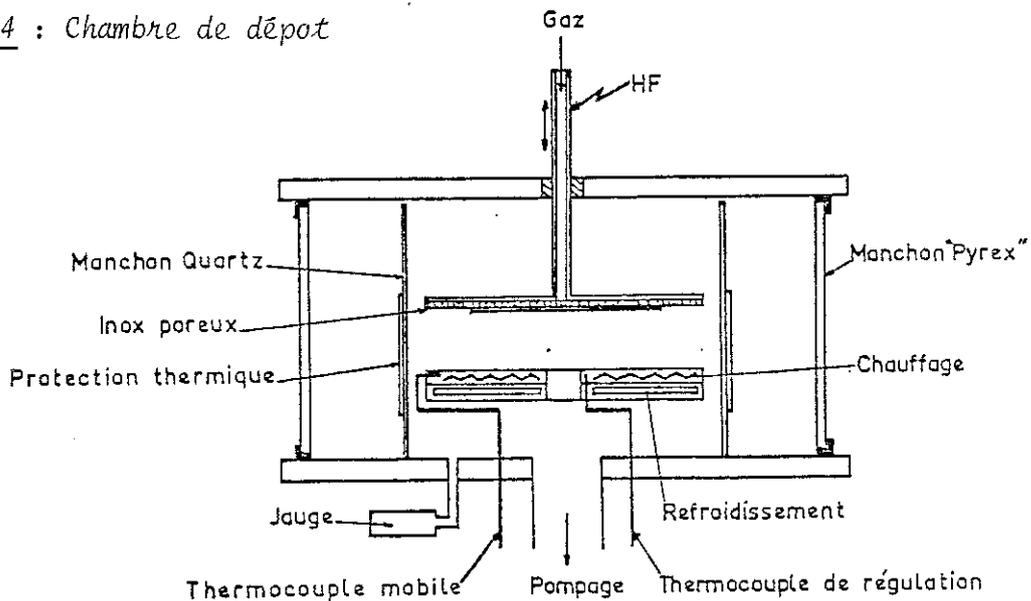


Fig. 4 : Chambre de dépôt



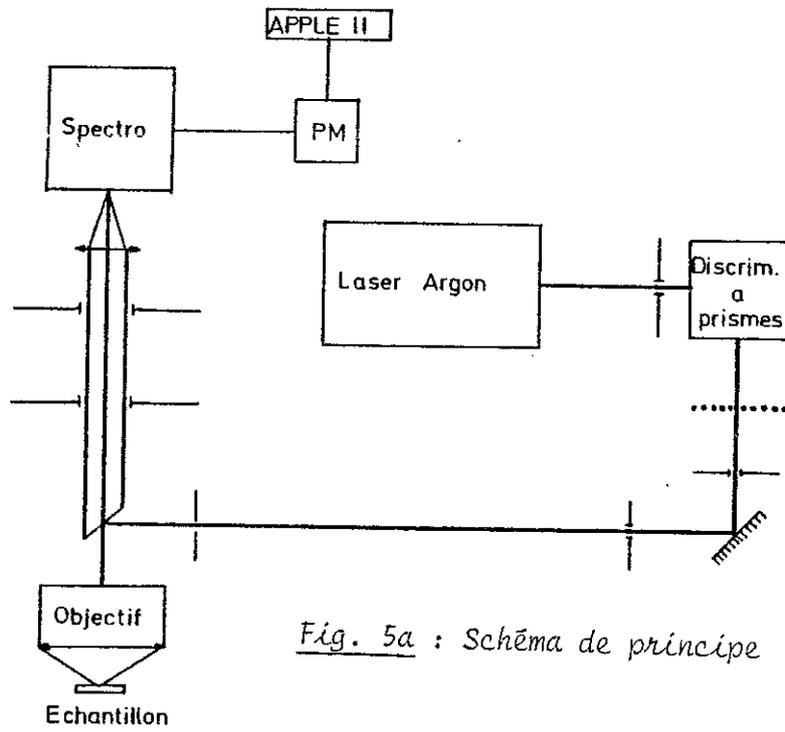


Fig. 5a : Schéma de principe

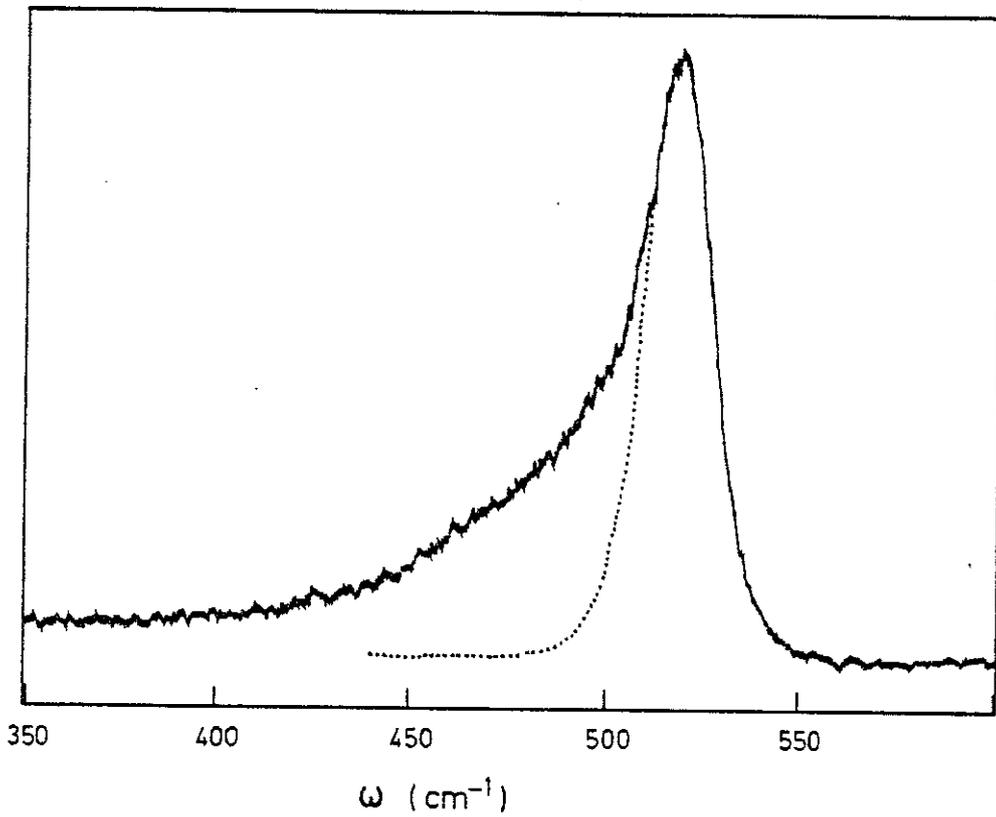


Fig. 5b : Spectre de diffusion

I.2. Diffusion Raman

Les mesures ont été faites par H. Roux-Buisson, sur un appareil commercial DILOR, monté au S.N.C.I. par G. Martinez et son équipe.

Le dispositif est schématisé sur la figure 5a. Le discriminateur à prismes permet de sélectionner la raie à 5145 \AA . Le monochromateur triple à réseau permet d'obtenir un bon pouvoir séparateur en fréquence (2.7 cm^{-1} avec 300 \mu m d'ouverture de fente pour nos manipulations).

Le spectrophotomètre est utilisé en rotation pas à pas ; il permet d'accumuler sur des durées de 5 à 20 secondes, pour éliminer les parasites aléatoires ou périodiques. L'acquisition se fait sur micro-ordinateur branché sur le photomultiplicateur. Pour éliminer les parasites, on a accumulé chaque point de mesure pendant 5 secondes. Pour ne garder que les structures réelles, on a moyenné sur 3 enregistrements, enfin pour réduire le bruit, on a lissé ces derniers spectres.

On montre sur la figure 5b le spectre Raman d'un échantillon micro-cristallin (trait plein) et sa composante cristalline (pointillés).

La position ω_0 est donnée par le maximum du pic, et la largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$ est comptée sur la composante cristalline déconvoluée.

La fraction cristalline a été évaluée par le rapport S_1/S . (S représente la surface du spectre de diffusion, S_1 celle de la composante cristalline) qu'on a normalisé pour tenir compte de la différence d'efficacité Raman entre le phonon à 480 cm^{-1} (composante amorphe) et le phonon à 520 cm^{-1} (composante cristalline), la constante de normalisation valant 0.14 ou 1, sera discutée en partie E. Le rapport des surfaces vaut pour cet échantillon $f = 55 \%$.

I.3. Diffraction par les rayons X sous incidence rasante

Les mesures ont été faites au Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S. par M. Brunel sur un prototype de détecteur conçu par une équipe de l'I.S.N. Ce détecteur schématisé ci-dessous permet d'enregistrer simultanément les réponses à tous les angles de diffraction avec un détecteur en quart de cercle à barrettes (chaque barrette correspond à un angle de diffraction différent).

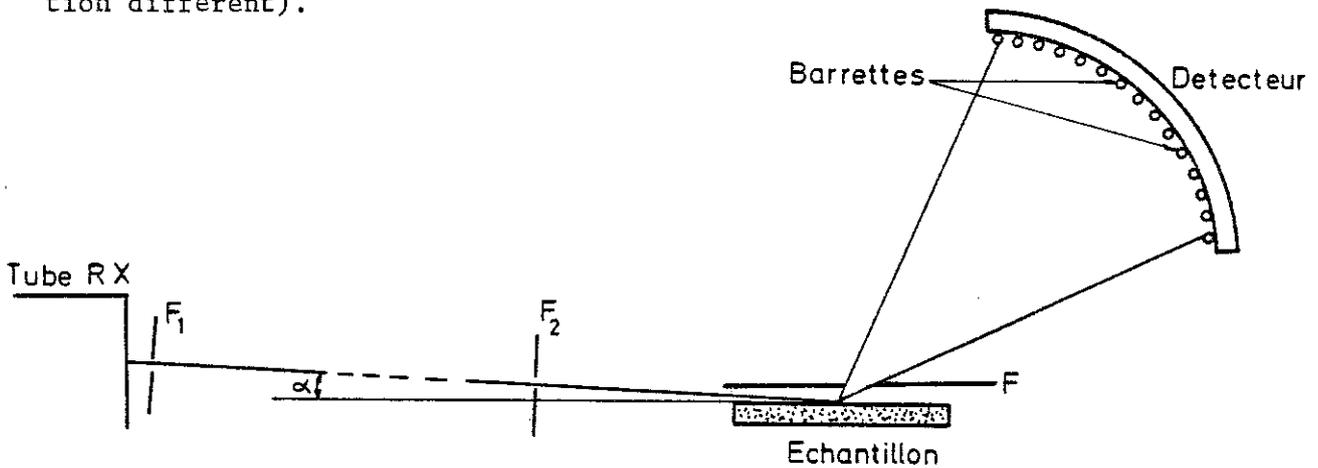


Fig. 6 : Schéma de principe

On a enregistré les spectres de diffraction des échantillons déposés sur des substrats de silicium monocristallin. On utilise la raie K_{α} ($\lambda = 1.540 \text{ \AA}$) d'une source au cuivre, à incidence rasante ($\alpha = 0.3^{\circ}$).

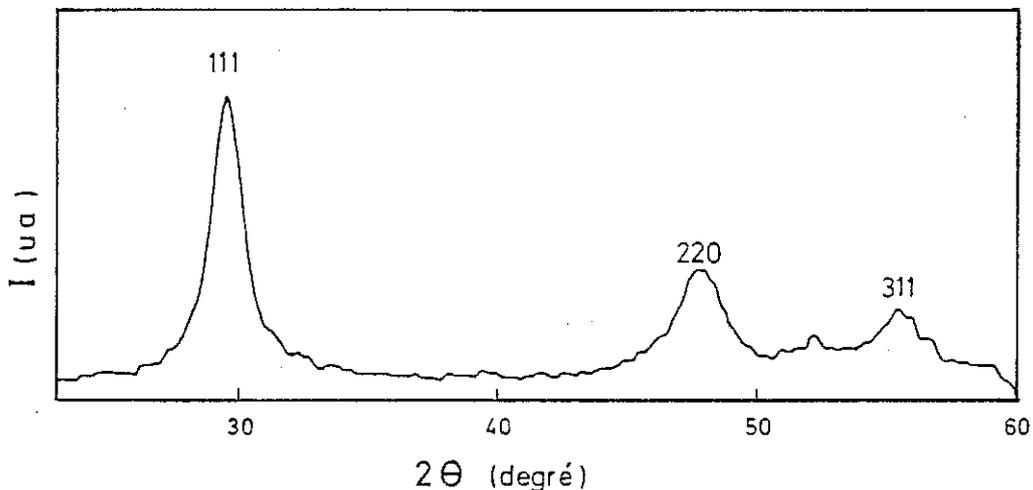


Fig. 7a : Spectre de diffraction X d'un échantillon de silicium microcristallin, dans la direction (111), la taille de grain vaut $\approx 118 \text{ \AA}$ et le paramètre de maille $\approx 5.440 \text{ \AA}$.

On relève la position angulaire ($2\theta_i$) du maximum des pics de vibration. On en déduit aisément le paramètre de maille par :

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}}$$

où (hkl) sont les indices du pic considéré.

Le diamètre moyen des cristallites suivant une direction (hkl) est obtenu à partir de la formule de Scherrer^(C-7) :

$$D_{hkl} = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}}$$

où $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ (ref. C-8).

B et b sont les largeurs à mi-hauteur respectives du pic considéré et du pic équivalent de l'échantillon de référence : silicium polycristallin à grains $\geq 400 \text{ \AA}$. La hauteur du pic étant sa hauteur mesurée à partir du fond continu de l'étalon.

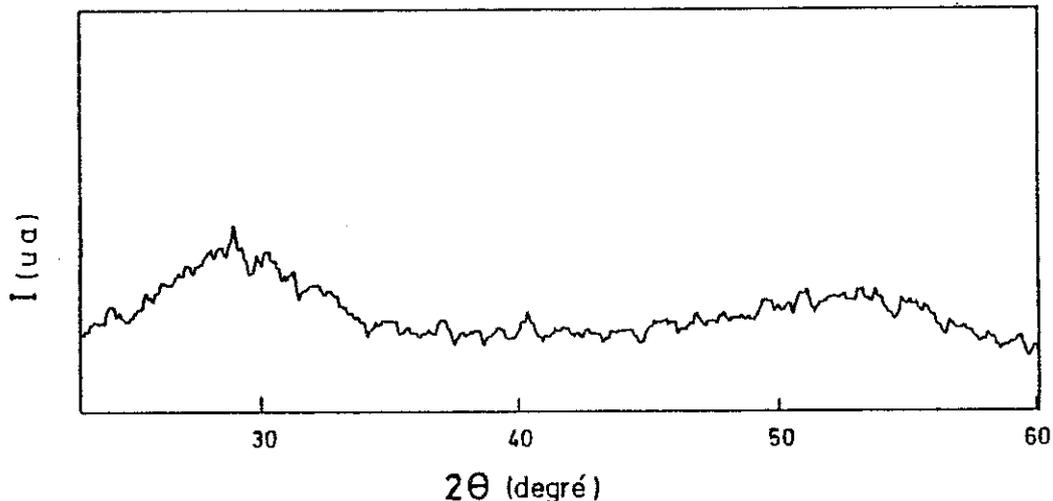


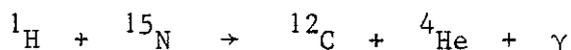
Fig. 7b : Spectre de diffraction X d'un échantillon amorphe. La largeur de la zone de cohérence vaut $\approx 21 \text{ \AA}$. La distance d_{111} entre les plans qui contribuent à la première bosse de diffraction vaut $d \approx 5.565 \text{ \AA}$.

Ces valeurs sont plus délicates à obtenir que pour le polycristallin à cause du faible rapport signal/bruit. La présence d'un pic semblable au pic (111) du polycristallin en moins intense et plus large permet de remonter toujours par la formule de Scherrer au volume de la zone cohérente qui a diffracté et à son paramètre de maille. On note aussi la disparition des pics (220) et (311).

I.4. Réaction nucléaire à l'azote 15

La réaction nucléaire résonante de ^{15}N permet d'observer le profil d'hydrogène dans le matériau. La concentration en hydrogène total est alors déduite de ce profil. Ce type de mesure a été effectué au C.N.R.S. de Strasbourg par M. Toulemonde.

La réaction nucléaire, spécifique pour l'hydrogène s'écrit :



Elle possède deux résonances, l'une centrée à 6.385 keV et l'autre à 13.351 keV. On compte le nombre de photons γ émis en fonction de l'énergie incidente des ^{15}N .

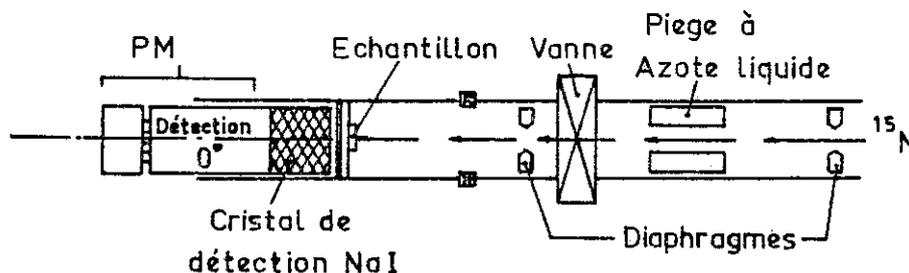


Fig. 8 : Dispositif expérimental

Si on bombarde un échantillon avec des ions ^{15}N à l'énergie de résonance, la réaction a lieu à la surface de la couche.

Le nombre de photons émis est proportionnel à la concentration d'hydrogène à la surface de la couche. Quand on augmente l'énergie des particules incidentes, l'hydrogène en surface ne réagit pas car la section efficace au-dessus de la résonance est trois ordres de grandeurs plus faible qu'à l'énergie de résonance. Par contre, les particules incidentes pénètrent dans le matériau où elles perdent de l'énergie, jusqu'à une certaine profondeur pour laquelle elles ont l'énergie de résonance et, donc, réagissent avec l'hydrogène présent à cette profondeur. Le nombre des γ mesurés est alors proportionnel à la concentration d'hydrogène à cette profondeur. On détermine le facteur de proportionnalité en utilisant un étalon de concentration H connue. Ce facteur de proportionnalité dépend du rendement du détecteur et de la section efficace de la réaction autour de l'énergie de résonance. La profondeur à laquelle a lieu la résonance est proportionnelle à la différence entre l'énergie des ^{15}N incidents et leur énergie de résonance. Le facteur de cette proportionnalité dépend du pouvoir d'arrêt (tabulé) de ^{15}N dans la matrice de silicium. Sur nos échantillons, on a utilisé la résonance à 6.385 keV. Cette résonance est bien adaptée pour des concentrations d'hydrogène supérieures au % ; elle est aussi très fine^(C-9), ce qui permet de réaliser des profils avec un très faible bruit de fond et une bonne résolution spatiale en profondeur (30 à 70 Å).

I.5. Absorption optique

L'absorption optique a été déduite de mesures de transmission $T(\lambda)$ réalisées sur un spectrophotomètre Beckman UV 5240 à double faisceau.

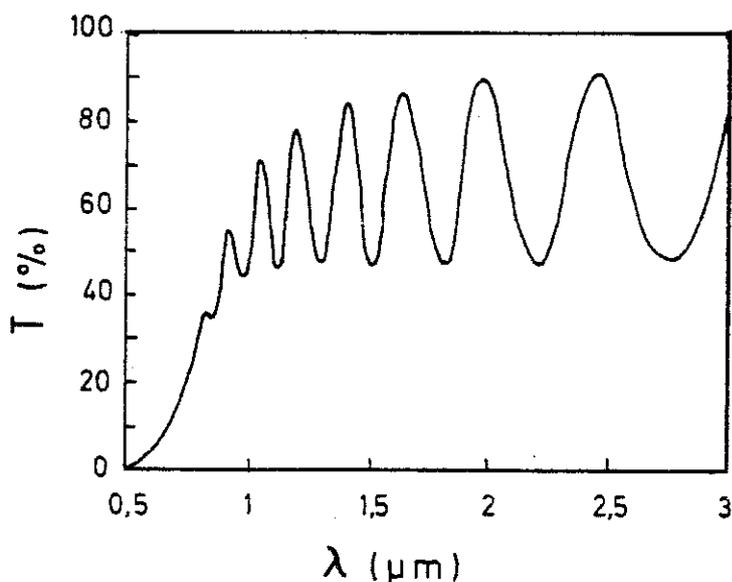


Fig. 9 : Spectre de transmission d'un échantillon microcristallin ayant pour épaisseur $d = 1.23 \mu$
indice statique $n_s = 3.04$

Le film est déposé sur un substrat de silice fondue de 1 mm d'épaisseur.

On distingue deux domaines sur le spectre de transmission $T(\lambda)$:

- * à basse énergie : une zone dite de faible absorption où le spectre $T(\lambda)$ présente des franges
- * à haute énergie : une zone de forte absorption où les franges s'atténuent rapidement jusqu'à s'annuler.

On montre^(C-10) que l'expression générale de la transmission d'un film mince absorbant d'épaisseur d déposé sur un support transparent épais se simplifie dans les cas opposés de faible et forte absorption correspondant respectivement à $n \gg k$ et $n \ll k$, k étant le coefficient d'extinction relié à α par :

$$k = \alpha \frac{\lambda}{4\pi}$$

a) Dans le domaine où le spectre de transmission présente des franges d'interférence, un extremum de T est donné par :

$$T_M = \frac{A e^{-\alpha d}}{B \mp C e^{-\alpha d} + D e^{-2\alpha d}}$$

où on a :

$$A = 16 n^2 N \quad C = (1+n)^3 (n+N^2)$$

$$B = 2(n^2-1)(n^2-N^2) \quad D = (n-1)^3 (n-N^2)$$

où : $n(\lambda)$ = indice de réfraction du film
 $N(\lambda)$ = indice du support
 d = épaisseur du film.

b) Quand les franges d'interférence du spectre de transmission disparaissent :

($n < k$), on montre^(C-10) que $T(\lambda)$ s'écrit :

$$T(\lambda) = X. e^{-\alpha d}$$

où :

$$X = \frac{16 N (n^2+k^2)}{((1+n)^2+k^2) ((n+1)(N^2+n) + k^2)}$$

avec $k = \lambda \frac{\alpha}{4\pi}$

c) Traitement des données :

On relève les points $(\lambda, T(\lambda))$ sur les spectres de transmission de nos échantillons déposés sur des substrats de silice fondue de 1 mm d'épaisseur. Un traitement sur micro-ordinateur permet d'obtenir, à l'aide des formules qu'on vient de présenter, et de l'épaisseur du film^(C-11), les courbes $\alpha(h\nu)$ (Fig. 10a) et $\sqrt{\alpha h\nu}$ (hν) (Fig. 10b). Sur la figure 10a, le gap optique E_g est déterminé par extrapolation de la droite à haute énergie.

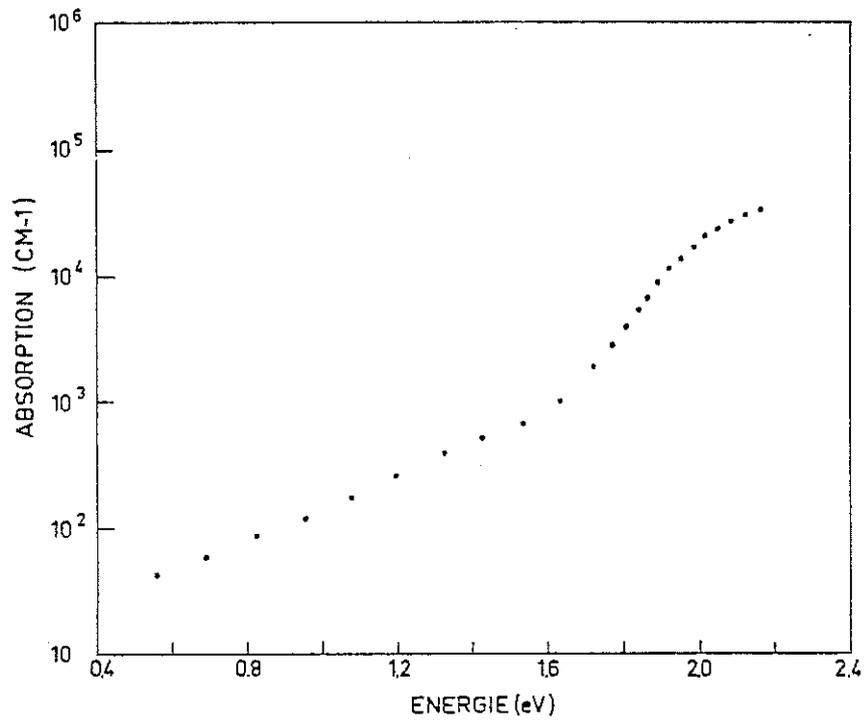


Fig. 10a

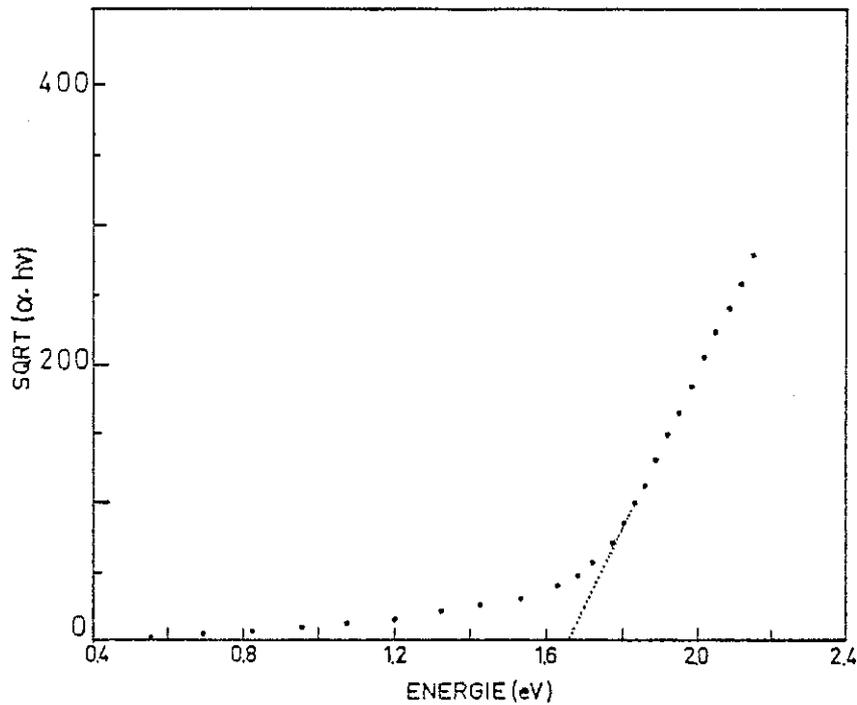


Fig. 10b

Les figures 10 a, b représentent respectivement $\alpha(h\nu)$ et $\sqrt{\alpha h\nu}$ ($h\nu$) pour un échantillon de silicium microcristallin hydrogéné, d'épaisseur $d = 3.5 \mu\text{m}$.

I.6. Absorption infrarouge

Les mesures de transmission infrarouge ont été faites sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 683 à double faisceau. On a utilisé les couches déposées sur support en silicium cristallin fortement résistif ($\rho > 100 \Omega.cm$), et on a installé un substrat sur le faisceau de référence.

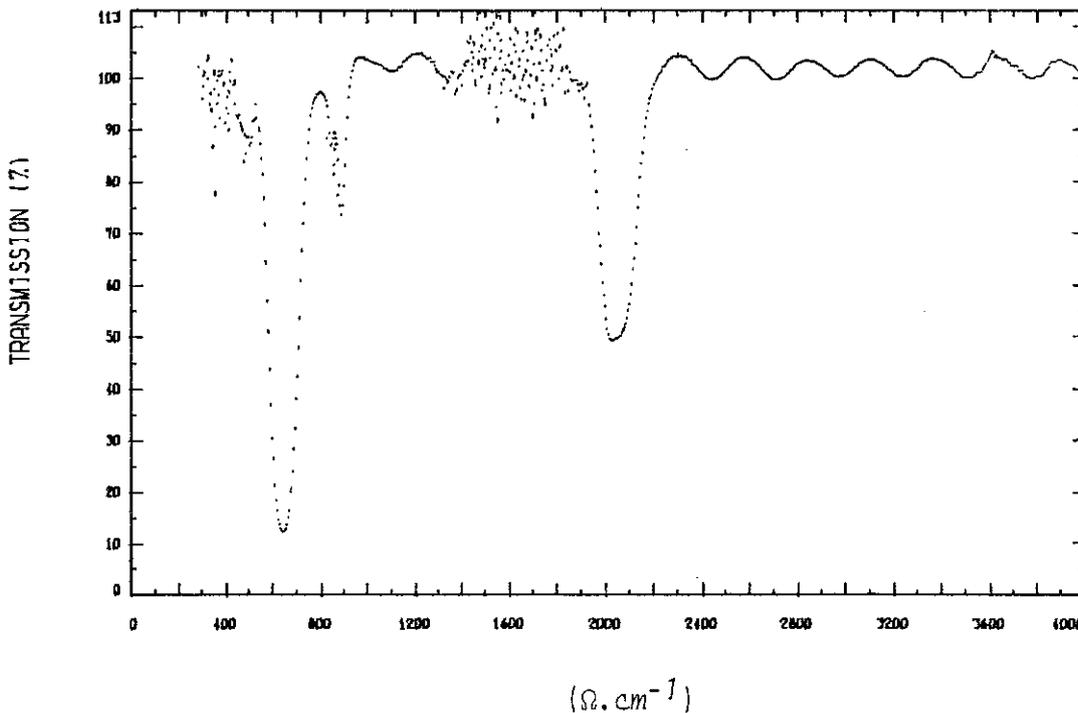
Dans ce cas ($n \gg k$ et $\alpha d < 1$), la transmission différentielle s'écrit :

$$T = \left(\frac{N^2+1}{2N}\right) \frac{16 n^2 N \cdot e^{-\alpha d}}{(1+n)^3 (n+N^2) + 2 (1-n^2) (n^2-N^2) \cos(4\pi nd/\lambda) + (n-1)^3 (n-N^2)} = T_0 \cdot e^{-\alpha d}$$

T_0 mesure la transmission à travers l'ensemble, sans absorption.

N et n sont les indices statiques respectifs du substrat et de la couche.

L'acquisition des spectres entre 300 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} par pas de 5 cm^{-1} est pilotée par micro-ordinateur. On traite alors les spectres selon la procédure^(C-12) suivante : (a, b, c, d)



(a): Enregistrement du spectre de transmission et retrait de la ligne de base du substrat seul.

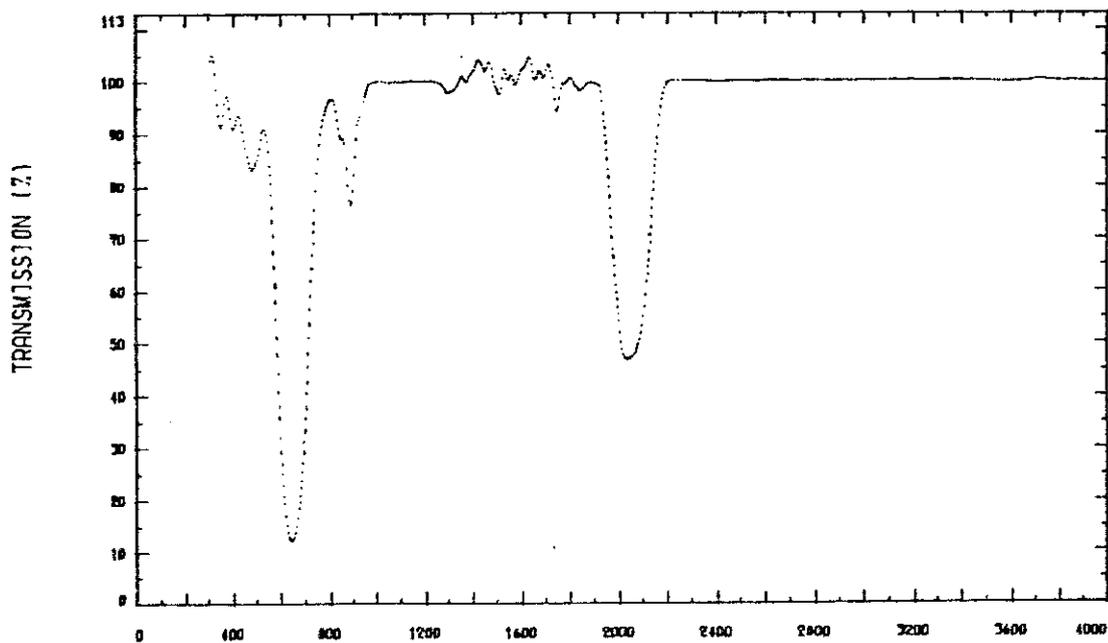


Fig. 12

NOMBRE D'ONDES (CM-1)

(b) : Lissage du spectre et élimination des franges d'interférences.

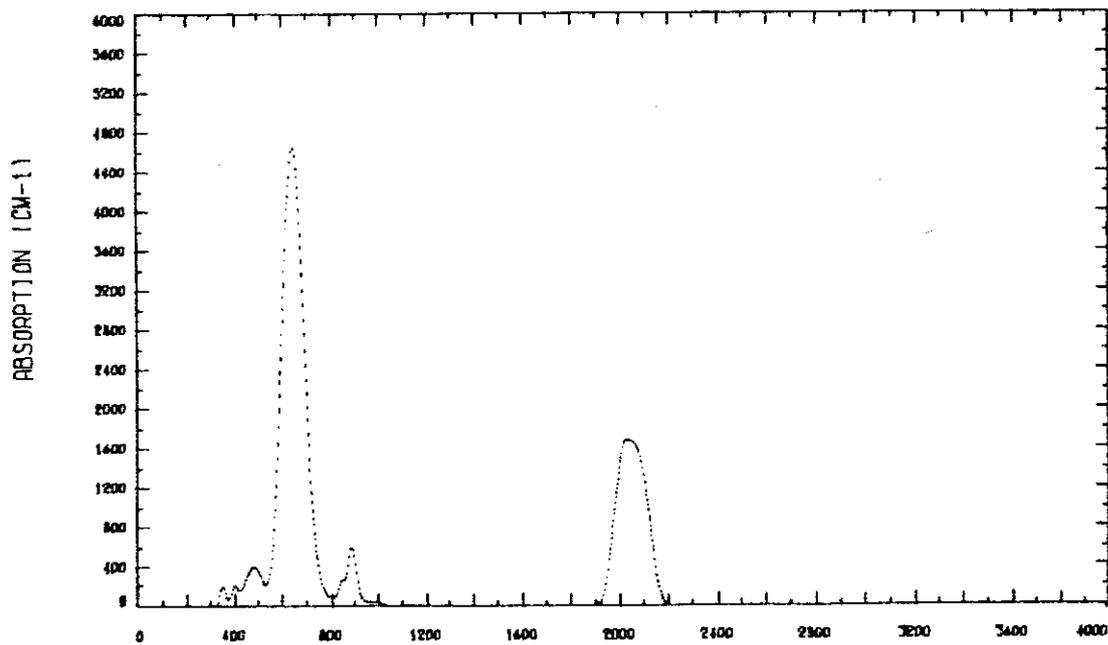


Fig. 13

NOMBRE D'ONDES (CM-1)

(c) : Calcul de l'absorption par $\alpha = -\frac{1}{d} \log \tau$ où $\tau = T/T_0$ représente la transmission corrigée des franges d'interférences.

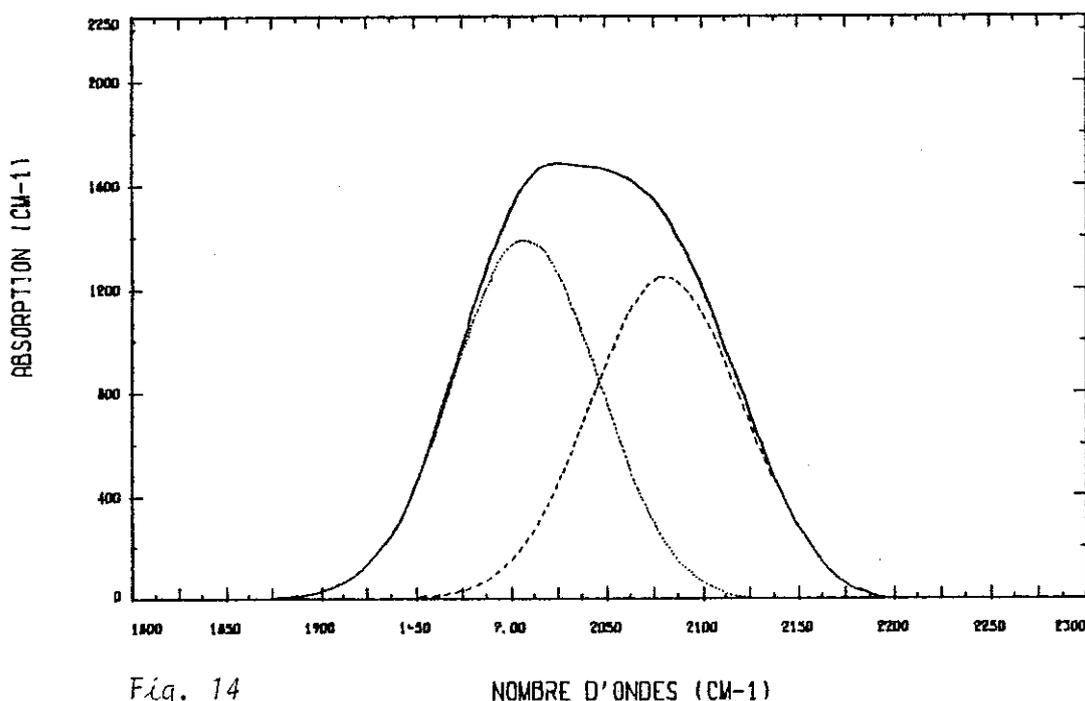


Fig. 14

NOMBRE D'ONDES (CM-1)

- (d) : - Déconvolution du pic stretching ($1900\text{ cm}^{-1} - 2200\text{ cm}^{-1}$) en deux gaussiennes suivant un algorithme cherchant la position, la hauteur et la largeur de chaque gaussienne
- Evaluation des intégrales $\int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ sous les pics des wagging-mode ($520\text{ cm}^{-1} - 790\text{ cm}^{-1}$), stretching mode et de ses gaussiennes de déconvolution entre 1900 cm^{-1} et 2200 cm^{-1} .

On a montré sur les quatre figures qui précèdent les résultats d'analyse infrarouge sur un échantillon de silicium microcristallin, d'épaisseur valant $d = 3.5\ \mu\text{m}$ et contenant 26 % atomique d'hydrogène.

Fig. 11 : Spectre de transmission brut.

Fig. 12 : Spectre de transmission lissé et corrigé des franges d'interférences.

Fig. 13 : Spectre d'absorption.

Fig. 14 : Agrandissement du pic stretching et gaussiennes de déconvolution.

I.7. Conductivité électrique

Les mesures de conductivité électrique ont été faites en géométrie coplanaire, sous obscurité et vide secondaire de 2.10^{-6} mb, entre 250 et 550 K.

Les contacts électriques sont obtenus par évaporation de chrome ($\approx 300 \text{ \AA}$) sous vide secondaire.

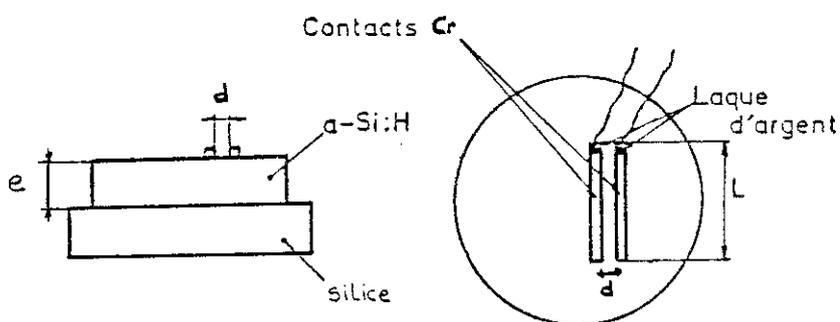


Fig. 15

Structure coplanaire

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{d}{eL}$$

On polarise sous tension continue $V = 10 \text{ V}$. On mesure les courants par un électromètre Keithley 616. On relève la valeur du courant après chaque stabilisation aux paliers de température. On calcule la résistance R de l'échantillon par $R = \frac{V}{I} - R_e$.

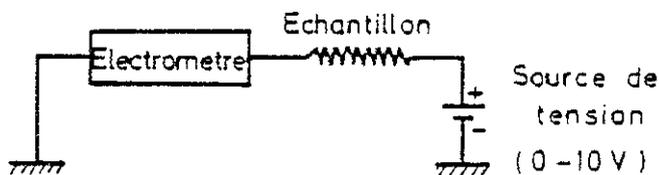


Fig. 16

On en déduit la conductivité σ par $\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{eL}$ où e , d et L sont respectivement l'épaisseur de la couche, la distance entre les contacts et leur longueur.

Ici aussi, la manipulation est pilotée par micro-ordinateur Apple II, plus une régulation de température permettant de travailler de la température de l'azote liquide à 600 K et de programmer les remontées en température par rampes allant de 0.3 K/mn à 6 K/mn.

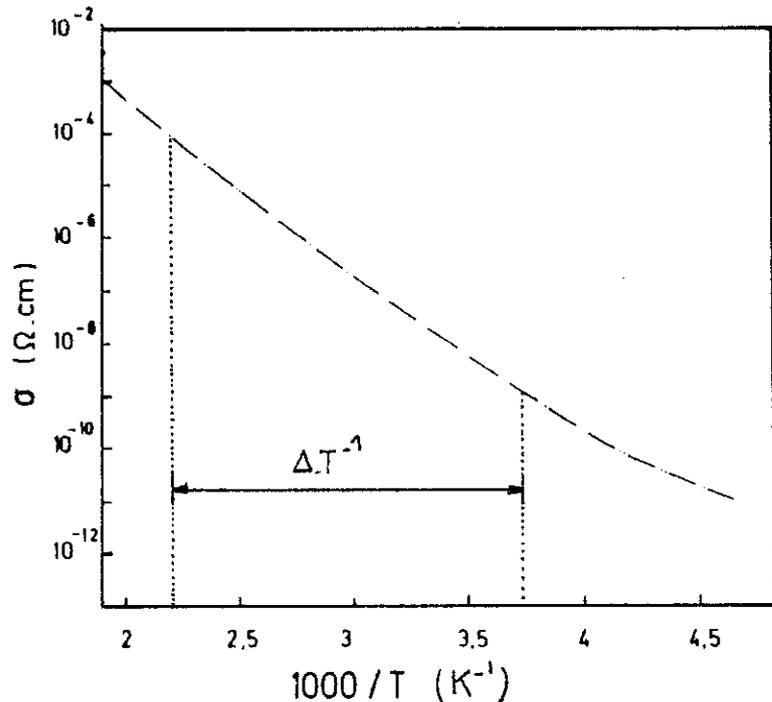
Dans un souci de reproductibilité des mesures, l'acquisition des spectres s'est faite entre 250 et 550 K, à une vitesse de 2 K/mn, après qu'on ait laissé l'échantillon une nuit sous obscurité et qu'on l'ait recuit pendant 15 mn à 570 K pour stabiliser la couche.

Fig. 17 : Courbe $\sigma(1000/T)$.

Pour $\Delta T = 280, 450$ K :

$$E_a = 0.82 \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 10^3 \text{ } (\Omega.\text{cm}).$$



II. PREPARATION

II.1. But

On rappelle que le but de nos travaux était de produire des couches minces de silicium microcristallin à la température de dépôt la plus basse possible, en vue d'applications à grandes surfaces sur des substrats peu coûteux (verres), mais se déformant à hautes températures ($\approx 550^\circ\text{C}$).

Il fallait ensuite regarder l'effet de chaque paramètre induisant la cristallisation sur les caractéristiques des films, et étudier en particulier la relation entre les caractéristiques physicochimiques (cristallinité et désordre résiduel, concentration et sites en hydrogène) et les propriétés électroniques (conductivité et absorption optique), c'est ce qu'on présentera dans la partie résultats de ce travail.

II.2. Plan de la manipulation

Le grand nombre de variables du dispositif expérimental (pression totale, débit gazeux, géométrie de la chambre, distance inter-électrodes, puissance, fréquence, tension-substrat, nature et concentration du gaz porteur, ..) complique l'étude systématique des conditions de préparation.

Dans un souci de continuité avec les résultats de CVD obtenus par des manipulations sur ce même groupe^(C-13), nous n'avons modifié ni la géométrie de la chambre ni la distance interélectrodes. De même, nous utilisons le même mélange gazeux (10 % SiH₄ + 90 % H₂).

Sur une série de manipulations préliminaires, on a remarqué que les tendances de la cristallisation à 350°C étaient les hautes puissances HF ou les faibles débits gazeux.

On s'est alors focalisé pour la recherche de la cristallisation sur les deux variables fondamentales qui sont :

- la puissance HF
- le débit gazeux.

On précise que dans cette étude, ainsi que pour l'étude en températures, on a fait l'hypothèse fondamentale que l'effet de nos variables est additif (principe de superposition) et qu'on pourra alors étudier leur influence sur la na-

ture des films en les variant séparément.

Ceci nous permet de présenter les conditions utilisées, où les bornes ont été fixées par les appareils mis à notre disposition, à savoir que :

- Notre générateur HF ne peut délivrer une puissance excédant 80 W, et que le plasma ne s'allume qu'à partir de 10 W pour cette géométrie.

- Les débitmètres utilisés ne peuvent mesurer des flux excédant 260 cc/mn et au-dessous de 25 cc/mn, on envoie trop peu de silane pour avoir un dépôt uniforme.

ϕ (cc/mn)	25	50	70	115	160	205	250
P_p (W)							
15		*					
30		*					
45		*					
60	*	*	*	*	*	*	*
75		*					

L'optimum étant naturellement la série à 60 W et 50 cc/mn.

A partir de cet optimum, on a varié la température du substrat (de 250 à 500°C par pas de 50°C) pour étudier l'effet de ce paramètre sur les caractéristiques physicochimiques et électroniques des films microcristallins produits.

Les bornes en températures ont été choisies pour produire un même type de matériau : à partir de 550°C, la température seule suffit à décomposer le silane (CVD) et, au-dessous de 250°C, le matériau devient amorphe.

Les autres paramètres ont été maintenus constants. On signale que la pression mesurée avant établissement de la décharge valait 3.00 ± 0.05 mb, que la distance inter-électrodes était de $51 \pm /mm$ et que la tension H.F. vibrait à une fréquence de 50 kHz.

II.3. Vitesse de dépôt

Les états amorphes et microcristallins dont on va parler dans ce qui suit, ont été mis en évidence (Cf. Partie D) par mesures de diffusion Raman et de diffraction par les rayons X.

On remarque (Fig.18 + Fig.19) que, pour la variation d'un seul paramètre à la fois, les vitesses de dépôt pour les couches amorphes ou microcristallines ont la même variation, si ce n'est que l'on observe une simple translation vers une valeur inférieure pour les couches microcristallines.

Cet abaissement peut être expliqué par une augmentation de la densité du matériau avec l'apparition de la cristallisation.

Quant à la translation, elle voudrait dire tout simplement que la croissance des couches minces dépend toujours de la même façon du paramètre de dépôt qui varie, quelque soit l'état final de la couche (amorphe ou microcristallin).

Moyennant quoi, pour étudier l'influence de nos paramètres de dépôt sur la croissance des couches, on pourra se limiter à en étudier la variation que sur un seul état (par exemple, l'état microcristallin, et le raisonnement qui suit, reste valable pour l'état amorphe).

On remarque ainsi que la vitesse de dépôt dans notre gamme de travail, ne dépend ni de la température ni de la puissance HF (Fig.20 + Fig.19),

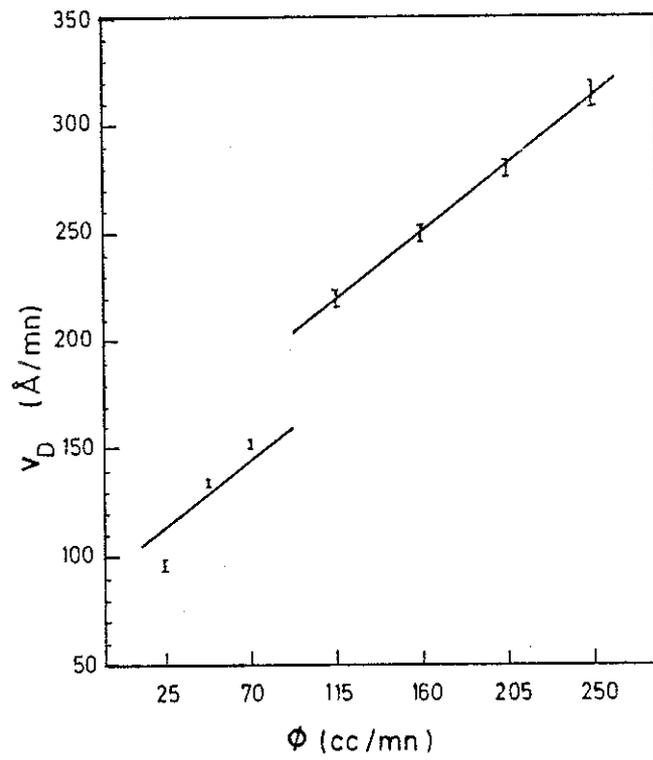


Fig. 18

$$v_d = \delta(\phi)$$

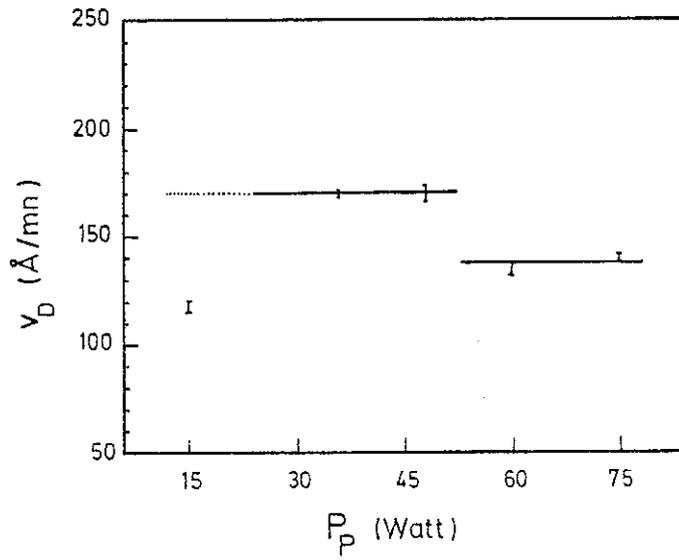


Fig. 19

$$v_d = v(P_p)$$

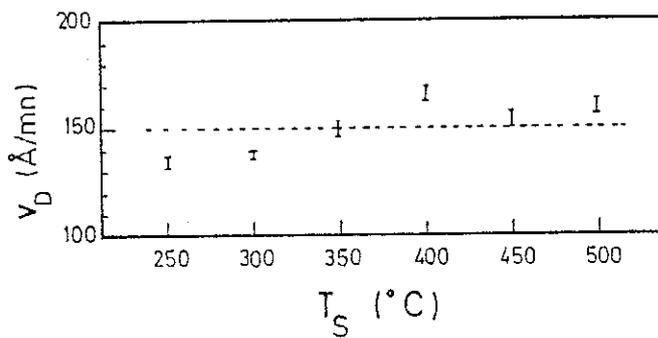
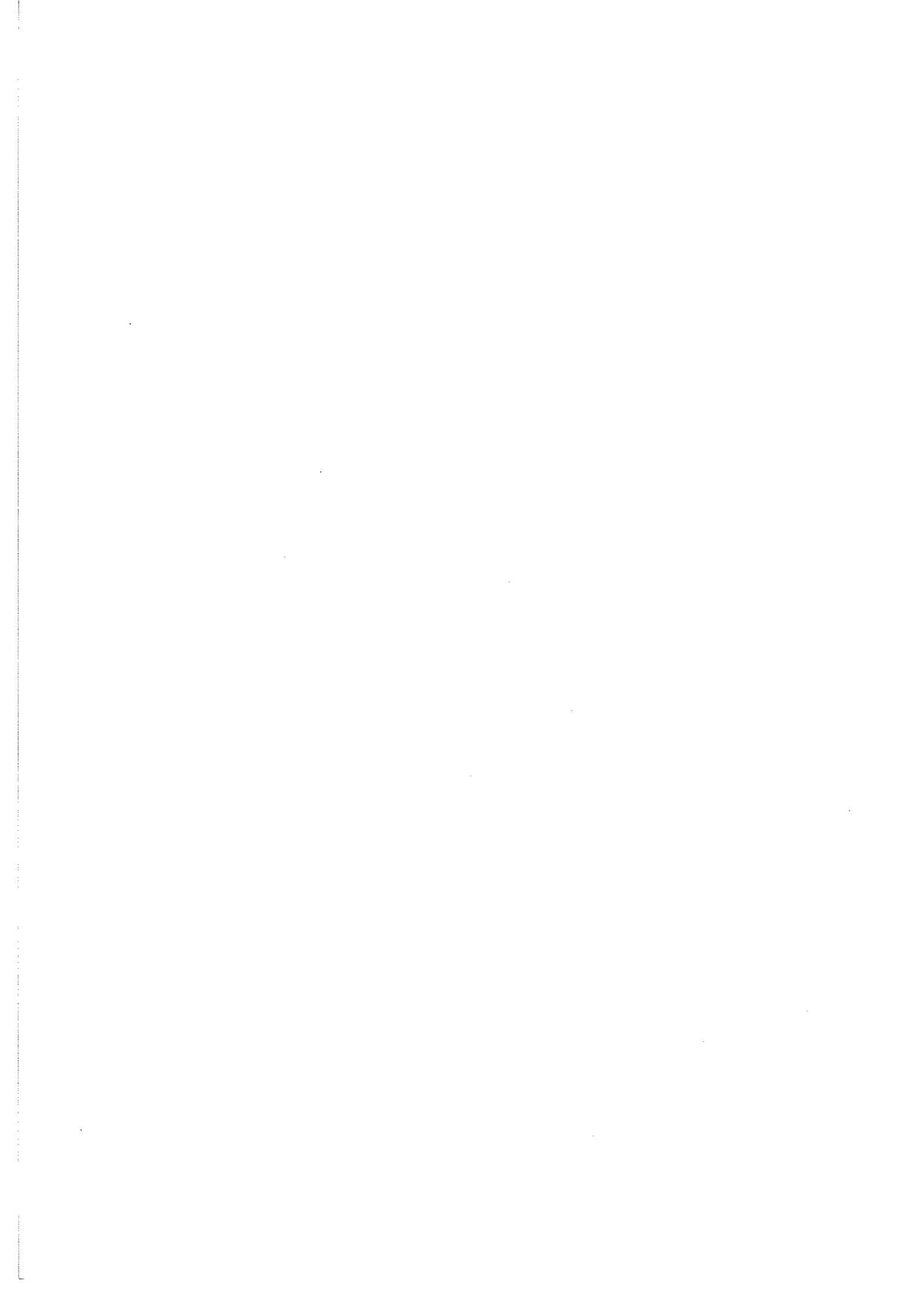


Fig. 20

$$v_d = v(T_s)$$

mais augmente linéairement avec le flux, donc avec le nombre de particules par unité de temps, qui arrivent à l'entrée du module de dépôt. Cela indiquerait que, quelle que soit la puissance H.F. et la température (dans nos bornes en P_p et T_s), toutes les molécules de silane présentes sont décomposées. Cela est cohérent avec la variation en flux : plus on amène de molécules, plus le nombre de molécules décomposées est important : par conséquent v_d augmente.

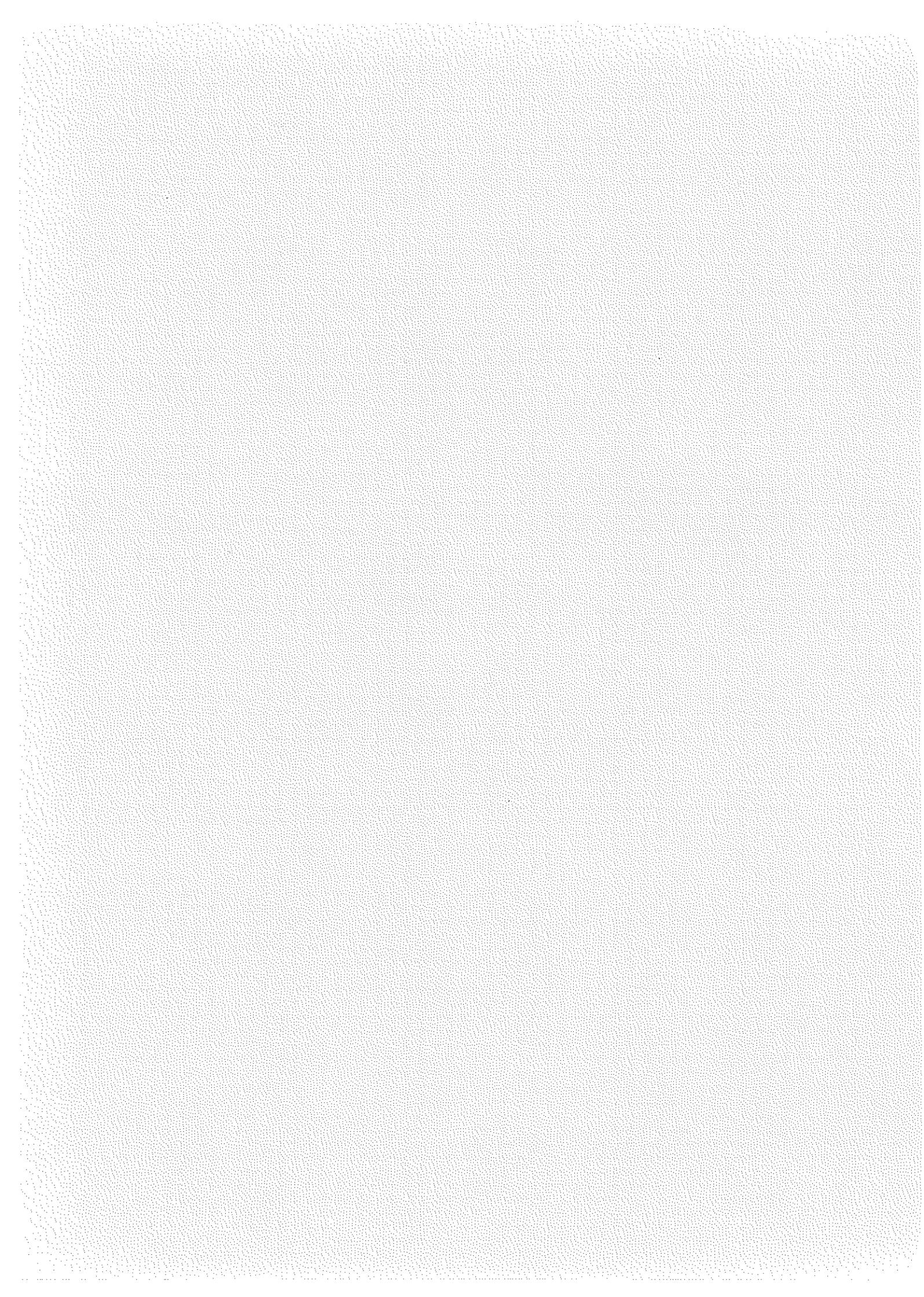


BIBLIOGRAPHIE - C

1. P. Kocian, Thin Solid Films 80, L81 (1981).
 2. G. Turban, Thèse d'Etat, Université de Nantes (1981).
 3. G. Turban, Y. Catherine, B. Grolleau, Thin Solid Films 60, 147 (1979).
 4. P. Kocian, J.M. Mayor, S. Bourquard, E. Merk, (à paraître).
 5. Chin An Chang, J. Electrochem. Soc. 123, 1245 (1976).
 6. F.J. Kampas, R.W. Griffith, Appl. Phys. Lett. 39, 407 (1981).
 7. H.P. Klug, L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures (J. Wiley, Ed.)
p. 491 (1962).
 8. G.A. Martin, Revue de Physique Appliquée, 16, 181 (1981).
 9. R.E. Benson, L.C. Feldman, B.G. Bogley, Nucl. Inst. & Methods 168, 547 (1980).
 10. J. Perrin, Thèse de 3e Cycle, Paris VII (1978).
 11. A. Mini, Thèse d'Etat, Grenoble (1982).
 12. C. Chaussat, Projet Ingénieur, Grenoble (1982).
 13. E. Bustarret, Thèse de 3e Cycle, Grenoble (1982).
-



D - RESULTATS EXPERIMENTAUX



Nous présentons dans cette partie l'ensemble de nos résultats expérimentaux sur la physicochimie et les propriétés électroniques de nos couches en deux parties : dans la première, nous étudions les échantillons préparés à une température de support de 300°C et où la cristallisation a été induite par les paramètres de préparation flux gazeux (ϕ) et puissance HF (P_p). Nous insistons aussi sur la transition amorphe-microcristallin et ses effets sur les propriétés des films.

Dans la deuxième partie, nous étudions l'effet de la température de dépôt sur les films microcristallins, préparés à $\phi = 50$ cc/mn et $P_p = 60$ W (ϕ et P_p de l'optimum à 300°C).

I. INDUCTION DE LA CRISTALLISATION A 300°C

I.1. Diffusion Raman

Le spectre de diffusion Raman d'un échantillon amorphe (déposé à $T_s = 300^\circ\text{C}$, $\phi = 50$ cc/mn, $P_p = 30$ Watts) est représenté sur la figure 1. On a un maximum autour de 474 cm^{-1} et la largeur à mi-hauteur est importante : $\Delta\omega = 67\text{ cm}^{-1}$.

On montre sur la figure 2 le spectre de diffusion Raman de l'échantillon microcristallin (déposé à $T_s = 300^\circ\text{C}$, $\phi = 50$ cc/mn et $P_p = 60$ Watts). On note la présence d'un pic principal (haut en fréquence et assez fin) et d'une deuxième composante plus large et à plus basse énergie.

Après avoir symétrisé la composante principale qu'on appelle composante cristalline, on évalue la fraction cristalline par le rapport des surfaces S_1/S où S est la surface totale du pic et S_1 celle de la composante principale. On trouve ici $S_1/S \approx 55\%$.

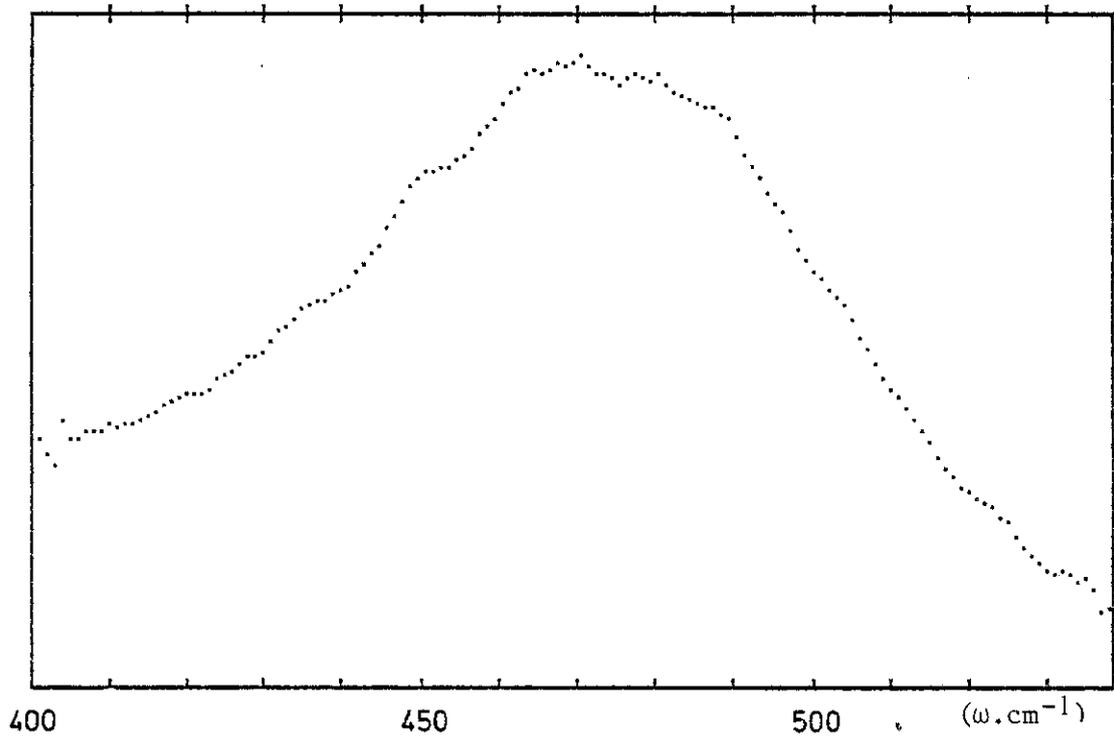


Fig. 1 : Spectre de diffusion Raman d'un échantillon amorphe.

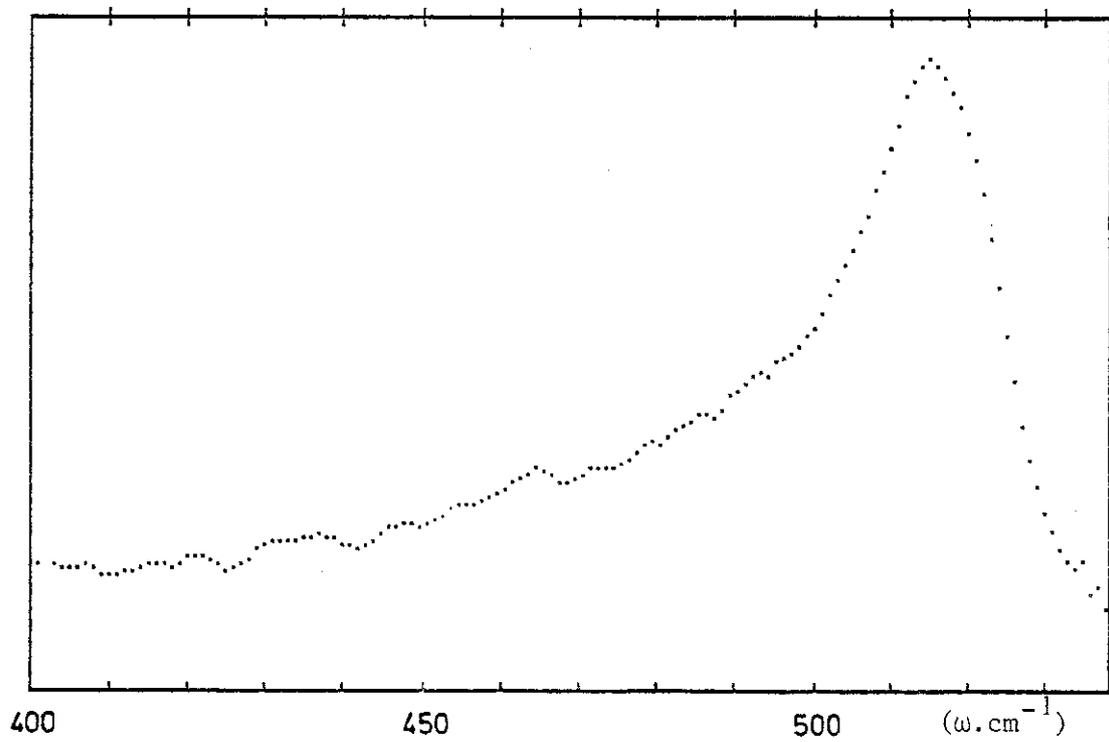


Fig. 2 : Spectre de diffusion Raman d'un échantillon microcristallin.

L'évolution de la position et de la largeur des pics principaux (amorphes ou microcristallins) en fonction du flux (à $T_s = 300^\circ\text{C}$ et $P_p = 60$ Watts) et de la puissance HF (à $T_s = 300^\circ\text{C}$, $\phi = 50$ cc/mn) sont respectivement montrés sur les tableaux suivants.

ϕ (cc/mn)	25	50	70	115	160	205	250
ω_0 (cm^{-1})	515	516	515	474	472	476	478
$\Delta\omega$ (cm^{-1})	18	18	19	74	72	73	73
nature	microcristal			amorphe			

P_p (Watt)	15	30	45	60	75
ω_0 (cm^{-1})	476	474	480	516	515
$\Delta\omega$ (cm^{-1})	68	67	66	18	18
nature	amorphe			microcrist.	

Le passage amorphe-microcristallin, déterminé par la position du pic principal (autour de 475 cm^{-1} pour l'amorphe et 516 cm^{-1} pour le microcristal) s'est produit entre 70 et 115 cc/mn pour l'étude en flux et entre 45 et 60 Watt pour l'étude en puissance HF.

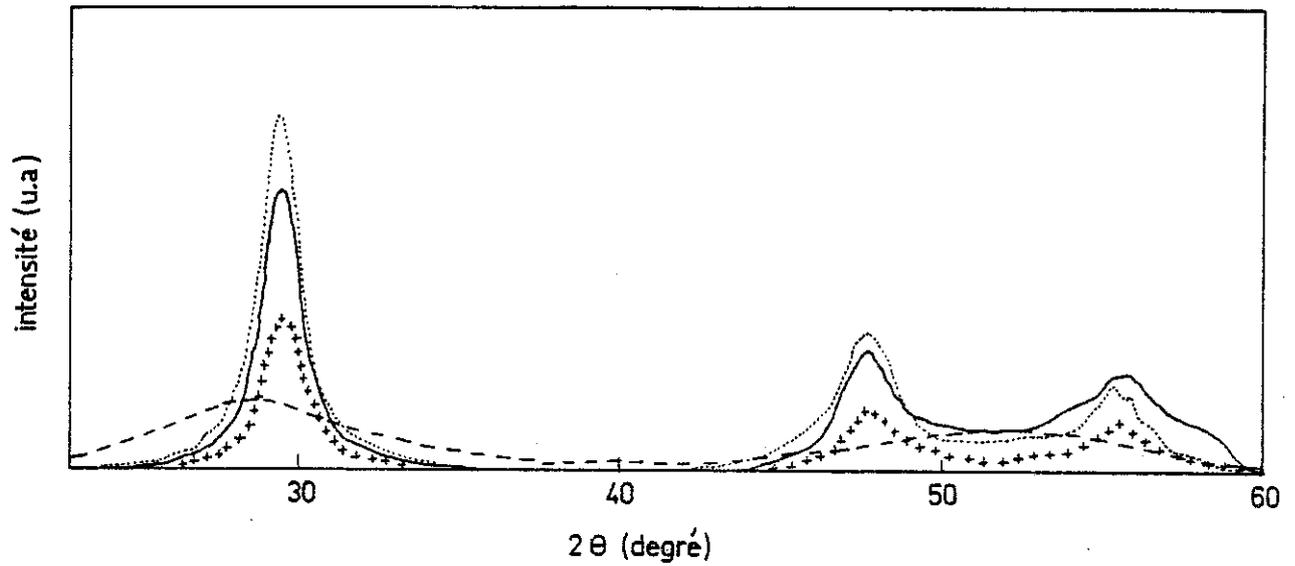


Fig. 3 : Spectre de diffraction X d'échantillons déposés à $T_s = 300^\circ\text{C}$, $P_p = 60$ Watts. — : $\phi = 25$ cc/mn ; \cdots : $\phi = 50$ cc/mn ; +++ : $\phi = 70$ cc/mn ; --- : $\phi \geq 115$ cc/mn.

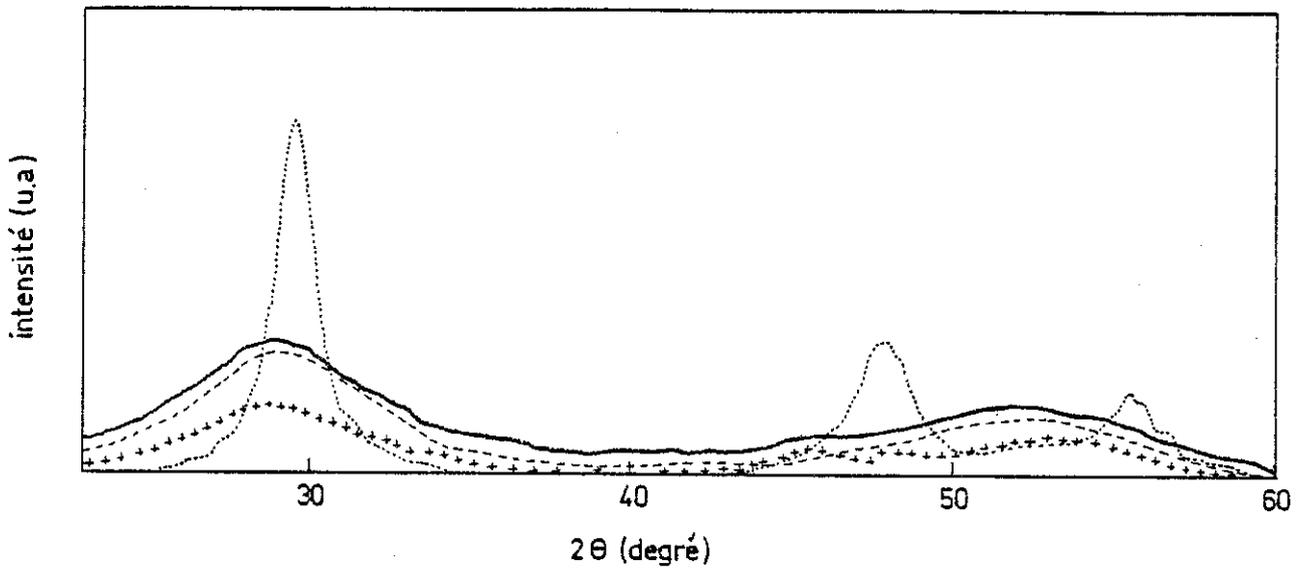


Fig. 4 : Spectres de diffraction X d'échantillons déposés à $T_s = 300^\circ\text{C}$, $\phi = 50$ cc/mn. +++ : $P_p = 15$ Watts ; --- : $P_p = 30$ Watts ; — : $P_p = 45$ Watts ; \cdots : $P_p = 60$ Watts.

I.2. Diffraction X

Les intensités diffractées en fonction de l'angle de mesure sont représentées sur les figures 3 pour les différents flux (à 300°C et 60 Watts) et 4 pour les différentes puissances de plasma (à 300°C et 50 cc/mn).

On distingue nettement le passage amorphe-microcristallin sur le premier pic de diffraction qui devient plus fin, et par l'apparition de deux pics (220 et 311) autour de la deuxième bosse du matériau amorphe. Ce passage s'est produit entre 115 et 70 cc/mn sur l'étude en flux (Fig. 3) et entre 45 et 60 Watts sur l'étude en puissance de plasma (Fig. 4).

Sur ces courbes de diffraction X qu'on a présentées, on a soustrait aux courbes brutes expérimentales un fond continu égal au fond continu observé entre les premiers et deuxièmes pics du spectre de diffraction d'un étalon de Si polycristallin.

A partir de la position angulaire et de la largeur à mi-hauteur du pic (111) des spectres de diffraction par les rayons X, on détermine respectivement "d" et "D".

- Dans le cas du matériau microcristallin, "d" mesure la distance entre les plans (111). On la relie alors par l'intermédiaire du paramètre de maille $a = d\sqrt{3}$ à la distance Si-Si (distance entre premiers voisins) : $L_{\text{Si-Si}} = a \frac{\sqrt{3}}{4}$. "D" quant à lui, représente le diamètre moyen des cristallites suivant la direction (111).

- Pour un matériau amorphe, on supposera que "d" pourra encore donner la distance moyenne entre premiers voisins Si-Si ($L_{\text{Si-Si}} \approx \frac{3}{4}.d$) dans une zone donnant un signal cohérent en diffraction X, dès qu'il subsiste un ordre à courte distance sur quelques mailles, et que la largeur de cette

"zone de cohérence" est encore donnée par la formule de Scherrer à partir de la largeur à mi-hauteur du premier pic de diffraction (Cf. page 28). Les variations de "d" et "D" à $T_s = 300^\circ\text{C}$ sont groupées dans les deux tableaux ci-dessous :

P_{HF} (Watt)	15	30	45	60	75
nature	amorphe	amorphe	amorphe	μc	μc
d (Å)	3.208	3.207	3.207	3.14	3.14
D (Å)	20	23	22	118	80
I_{111}/I_{ref} (%)	14	22	25	71	*

Tableau 1 : Etude en puissance HF
à $T = 300^\circ\text{C}$
 $\phi = 50 \text{ cc/mn.}$

ϕ (cc/mn)	25	50	70	115	160	205	250
nature	μc	μc	μc	amorphe	amorphe	amorphe	amorphe
d (Å)	3.14	3.14	3.14	3.207	3.207	3.200	3.207
D (Å)	84	118	104	23	23	22	23
I_{111}/I_{ref} (%)	57	71	30	13	12	17	16

Tableau 2 : Etude en flux
à $T = 300^\circ\text{C}$
 $P_p = 60 \text{ Watts.}$

L'erreur est importante pour les résultats sur l'amorphe, car l'intensité des pics de diffraction reste faible, rendant difficile la distinction du signal du bruit.

En variant à 300°C nos paramètres de préparation pour aller de l'amorphe vers le microcristal, on note sur nos résultats de diffraction X plusieurs points :

1) Dans le microcristal, le paramètre de maille des grains n'évolue pas avec les conditions de préparation à 300°C, et reste légèrement supérieur (0.1%) au paramètre de maille ($a = 5.431 \text{ \AA}$) de l'échantillon polycristallin (taille de grain $\approx 340 \text{ \AA}$), nous servant d'étalon. La largeur moyenne des cristallites se situerait autour d'une centaine d'Angströms.

2) Dans l'amorphe, les zones qui diffractent semblent conserver la même largeur (autour de 22 \AA) indépendamment des paramètres de préparation. Le paramètre "d" interprété comme une mesure de la distance moyenne Si-Si ($d \approx \frac{4}{3} \cdot L_{\text{Si-Si}}$) dans les zones de cohérence des échantillons amorphes préparés à 300°C n'évolue ni avec la puissance HR (tableau 1) ni avec le flux (tableau 2), mais reste nettement supérieur ($\sim 2 \%$) à la distance " d_{111} " dans le microcristal.

3) On note, à la transition amorphe-microcristallin, l'absence de cristallites de tailles intermédiaires : on passe d'un amorphe de 22 \AA de largeur de zone de cohérence, à un microcristallin d'une centaine d'Angströms de taille de grain, sans avoir de cristallites de dimensions intermédiaires, ni franchement supérieures. Cela indiquerait que, dès que l'on bascule de l'amorphe vers le microcristal, le processus de transition produira des cristallites d'une centaine d'Angströms de taille (pour notre groupe et nos conditions de préparation) et s'éteint dès que l'on aura atteint cette taille.

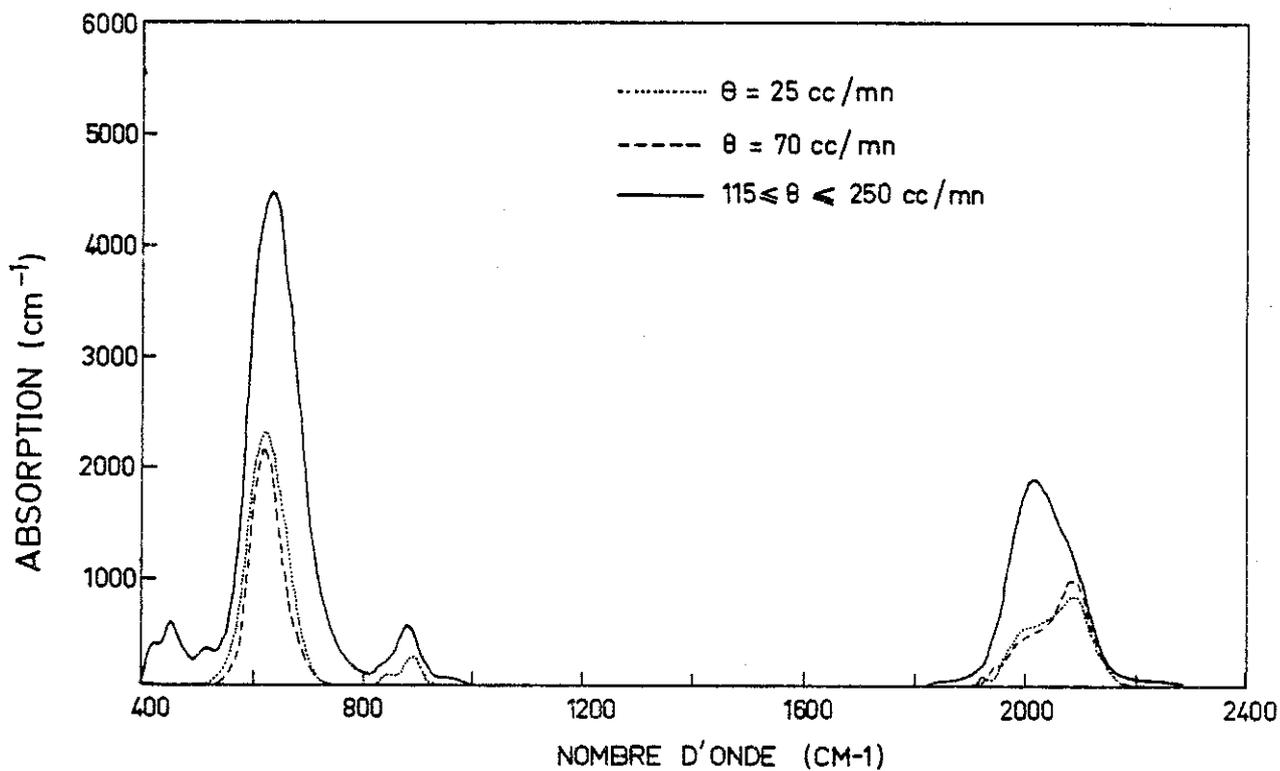


Fig. 5a : Absorption infrarouge en fonction du flux pour des échantillons déposés à $T_s = 300^\circ\text{C}$, $P_p = 60$ Watts.

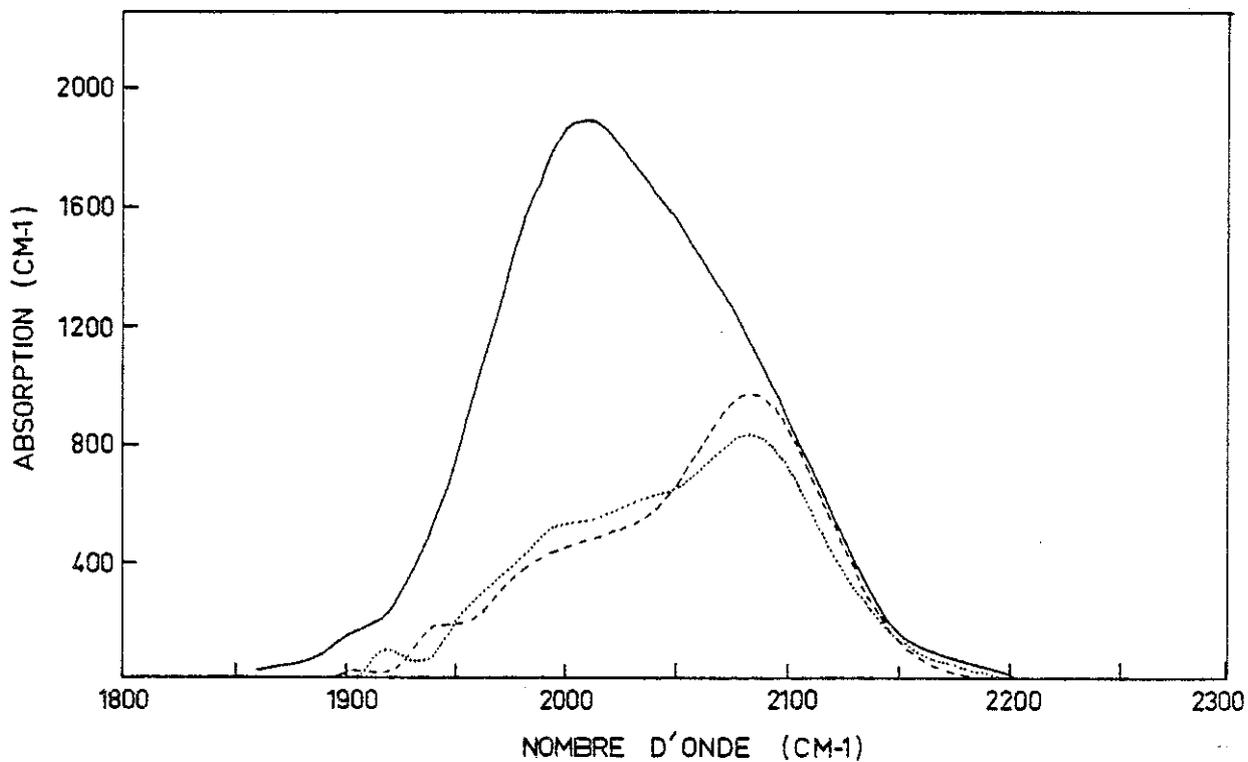


Fig. 5b : Agrandissement du stretching mode.

4) La variation d'intensité des pics est plus difficile à interpréter, compte tenu des incertitudes expérimentales. Toutefois, il semble que l'on puisse dégager deux tendances : amplification des structures, dans le matériau amorphe quand on va vers la cristallisation (Fig. 4) et dans le matériau microcristallin quand on s'éloigne de l'amorphe (Fig. 3). Ceci pourrait indiquer que le nombre d'atomes donnant un signal X augmente régulièrement quand la puissance HF augmente ou que le flux gazeux diminue.

I.3. Spectroscopie de vibration infrarouge

a) Absorption infrarouge en fonction du flux :

On a représenté pour les différents flux la variation du coefficient d'absorption avec l'énergie sur les gammes 400-2400 cm^{-1} (qui recouvre tous les modes de vibrations des liaisons Si-H) et 1800-2300 cm^{-1} (qui agrandit les modes waggings) respectivement sur les figures 5a et 5b.

Les structures dans les courbes d'absorption apparaissent au voisinage des mêmes énergies autour de 600, 800 et 2000 cm^{-1} , mais les positions des structures dominantes sont un peu décalées :

ω_0 .amorphe (cm^{-1})	640	835	880	1990	2065
ω_0 μ .cristal (cm^{-1})	630	845	890	2010	2080

Tableau 3

On constate que les absorptions dans les modes waggling (autour de 640 cm^{-1}) et stretching (autour de 2000 cm^{-1}) sont beaucoup plus importantes pour l'amorphe que pour le microcristallin. Au contraire, les modes bending (autour de 850 cm^{-1}) semblent présenter une absorption similaire pour

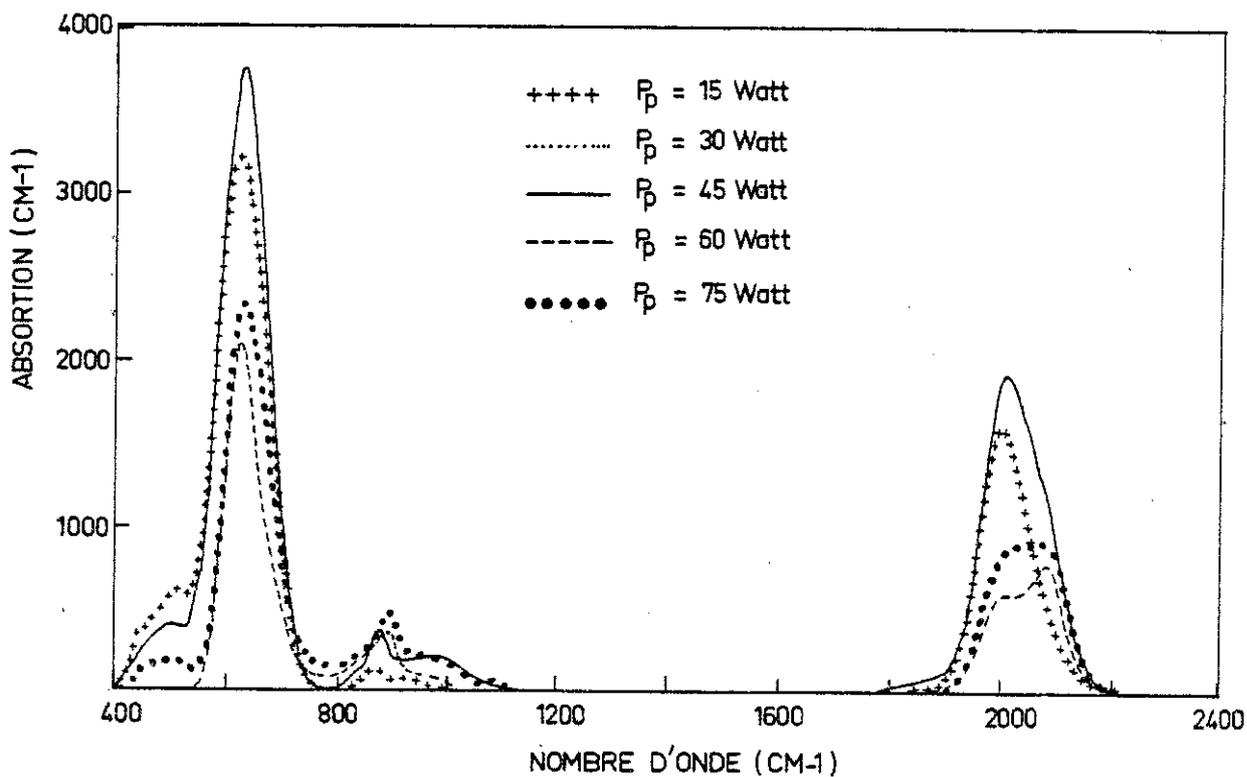


Fig. 6a : Absorption infrarouge en fonction de la puissance HF pour des échantillons déposés à $T_s = 300^\circ\text{C}$, $\phi = 50$ cc/mn.

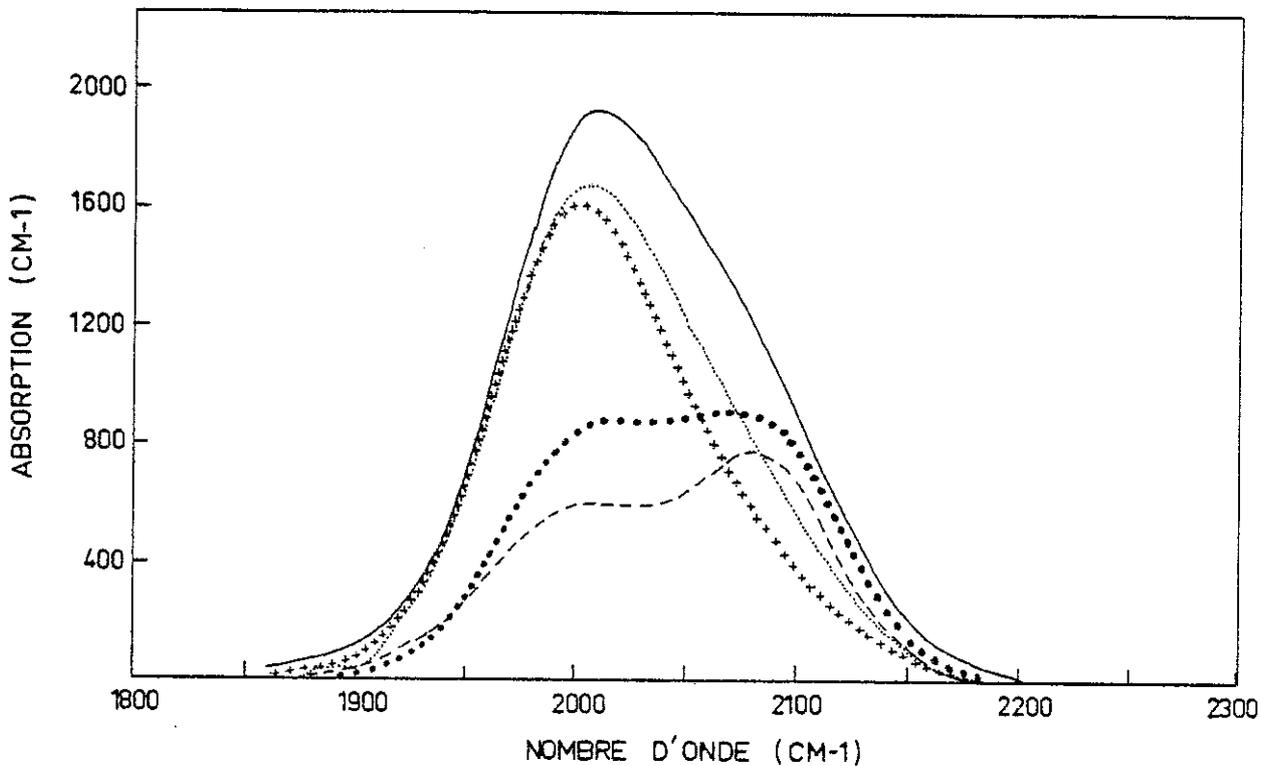


Fig. 6b : Agrandissement du stretching mode.

l'amorphe et le microcristal.

Sur les modes stretching (Fig. 5b), on distingue de nombreuses structures fines qui modulent les structures dominantes. On remarque aussi que la structure autour de 2000 cm^{-1} , plus importante que la structure à 2065 dans les couches amorphes, devient plus petite que la structure autour de 2090 dans les couches microcristallines.

b) Absorption infrarouge en fonction de la puissance HF :

La variation du coefficient d'absorption avec l'énergie, pour les différentes puissances HF de l'étude à 300°C et 50 cc/mn est donnée en figure 6a et 6b, respectivement pour les gammes d'énergie $400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ et $1800\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$.

Comme dans le cas précédent (variations en fonction du flux), les absorptions apparaissent au voisinage des mêmes énergies pour l'amorphe et le microcristal, et avec les mêmes décalages sur la position des pics que sur le tableau 3.

Comme précédemment, le pic à 2000 cm^{-1} , plus important que les structures à 2065 cm^{-1} dans le cas de l'amorphe, devient plus petit que le pic à 2090 dans le cas du microcristal.

c) Déconvolution des stretching modes :

En négligeant les structures fines, on a déconvolué le pic des stretching modes en deux gaussiennes par un fit au moindres carrés sur les positions, les largeurs et les intensités des gaussiennes.

On indice par (1) les paramètres associés à la première gaussienne, généralement attribuée aux sites Si-H (ω voisin de 2000 cm^{-1}) et par (2) ceux associés à la deuxième gaussienne, souvent attribuée aux sites Si-H₂ pour

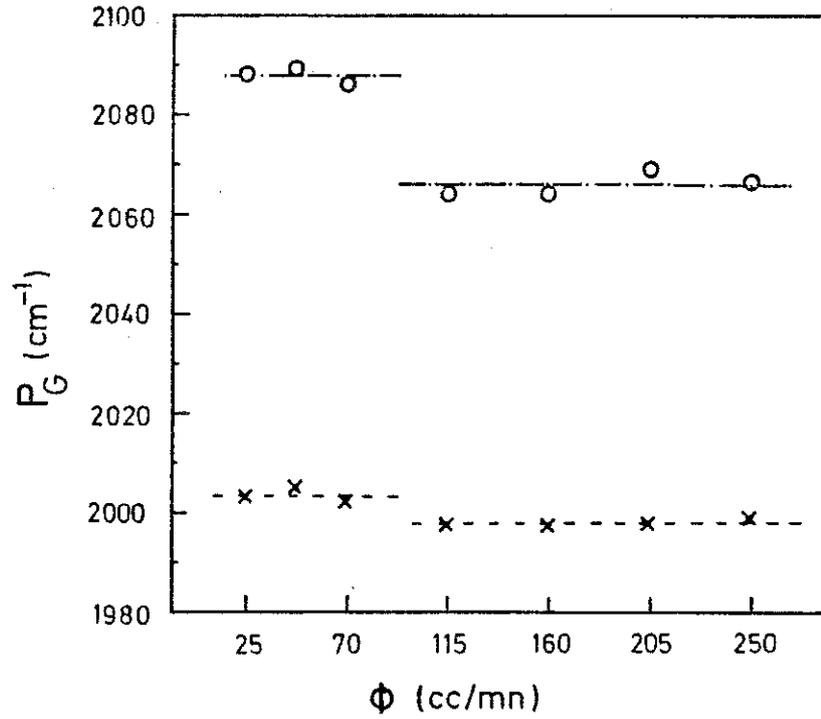


Fig. 7a : Evolution de la position des gaussiennes de déconvolution G_1 (*) et G_2 (o) en fonction du flux, pour des échantillons déposés à $T_d = 300^\circ\text{C}$, $P_p = 60$ Watts.

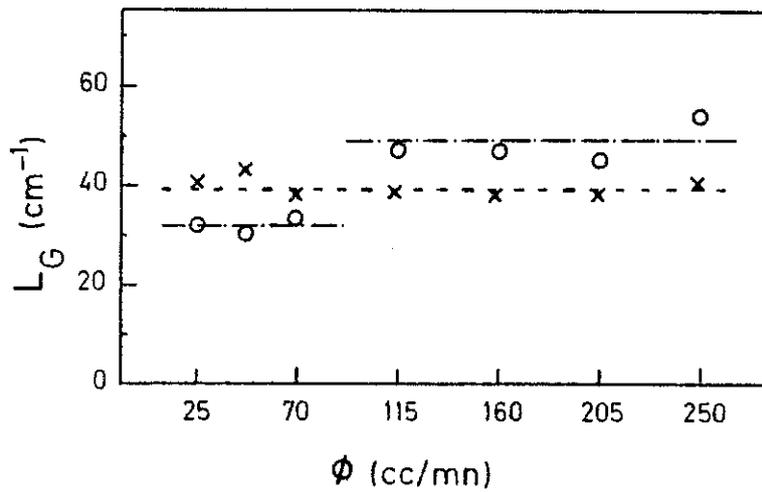


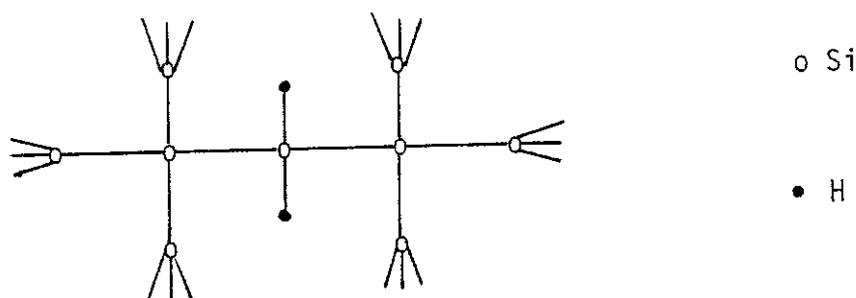
Fig. 7b : Evolution de la largeur des gaussiennes de déconvolution citées en figure 7a.

ω voisin de 2090 cm^{-1} . Les positions des pics en fonction du flux et de la puissance HF sont montrés respectivement sur les figures 7a et 8a ; les largeurs des gaussiennes en fonction du flux et de la puissance HF sont présentées respectivement sur les figures 7b et 8b.

- Dans les deux cas (étude en fonction du flux ou étude en fonction de la puissance HF), on remarque que le pic I_1 relatif aux vibrations Si-H reste autour de 1995 pour l'amorphe, et autour de 2003 pour le microcristallin. De plus, on note que sa largeur $\Delta\omega_1 = 40 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ reste la même, aussi bien pour l'amorphe que pour le microcristallin. Cela signifie que ces sites Si-H de l'hydrogène ne changent pas au passage amorphe - microcristallin.

Au contraire, le pic I_2 relatif aux autres sites, est à $2088 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ et sa largeur est faible : $\Delta\omega_2 = 32 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ pour le matériau microcristallin.

Un site existe à cette énergie dans certains matériaux amorphes. Il est attribué à Si-H₂ dans l'environnement (a) (Cf. figure 9 du chapitre B).



Dans le matériau amorphe (Figs. 7 et 8), la position du pic I_2 est à : $\omega_2 = 2066 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, ce qui ne correspond à aucune configuration déjà prévue par la théorie. On remarque aussi que ce pic est assez large : $\Delta\omega_2 \sim 50 \text{ cm}^{-1}$.

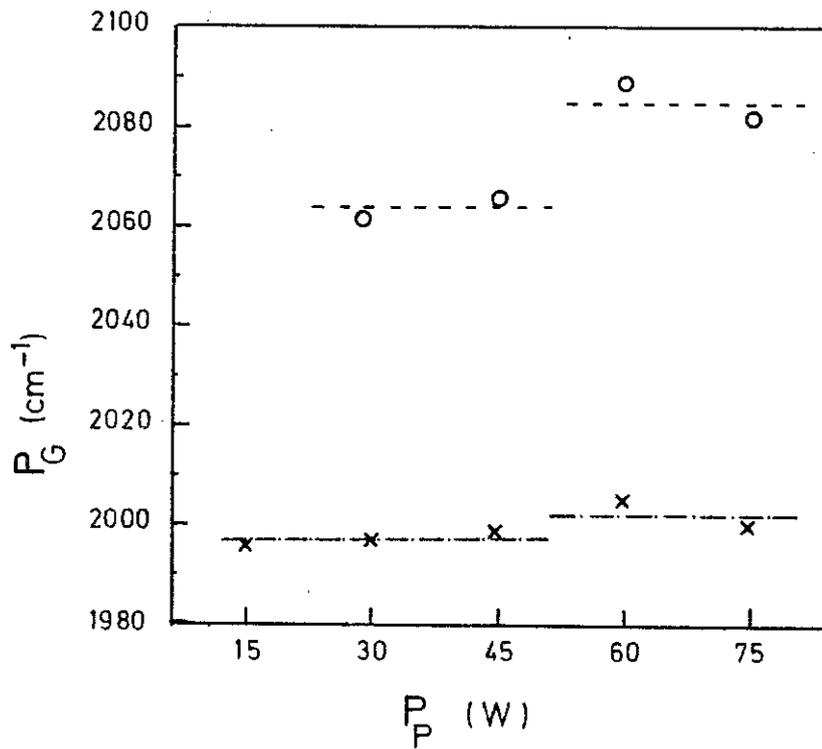


Fig. 8a : Evolution de la position des gaussiennes de déconvolution G_1 (x) et G_2 (o) en fonction de la puissance HF des échantillons déposés à $T_d = 300^\circ\text{C}$ et $\phi = 50$ cc/mn.

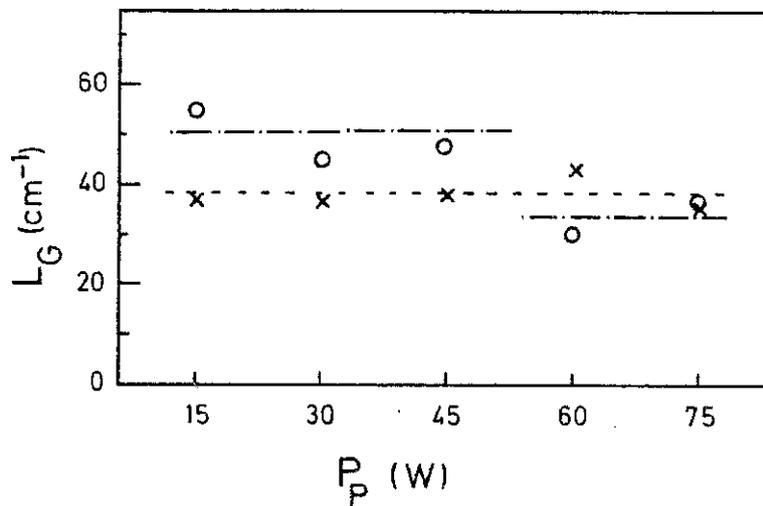


Fig. 8b : Evolution de la largeur des gaussiennes de déconvolution citées en figure 8a.

I.4. Evolution des concentrations d'hydrogène

On peut déterminer la concentration d'hydrogène total soit à partir des mesures de résonance nucléaire, soit à partir de l'absorption infrarouge.

a) Avec le flux

La figure 9 montre la variation de la concentration d'hydrogène mesurée par réaction nucléaire (*) avec le flux. On remarque que cette concentration d'hydrogène reste pratiquement constante dans l'amorphe et dans le microcristallin, mais présente une discontinuité entre les deux états : l'hydrogène total passe d'une concentration de 20 % at. dans les couches amorphes à une concentration de 13 % at. dans les couches microcristallines.

La figure 9 montre aussi les variations en fonction du flux de I_W (⊙) et I_S (Δ) ($I_W = \int_{520}^{790} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ et $I_S = \int_{1900}^{2200} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ ont été calculés à partir des spectres $\alpha(\omega)$ d'absorption infrarouge). Les valeurs de I_W et I_S restent constantes aussi pour les films amorphes et microcristallins, et présentent aussi une discontinuité à la transition amorphe-microcristallin.

En supposant que l'hydrogène contenu dans ces couches est lié et que l'on a la même force d'oscillateur pour les différentes configurations, on peut évaluer la constante de proportionnalité entre l'hydrogène total (mesuré par nucléaire) et l'intégrale $I_W = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ sur le mode wagging (où on a la contribution de toutes les configurations de l'hydrogène sur une plage d'énergie étroite).

On constate alors que l'on a deux résultats différents pour la force d'oscillateur $A_W = \frac{[H]_{\text{nucl.}}}{I_W}$.

$$\left. \begin{aligned} A_W &\approx 0.026 \% \text{ at.} \\ &\approx 1.3 \cdot 10^{19} \text{ at./cm}^3 \end{aligned} \right\} \text{ pour les couches amorphes}$$

Fig. 9 : Sur des films préparés à $T_s = 300^\circ\text{C}$ et $P_p = 60$ Watts, évolution avec le flux de (*) \oplus (Δ)

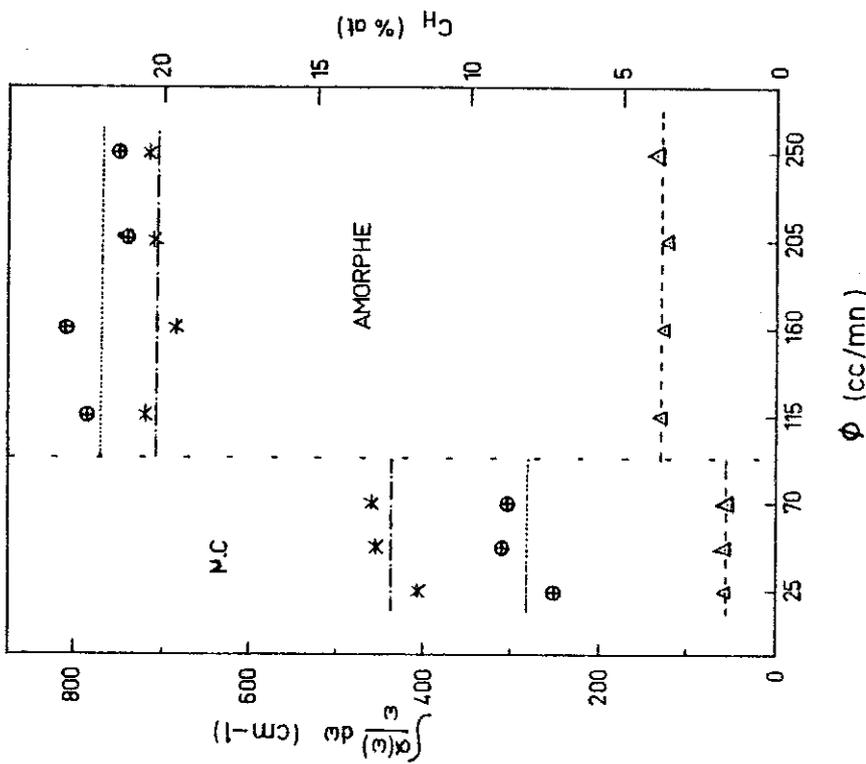
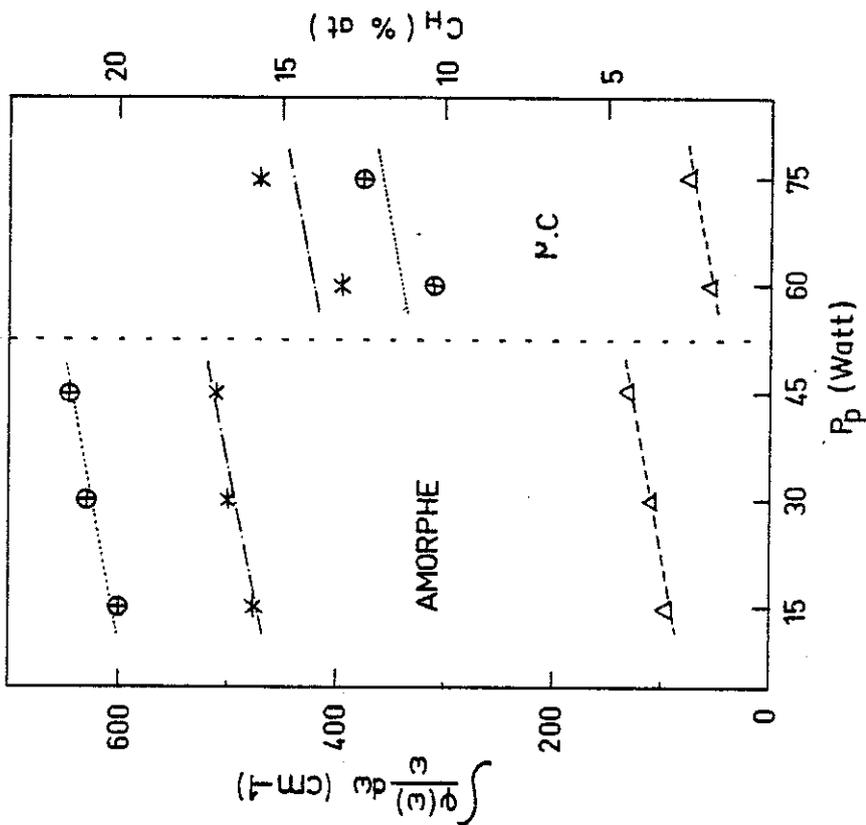


Fig. 10 : Sur des films préparés à $T_s = 300^\circ\text{C}$ et $\phi = 50$ cc/mn, évolution avec la puissance HF de (*) \oplus (Δ)



(*) : Concentration d'hydrogène totale évaluée par réaction nucléaire

$$\oplus : I_U = \int_{520}^{790} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

$$(\Delta) : I_S = \int_{1900}^{2200} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

} calculés à partir des spectres d'absorption infrarouge.

$$\begin{aligned} A_W &\approx 0.043 \% \text{ at.} \\ &\approx 2.15 \cdot 10^{19} \text{ at./cm}^3 \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} A_W &\approx 0.043 \% \text{ at.} \\ &\approx 2.15 \cdot 10^{19} \text{ at./cm}^3 \end{aligned}} \right\} \text{ pour les couches microcristallines}$$

La force d'oscillateur est presque deux fois plus grande pour les couches microcristallines que pour les couches amorphes.

b) Avec la puissance HF :

La figure 10 montre les variations de I_W (Θ) et I_S (Δ) en fonction de la puissance HF. En augmentant la puissance HF, on observe une augmentation linéaire de I_W (aire sous le pic wagging) et une augmentation linéaire de même pente pour I_S (aire sous le pic stretching). La transition amorphe-microcristallin s'accompagne, comme pour les variations avec le flux, d'une simple translation à une valeur inférieure pour le microcristal.

N'ayant pu passer ces échantillons en réaction nucléaire, pour évaluer le contenu en hydrogène, nous avons utilisé les valeurs des intégrales I_W . Les constantes de proportionnalité entre I_W et $[H]_{\text{tot}}$, dont nous nous sommes servis sont les A_W (amorphe) et A_W (μc) déduites en I.4-a). La figure 10 montre aussi la variation de l'hydrogène total (*) avec la puissance HF. La discontinuité, accompagnée d'une translation apparaissant sur I_W et I_S à la transition amorphe-microcristallin, se traduit sur $[H]_{\text{tot}}$, par une perte d'hydrogène à la transition.

I.5. Absorption optique - Conductivité coplanaire

a) Spectres $\alpha(h\nu)$

Les variations des coefficients d'absorption en fonction de l'énergie sont montrées sur les figures 11 et 12 respectivement pour l'étude en flux et pour l'étude en puissance HF.

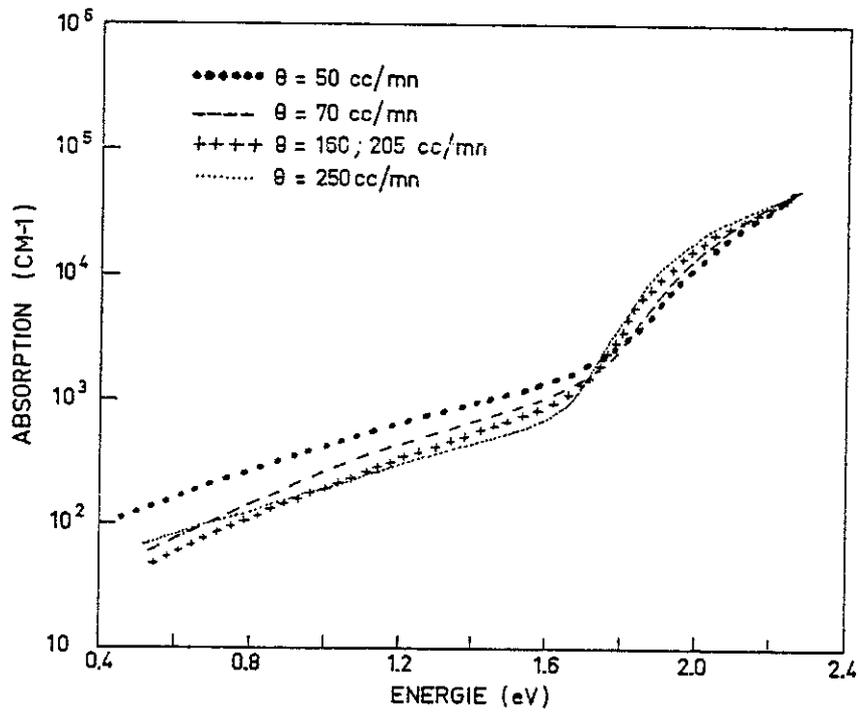


Fig. 11 : Evolution des spectres $\alpha(h\nu)$ en fonction du flux pour des échantillons préparés à $T_s = 300^\circ\text{C}$, $P_p = 60$ Watts.

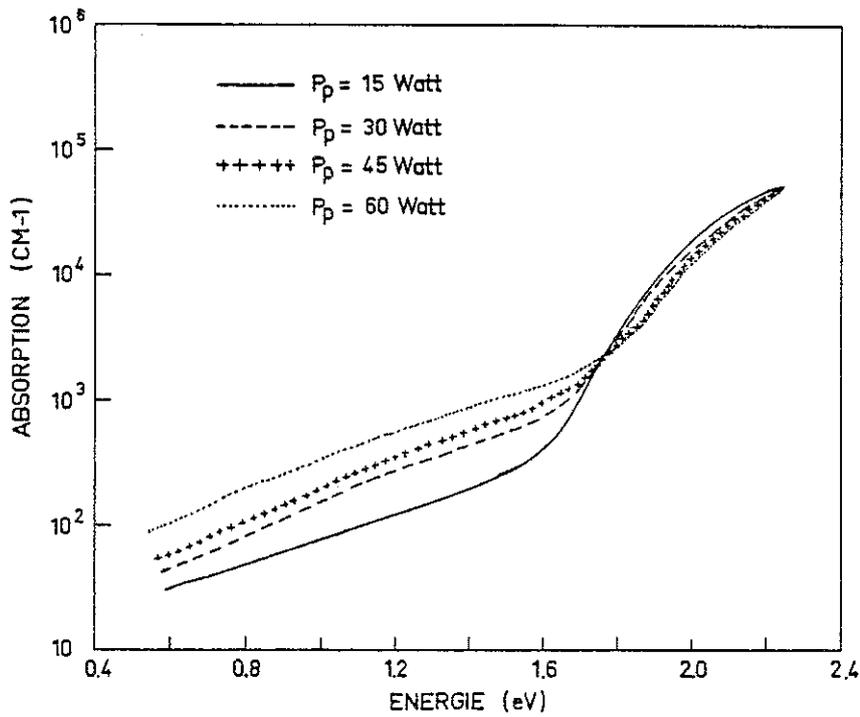


Fig. 12 : Evolution des spectres $\alpha(h\nu)$ en fonction de la puissance HF pour des échantillons préparés à $T_s = 300^\circ\text{C}$, $\phi = 50$ cc/mn.

Ces courbes ont le profil obtenu usuellement pour des couches amorphes : variation algébrique à haute énergie, puis queue exponentielle, enfin queue basse énergie $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ pour $h\nu < 1.6 \text{ eV}$.

Le point le plus important sur ces spectres est l'absence de discontinuité à la transition amorphe-microcristallin : on a une évolution monotone avec les paramètres de préparation. Plus finement, on remarque que :

- les spectres d'absorption optique convergent à haute énergie
- l'absorption dans la zone queue d'Urbach augmente quand le flux augmente et quand la puissance HF diminue
- la queue basse énergie diminue quand le flux augmente ou quand la puissance HF diminue.

b) Evolution du gap optique

A haute énergie, on définit le gap optique E_g par extrapolation de la droite $\sqrt{\alpha h\nu}$ ($h\nu$) (ou par E_{04} = valeur de l'énergie pour laquelle l'absorption vaut 10^4 cm^{-1}). Les figures 13 et 14 montrent les variations de E_g (*) et E_{04} (+) respectivement avec le flux et la puissance HF.

On note l'évolution linéaire de E_g (ou E_{04}) avec les paramètres de préparation, mais surtout, l'absence de cassure à la transition amorphe-microcristallin.

De plus, le gap optique présente une évolution inattendue : sur les échantillons préparés à $T_s = 300^\circ\text{C}$, le gap optique augmente quand on passe de l'état amorphe (1.62 - 1.67 eV) à l'état microcristallin (1.73 - 1.78 eV), que la transition soit induite par augmentation de la puissance HF ou par diminution du flux.

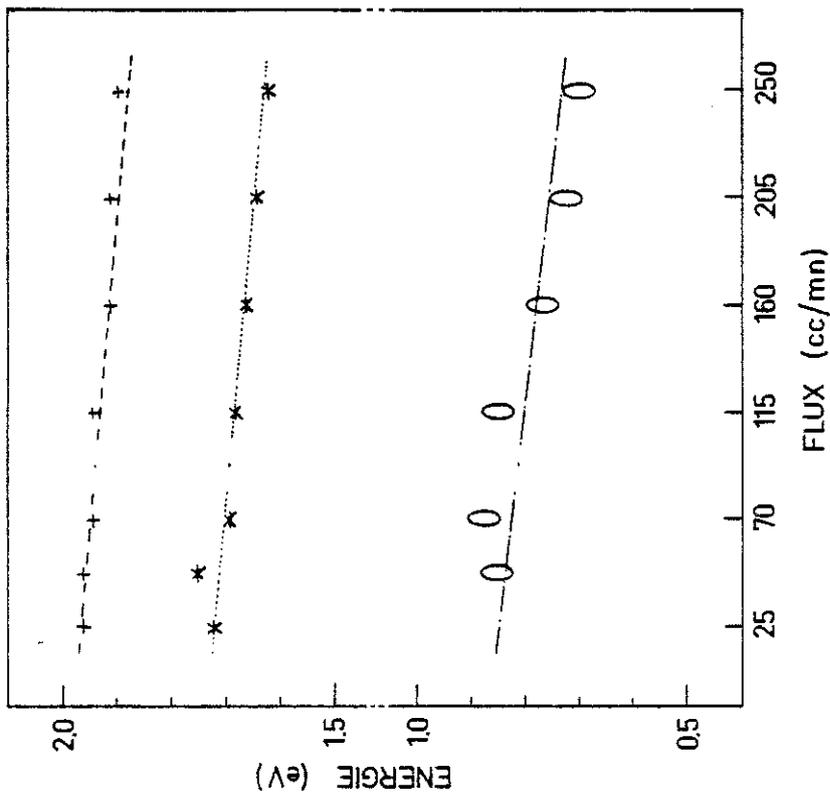


Fig. 13 : Sur des films préparés à $T_s = 300^\circ\text{C}$ et $P_p = 60$ Watts, évolution avec le flux de :

- (+) : E_{04}
- (*) : E_g
- (0) : E_a

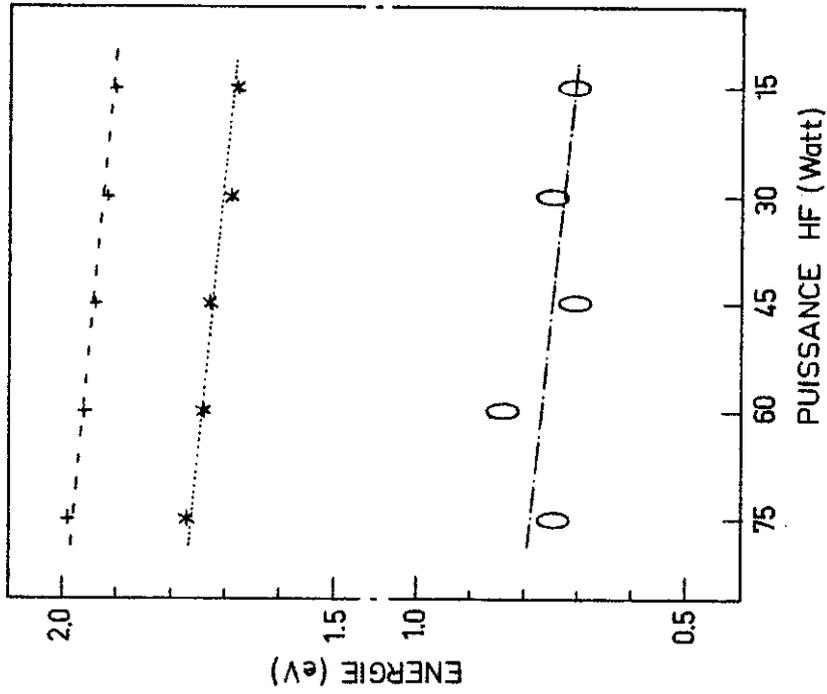


Fig. 14 : Sur des films préparés à $T_s = 300^\circ\text{C}$ et $\phi = 50$ cc/mm, évolution avec la puissance HF de :

- (+) : E_{04}
- (*) : E_g
- (0) : E_a

c) Conductivité coplanaire :

Les variations de la conductivité avec $\frac{1}{T}$ pour deux valeurs extrêmes du flux et de la puissance HF sont montrées respectivement sur les figures 15a et 15b.

Comme les spectres d'absorption optique, les courbes σ ($1000/T$) ne présentent pas de discontinuité à la transition amorphe-microcristallin.

A température donnée, la conductivité a tendance à augmenter avec le flux, ou avec la diminution de la puissance HF.

Dans le domaine de température 400-500 K, ces courbes sont bien activées, et on peut étudier avec $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$ l'évolution de σ_0 et de E_a avec les paramètres de préparation.

On observe que σ_0 varie légèrement autour de 10^3 ($\Omega \cdot \text{cm}$), alors que l'énergie d'activation E_a évolue linéairement avec les paramètres ϕ et P_p et reste parallèle au gap optique (Figs. 13 et 14).

Tout comme le gap optique, et l'énergie d'activation, la résistivité ρ a aussi un comportement inattendu. Par exemple, la résistivité à l'ambiante ρ_{RT} (tableaux 4 et 5) augmente quand on passe de l'état amorphe à l'état microcristallin. Tous ces phénomènes seront discutés en partie E.

P_p (Watt)	15	30	45	60	75
ρ_{RT} ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$2.5 \cdot 10^8$	$8.7 \cdot 10^8$	$5.2 \cdot 10^8$	$1.1 \cdot 10^{10}$	$2.3 \cdot 10^9$
nature	amorphe			μ . cristallin	

Tableau 4

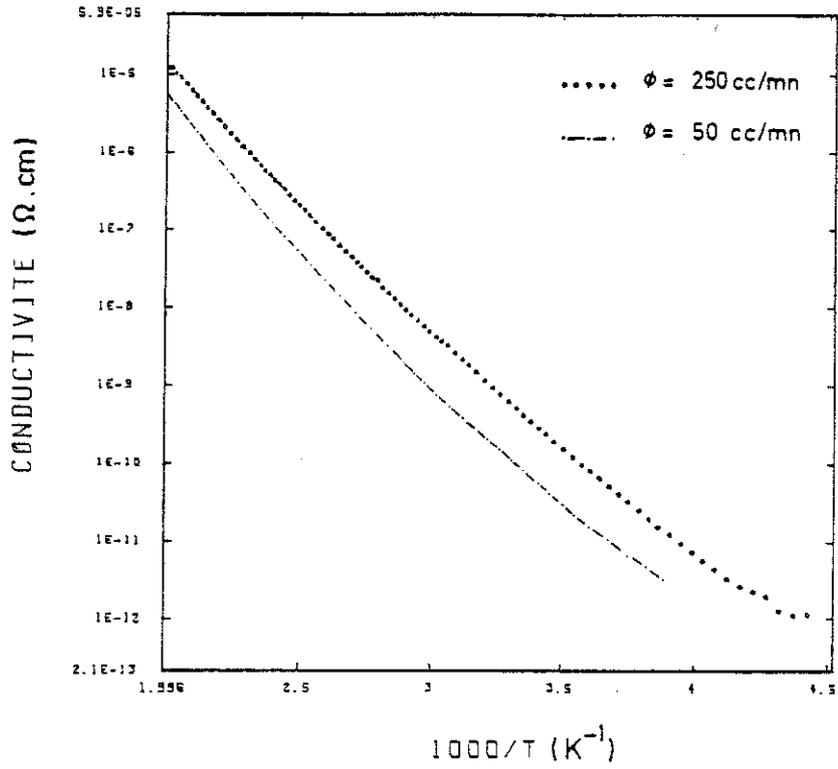


Fig. 15a : Spectres $\sigma(1000/T)$ en fonction de ϕ pour des films déposés à $T_s = 300^\circ\text{C}$ et $P_p = 60 \text{ Watts}$.

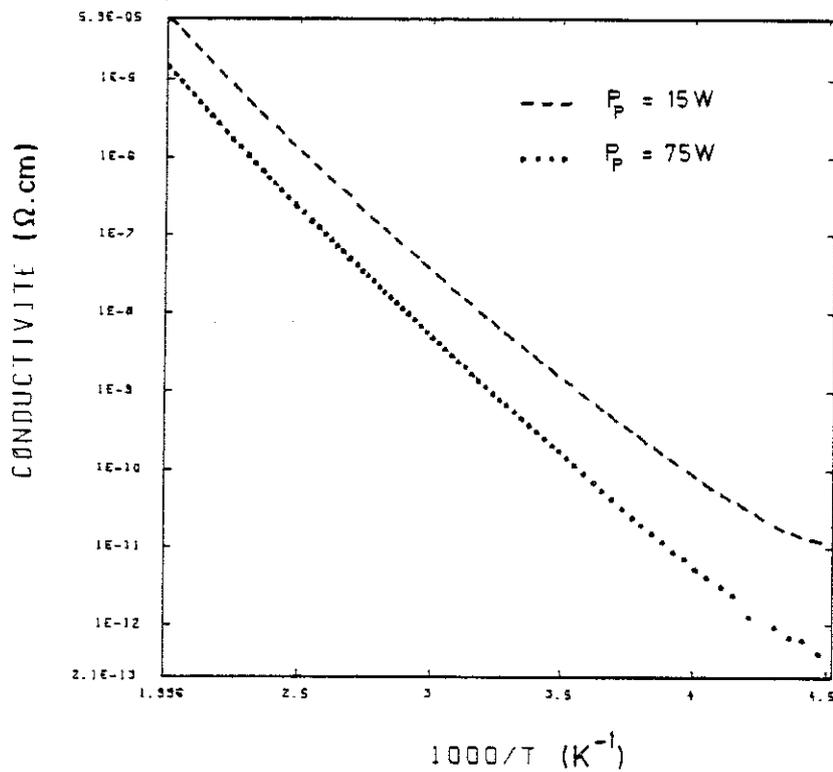


Fig. 15b : Spectres $\sigma(1000/T)$ en fonction de P_p pour des films déposés à $T_s = 300^\circ\text{C}$ et $\phi = 50 \text{ cc/mn}$.

ϕ (cc/mn)	250	205	160	115	70	50
ρ_{RT} (Ω .cm)	$2.0 \cdot 10^9$	$2.1 \cdot 10^9$	$2.4 \cdot 10^9$	$6.0 \cdot 10^9$	$1.9 \cdot 10^{10}$	$1.1 \cdot 10^{10}$
nature	amorphe				μ . cristallin	

Tableau 5

I.6. Résumés et commentaires

- Degré de cristallinité et paramètres de préparation à 300°C

Sur les résultats de diffusion Raman en variant les paramètres de préparation ϕ et P_p à 300°C, on a noté une transition amorphe-microcristallin. Cette transition s'est manifestée par l'apparition de la composante cristalline (raie autour de 520 cm^{-1}) et la diminution de la composante "amorphe" (autour de 580 cm^{-1}).

La largeur de la zone de cohérence responsable de la diffraction X pour les amorphes est typiquement de l'ordre de 22 \AA , et la taille de grain des couches microcristallines reste autour d'une centaine d'Angströms.

Ayant distingué l'amorphe du microcristal, on s'aperçoit que la cristallisation à 300°C est induite par un abaissement du flux, ou aussi par une augmentation de la puissance HF.

On pourrait comprendre cela comme suit, en se remémorant nos résultats sur la vitesse de croissance v_d .

(i) En abaissant le flux, on diminue la vitesse de croissance (Cf. page 74) sans modifier les distances moyennes Si-Si des films amorphes (Cf. tableau 2). A une certaine valeur, la vitesse de dépôt sera suffisamment faible pour permettre aux liaisons Si-Si de se relaxer "tranquillement" et de produire une cristallite stable. Avec des distances entre plans réticulaires (111) plus courtes dans la microcristallite que dans la zone de cohérence de l'amorphe (5.44 \AA au lieu de 5.56 \AA), on obtiendra une diminution de volume au-moins égale à 7 %. Cette diminution sera plus grande encore au-dehors de la zone de cohérence. Pour les mêmes conditions de dépôt, on obtiendra un matériau plus "compact" dans l'état microcristallin que dans l'état amorphe. On trouve une diminution de la vitesse de croissance ($\approx 19 \%$) cohérente avec cette interprétation.

(ii) En augmentant la puissance HF, la vitesse de dépôt ne varie pas au-dehors de la transition puisque $\phi = 50 \text{ cc/mn}$ reste constant (Cf. page 74). On reste aussi avec le même paramètre de maille. Mais dès que l'énergie communiquée aux particules est suffisante pour surmonter la barrière de potentiel entre l'amorphe et le cristal, la couche bascule dans l'état microcristallin en se contractant ; donc la vitesse de dépôt diminue. On observe pour la même variation de paramètre de maille entre la zone de cohérence et le microcristal que dans l'étude en flux, la même diminution de vitesse de dépôt.

- Evolution de l'hydrogène

L'effet de la transition amorphe-microcristallin sur l'hydrogène incorporé et sa répartition sur les différents sites, ainsi que les résultats d'absorption optique et de conductivité seront discutés dans la partie E.

II. EFFETS DE LA TEMPERATURE SUR LE MICROCRISTALLIN

Dans la partie qui précède, on a étudié l'effet des paramètres de préparation ϕ et P_p (flux et puissance HF) sur la cristallinité des couches, les échantillons étant toujours déposés à une même température de substrat : $T_s = 300^\circ\text{C}$.

On a remarqué que l'échantillon préparé à $\phi = 50$ cc/mn et $P_p = 60$ W avait le plus grand degré de cristallinité de notre série. La largeur moyenne des cristallites était de l'ordre de 118 \AA pour un paramètre de maille valant 5.440 \AA , et le volume cristallin valait autour de 55 %.

A puissance HF et flux optimisés (60 W, 50 cc/mn), nous avons préparé une nouvelle série d'échantillons à températures de substrats allant de 250°C à 500°C tous les 50°C .

Dans cette partie, nous allons présenter l'effet de la température de dépôt sur les caractéristiques physicochimiques et électroniques de films microcristallins.

II.1. Résultats de diffusion Raman

La figure 16 montre l'évolution des spectres de diffusion Raman pour les différentes températures de dépôt. L'échantillon déposé à 250°C présente un spectre typique de mélange amorphe-microcristal.

On remarque que, pour une température de dépôt croissante, la position du pic principal passe de 516 cm^{-1} (pour la couche déposée à 300°C) à 523 cm^{-1} (pour la couche déposée à 500°C). Ce qui indiquerait une contraction des distances Si-Si moyennes. On note aussi que la largeur de ces pics passe de 18 cm^{-1} à 13 cm^{-1} , indiquant une diminution dans les fluctuations autour de cette distance Si-Si.

On voit aussi que l'intensité relative de la composante amorphe décroît, mais subsiste. La fraction cristalline évaluée par le rapport S_1/S des aires sous le pic principal et total passe de 53 % pour la couche déposée à $T_s = 300^\circ\text{C}$ à 71 % pour celle déposée à 500°C . La fraction cristalline augmente donc avec la température.

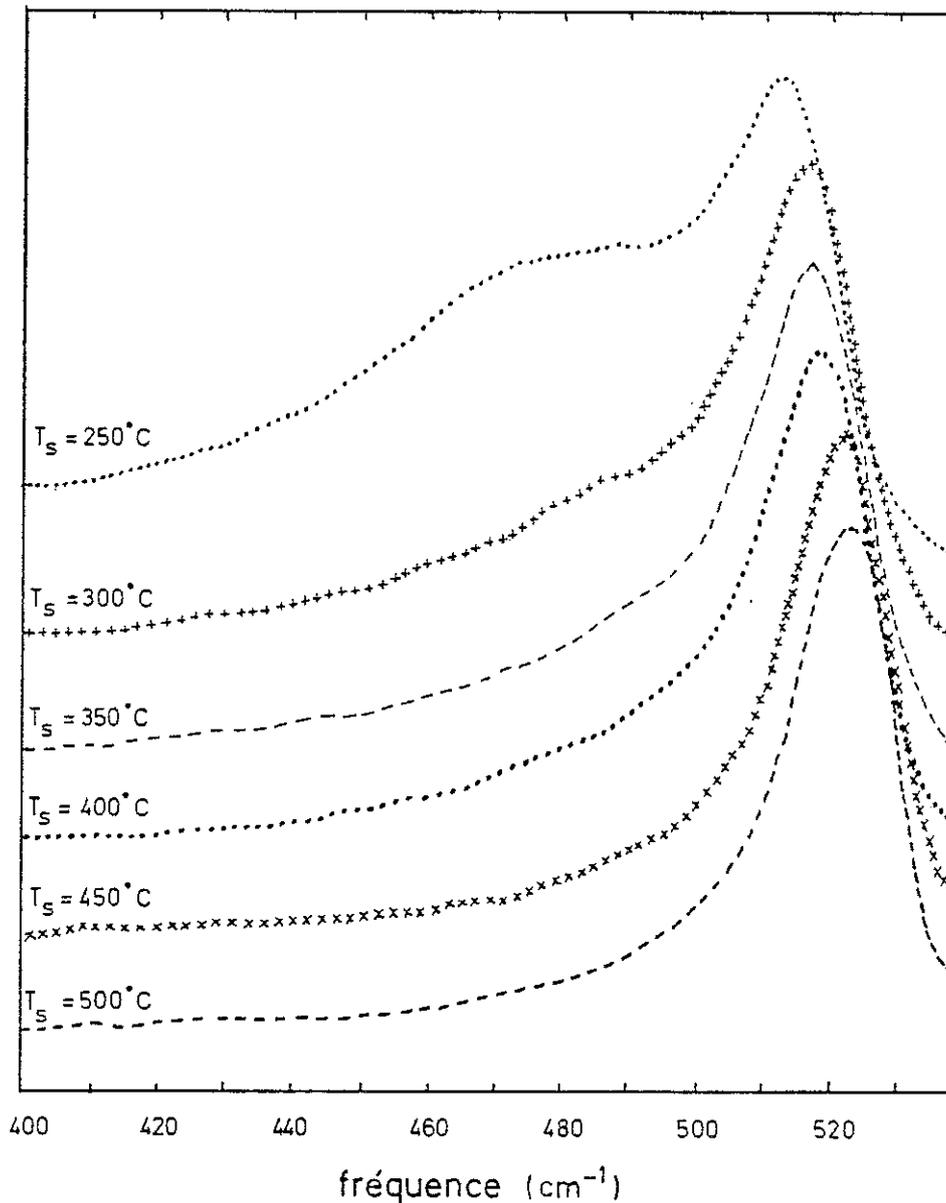


Fig. 16 : Spectres de diffusion Raman en fonction de la température de dépôt pour des échantillons préparés à $\phi = 50$ cc/mn, $P_p = 60$ Watts.

II.2. Résultats de diffraction X

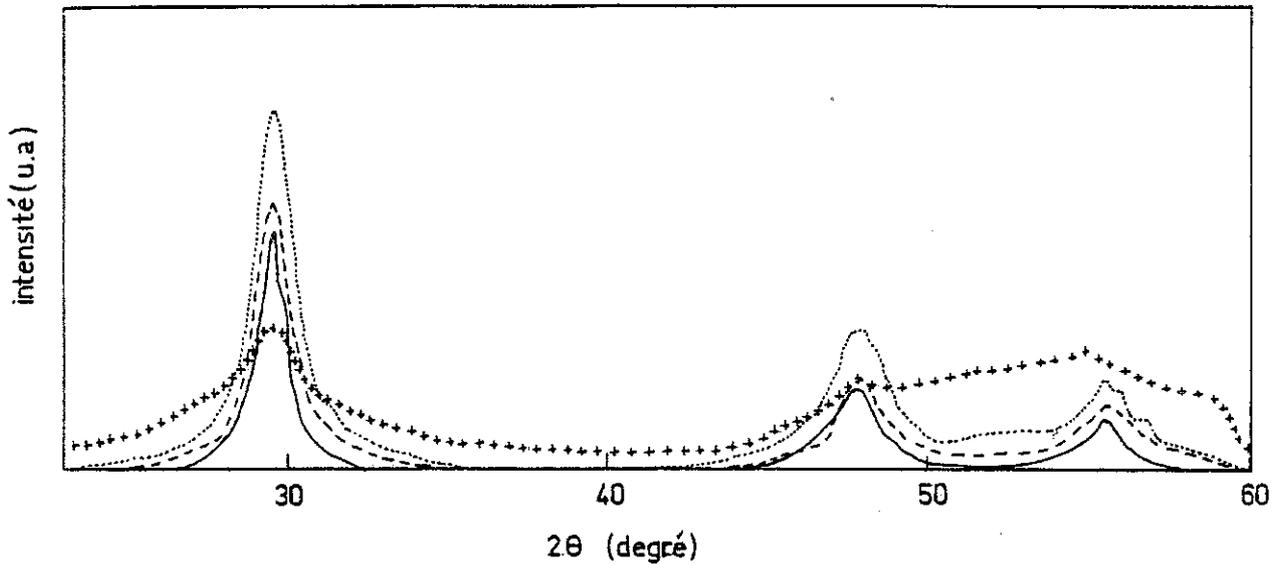


Fig. 17 : Spectres de diffraction X d'échantillons préparés à $\phi = 50$ cc/mn et $P_p = 60$ Watts.
+++ : $T_\Delta = 250^\circ\text{C}$; \cdots : $T_\Delta = 300^\circ\text{C}$; --- = $T_\Delta = 350^\circ\text{C}$;
— : $400 < T_\Delta < 500^\circ\text{C}$.

La figure 17 montre l'intensité de diffraction en fonction de l'angle de diffraction pour différentes températures de dépôt. A l'étude du pic (111), on remarque tout d'abord que la position des maxima reste constante à $2\theta_D = 14.191^\circ$, correspondant à un paramètre de maille de 5.440 \AA . Bien que l'intensité des pics (111) décroisse avec l'augmentation de la température, la largeur à mi-hauteur des pics ne varie pas. On en déduit la taille constante des cristallites : $D \approx 118 \text{ \AA}$. Exception faite pour la couche déposée à 250°C : cette couche est à la limite du microcristallin : son paramètre de maille est identique à celui des autres couches, mais sa taille de grain est beaucoup plus petite : autour de 50 \AA . On note aussi que les pics (220) et (311) ont peine à se détacher de la texture amorphe.

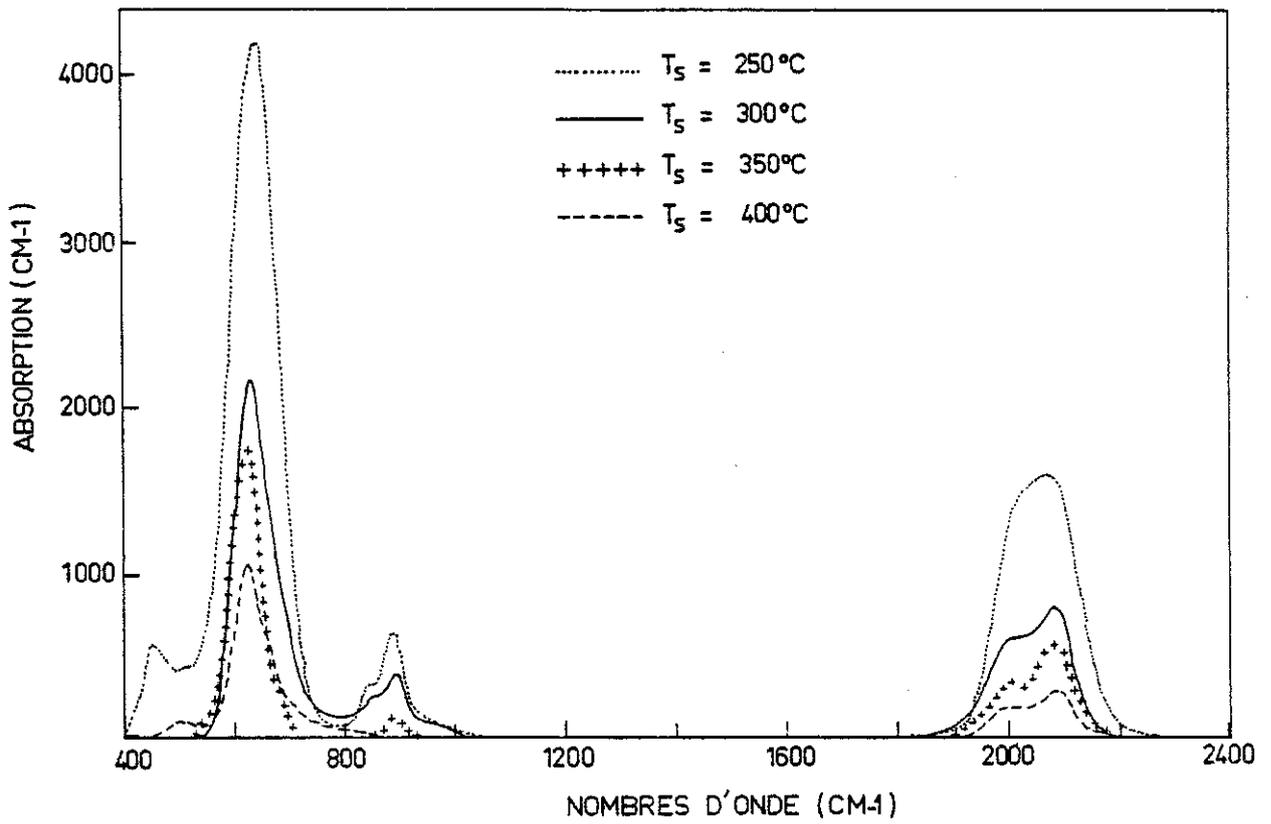


Fig. 18a : Evolution des spectres d'absorption IR en fonction de la température pour des échantillons déposés à $\phi = 50$ cc/mn, $P_p = 60$ Watts.

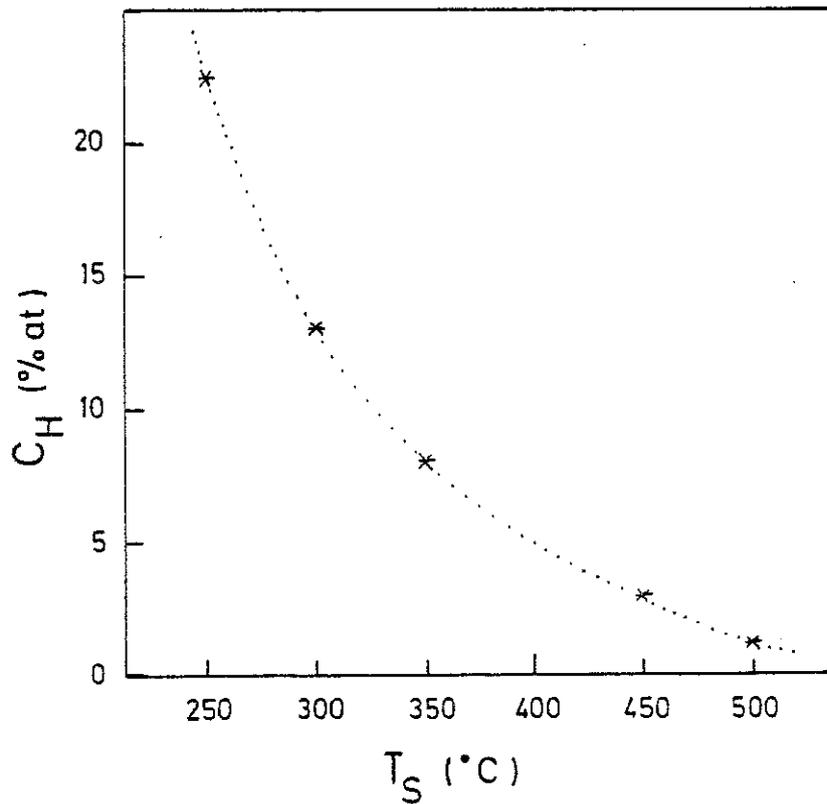


Fig. 18b : Evolution de la concentration d'hydrogène incorporé en fonction de la température de dépôt.

II.3. Spectroscopie de vibration IR

Par infrarouge, nous n'avons pu traiter que les films déposés au-dessus de $T_s = 400^\circ\text{C}$. Les autres ne contenant pas suffisamment d'hydrogène pour le voir sans accumulation des spectres. La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie est montrée pour les différentes températures de dépôt sur la figure 18a.

On trouve ici aussi des structures dominantes autour de 600 cm^{-1} et de 2000 cm^{-1} , comme dans le matériau amorphe. Toutefois, comme précédemment, ces structures sont légèrement décalées par rapport à celles du matériau amorphe. Le pic wagging (autour de 600 cm^{-1}) devient plus fin quand la température de dépôt augmente, c'est à dire, quand on incorpore moins d'hydrogène dans les couches. Le pic stretching (autour de 2000 cm^{-1}) décroît lui aussi quand la température de dépôt augmente. Sa décroissance semble plus rapide pour la composante à 2000 cm^{-1} que pour la composante autour de 2090 cm^{-1} .

II.4. Hydrogène incorporé dans les couches

On a évalué la concentration d'hydrogène incorporé dans les films, par réaction nucléaire. La figure 18b montre la variation de cette concentration en fonction de la température de dépôt. On note une décroissance rapide de l'hydrogène avec cette température de dépôt : on passe de 22.5 % at. pour le mélange amorphe-microcristallin obtenu à $T_s = 250^\circ\text{C}$, à une valeur autour de 1 % at. pour le film microcristallin déposé à $T_s = 500^\circ\text{C}$.

La comparaison de C_H = concentration d'hydrogène mesuré par réaction nucléaire et de $I_W = \int_{520}^{790} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ donnée par $A_W = \frac{C_H}{I_W}$ est montrée dans le tableau 6 (page suivante).

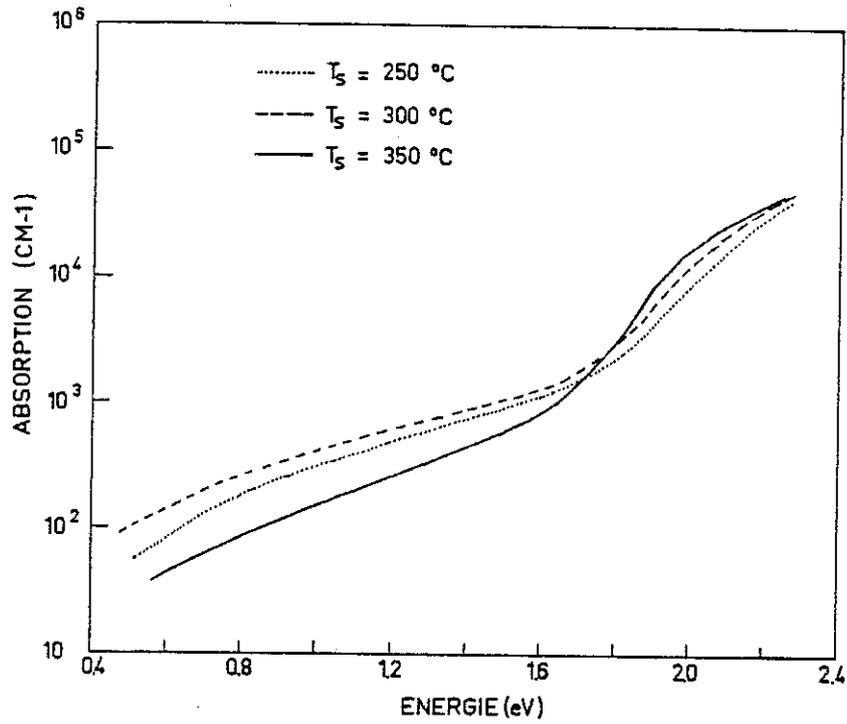


Fig. 19a : Evolution de l'absorption $\alpha(h\nu)$ avec la température de dépôt, dans la gamme $250^\circ\text{C} \leq T_\delta \leq 350^\circ\text{C}$.

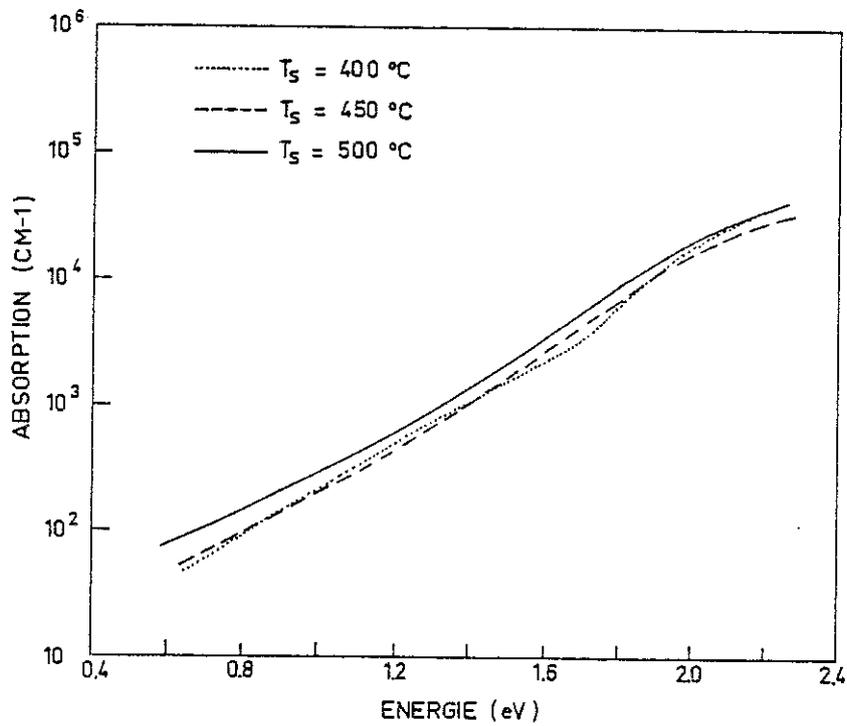


Fig. 19b : Evolution de l'absorption $\alpha(h\nu)$ en fonction de la température de dépôt, dans la gamme $350^\circ\text{C} \leq T_\delta \leq 500^\circ\text{C}$.

T_s (°C)	250	300	350	400	450	500
A_W (% at.cm ⁻¹)	0.0304	0.0417	0.0421	0.0405	*	*

Tableau 6

Au-dessus de 400°C, il n'y a plus suffisamment d'hydrogène (< 4 %) dans les couches pour pouvoir l'observer par IR sans accumulation. Sur la couche déposée à 250°C, qui est un mélange d'amorphe et de microcristal, on a A_W qui est compris entre la valeur obtenue pour l'amorphe (0.026 % at.cm⁻¹) et celle obtenue pour le microcristal dans l'étude à 300°C (0.042 % at.cm⁻¹). Pour les couches microcristallines déposées à 300, 350 et 400°C, les valeurs calculées de A_W restent encore autour de 0.042 % at.cm⁻¹.

II.5. Absorption optique et conductivité électrique

a) Absorption optique :

On montre sur les figures 19a et b les variations du coefficient d'absorption avec l'énergie de photon pour les température de dépôt respectivement inférieures et supérieures à 400°C.

Pour les températures de dépôt inférieures à 400°C (Fig. 19a), les courbes $\alpha(h\nu)$ ont encore le profil obtenu pour les films amorphes : queue de basse énergie, puis queue exponentielle et variation algébrique à haute énergie, quand la température de dépôt augmente, l'absorption à moyenne énergie augmente, alors que l'absorption à basse énergie a tendance à diminuer.

Pour les températures de dépôt supérieures ou égales à 400°C (Fig. 19b), la montée du front d'absorption s'amollit et prend le même profil que l'absorption optique du silicium microcristallin.

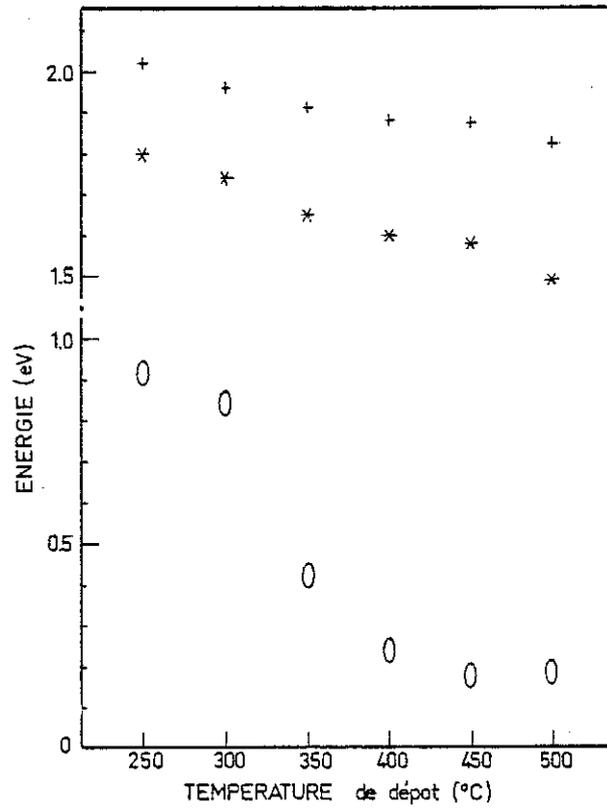


Fig. 20 : Sur des films à $\phi = 50$ cc/mn et $P_p = 60$ Watts, évolution avec la température de : E_{04} : (+) ; E_g : (*) ; E_a (0).

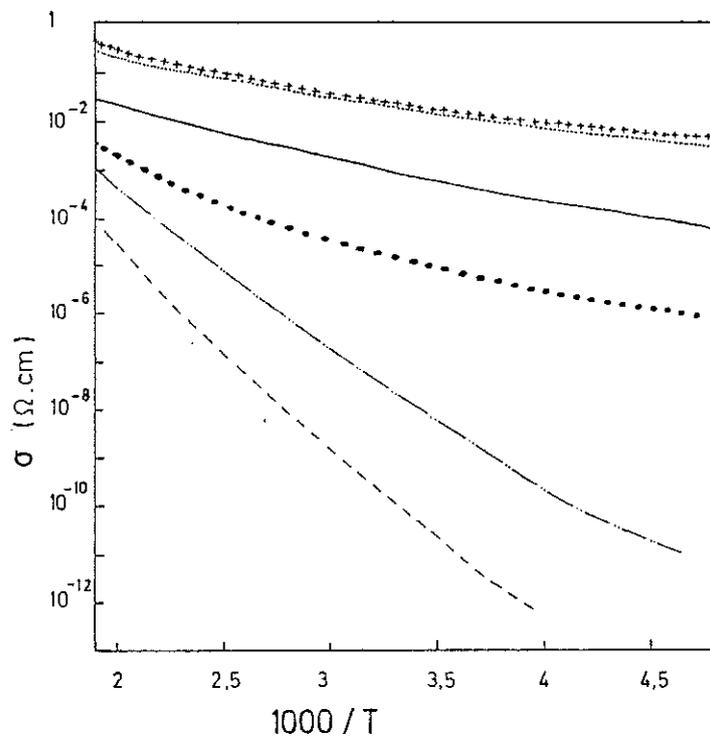


Fig. 21 : Sur les mêmes films, évolution avec T_d de $\sigma(1000/T)$.
 --- : $T_d = 250^\circ\text{C}$; -.-.- : $T_d = 300^\circ\text{C}$; : $T_d = 350^\circ\text{C}$;
 — : $T_d = 400^\circ\text{C}$; : $T_d = 450^\circ\text{C}$; -.-.- : $T_d = 500^\circ\text{C}$.

La figure 20 montre l'évolution du gap optique (E_g (*) ou E_{04} (+) : il décroît régulièrement quand la température de dépôt augmente.

b) Conductivité électrique :

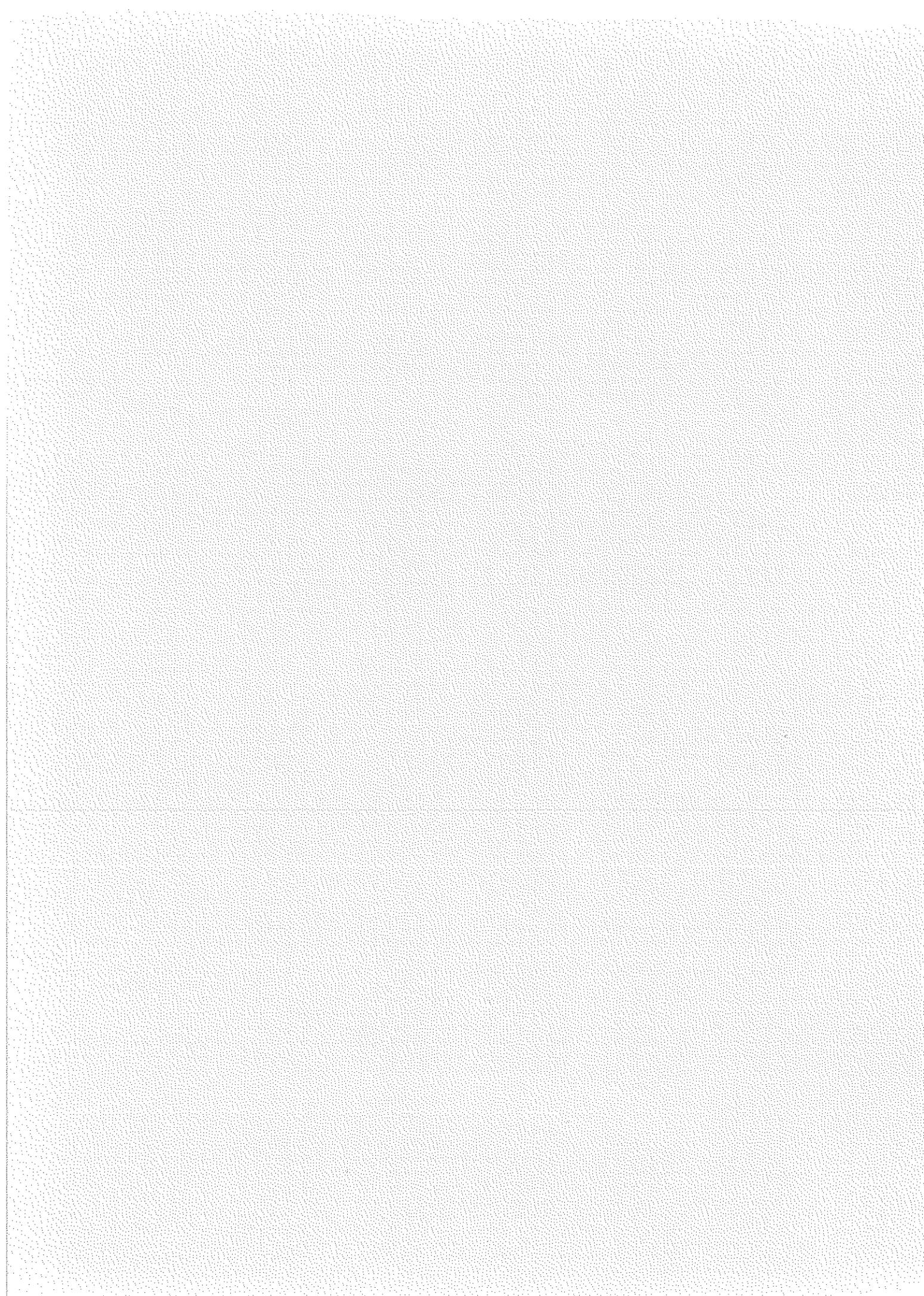
La figure 21 montre la variation de la conductivité avec $(1/T)$ en fonction de la température de dépôt. Quand la température de dépôt augmente, on remarque que le matériau devient plus conducteur, et que l'énergie d'activation diminue. On paraît atteindre une saturation à partir de $T_s = 450^\circ\text{C}$: les courbes de conductivité finissent par se superposer.

La figure 20 montre aussi la variation de l'énergie d'activation E_a avec la température de dépôt (θ). On note que E_a décroît lentement entre 250°C et 300°C , puis chute brutalement et semble atteindre une saturation au-dessus de $T_s = 400^\circ\text{C}$.

Tout se passe comme si, autour de $T_s = 350^\circ\text{C}$, on observait une transition entre deux régimes d'activation différents : au-dessous, on serait autour de $E_a \approx 0.80$ eV et au-dessus, autour de $E_a \approx 0.20$ eV.

Parallèlement, on observe une variation de σ_0 de 10^4 à 5 ($\Omega.\text{cm}$) qui traduit, lui aussi, le changement de régime de conduction.

E - DISCUSSION



I. INTRODUCTION

Dans la discussion qui va suivre, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'échantillon microcristallin "typique" pour notre espace de préparation, c'est à dire à la série déposée à température de substrat $T_s = 300^\circ\text{C}$, sous une puissance HF de 60 Watts et un flux gazeux de 50 cc/mn.

Sur le plan préparation, cette couche caractéristique est commune aux trois séries en fonction des paramètres de dépôt qui sont la température de dépôt (T_s), la puissance HF (P_p) et le flux gazeux (ϕ).

Sur le plan optimisation des paramètres de préparation permettant d'obtenir un silicium microcristallin, on a vu dans la partie "Résultats" que cette couche présentait déjà le degré de cristallisation maximum en fonction du flux ou de la puissance HF à 300°C . On a vu aussi que $T_s = 300^\circ\text{C}$ était la température la plus basse où les couches sont cristallisées, la couche déposée à 250°C étant un mélange des phases amorphes et cristallines.

Nous allons alors considérer cet échantillon comme représentatif des films microcristallins déposés à 300°C lorsque nous interpréterons la transition amorphe - microcristallin. De même, du côté amorphe à 300°C , nous pouvons arriver à une conclusion similaire : une couche (convenablement choisie) peut être considérée comme représentative des films amorphes.

En effet, dans les échantillons amorphes, on a vu que le degré de désordre (repéré par la largeur de la raie Raman ou des pics de diffraction X) n'évolue pratiquement pas avec les paramètres de préparation flux et puissance HF. De même, l'hydrogène en concentration totale et en répartition sur les différents sites n'évolue pas avec le paramètre flux, et évolue lentement

avec le paramètre puissance HF. Enfin, la conductivité électrique et l'absorption optique ont des variations très faibles et peuvent être considérés comme presque indépendants des paramètres ϕ et P_p .

En conséquence, pour la discussion de la transition amorphe - microcristallin sur les films déposés à 300°C, nous prendrons une couche représentant l'amorphe (par exemple, la série déposés sous $\phi = 50$ cc/mn et $P_p = 60$ Watts).

Dans cette dernière partie, nous allons proposer une interprétation en cinq étapes :

- (a) à l'aide des résultats de diffusion Raman et de diffraction X, nous allons présenter une ébauche de modèle structural pour le microcristal à 300°C
- (b) on va alors préciser la position de l'hydrogène dans le microcristallin et la continuité amorphe-microcristallin
- (c) on interprète alors les résultats de caractérisation électronique (absorption optique et conductivité électrique) sur les films déposés à 300°C
- (d) puis on expliquera l'effet de la température sur la cristallinité et le contenu en hydrogène : on affinera alors le modèle précédent
- (e) enfin, on discutera les résultats d'absorption optique et de conductivité électrique en fonction de la température de dépôt.

L'interprétation des résultats terminée, nous suggèrerons des voies nouvelles qui semblent se dégager de cette thèse :

- sur le plan physique (points à approfondir)

- sur l'utilisation pratique des films de silicium microcristallins hydrogénés : $\mu\text{Si-H}$.

II. ETUDE DU SILICIUM MICROCRISTALLIN OBTENU A 300°C

II.1. Structure du matériau

Le silicium microcristallin déposé à $T_s = 300^\circ\text{C}$ présente une raie Raman correspondant au phonon $\vec{k} \sim 0$ dissymétrique. La composante principale (la plus intense) est à $\omega_0 = 516 \text{ cm}^{-1}$ et a une largeur $\Delta\omega \sim 18 \text{ cm}^{-1}$. Cette fréquence est inférieure à celle du silicium monocristallin ou microcristallin déposé au-dessus de 630°C (E-1) : $\omega_m = 520 \text{ cm}^{-1}$. De même, la largeur de raie est supérieure à celle du microcristallin déposé au-dessus de 630°C ($\Delta\omega_m \approx 10 \text{ cm}^{-1}$) et du monocristallin ($\Delta\omega_m \approx 3.5 \text{ cm}^{-1}$).

Nous trouvons par ailleurs une autre composante, plus large, dissymétrique, avec un maximum autour de 480 cm^{-1} .

Le rapport des aires relatives aux deux composantes est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour le matériau $\mu\text{Si-H}$ préparé autrement à basse température, et légèrement supérieur à celui obtenu pour les matériaux préparés à haute température (E-2).

Dans les couches minces de silicium microcristallin, la composante principale du spectre Raman est toujours attribuée au grain, tandis que la deuxième composante est attribuée à une partie plus désordonnée, du type joint de grain. Les paramètres de la composante principale (position et largeur) sont interprétés en terme de taille de grains (E-3) ou encore en terme de désordre résiduel (E-4).

Iqbal et al. (E-5) trouvent eux aussi une composante principale fine, autour de 520 cm^{-1} , attribuée aux grains, et une autre, large, autour de 480 cm^{-1} , attribuée à une zone désordonnée. Ils ont étudié la position et la largeur de la raie cristalline de films minces de silicium microcristallin (produit par transport chimique en phase vapeur) en fonction de la taille de grain.

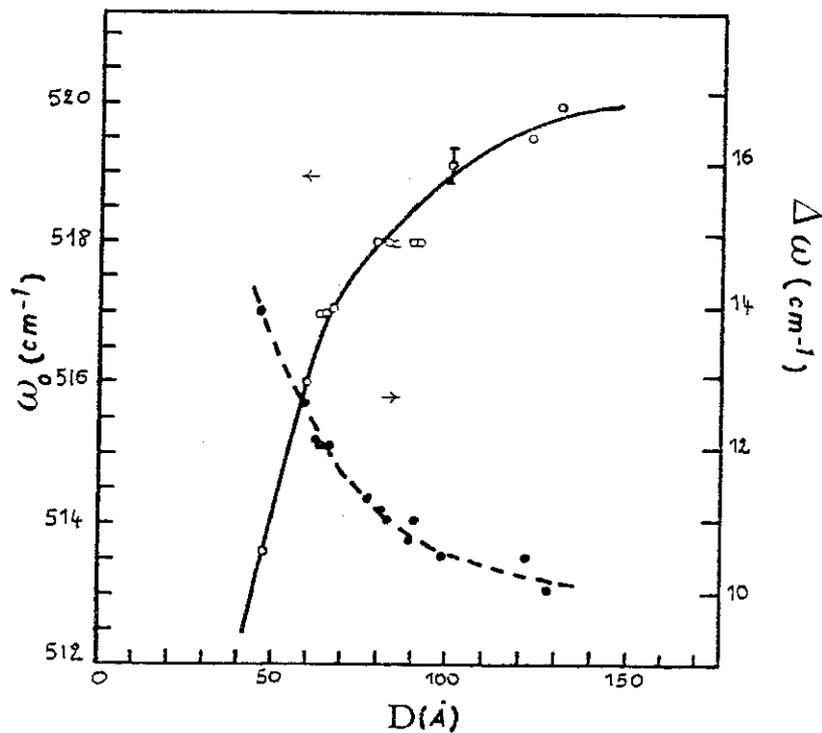


Fig. 1 : Evolution de la position et de la largeur du pic Raman en fonction de la taille de grain déterminée par diffraction X (d'après Iqbal (E-5)).

Suivant cette courbe, la position du pic de notre échantillon microcristallin déposé à 300°C correspond à une taille de cristallite autour de 70 \AA , alors que sa largeur donnerait plutôt des diamètres de cristallites inférieurs à 40 \AA .

Examinons alors nos résultats sur les paramètres de maille et la taille des grains obtenus par diffraction X.

Sur la série de films microcristallins déposés à 300°C, les grains ont une taille autour de 100 Å, et le pic de diffraction (111) correspond toujours à la même position angulaire $2\theta = 28, 38^\circ$, quand, pour l'étalon de référence (diamètre de grain $\approx 320 \text{ Å}$), la position était à $2\theta_0 = 28, 43^\circ$, déjà plus faible que pour le silicium monocristallin.

Ce paramètre de maille correspond à une dilatation dans le microcristal de 0.16 % par rapport au polycristal, ou de 0.27 % par rapport au monocristal.

Veprek, Iqbal et al. ^(E-6) ont alors corrélié le paramètre de maille avec la largeur des cristallites et la position du pic Raman (respectivement figures 2 et 3).

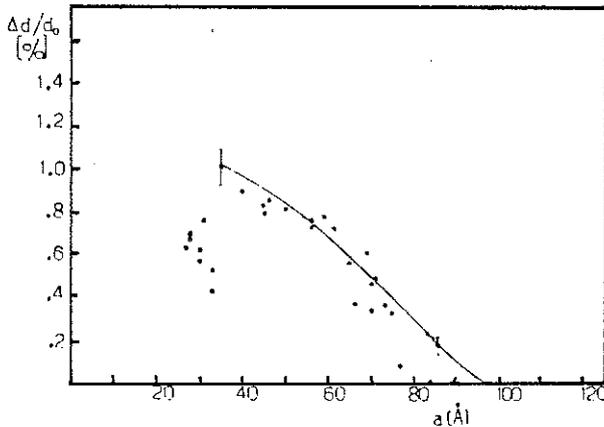


Fig. 2 : Corrélation entre l'expansion du réseau $\frac{\Delta d}{d_0}$ et la largeur des cristallites ($d_0 = 5.425 \text{ Å}$).

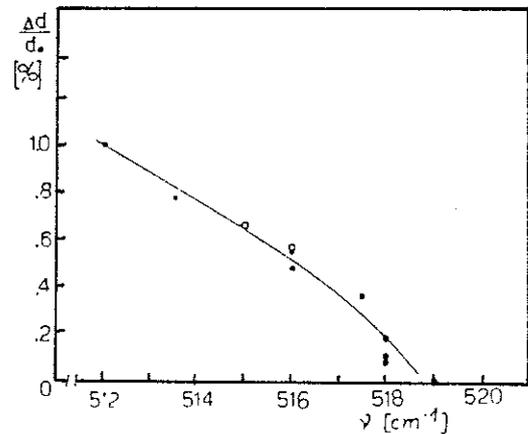


Fig. 3 : Corrélation entre l'expansion du réseau $\frac{\Delta d}{d_0}$ et la fréquence du phonon $\vec{k} \sim 0$, d'après Veprek ^(E-6).

Ils trouvent une expansion du réseau qui augmente quand on réduit la taille des cristallites de 150 à 30 Å. Notre résultat ($\Delta d/d_0 \approx 0.27 \%$) correspondrait à des cristallites de diamètre autour de 80 Å, induisant un pic Raman, dont la fréquence du phonon $\vec{k} \sim 0$ serait vers $\omega_0 = 517.5 \text{ cm}^{-1}$.

Nos résultats de diffraction X donnent une largeur moyenne des cristallites de l'ordre de 100 \AA , et les résultats de diffusion Raman donnent, pour le phonon $\tilde{k} = 0$, une fréquence $\omega_0 \approx 516 \text{ cm}^{-1}$.

Comme dans les travaux de Veprek, Iqbal et al. sur le silicium microcristallin produit par transport chimique en phase vapeur, nous pouvons conclure que, sur nos échantillons microcristallins, nous avons non seulement une dilatation du réseau, comparativement au silicium monocristallin (ou même polycristallin), mais aussi un mélange de cristal et d'une phase désordonnée (on l'appellera joint de grain) faisant la liaison entre les microcristaux proprement dits (grains).

La position du maximum principal en Raman, et l'expansion du réseau dans la direction (111) seraient cohérentes, mais nous donneraient, suivant leur modèle, une taille de grain de 80 \AA au lieu des 100 \AA que nous avons trouvés. Cela pourrait éventuellement s'expliquer par des différences sur le choix du fond continu à soustraire en diffraction X, que nous aurions pris trop haut.

Toujours suivant le modèle suisse, notre largeur de raie Raman ($\sim 18 \text{ cm}^{-1}$) correspondrait à des cristallites de 40 \AA de diamètre au lieu de 100 \AA . Ceci ne peut pas s'expliquer par des différences de fond continu, et nous concluons que la largeur de la raie Raman dépend aussi du désordre résiduel dans les grains. L'équipe était déjà arrivée à une conclusion semblable en comparant les raies Raman et les spectres de diffraction X entre les échantillons microcristallins préparés par LPCVD et glow-discharge.

On pourrait grossièrement schématiser une cristallite dans notre cas par la figure 4.

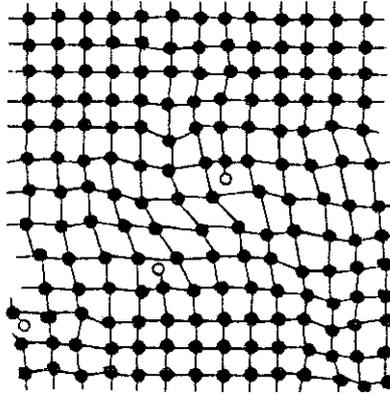


Fig. 4 : Première représentation schématique de l'intérieur d'une cristallite. • Si ○ H

Plusieurs valeurs relatives à des forces d'oscillateurs dans la phase ordonnée et désordonnée ont été proposées. Suivant les cas, la proportion de la phase désordonnée varie de 10 % à 35 % par rapport au volume total.

II.2. Evolution et répartition de l'hydrogène incorporé

* H total :

A 300°C, la transition amorphe-microcristallin se manifeste sur le contenu en hydrogène par une perte de 7 % at. et une translation de la courbe $c_H = f(\phi \text{ ou } P_p)$ sans modification de la forme de cette courbe.

La comparaison de c_H obtenu par analyse nucléaire avec l'aire $I_w = \int_{520}^{790} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ calculée à partir de l'absorption infrarouge sous le wagging-mode, conduit à deux constantes de proportionnalité différentes selon que l'on est dans l'état amorphe ou dans l'état microcristallin. Ceci indique que la force d'oscillateur n'est pas la même pour l'amorphe ou pour le microcristal ; ce qui est normal puisque dans le tissu et le joint de grain, l'hydrogène n'est plus dans le même environnement.

Dans l'amorphe, Knights^(E-7) a montré, par RMN, que l'hydrogène dans les films de a-Si:H n'était pas réparti de façon homogène dans le matériau, mais qu'il y avait en fait une zone "îlot" où H est dispersé et une zone "tissu", riche en hydrogène. Dans le microcristallin, l'hydrogène étant principalement sur les joints de grains, on pourra considérer la transition amorphe-microcristallin comme une transition îlot-grain, tissu-joint de grain.

Ces mesures de RMN ont donné de l'ordre de 14 % d'hydrogène dans le tissu pour des films contenant ~ 20 % d'hydrogène total^(E-8), comme pour notre amorphe. Pour notre microcristallin, on a de l'ordre de 13 % d'hydrogène dans les couches. Ceci indique que le joint de grain dans le microcristal est hydrogéné du même ordre que son homologue que le tissu de l'amorphe.

* Sites H :

Corrélativement, il faut rappeler qu'à la transition amorphe-microcristallin, l'absorption IR présente des structures à des fréquences légèrement décalées, avec des variations de leurs intensités relatives. Sur le stretching mode, nous avons des maxima à 1995 et 2066 cm^{-1} , alors que pour le microcristallin, les maxima apparaissent à 2003 et 2090 cm^{-1} . On peut comprendre ce shift en remontant à l'influence de l'électronégativité des proches voisins sur la fréquence de vibration des stretching modes. En effet, quand l'électronégativité des premiers voisins augmente, Lucovsky^(E-9) montre que le caractère "s" dans les orbitales silicium-hydrogène augmente, diminuant la distance SiH et augmentant la constante de force effective et la fréquence de vibration $\nu_{\text{Si-H}}$. Ici, les fréquences augmentent après la cristallisation, tandis que les pics apparents semblent plus étroits.

Si le joint de grain est plus hydrogéné que le tissu, l'électronégativité des premiers voisins augmente et les fréquences de vibration $\nu_{\text{Si-H}}$ seront plus élevées pour le microcristal que pour l'amorphe.

Stretching mode :

Dans l'amorphe le pic à 2065 cm^{-1} s'accompagne d'un pic bending à 880 cm^{-1} , et est à attribuer à SiH_2 . Plus généralement, les pics principaux à 2090 cm^{-1} sont attribués à SiH_2 . Compte tenu de la concentration correspondante importante d'hydrogène, ils doivent être attribués à SiH_2 dans le tissu. Le pic autour de 2090 cm^{-1} dans le microcristallin est donc attribué à un site SiH_2 dans une zone très hydrogénée : le joint de grain. Dans l'amorphe, on obtient ainsi une différence de fréquence importante entre deux sites Si-H_2 . On peut alors suggérer que dans l'amorphe, le site SiH_2 détecté, se situerait dans l'îlot. De même, l'énergie correspondant au maximum de la bande attribuée à SiH , augmente légèrement entre l'amorphe et le microcristallin, alors que son intensité diminue : ceci suggère des sites Si-H dans le tissu et le joint de grain.

En fait, ce qui est le plus probable, c'est qu'on ait toujours la contribution de plusieurs modes dans les zones tissus et peut-être îlot, avec en même temps, des redistributions entre zones, et à l'intérieur des zones au passage amorphe-microcristallin.

Si le raisonnement qui précède est admis, on peut aller plus loin avec les résultats d'infrarouge, et dire qu'à la transition amorphe-microcristallin, les zones "îlot" ont disparu au profit des zones "cristallites". En effet : dans l'amorphe on a un maximum 1995 très important, et un pic à 2066 (très large) moins important. Dans le microcristallin, on a un pic à 2003 faible et un pic à 2085 (fin) plus important.

Les pics à 1995 ou 2003 ont été attribués à Si-H dans l'îlot, le tissu ou le joint, alors que les pics à 2066 et 2085 ont été attribués à SiH_2 respectivement dans l'îlot et le joint de grain. On a remarqué que le pic amorphe à 2066 cm^{-1} était large : il y avait aussi à l'intérieur une con-

tribution du mode à 2085. Alors que le pic à 2085 dans le microcristallin est fin, et on peut supposer qu'il ne contient rien d'autre que cette composante. Le pic à 2066 pourrait être dans l'ilot ou à la transition ilot-tissu.

Alors, à la transition amorphe-microcristallin, on a tout simplement supprimé la composante à 2066 cm^{-1} et éventuellement augmenté la composante (SiH_2 tissu) autour de 2090 cm^{-1} . On a aussi augmenté la fréquence du pic Si-H de 1995 cm^{-1} à 2003 cm^{-1} qui traduit le changement entre l'environnement dans l'ilot, le tissu et l'environnement dans le joint de grain.

En d'autres termes, à la transition amorphe-microcristallin, on aurait :

- (a) supprimé l'hydrogène en sites 2066 cm^{-1} de l'amorphe, ce qui permettrait aux ilots deshydrogénés de se relaxer complètement, donc de s'ordonner et de produire des microcristallites
- (b) diminué de l'hydrogène en SiH contenu dans les zones tissus et supprimé le SiH dans la zone ilot
- (c) augmenté l'hydrogène en sites 2090 cm^{-1} dans le tissu (joint de grain).

Volume relatif grain - joint de grain :

On doit avoir, pour nos échantillons microcristallins, une fraction cristalline au-moins égale à 35 % (Veprek^(E-10) montre que, au-dessous, la structure microcristalline est thermodynamiquement instable devant l'amorphe et n'existe pas).

En fait, suivant le choix des valeurs relatives des forces d'oscillateur entre la cristallite et le joint de grain déterminés par diffusion Raman, cette fraction cristalline varie entre $f > 90 \%$ (si on utilise la constante de Veprek^(E-3)) et $f > 55 \%$ (si on prend la constante de Tsu^(E-11)).

Dans le premier cas, cette fraction cristalline correspondrait approximati-

vement d'après Veprek, au nombre d'atomes (tapissés d'hydrogène) sur la surface des cristallites. La concentration locale d'hydrogène dans le joint de grain serait probablement plus importante que dans le tissu.

Dans le second cas, l'hydrogène serait moins concentré, et plus proche de sa répartition dans le tissu.

D'une façon générale, il est intéressant de noter que la taille des microcristallites obtenues ($\sim 100 \text{ \AA}$) est du même ordre de grandeur que la taille attribuée aux ilots et mesurée en microscopie électronique dans le cas extrême de structures colonnaires. Cette taille apparaît aussi comme constante dans d'autres préparations de silicium microcristallin par glow-discharge ou comme frontière entre deux régimes de croissance de cristallites par recuit thermique^(E-12). Ceci appuie notre suggestion de cristallisation par passage ilot-cristallite.

II.3. Caractéristiques électroniques

a) Absorption optique :

Pour les films déposés à $T_s = 300^\circ\text{C}$, les profils du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie de photon, contiennent la zone exponentielle (queue d'Urbach), dont la pente et la largeur sont prises comme paramètres de désordre pour les matériaux amorphes. Cela indiquerait que l'absorption optique viendrait d'une zone désordonnée, donc d'une zone pseudo-amorphe.

On a remarqué aussi sur ces spectres, que l'absorption optique était peu sensible à la transition amorphe-microcristallin. D'autres auteurs^(E-13) ont fait la même remarque. Cette absence de discontinuité peut confirmer que l'absorption optique provient de la zone la moins sensible à cette transi-

tion, c'est à dire du tissu (pour l'amorphe) ou du joint de grain (pour le microcristallin).

Les variations de la largeur de bande interdite avec le flux ou la puissance HF montrent par ailleurs un point intéressant : le gap optique augmente quand on passe de l'état amorphe vers l'état microcristallin, c'est à dire quand l'hydrogène total diminue. Bien qu'il n'y ait pas de relation bi-univoque entre le gap optique et le contenu en hydrogène, habituellement le gap optique a tendance à augmenter avec l'hydrogène total^(E-14). Si on suppose que E_g comme l'absorption α provient de la zone tissu-joint de grain, et qu'on regarde dans ces zones la concentration d'hydrogène totale moyennée par unité de volume, la contradiction disparaît.

En effet, pour l'amorphe, dans la zone tissu, on a une concentration locale d'hydrogène moyennée par unité de volume, de l'ordre de 14 % pour 13 % dans le microcristallin. Leurs concentrations locales seraient donc dans le rapport 14/13 si le rapport est le même entre les zones tissu et ilot, et les zones joint de grain-grain. S'il y a un rétrécissement relatif de la zone désordonnée (tissu \rightarrow joint de grain) à la cristallisation, le joint de grain va être plus hydrogéné. Cela est vraisemblable quand le Raman indique une fraction cristalline comprise entre 55 et 90 % suivant le choix des forces d'oscillateur et que nous avons vu qu'il y avait réduction de la zone désordonnée pour $f = 90$ %.

L'ensemble des résultats indique donc que l'absorption optique dans l'amorphe et le microcristallin provient respectivement de leur zone tissu et joint de grain. Remarquons aussi que notre équipe était arrivée^(E-15) indépendamment par ailleurs à la conclusion que l'absorption optique venait préférentiellement du tissu dans le matériau amorphe.

b) Conductivité électrique :

Tout comme pour l'absorption optique, l'absence de discontinuité à la transition amorphe-microcristallin sur les spectres $\sigma(1/T)$ ou de l'énergie d'activation E_a suggère que sur les films préparés à $T_s = 300^\circ\text{C}$, la conductivité électrique serait limitée par la zone la moins sensible à la transition, c'est à dire le tissu ou le joint de grain.

La sensibilité aux mêmes zones (tissu pour le matériau amorphe et joint de grain pour le microcristallin) de l'absorption optique et de la conductivité électrique est confirmée par les évolutions parallèles du gap optique et de l'énergie d'activation de la conductivité. On obtient par ailleurs un facteur pré-exponentiel σ_0 pour le microcristal du même ordre de grandeur que celui obtenu pour l'amorphe, ce qui confirme encore la similarité des processus de conduction.

La conduction mesurée est donc limitée par un transport dans la zone joint de grain du type états délocalisés dans les bandes. Remarquons que la zone grain (cristallisée) devrait avoir une largeur de bande interdite plus faible, et une conductivité plus importante que la zone joint de grain (désordonnée) ; mais cette dernière constitue topologiquement la partie connective du matériau. Semi-macroscopiquement, la conductivité devrait donc se faire par le passage d'un grain à un autre à travers la zone joint de grain, dont la contribution à la résistance du matériau serait beaucoup plus importante que celle du grain.

Cette description semi-macroscopique de la conduction dans le matériau microcristallin est la même que celle proposée pour le matériau polycristallin (E-16) à plus gros grains ($> 300 \text{ \AA}$) ou le matériau amorphe (E-15).

Pour le matériau polycristallin à plus gros grains, le joint de grain

avait la même largeur de bande interdite que le grain, mais présentait des barrières de potentiel de part et d'autre de la limite géométrique du grain. Ici, nous avons une largeur de bande interdite plus importante dans le joint de grain que dans le grain, comme pour le tissu par rapport à l'îlot, ce qui n'exclut pas la possibilité d'avoir en plus des zones de charge d'espace dans le joint de grain.

Dans un processus de transport entre deux zones conductrices séparées par une zone résistive qui limite la conductivité, le transport à travers la zone résistive peut avoir lieu par effet tunnel, ou dans la bande après émission thermo-ionique aux interfaces, suivant l'épaisseur de cette zone. L'effet tunnel n'est pas activé en température, alors que l'émission thermo-ionique ou le transport bande l'est. Nous avons ici un transport activé thermiquement, ce qui exclut un effet tunnel et implique donc une largeur de zone résistive supérieure ou égale à 40 \AA entre deux cristallites (distance maximale pour l'effet tunnel dans la silice^(E-17)).

La transition entre deux microcristallites n'est donc pas abrupte, mais se fait sur une distance d'au-moins 40 \AA , non négligeable par rapport à la taille des cristallites ($\sim 100 \text{ \AA}$). Pour situer l'influence de la taille des cristallites et de leur désordre résiduel sur cette distance, rappelons qu'une surface de silicium perturbe le réseau sur $\sim 10 \text{ \AA}$ (20 \AA si deux surfaces étaient accolées). On obtient donc ici une perturbation au moins deux fois plus importante provenant du faible rayon de courbure des surfaces des cristallites et de leurs défauts de structure résiduels. Cela nous permet de situer la proportion maximum de grain à environ 60 %, ce qui correspond à la quantité minimum déterminée par effet Raman (force d'oscillateur relatives au grain-joint de grain ~ 1).

L'évolution tissu-joint de grain peut être suivie simplement si on regarde par exemple l'évolution de la résistivité à l'ambiante ρ_{RT} . La résistivité croît quand le matériau devient microcristallin. Parallèlement, nous avons trouvé une augmentation de la largeur de bande interdite. L'ensemble suggère que le joint de grain devient un peu plus hydrogéné que le tissu. Dans la mesure où l'hydrogène se fixe sur les défauts de structure de la matrice silicium, on peut conclure un résultat assez intéressant sur la structure du microcristal déposé à $T_s = 300^\circ\text{C}$: l'ordre à la matrice de silicium qu'on a apporté au système lors de la transition ilot-cristallite, a été accompagné par un désordre supplémentaire apparaissant aux tissus-joint de grain, que l'on a compensé en incorporant davantage d'hydrogène.

III. EFFETS DE LA TEMPERATURE SUR LE MICROCRISTALLIN

III.1. Evolution de la concentration d'hydrogène incorporé

En augmentant la température de dépôt, on diminue très vite la concentration d'hydrogène incorporé dans les couches minces : au dépôt ou pendant la croissance, l'exodiffusion de l'hydrogène augmente très vite avec la température de dépôt. Des résultats similaires sont obtenus^(E-12) quand on recuit à température croissante, des films microcristallins déposés à basse température et à l'origine riches en hydrogène.

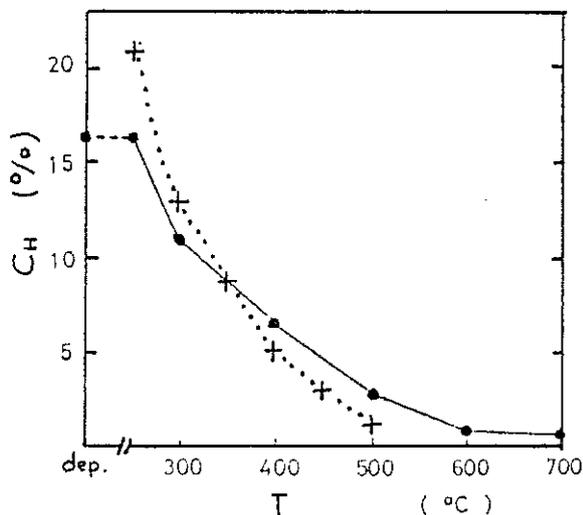


Fig. 5 : Evolution de l'hydrogène en fonction de la température :
• du recuit (d'après Matsuda^(E-12))
+ du dépôt (nos échantillons).

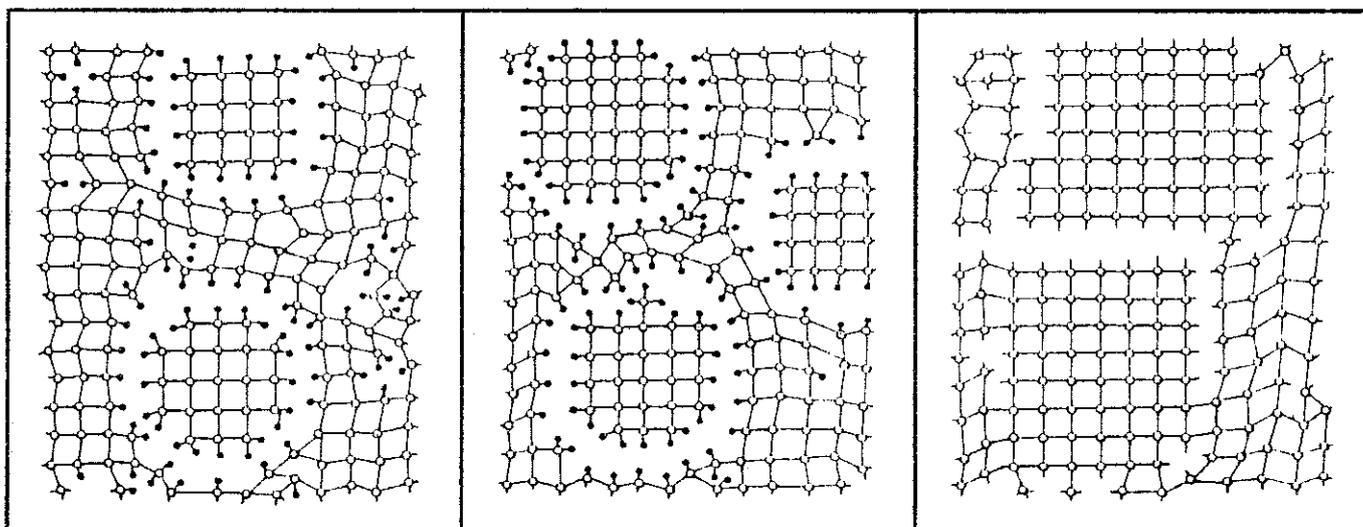
La figure 5 montre l'évolution de l'hydrogène total en fonction de la température de recuit sur des échantillons préparés par glow-discharge par Matsuda et al. (E-12). On a superposé sur cette figure, l'évolution de l'hydrogène incorporé en fonction de la température de dépôt sur nos propres échantillons : on note que leurs évolutions sont assez similaires.

Matsuda constate alors deux comportements différents pour la cristallinité en fonction de la température de recuit :

- Les films recuits au-dessous de 500°C gardent une taille de grain constante autour de 60 Å. L'hydrogène décroît de 16 à 4 % at. et la fraction cristalline augmente.

- Dans les films recuits au-dessus de 500°C, il reste très peu d'hydrogène (< 4 %) et Matsuda observe une augmentation de la taille des cristallites vers 80 Å.

Ce groupe conclut alors que l'hydrogène agit comme un frein à la croissance des cristallites. Pour interpréter leurs résultats, ils proposent l'évolution de la cristallinité schématisée en figure 6.



a) Microcristallin tel qu'on l'a déposé

b) Recuit au-dessous de 500°C

c) Recuit au-dessus de 630°C

Dans ce modèle, l'hydrogène irait se fixer sur les surfaces des cristallites, empêchant ainsi leur croissance. En recuisant les échantillons jusqu'à une température de 500°C, ils perdent de l'hydrogène, ce qui permet la nucléation de nouvelles cristallites. Au-dessus de 500°C, il ne reste plus suffisamment d'hydrogène pour empêcher les cristallites de croître. Mishima et al. (E-13) donnent pour d'autres modes de préparation des résultats un peu différents. Ils ont produit des couches minces microcristallines par glow-discharge de ($\text{SiH}_4 + \text{H}_2$) à 300°C, en augmentant la puissance RF ou en diminuant la concentration de silane. Ils observent par diffraction X un pic (111) qui devient plus intense, sans que sa largeur à mi-hauteur ne varie. Ils en concluent un microcristallin à grains constants (60 Å) et à fraction cristalline croissante de 35 à 65 %. L'absorption IR est dominée par le mode Si-H₂ stretching, et l'hydrogène incorporé décroît de 5 % à 1 % at. quand la fraction cristalline augmente.

Une étude par microscopie électronique à balayage a révélé la présence de structures colonnaires de dimensions submicroniques qui disparaissent avec la disparition de l'hydrogène. Ceci suggère (E-18) que l'hydrogène se fixerait entre les colonnes.

Dans leur modèle, les colonnes sont composées de microcristallites de diamètre $\approx 60 \text{ \AA}$, qui sont séparées entre elles par un réseau a-Si. L'hydrogène (en groupe SiH₂) irait se fixer à la surface de ces colonnes.

Les travaux de Matsuda sont différents de ceux de Mishima par la présence de cristallites au lieu de colonnes, et par des concentrations d'hydrogène de 10 à 4 % at. au lieu de 5 % à 1 % at. Pour Matsuda, cette dernière zone de concentration d'hydrogène correspondrait à une croissance de la tail-

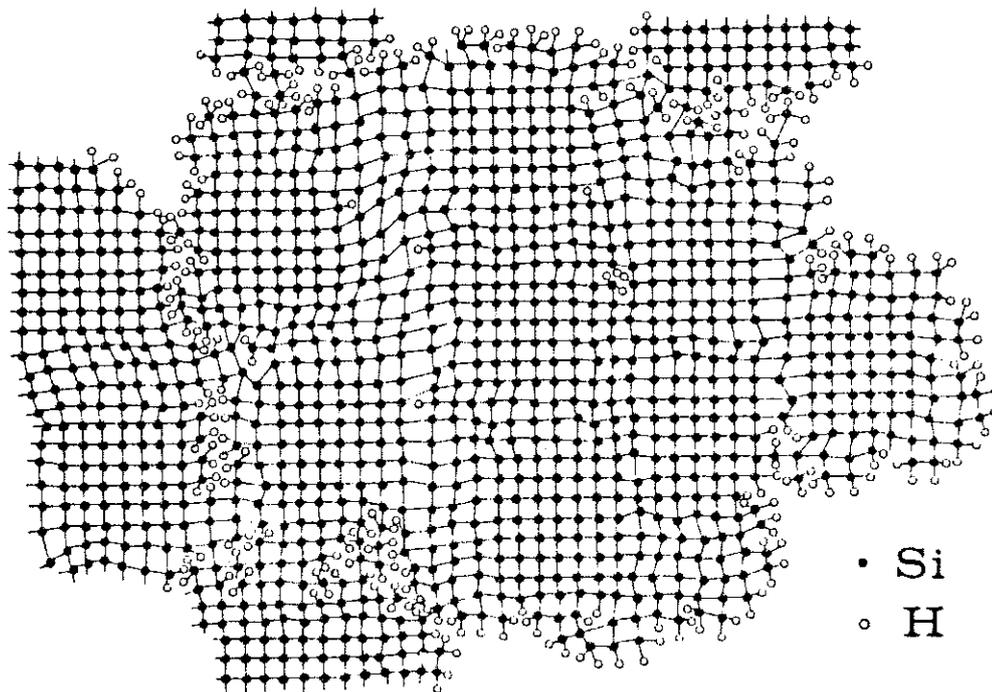


Fig. 7 : Schéma d'un modèle de structure de films de silicium microcristallin d'après Mishima et al. (E-13).

le des cristallites. La constance de cette taille avec la fraction cristalline est interprétée par Mishima en termes de "energy balance" entre les microcristallites et le réseau amorphe qui les entoure : la taille des cristallites sera celle qui minimise l'énergie totale du réseau microcristallin. Les distortions du réseau microcristallin suggèrent une forte interaction entre les microcristallites et le réseau amorphe qui les entoure. Dans ce cas, l'hydrogène serait dans le réseau amorphe jointif, plutôt que strictement sur les surfaces de chaque cristallite. Mishima, en notant que le diamètre de ses cristallites n'évolue pas avec la température, conclut aussi que le microcristallin produit par glow n'est pas comparable à celui produit par transport chimique en phase vapeur par Veprek.

III.2. Evolution de la structure de la matrice de silicium

Nos résultats structuraux sont plus proches des résultats des Japonais que ceux de Veprek, ce qui est naturel puisque nous utilisons un

mode de préparation glow-discharge similaire à celui des Japonais.

Nous obtenons aussi une taille de cristallite quasi-constante autour de 100 Å. Quand la température de dépôt augmente, la diffraction X indique une légère diminution de l'intensité du pic (111). De même, la diffusion Raman présente un shift continu de la position du pic principal vers les hautes énergies, un rétrécissement de sa largeur, et une légère augmentation relative de la proportion de grain. L'ensemble paraît indiquer une diminution du nombre global de liaisons Si-Si principalement dans la partie joint de grain. Comme parallèlement, la concentration d'hydrogène diminue, nous pouvons suggérer la création d'un nombre croissant de liaisons Si libres ou fortement distordues dans la partie joint de grain.

Le rétrécissement de la largeur du pic Raman principal autour de 520 cm^{-1} , alors que la taille des cristallites reste fixe, indiquerait ici que la largeur de cette composante Raman provient du désordre résiduel dans le grain plutôt que de la taille des grains. Notre équipe était parvenue à une conclusion similaire à partir de la comparaison des largeurs de raie Raman et des tailles de grain, pour des couches microcristallines, préparées autour de 500°C par glow-discharge ou autour de 630°C par CVD^(E-1). Le déplacement du pic Raman vers les plus hautes énergies quand la température de dépôt croît, indiquerait une diminution du paramètre de maille, que nous ne retrouvons pas dans la direction (111) par diffraction X.

III.3. Evolution de l'absorption optique

Le profil de la courbe d'absorption optique en fonction de l'énergie de photon présente trois zones : une zone haute énergie, attribuée à des transitions interbandes, où l'extrapolation de $\sqrt{\alpha h\nu}$ permet de déterminer

une largeur de bande interdite, puis une zone exponentielle repérant le désordre résiduel, enfin une basse énergie, attribuée à des transitions mettant en jeu des états localisés.

Tout d'abord l'absorption optique a été attribuée précédemment à la zone joint de grain. Cette zone, comme nous venons de le voir, évolue beaucoup avec la température de dépôt. Nous constatons que les courbes $\alpha(h\nu)$ elles aussi évoluent beaucoup avec la température de dépôt, ce qui confirme leur sensibilité à cette zone.

Plus précisément, l'évolution est particulièrement importante sur les parties moyenne et basse énergie. Quand la température de dépôt augmente jusqu'à $T_s < 400^\circ\text{C}$, l'absorption basse énergie a tendance à diminuer, et la pente de la queue d'Urbach a tendance à augmenter. Au-dessus de $T_s = 400^\circ\text{C}$, quand T_s augmente, l'absorption basse énergie augmente, et la pente de la queue d'Urbach diminue. Ceci suggère que, pour T_s augmentant, on aurait une diminution du nombre de défauts jusqu'à $T_s < 400^\circ\text{C}$; au-delà, on aurait plutôt une augmentation du nombre de ces défauts. L'exodiffusion de l'hydrogène (même quand il pourrait se fixer sur un défaut) est importante pour les couches déposées au-dessus de 400°C , ce qui laisserait un nombre de plus en plus important de défauts non compensés dans les couches déposées au-delà de cette température.

L'extrapolation de $\sqrt{\alpha h\nu}$ donne une largeur de bande interdite de plus en plus faible quand T_s augmente. Qualitativement, la largeur de bande interdite a tendance à diminuer quand la concentration d'hydrogène diminue^(E-14). Sa valeur ultime autour de 1.5 eV est proche de celle obtenue dans les films amorphes^(E-4) déposés par CVD ou LPCVD : $E_g \sim 1.55$ eV, ce qui est bien en accord avec la similarité des propriétés, entre le joint de grain (matériau microcristallin) et le tissu (matériau amorphe).

III.4. Evolution de la conductivité

Les courbes de conductivité $\sigma(1/T)$ en fonction de la température de mesure évoluent beaucoup en fonction de la température de dépôt, ce qui confirme leur sensibilité à la zone joint de grain déterminée précédemment.

Ces courbes présentent en fait une partie haute température, à énergie d'activation importante et bien définie et une partie basse température à énergie d'activation moins bien définie, et plus faible. D'après Mott^(E-19), la première composante représenterait une conductivité de type bande, alors que la deuxième composante serait due à des sauts entre états localisés en queues de bandes, ou pour des énergies d'activation plus faibles, entre états localisés au milieu du gap.

Quand la température de dépôt augmente, la composante basse énergie d'activation devient de plus en plus importante et domine complètement la conductivité pour les films déposés au-dessus de 400°C. En même temps, le facteur pré-exponentiel évolue des valeurs typiques de conduction interbande ($\sigma_0 \sim 1000$ à $10000 \Omega.cm$) à des valeurs typiques de conduction par sauts ($\sigma_0 \sim 0.1$ à $10^2 \Omega.cm$). On obtient, au-dessus de $T_s = 400^\circ C$, une augmentation du nombre d'états localisés avec la température de dépôt, ce qui confirme bien les mesures d'absorption optique ou de structure.

La diminution de la proportion relative de la zone joint de grain, n'empêche pas la limitation de la conductivité par cette zone qui devient de plus en plus conductrice. Sauf pour des conditions très particulières de volume ou de résistivités relatives dans une structure hétérogène avec îlots dispersés dans un tissu jointif, la conductivité est limitée par le tissu, qu'il soit beaucoup plus ou beaucoup moins conducteur que l'îlot.

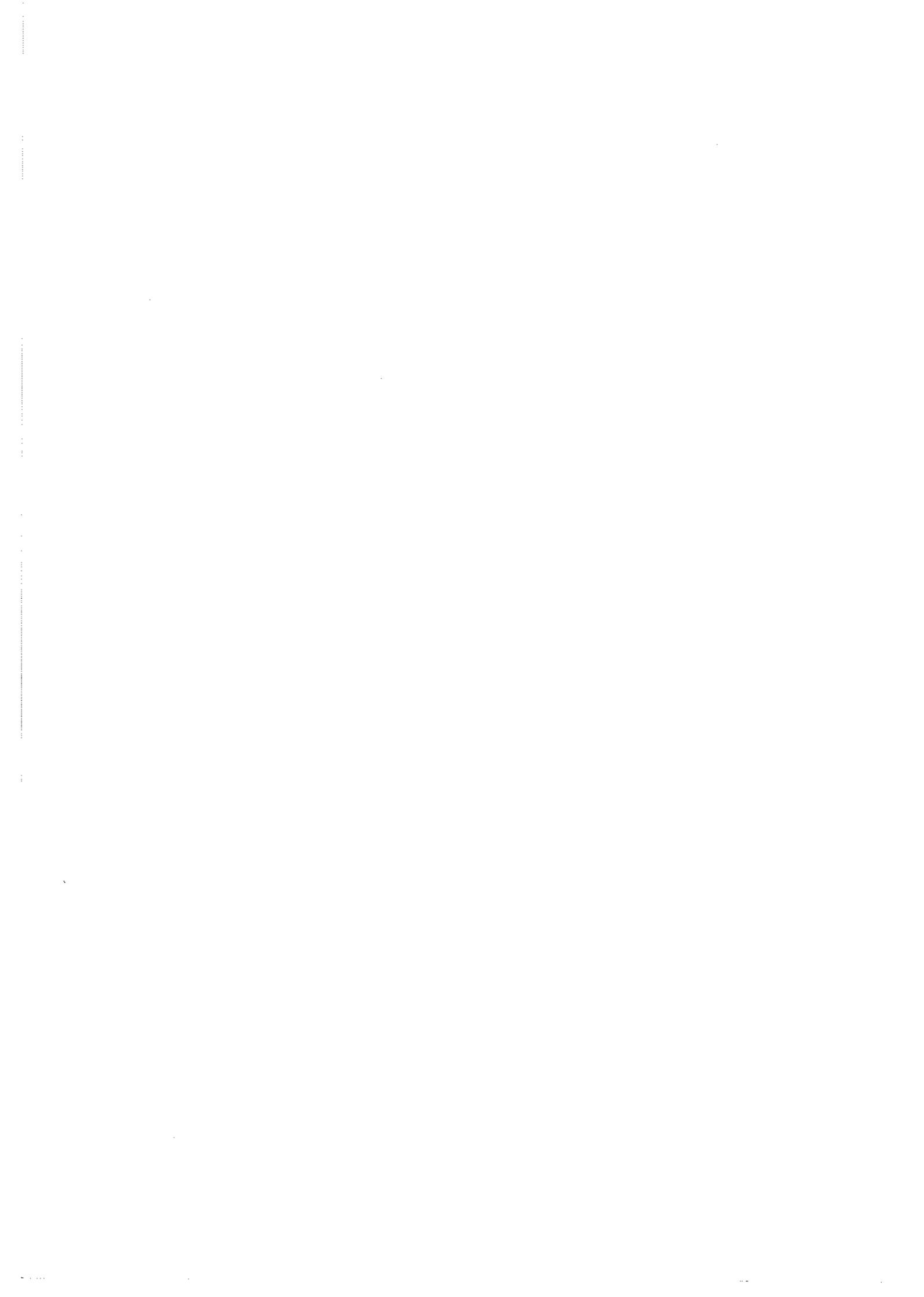
III.5. Espace de préparation du matériau microcristallin

Nous venons de voir la très grande continuité des propriétés structurales et électroniques des matériaux amorphes et microcristallins. Le cas particulier des couches déposés à 250°C où l'on obtient un mélange amorphe-microcristallin avec des tailles de grains de 50 Å⁰ montrent bien sur les courbes de diffusion Raman cette continuité : élargissement du pic principal et augmentation relative de la composante amorphe.

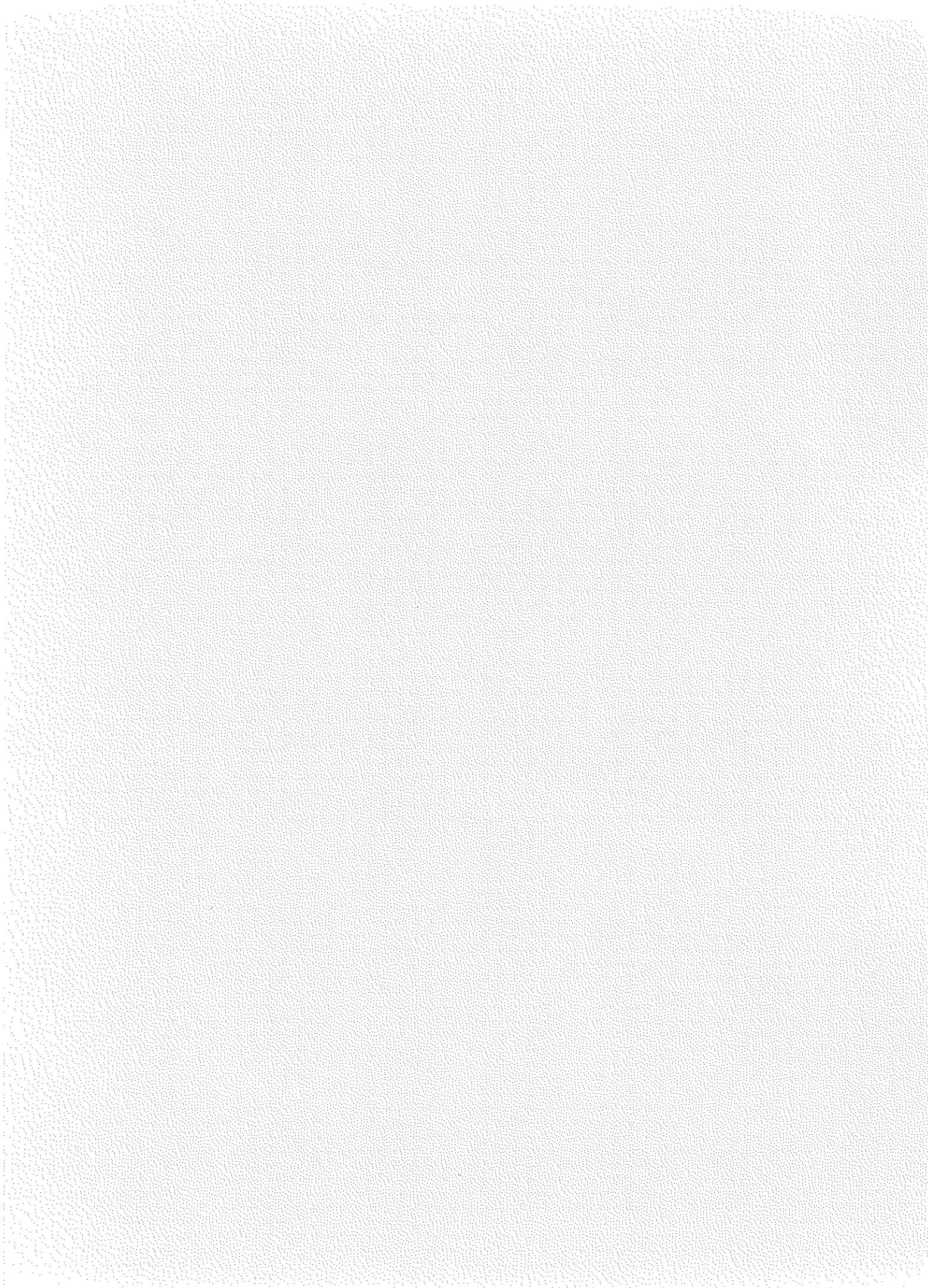
Cette continuité existe aussi au niveau des préparations. Nous avons vu que l'on passait de l'amorphe au microcristallin par variation de l'un des paramètres flux, puissance HF ou température (on parle de matériau amorphe ou microcristallin, car des films contenant 100 % d'amorphes à des films contenant 45 % d'amorphes en variant le flux ou la puissance HF). L'espace de préparation du silicium microcristallin est donc en fait très large et ne nécessite pas les conditions très restrictives de dilution de silane, de fréquence RF ou de puissance RF indiquées par les premiers auteurs.

BIBLIOGRAPHIE - E

1. E. Bustarret, A. Deneuveille, R. Grosleau, L.C. Brunel, M. Brunel, (à paraître).
2. S. Veprek, Z. Iqbal, H.R. Oswald, A.P. Webb, *J. Phys. C*, 14, 295 (1981).
3. Z. Iqbal, S. Veprek, *J. Phys. C*, 15, 377 (1982).
4. E. Bustarret, Thèse de 3e Cycle, Paris VI (1982).
5. Z. Iqbal, S. Veprek, A.P. Webb, P. Capezzuto, *Solid State Comm.* 37, 993 (1981).
6. S. Veprek, Z. Iqbal, H.R. Oswald, F.A. Sarott, J.J. Wagner, A.P. Webb, *Solid State Comm.* 39, 509 (1981).
7. J.C. Knights, R.A. Lujan, *Appl. Phys. Lett.* 35, 244 (1979).
J.A. Reimer, R.W. Vaughan, J.C. Knights, *Phys. Rev. Lett.* 44, 193 (1980).
8. S. Ueda, M. Kumeda, T. Shimizu, *J. de Physique*, C4, 42, 729 (1981).
9. G. Lucovsky, *Solid State Comm.* 29, 571 (1979).
10. S. Veprek, Z. Iqbal, F.A. Sarott, *Philos. Mag. B*, 45, 137 (1982).
11. J. Gonzalez-Hernandez, R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.* 42, 90 (1983).
12. A. Matsuda, T. Yoshida, S. Yamasaki, Z. Tanaka, *Japan J. Appl. Phys.* 20, L439 (1981).
13. Y. Mishima, S. Miyazaki, M. Hirose, Y. Osaka, *Philos. Mag. B*, 46, 1 (1982).
14. J.C. Bruyère, A. Deneuveille, A. Mini, J. Fontenille, R. Danielou, *J. Appl. Phys.* 51, 2199 (1980).
15. A. Deneuveille, J.C. Bruyère, H. Hamdi, *J. de Physique C4*, 42, 733 (1981).
16. G. Baccarani, B. Ricco, G. Spadini, *J. Appl. Phys.* 49, 5565 (1978).
17. S. Kar, W.E. Dahlke, *Solid State Electron.* 15, 221 (1972).
18. J.C. Knights, *J. Non Cryst. Sol.* 35-36, 159 (1979).
19. N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Process in Non Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).



CONCLUSION



Notre but était de préparer du silicium microcristallin à basse température et d'étudier les propriétés physicochimiques et électroniques du matériau obtenu.

Nous avons montré que ce matériau pouvait être obtenu par glow-discharge à 300°C dans un large espace de préparation, sans conditions extrêmes de dilution des gaz, de fréquence ou de puissance plasma. On passe d'un matériau amorphe à un matériau microcristallin en augmentant la température ou la puissance HF ou en diminuant le flux gazeux.

La cristallisation s'accompagne d'une perte d'hydrogène, la concentration d'hydrogène diminuant avec la température de dépôt. Il y a dans le microcristallin une partie des sites de l'hydrogène existant dans l'amorphe avec seulement un léger décalage en fréquence de vibration IR.

La cristallisation se traduit en diffusion Raman par l'apparition d'un pic principal autour de 520 cm^{-1} en même temps qu'il subsiste une composante large autour de 480 cm^{-1} . Le rapport relatif des deux composantes ainsi que la largeur et la position du pic principal, ne dépendent sur les films microcristallins, que de la température de dépôt. Quand cette température augmente, la contribution de la partie principale augmente, sa largeur diminue et sa position se décale vers les hautes fréquences.

La cristallisation se traduit en diffraction X par une modification du premier pic dans la direction (111) et l'apparition de pics dans les directions (220) et (311). Le paramètre de maille dans la direction (111) reste constant à 5.440 \AA et supérieur à sa valeur dans le matériau polycristallin ou monocristallin. La taille des cristallites reste également constante autour de 100 \AA .

La cristallisation n'induit pas de changements notables dans les courbes d'absorption optique en fonction de l'énergie de photon. Ce profil change autour de 400°C. La largeur de bande interdite présente une variation lente et continue en fonction des paramètres de préparation, que le matériau soit amorphe ou qu'il soit microcristallin.

La cristallisation n'induit pas non plus de changements notables dans le profil des courbes de conductivité en fonction de l'inverse de la température de mesure. Une composante basse température à faible énergie d'activation augmente quand la température de dépôt croît, pour devenir dominante au-dessus de 350°C.

Compte tenu des divers résultats expérimentaux indiquant que le matériau amorphe a, en réalité, une structure hétérogène ilot (moins désordonné, moins hydrogéné), tissu (plus désordonné, plus hydrogéné), l'ensemble de nos résultats expérimentaux suggère que la transition amorphe-microcristallin se fait en ordonnant l'ilot (à partir de la zone cohérente, et avec expulsion de l'hydrogène) qui devient grain, alors que le tissu devient joint de grain. Le tissu et le joint de grain conservent des propriétés physicochimiques et électroniques voisines, alors que ces propriétés changent entre l'ilot et le grain.

Les sites d'hydrogène sont peu modifiés et les signaux Raman correspondant au tissu et au joint de grain ont des fréquences et des largeurs voisines. Il y a perte d'hydrogène (principalement dans les sites SiH) entre l'ilot et le grain. Sauf conditions très particulières à la microcristallisation, le grain s'étend à une distance pratiquement constante, correspondant juste à la taille attribuée usuellement à l'ilot, ce qui confirme le modèle de cristallisation proposé.

La continuité des propriétés optiques et électriques entre l'amorphe et le microcristallin, les font attribuer à la zone la moins perturbée par la cristallisation : le tissu et le joint de grain. L'équipe les avait déjà indépendamment attribués au tissu dans le matériau amorphe, ce qui confirme cette interprétation. Ces propriétés dépendent alors principalement du désordre dans ces zones et sa compensation par l'hydrogène ; elles varient principalement avec la température de dépôt.

DERNIERE PAGE D'UNE THESE

3È CYCLE, DOCTEUR INGÉNIEUR OU UNIVERSITÉ

Vu les dispositions de l'arrêté du 16 avril 1974,

Vu les rapports de M. Alain DENEUVILLE.....

M.

M. ..Noureddine ABABOU..... est autorisé

à présenter une thèse en vue de l'obtention du grade de DOCTEUR 3e.Cycle.....

.....

Grenoble, le 08 JUIN 1983

Le Président de l'Université Scientifique
et Médicale

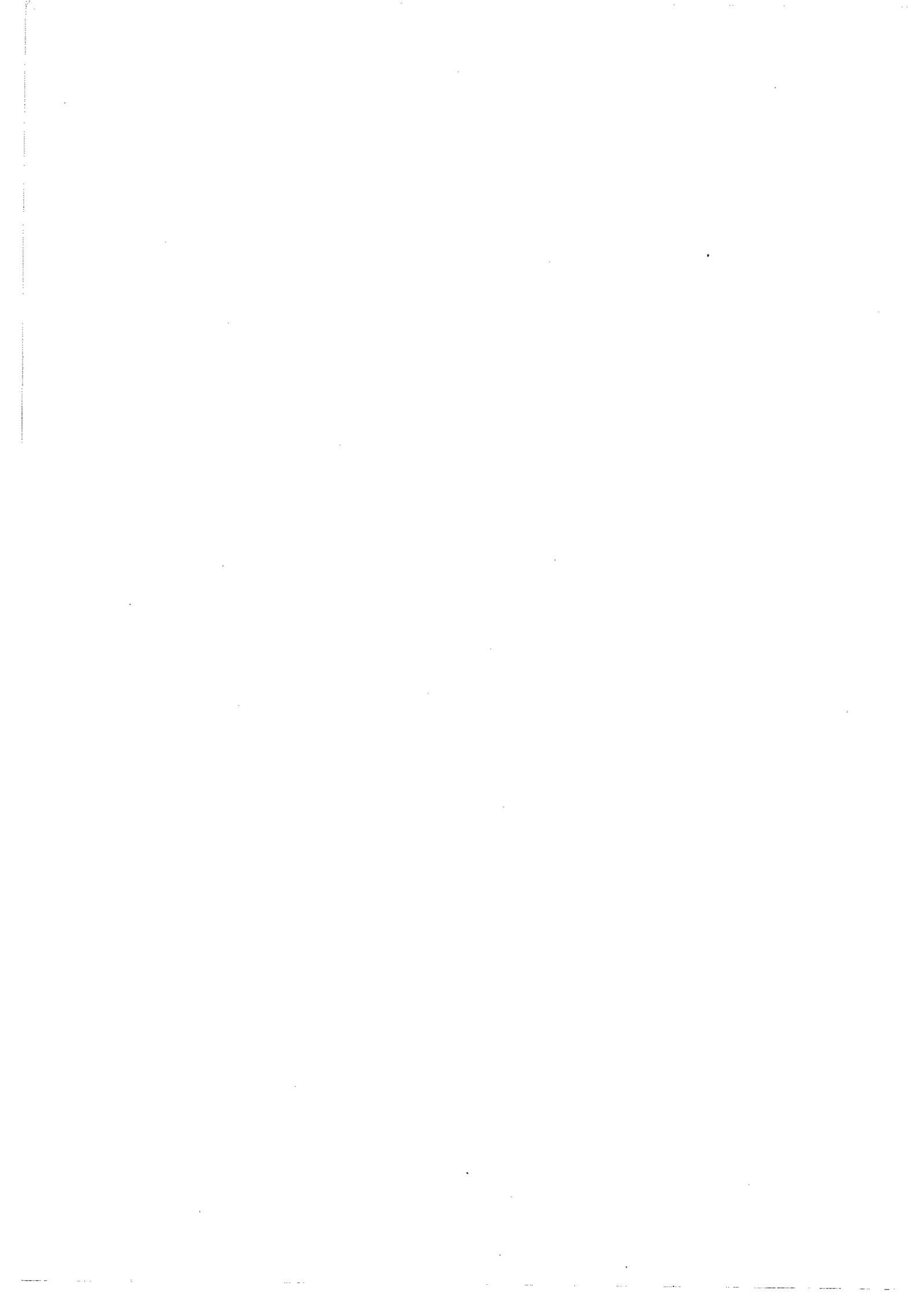


M. TANCHE

Tanche

P. Baruch

P. BARUCH
Professeur à l'U.S.M.G.



RESUME

Nous avons préparé des couches minces de silicium microcristallin par "glow-discharge", jusqu'à 300°C en jouant sur les paramètres de préparation flux et puissance HF. Nous avons alors étudié l'influence des paramètres de préparation sur la physicochimie et les propriétés électroniques du matériau.

Les mesures de diffraction X ont donné, pour les films microcristallins, un diamètre constant autour de 100 Å, indépendamment de l'hydrogène incorporé (évalué par réaction nucléaire) ou de la fraction cristalline (évaluée par diffusion Raman). La cristallisation s'accompagne d'une perte d'hydrogène, la concentration d'hydrogène diminuant avec la température de dépôt. Il y a, dans le microcristal, une partie des sites de l'hydrogène existant dans l'amorphe avec seulement un léger décalage en fréquence de vibration IR.

On a montré au niveau électronique que l'absorption optique et la conductivité électrique avaient les mêmes profils pour les échantillons microcristallins que pour les échantillons amorphes, quand les couches étaient préparées au-dessous de 400°C.

L'ensemble des résultats est interprété par l'existence d'hétérogénéités à moyennes distances dans l'amorphe (ilots peu hydrogénés dans un tissu plus désordonné et plus hydrogéné) et dans le microcristal (cristallite ordonnée et joint de grain désordonné et hydrogéné).



