

THESE
de
DOCTORAT

en co-tutelle entre
l'Université de Reims Champagne – Ardenne
et **l'Université d'Oran**

Spécialité : Sciences des matériaux

Présentée par
Fadila LARBI

**Traitement de couches minces et de dispositifs à base de
a-Si:H par un plasma d'hydrogène :
Etude in situ par ellipsométrie spectroscopique.**

Soutenue le 9 mars 2014 devant le jury composé de :

M. Yahya BOUIZEM	Président
M. Laïfa BOUFENDI	Rapporteur
M. Jean-Luc BUBENDORFF	Rapporteur
M. Aomar HADJADJ	Directeur
M. Saad HAMZAOUI	Invité
M. Aïssa KEBAB	Examineur
M. Jamal Dine SIB	Co-directeur

Remerciements

Le présent travail est le fruit d'une convention de cotutelle de thèse entre deux établissements : l'Université d'Oran (Algérie) et l'Université de Reims Champagne-Ardenne (France). Cette thèse a été dirigée par monsieur Aomar Hadjadj, professeur à l'Université de Reims et monsieur Jamal-Dine Sib, professeur à l'Université d'Oran. Je saisis l'occasion pour leur exprimer ma profonde reconnaissance, pour leur disponibilité permanente, leur dynamisme et le grand intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Leurs qualités, tant scientifiques qu'humaines, m'ont été d'un grand soutien.

Mes remerciements vont également à messieurs Laïfa Boufendi, professeur à l'Université d'Orléans et Jean-Luc Bubendorff, maître de conférences HDR à l'Université de Haute Alsace pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à messieurs les professeurs Yahya Bouizem et Aïssa Kebab de l'Université d'Oran et Saad Hamzaoui de l'Université des Sciences et Technologies d'Oran d'avoir accepté de faire partie du jury. J'en suis honorée et je les remercie vivement.

L'élaboration et le traitement par plasma d'hydrogène des échantillons ont été effectués par Samira Fellah, docteur de l'Ecole Polytechnique de Palaiseau. Ma dette est immense envers elle, je l'en remercie.

Un grand merci aux membres du Laboratoire d'Ingénierie & Sciences des Matériaux (LISM) de Reims et du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique d'Oran (LPCMME) pour leur soutien moral.

Je remercie chaleureusement tous mes collègues de l'Université de Hassiba Ben Bouali (Chlef).

Enfin, il m'est agréable d'adresser mes sincères remerciements à tous les membres de ma famille, mère, sœurs et frères. Qu'ils trouvent tous ici tout mon amour.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	9
CHAPITRE I : FONCTION DIELECTRIQUE DES MILIEUX COMPOSITES	
I- INTRODUCTION	15
II- FONCTION DIELECTRIQUE D'UN MATERIAU	16
III- MODELE DE L'OSCILLATEUR CLASSIQUE DE LORENTZ	16
IV- MODELE DE TAUC	18
V- MODELE DE FOROUHI-BLOOMER	19
VI- MODELE DE TAUC-LORENTZ	21
VII- THEORIES DES MILIEUX EFFECTIFS	24
VII-1. Notion de milieu effectif	24
VII-2. Relation de Clausius Mossoti	25
VII-3. Généralisation de la relation de Clausius Mossoti	25
VII-4. Théorie de Maxwell Garnet	26
VII-5. Approximation de Bruggemann	26
VIII- MODELE DE MUI OU MODELE DES TETRAEDRE	27
IX- CONCLUSIONS	30
X- BIBLIOGRAPHIE	31
CHAPITRE II : MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
I- INTRODUCTION	37
II- LE MATERIAU	37
II-1. Le silicium cristallin	38
II-2. Le silicium amorphe hydrogéné	39
II-3. Le silicium microcristallin	41
III- DEPOT A PARTIR D'UNE PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA	42
III-1. Généralités sur les plasmas	42
III-2. La décharge radiofréquence	43
III-2.a. <i>Les différents régimes de décharge</i>	44
III-2.b. <i>Le plasma de silane</i>	46
III-2.c. <i>La croissance du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)</i>	48
III-2.d. <i>Le réacteur de dépôt et de traitement de a-Si:H</i>	49

IV-	LE PLASMA D'HYDROGENE	51
V-	ELLIPSOMETRIE A MODULATION DE PHASE	52
	V-1. Réponse optique d'un milieu semi-infini	53
	V-2. Réponse optique d'un milieu d'épaisseur finie	56
	V-3. Cas d'un système multicouches	59
	V-4. Eléments d'un ellipsomètre à modulation de phase	60
	V-5. Exploitation des mesures ellipsométriques	63
IV-	CONCLUSIONS	64
V-	BIBLIOGRAPHIE	65
CHAPITRE III : GRAVURE DE a-Si:H PAR UN PLASMA D'HYDROGENE		
I-	INTRODUCTION	69
II-	MECANISMES DE GRAVURE DU SILICIUM PAR L'HYDROGENE	70
III-	CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	71
	III-1. Préparation des échantillons	71
	III-2. Conditions de plasma d'hydrogène	72
IV-	MODIFICATIONNE DE LA REPONSE OPTIQUE DE a-Si:H PAR L'HYDROGENE : ETUDE PAR SIMULATION	72
	IV-1. Couche semi infinie de a-Si:H	72
	IV-2. Couche mince de a-Si:H	76
V-	ETUDE EXPERMENTALE DE LA CINETIQUE DE GRAVURE DE a-Si:H	77
	V-1. Couche très mince de a-Si:H intrinsèque	77
	V-2. Modèle optique	79
	V-3. Cinétique de formation de la couche riche en hydrogène	80
	V-4. Couche "épaisse" de a-Si:H intrinsèque	83
VI-	EFFETS DE LA TEMPERATURE	85
VII-	EFFETS DES PARAMETRES DU PLASMA	90
	VII-1.Effets de la puissance de la décharge RF	90
	VII-2.Effets de la pression de gaz H₂ de la décharge	92
	VII-3.Effets du dopage du matériau	94
VIII-	CONCLUSIONS	95
IX-	BIBLIOGRAPHIE	96

CHAPITRE IV : DIFFUSION DE L'HYDROGENE EN PRESENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE

I-	INTRODUCTION	101
II-	PROCEDURE EXPERIMENTALE	102
	II-1. Préparation des jonctions à base de a-Si:H	102
	II-2. Conditions de plasma d'hydrogène	102
III-	MODELE OPTIQUE	103
IV-	JONCTIONS A BASE DE a-Si:H EXPOSEES A UN PLASMA D'HYDROGENE	104
	IV-1. Jonction Cr/i/p	104
	IV-1.a. Mesures ellipsométriques	104
	IV-1.b. Evolution des paramètres structuraux	105
	IV-1.c. Paramètres de la fonction diélectrique de la couche riche en H	107
	IV-2. Jonction Cr/i/n	109
	IV-2.a. Mesures ellipsométriques	109
	IV-2.b. Evolution des paramètres structuraux	111
	IV-2.c. Paramètres de la fonction diélectrique de la couche riche en H	111
V-	DIFFUSION DE L'HYDROGENE EN PRESENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE	114
	V-1. Champ électrique interne d'une jonction à base de a-Si:H	114
	V-2. Modèle de diffusion de l'hydrogène limitée par les pièges	116
	V-3. Recherche d'une solution analytique	119
	V-4. Définition d'une longueur de diffusion	122
VI-	CONSEQUENCES DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LA DIFFUSION	123
	VI-1. Profil de diffusion de l'hydrogène	123
	VI-2. Profondeur de pénétration de l'hydrogène	124
VII-	CONCLUSIONS	125
VIII-	BIBLIOGRAPHIE	127
	CONCLUSION GENERALE	129

INTRODUCTION

La miniaturisation et l'intégration poussées des circuits électroniques font, de plus en plus, appel à la fabrication de systèmes multicouches à base de semiconducteurs et de diélectriques, nécessitant la recherche et le développement de nouvelles méthodes technologiques. Dans la technologie CMOS à base de silicium par exemple, ces méthodes doivent permettre d'élaborer des jonctions très fines avec des profils de dopage très localisés et bien contrôlés. Par ailleurs, le développement des nanotechnologies pour la fabrication des dispositifs à base de semiconducteurs nanostructurés nécessite également le recours à de nouvelles méthodes pour contrôler la taille et les propriétés des nanocristaux incorporés dans la matrice semi-conductrice ou isolante et maîtriser la qualité de l'interface nanocristal/matrice.

Le traitement par plasma radiofréquence est l'une des méthodes bien adaptées à ces cas-là [1]. Elle a été utilisée en microélectronique dès les premiers moments où la technologie plasma a commencé à être introduite dans la fabrication des circuits intégrés. De nos jours, le traitement par plasma d'hydrogène est utilisé pour la fabrication des circuits intégrés 3D à base de couches de silicium polycristallin [2], pour la fabrication de cellules solaires [3] et de transistors en couches minces (Thin Film Transistors) pour les écrans plats [4, 5].

La gravure par plasma a été introduite dans la production des circuits intégrés dans les années 80. La gravure ionique réactive était la principale technique utilisée. Les années 90 ont connu le développement de nouvelles techniques de gravure, telles que la résonance cyclotronique (ECR) et le plasma à couplage inductif (ICP), avec plus ou moins de succès. Actuellement, l'utilisation de la gravure plasma est très répandue dans l'industrie. Cependant, contrairement à d'autres techniques (par exemple la lithographie), la compréhension théorique des différents mécanismes impliqués dans la gravure plasma reste encore à ses débuts [6].

Les plasmas générés par décharge radiofréquence capacitive sont toujours les plus couramment utilisés pour la gravure sèche [7]. En général, la fréquence de la puissance appliquée est de 13.56 MHz. La simplicité des réacteurs pour produire ces plasmas reste leur plus grand avantage. Mais leurs principales limitations résident dans l'impossibilité d'obtenir un plasma très réactif avec peu de bombardement ionique et de générer des plasmas à très basse pression.

La gravure par un plasma radiofréquence d'hydrogène est couramment utilisée dans l'industrie pour le traitement des semiconducteurs, pour la fabrication de dispositifs électroniques et optoélectroniques, ou pour la texturation de surface [8]. Dans le cas de

couches minces et de dispositifs à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), l'utilisation de l'hydrogène comme gaz réactif dans la gravure évite tout risque de contamination de l'échantillon traité puisque l'hydrogène y est déjà présent. De plus, quand une couche mince de a-Si:H est exposée au plasma d'hydrogène, des conditions expérimentales similaires à celles se produisant au cours du processus de croissance par procédé plasma, sont reproduites dans la zone de surface traitée. Une meilleure compréhension de l'interaction entre l'hydrogène et la matrice de a-Si:H permettra la fabrication de couches minces et de dispositifs, à base de ce matériau, ayant des propriétés électroniques améliorées et une meilleure stabilité.

Ce manuscrit est organisé autour de quatre chapitres :

- Dans le chapitre I, la notion de fonction diélectrique et les différents modèles pour la décrire occupent une large place.
- Le chapitre II présente les principales propriétés de a-Si:H, matériau objet de cette étude. Les techniques de dépôt et de traitement par plasma y sont exposées. L'ellipsométrie à modulation de phase, technique principale de mesure, y est également détaillée.
- Le chapitre III est une étude exhaustive de la cinétique de gravure de couches minces (~ 200 nm) et très minces (~ 50 nm) de a-Si:H par le plasma d'hydrogène. Nous y avons examiné les effets induits par différents paramètres (température, puissance RF, pression du gaz H₂, type de dopage du matériau) sur la cinétique de gravure.
- Le chapitre IV traite de la gravure de jonctions Cr/i/p et Cr/i/n à base de a-Si:H par le plasma d'hydrogène. Les effets dus, éventuellement, à la nature chargée de l'hydrogène diffusant sur la cinétique de gravure y sont discutés et modélisés dans le cadre d'un modèle de diffusion limité par les pièges et en présence d'un champ électrique.

La conclusion générale fait le point sur les résultats importants de cette étude et les perspectives envisageables en vue de la compléter.

1. T. P. Ma, W. H.-L. Ma, IEEE J. Solid-ST Circ. **13**, 445 (1978).
2. S. D. S. Malhi, IEEE T. Electron Dev. **32**, 252 (1985).
3. Y. S. Tsuo, J.B. Milstein, J. Appl. Phys. **57**, 5523 (1985).
4. A. Mimura, N. Konishi, K. Ono, J. Ohwada, Y. Hosokawa, Y.A. Ono, T. Suzuki, K. Miyata, H. Kawakami, IEEE T. Electron Dev. **36**, 351 (1989).

5. D. Pribat, F. Plais, P. Legagneux, T. Kretz, R. Stroh, O. Huet, C. Walaine, M. Magis, N. Jiang, M.C. Hugon, B. Agius, *Rev. Technique Thomson-CSF* **26**, 73 (1994).
6. Dennis M Manos, Daniel L Flamm (Editeurs), "Plasma Etching - An Introduction", Academic Press Inc. (1989)
7. Verdonck, "Dry Etching for Integrated Circuit Fabrication", in *Processos de Microeletrônica*, editor Baranauskas, (1990)
8. A. M. C. Ng, L. Dong, W. K. Ho, A. B. Djuricic, M. H. Xie, H. S. Wu, N. Lin, S. Y. Tong, *Appl. Surf. Sci.* **282**, 156 (2013).

CHAPITRE I

**FONCTION DIELECTRIQUE
DES MILIEUX COMPOSITES**

I-	INTRODUCTION	15
II-	FONCTION DIELECTRIQUE D'UN MATERIAU	16
III-	MODELE DE L'OSCILLATEUR CLASSIQUE DE LORENTZ	16
IV-	MODELE DE TAUC	18
V-	MODELE DE FOROUHI-BLOOMER	19
VI-	MODELE DE TAUC-LORENTZ	21
VII-	THEORIES DES MILIEUX EFFECTIFS	24
	VII-1. Notion de milieu effectif	24
	VII-2. Relation de Clausius Mossoti	25
	VII-3. Généralisation de la relation de Clausius Mossoti	25
	VII-4. Théorie de Maxwell Garnet	26
	VII-5. Approximation de Bruggemann	26
VIII-	MODELE DE MUI OU MODELE DES TETRAEDRE	27
IX-	CONCLUSIONS	30
X-	BIBLIOGRAPHIE	31

I- INTRODUCTION

La fonction diélectrique traduit, à l'échelle macroscopique, la réponse d'un matériau à une excitation électromagnétique. Liée à la structure électronique, elle présente un intérêt particulier pour la caractérisation optique du milieu. Cette réponse est en générale complexe. Les expressions analytiques qui décrivent les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, soit par rapport à la longueur d'onde ou à l'énergie du photon, ont des applications importantes, aussi bien dans la science des semi-conducteurs amorphes et microcristallins qu'en technologie [1]. Dans l'étude des matériaux, de telles expressions peuvent être utilisées dans l'analyse des résultats des mesures optiques afin d'extraire des paramètres importants permettant de déterminer la structure du matériau, tels que le gap optique, les énergies d'oscillateurs et leurs amortissements qui peuvent renseigner sur la composition du matériau, le désordre, la taille des grains, etc. Par ailleurs, la connaissance des expressions des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de différents matériaux permet de reconstituer la réponse optique de tout un dispositif multicouche complexe.

Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour paramétriser la fonction diélectrique d'un matériau sous forme d'une loi de dispersion [2-8]. Leur diversité répond à la grande variété des matériaux dont ils doivent décrire les propriétés optiques : métal, isolant, ou semiconducteur, amorphe ou cristallin, homogène ou hétérogène. Parmi ces différents modèles, nous réserverons une attention particulière au modèle dit de Tauc-Lorentz [2], qui connaît un grand succès dans le traitement des mesures d'ellipsométrie spectroscopique sur a-Si:H [9-11], après le succès du modèle de Forouhi Bloomer [3]. Le modèle proposé par Mui et Smith, plus souvent défini par le modèle des tétraèdres, est destiné aux semiconducteurs tétracoordonnés [12]. Il a été particulièrement utile pour la prise en compte de l'hydrogène dans la réponse optique de a-Si:H. Dans le cas de matériaux à structure hétérogène, la théorie des milieux effectifs permet de prendre en considération leur hétérogénéité de structure dans l'expression de leur fonction diélectrique effective.

II- FONCTION DIELECTRIQUE D'UN MATERIAU

L'absorption optique est un cas particulier d'un phénomène plus général: l'interaction lumière-matière. Ce phénomène est étudié à travers une propriété fondamentale de la matière, liée à sa structure électronique, qui est la fonction diélectrique complexe $\tilde{\varepsilon}(\omega)$:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = [n(\omega) + ik(\omega)]^2 \quad (\text{I.1})$$

La partie réelle ε_1 de la fonction diélectrique, reliée à l'indice de réfraction n , décrit la polarisation de la matière sous l'effet du champ électromagnétique de onde lumineuse. La partie imaginaire ε_2 , reliée au coefficient d'extinction k , décrit l'absorption optique. Partie réelle et partie imaginaire sont liées par les relations de causalité dites de KramersóKronig [13]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_{\omega}^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \varepsilon_2(\omega) &= -\frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_{\omega}^{\infty} \frac{\omega' [\varepsilon_1(\omega') - \varepsilon_0]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{aligned} \quad (\text{I.2})$$

où \mathcal{P} désigne la partie principale de l'intégrale de Cauchy et ε_0 la permittivité du vide. Ces relations sont extrêmement générales. D'une part, elles permettent de déterminer une composante d'une grandeur physique complexe à toutes les fréquences, connaissant le spectre de l'autre composante. D'autre part, elles donnent des prolongements analytiques de ces fonctions dans tout domaine complexe où elles ne seraient pas définies. Ainsi des relations similaires relient l'indice de réfraction n au coefficient d'extinction k .

III- MODELE DE L'OSCILLATEUR CLASSIQUE DE LORENTZ

Dans ce modèle, l'électron lié au noyau atomique est représenté comme une particule dans un puits de potentiel. Une fois l'électron éloigné de sa position d'équilibre il est soumis à une force de rappel élastique. Cet oscillateur est également soumis à une force de frottement

visqueux. Le déplacement des N électrons par unité de volume sous l'effet de la force de Lorentz (plus particulièrement sa partie électrique) due au champ électromagnétique de l'onde, de pulsation ω , crée une polarisabilité complexe $\tilde{\chi}(\omega)$:

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{N \cdot q^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i C \omega} \quad (\text{I.3})$$

où m et q sont, respectivement, la masse et la charge élémentaire, ω_0 la fréquence propre de l'oscillateur et C un facteur d'amortissement relié au coefficient de frottement visqueux.

Ainsi, la fonction diélectrique complexe $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ du milieu s'écrit :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 + \tilde{\chi}(\omega) = 1 + \frac{N \cdot q^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i C \omega} \quad (\text{I.4})$$

Dans le cas où l'on considère plusieurs électrons j par atome, la fonction diélectrique de ces j oscillateurs s'écrit :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 + \frac{q^2}{\varepsilon_0 m} \sum_j \frac{N_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i C_j \omega} \quad (\text{I.5})$$

En se limitant à un seul oscillateur, la partie réelle ε_1 et la partie imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique s'écrivent:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= 1 + \frac{N \cdot q^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + C^2 \omega^2} \\ \varepsilon_2(\omega) &= \frac{N \cdot q^2}{\varepsilon_0 m} \frac{C \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + C^2 \omega^2} \end{aligned} \quad (\text{I.6})$$

En fonction de l'énergie E du photon, la partie imaginaire ε_2 de la relation de l'oscillateur singulier de Lorentz peut se mettre sous la forme:

$$\varepsilon(E) = \frac{AE_0 C E}{(E_0^2 - E^2)^2 + C^2 E^2} \quad (\text{I.7})$$

L'approche quantique de l'oscillateur de Lorentz conduit à une relation lorentzienne identique à la formule classique (I.5), mais convoluée par un terme qui traduit la force de l'oscillateur et qui représente la probabilité de transition entre l'état initial et l'état final.

Ce modèle simple a été très utilisé dans l'étude des vibrations des liaisons chimiques, de l'absorption des électrons fortement liés, l'absorption optique par des défauts ou des impuretés, de l'indice de matériaux dans leur zone de transparence, etc. Cependant, sa faiblesse vient également de sa simplicité :

- Il ne tient pas compte ni de la symétrie cristalline, ni du recouvrement des fonctions d'onde des électrons entre deux atomes proches (bandes d'énergie).
- Il repose sur l'hypothèse de dipôles indépendants, non couplés, évoluant dans un champ moyen créé par les autres dipôles.

IV- MODELE DE TAUC

Le modèle de Tauc décrit le mécanisme des transitions interbandes dans les systèmes désordonnés. La relation de Tauc découle d'un traitement quantique de l'absorption optique par utilisation de la théorie des perturbations dépendantes du temps dans l'approximation dipolaire à un électron. La partie imaginaire de la fonction diélectrique directement liée à l'absorption optique, décrit les transitions d'un état initial de la bande de valence (BV) d'énergie E vers un état final de la bande de conduction (BC) d'énergie $E + \hbar\omega$. Dans le cas d'un matériau amorphe, son expression est donnée par :

$$\varepsilon_2(\omega) \approx \frac{1}{\omega} |P_{V,C}|^2 \int N_V(E) N_C(E + \hbar\omega) dE \quad (\text{I.8})$$

$P_{V,C}$ est l'élément de matrice associé aux transitions entre états de bande de valence (pleine) et ceux de la bande de conduction (vide).

Comme l'absorption optique dépend également de l'élément de matrice des transitions électroniques $P_{V,C}$, il n'est pas possible de déterminer les propriétés électroniques du matériau à partir de ses propriétés optiques seules, sans hypothèses simplificatrices sur cet élément de matrice et la densité d'états des bandes. Tauc dans son modèle [14] postule deux hypothèses :

- les bords des bandes de valence et de conduction sont paraboliques :

$$\begin{aligned} N_C(E) &\propto \sqrt{E - E_C} \\ N_V(E) &\propto \sqrt{E_V - E} \end{aligned} \quad (\text{I.9})$$

- et l'élément de matrice est indépendant de l'énergie de photons :

Ces hypothèses permettent de retrouver la formule usuelle du gap de Tauc :

$$\begin{aligned} E_T &= E_C - E_V \\ \left[\varepsilon_2(E) E^2 \right]^2 &= B(E - E_T) \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

La constante B est liée à l'élément de matrice du moment dipolaire. Certains travaux ont montré que, dans les matériaux à base de silicium, ce paramètre renseigne sur le désordre [15-17] dans le matériau. Le facteur B décroît à l'approche de la transition amorphe - microcristallin dans a-Si:H [18].

La formule de Tauc (I.10), largement utilisée pour modéliser la région des bords de bandes des semi-conducteurs amorphes, n'a pas reçu beaucoup d'attention au-delà de cette région. En particulier, l'équation (I.10) ne donne aucune information concernant la partie réelle de la fonction diélectrique ε_1 .

V- MODELE DE FOROUHI-BLOOMER :

Forouhi et Bloomer [3] ont développé une approche qui permet de paramétrer les constantes optiques des matériaux semiconducteurs amorphes, ou isolants (souvent utilisées pour le silicium amorphe et le carbone amorphe). L'application du modèle a été étendue par la suite aux semiconducteurs cristallins et aux métaux [19].

Comme pour le modèle de Tauc, celui de Forouhi-Bloomer décrit les transitions interbandes directes et découle d'un processus quantique qui détermine le coefficient d'extinction. En considérant les mêmes hypothèses principales, à savoir une forme parabolique des densités d'états et un élément de matrice dipolaire indépendant de l'énergie, les auteurs de ce modèle déterminent l'indice du milieu $n(E)$ et son coefficient d'extinction $k(E)$:

$$\begin{cases} n(E) = \sqrt{\varepsilon_\infty + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - B E + C}} \\ k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - B E + C} \end{cases} \quad (\text{I.11})$$

avec :

$$\begin{cases} B_0 = \frac{A}{Q} \left[-\frac{B^2}{2} + E_g B - E_g^2 + C \right] \\ C_0 = \frac{A}{Q} \left[(E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2 E_g C \right] \\ Q = \frac{1}{2} \sqrt{4C - B^2} \end{cases} \quad (\text{I.12})$$

Les points faibles du modèle de Forouhi-Bloomer sont:

- Ce modèle considère que $k(E) > 0$ pour $E < E_g$. Autrement dit, les transitions interbandes ne peuvent pas entraîner d'absorption optique pour $E < E_g$.

- D'après l'expression (I.11), $k(E)$ tend vers une constante quand l'énergie des photons tend vers l'infini, alors que les résultats expérimentaux indiquent clairement que $k(E)$ tend plutôt vers zéro (comme E^{-3}). Cette limite est particulièrement importante pour les relations de causalité de Kramers-Kronig.
- Pour déterminer $n(E)$, ce modèle utilise les relations d'intégration de Kramers-Kronig de $-\infty$ à $+\infty$ sans prendre en compte la symétrie de réversibilité du temps qui impose que $k(\omega E) = \omega k(E)$. Le modèle a été corrigé par la suite en imposant $k(E) = 0$ pour $E < E_g$. Le modèle dit Tauc-Lorentz a été proposé dans le but de s'affranchir de ces limites.

VI- MODELE DE TAUC-LORENTZ

Le modèle de Tauc-Lorentz, empiriquement proposé par Jellison et Modine en 1996 [2], a pu surmonter certaines lacunes du modèle de Forouhi-Bloomer, et trouve actuellement son application dans différents types de matériaux : amorphes [9, 20-26], polycristallins [27, 28], et à phase mixte cristalline / amorphe [29-33].

Dans ce modèle, la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(E)$ est établie par la multiplication de l'équation de l'oscillateur classique de Lorentz (I.7) par l'expression de la densité d'états jointe de Tauc (I.10) :

$$\epsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{A \cdot E_0 C (E - E_g)^2}{(E^2 - E_g^2)^2 + C^2 E^2} \cdot \frac{1}{E} & E > E_g \\ 0 & E < E_g \end{cases} \quad (\text{I.13})$$

- A est un facteur d'amplitude, proportionnel à l'élément de matrice de transition, il renseigne sur la densité du matériau.
- E_0 est la position énergétique du pic $\epsilon_2(E)$. Elle est étroitement corrélée au gap moyen du matériau et renseigne sur la structure de bande.
- C est un terme d'amortissement, proportionnel à la largeur en énergie du pic $\epsilon_2(E)$ et inversement proportionnel à l'ordre à court distance.

- E_g est le gap optique de Tauc-Lorentz. Ces valeurs expérimentales sont proches de celles données par le modèle de Tauc et varient dans le même sens.

Comme dans le modèle Forouhi-Bloomer, la partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir des relations d'intégration de Kramers-Kronig, avec l'ajout d'un cinquième paramètre $\varepsilon_1(\infty)$, partie réelle de la fonction diélectrique pour les grandes énergies:

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_E^{\infty} \frac{E' \varepsilon_2(E')}{E'^2 - E^2} dE' \quad (\text{I.14})$$

où \mathcal{P} désigne la partie principale de l'intégrale de Cauchy. L'intégrale (I.14) concerne les énergies positives et ne nécessite pas la propriété de réversibilité du temps.

Les 5 paramètres du modèle de Tauc-Lorentz présentés sur la figure I.1 correspondent à l'ajustement, par une loi de dispersion de Tauc-Lorentz, de la fonction diélectrique calculée d'une couche semi-infinie dense et parfaitement lisse de silicium amorphe (a-Si) dans laquelle est introduite une fraction volumique d'hydrogène (f_H), correspondant à une hydrogénation, et/ou une fraction volumique de vide (f_V) correspondant à une porosité. La fonction diélectrique de référence pour a-Si est celle mesurée par Aspnes [34]. La fonction diélectrique décrivant l'hydrogénation de la couche est celle des tétraèdres Si-Si₃H que nous introduirons un peu plus loin. L'évolution de ces 5 paramètres du modèle de Tauc-Lorentz en fonction de f_H et f_V conduit aux conclusions suivantes :

- Le gap E_g augmente proportionnellement à la quantité d'hydrogène, mais n'est quasiment pas affecté par la porosité.
- Le paramètre A qui renseigne sur la densité, décroît fortement quand la porosité augmente et augmente légèrement avec l'hydrogénation.
- Le paramètre C qui est proportionnel au désordre, augmente fortement avec le taux d'hydrogène et très peu avec la porosité.
- L'énergie E_0 de l'oscillateur se décale vers les fortes énergies quand le contenu d'hydrogène augmente.
- $\varepsilon_1(\infty)$ est sensible à la fois au contenu d'hydrogène, qui le fait baisser et à la porosité qui l'augmente.

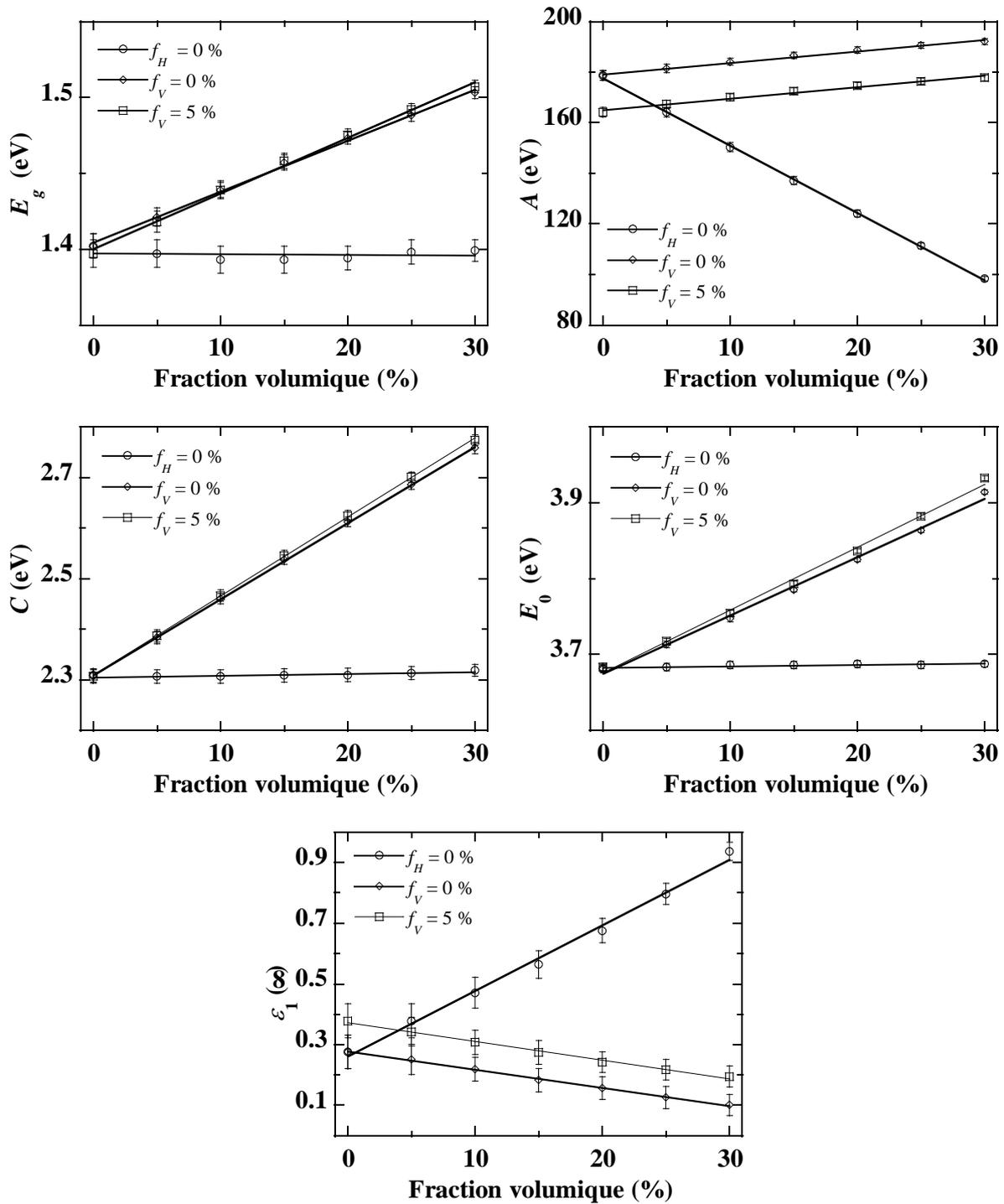


Fig. I.1: Simulation de la fonction diélectrique de a-Si:H par le modèle de Tauc-lorentz : Evolution des 5 paramètres du modèle en fonction du contenu d'hydrogène (f_H) et de la porosité (f_V).
 ○ : $f_H = 0\%$ et $0 \leq f_V \leq 30\%$.
 ◇ : $f_V = 0\%$ et $0 \leq f_H \leq 30\%$.
 □ : $f_V = 5\%$ et $0 \leq f_H \leq 30\%$.

Ces constatations, bien que ne découlant que de simulations, nous seront utiles pour interpréter nos résultats expérimentaux.

Enfin, il faut signaler que le modèle de Tauc-Lorentz ne prend en compte que les transitions interbandes. La contribution des queues de bandes à l'absorption optique ainsi que celle due aux défauts profonds dans le gap ne sont pas considérées. Dans le but de palier à ces limitations et de généraliser le modèle, des versions du modèle modifié ont été proposées, telles que le modèle de Tauc-Lorentz avec queue d'Urbach incluse [35], ou le modèle de Tauc-Lorentz avec une expression de $\epsilon_2(E)$ étendue à gamme spectrale [28].

VII- THEORIE DES MILIEUX EFFECTIFS

La théorie des milieux effectifs représente un outil indispensable pour déterminer la réponse optique d'une couche composée d'un mélange microscopique de différents matériaux ayant une porosité dans le volume et une rugosité de surface [36].

VII-1. Notion de milieu effectif

Dans un milieu homogène, la fonction diélectrique ne dépend pas des variables d'espace, elle conserve la même valeur en tout point de ce milieu. Ce qui n'est pas le cas pour un milieu hétérogène (non homogène). Cependant, lorsque la taille des hétérogénéités est très petite devant la longueur d'onde de l'onde lumineuse, les phénomènes de diffusion et de diffraction sont négligeables. De surcroît, lorsque la longueur d'onde de l'onde est plus grande que la distance interatomique, l'aspect macroscopique de la fonction diélectrique est respecté et le milieu peut être caractérisé par une fonction diélectrique moyenne. A ce moment-là, on dit que le milieu est homogénéisable. En fait, l'homogénéisation consiste à remplacer un milieu hétérogène par un milieu homogène effectif qui a les mêmes propriétés diélectriques (Fig. I.2). Le problème qui se pose alors est de relier cette fonction diélectrique moyenne (effective) à celles des différents constituants. Cette grandeur dépend des propriétés spécifiques des constituants (morphologie, topologie), de leurs fractions volumiques, de leurs formes, et de leurs tailles. Plusieurs modèles ont été développés au cours du temps pour relier la fonction diélectrique effective du milieu à celles de la matrice et des différents constituant. Dans ce qui suit nous allons en décrire les plus utilisés.

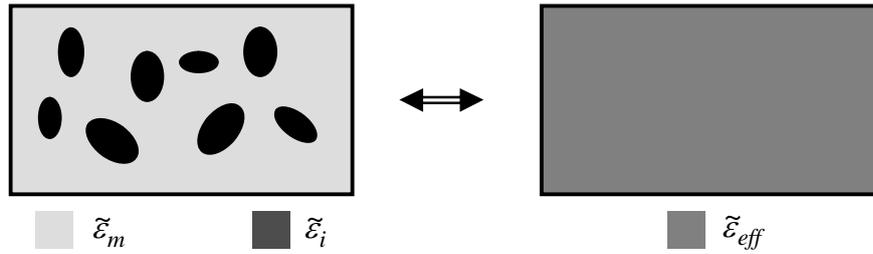


Fig. I.2: Passage d'un milieu hétérogène à un milieu homogène effectif. $\tilde{\epsilon}_m$: matrice, $\tilde{\epsilon}_i$: inclusion, $\tilde{\epsilon}_{eff}$: milieu effectif.

VII-2. Relation de Clausius Mossoti

Cette théorie repose sur l'hypothèse qu'une particule diélectrique plongée dans un champ uniforme se comporte comme un dipôle électrique. Si j types de particules, supposées sphériques, de polarisabilité α_j et de concentration N_j baignent dans le vide (permittivité diélectrique ϵ_0), ce milieu, ainsi constitué aura une constante diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{eff}$ donnée par:

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{eff} - \epsilon_0}{\tilde{\epsilon}_{eff} + 2\epsilon_0} = \sum_j f_j \left(\frac{\tilde{\epsilon}_j - \epsilon_0}{\tilde{\epsilon}_j + 2\epsilon_0} \right) \quad (\text{I.15})$$

où $\tilde{\epsilon}_j$ est la fonction diélectrique des particules sphériques j et f_j leur fraction volumique. La relation (I.15) porte le nom de relation de Clausius-Mossoti [37].

VII-3. Généralisation de la relation de Clausius-Mossoti

La relation de Clausius-Mossoti peut être généralisée en considérant qu'un des constituants, de fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}_m$, forme la matrice continue dans laquelle sont immergées les autres inclusions. Si on pose $\epsilon_0 = \tilde{\epsilon}_m$, la relation (I.15) devient alors :

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{eff} - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_{eff} + 2\tilde{\epsilon}_m} = \sum_j f_j \left(\frac{\tilde{\epsilon}_j - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_j + 2\tilde{\epsilon}_m} \right) \quad (\text{I.16})$$

La relation (I.16) permet de retrouver toutes les autres relations de la fonction diélectrique du milieu effectif; en définissant la matrice (milieu hôte) dans laquelle baignent les inclusions.

VII-4. Théorie de Maxwell Garnet

Cette théorie, qui date de 1904, avait pour objectif l'étude de la coloration des verres par dispersion d'une très faible quantité de particules métalliques dans une matrice continue. La formule de Maxwell-Garnet [38] découle de la forme généralisée de l'équation de Clausius-Mossoti, en considérant un milieu composé d'une matrice ($\tilde{\epsilon}_m$) et d'un seul type d'inclusions ($\tilde{\epsilon}_i$):

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{eff} - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_{eff} + 2\tilde{\epsilon}_m} = f_i \frac{\tilde{\epsilon}_i - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_i + 2\tilde{\epsilon}_m} \quad (\text{I.17})$$

Le domaine d'application de cette théorie est strictement réservé aux faibles concentrations d'inclusions, avec de grandes distances inter-particules considérées indépendantes (interactions individuelles négligées) et qui baignent dans une matrice continue.

VII-5. Approximation de Bruggeman

L'application du concept de "champ moléculaire" à la polarisation d'un ensemble de dipôles en interaction revient à Bruggeman en 1935 [39]. Conformément à ce concept de champ moléculaire, les inclusions baignent dans le milieu effectif. Ce dernier joue le rôle du milieu hôte : $\tilde{\epsilon}_{eff} = \tilde{\epsilon}_m$. Dans ce cas, le milieu effectif ($\tilde{\epsilon}_{eff}$) devient self consistant :

$$\sum_j f_j \left(\frac{\tilde{\epsilon}_j - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_j + 2\tilde{\epsilon}_m} \right) = 0 \quad (\text{I.18})$$

Contrairement à la théorie de Maxwell Garnet, où les interactions individuelles sont négligées ou de portée nulle, la théorie du champ moyen de Bruggeman les surestime. Ce modèle est donc plutôt relatif à une morphologie de type "agrégat" dans laquelle des inclusions de différents types coexistent et forment un mélange aléatoire (Fig. I.3).

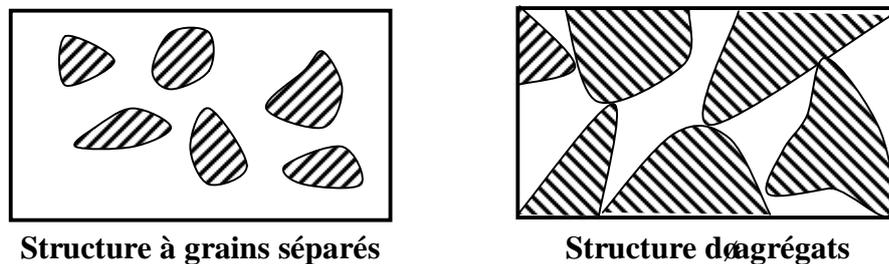


Fig. I.3: Le modèle de Maxwell-Garnet est adapté à une structure à grains séparés, tandis que le modèle de Bruggeman est adapté à une structure en agrégats.

VIII- MODELE DE MUI OU MODELE DES TETRAEDRES

Dans la modélisation de la fonction diélectrique de a-Si:H, l'effet de l'hydrogène a été pendant longtemps négligé ou mal pris en compte, en dépit du fait que l'hydrogène ait beaucoup d'effets sur les propriétés de la matrice de silicium amorphe : relaxation de la matrice, reconstruction des liaisons Si-Si faibles, densification locale du réseau amorphe du fait de la petite longueur de la liaison Si-H en comparaison avec la liaison Si-Si, etc. Tous ces effets ont des répercussions, expérimentalement vérifiables, sur la fonction diélectrique de a-Si:H.

Mui et Smith ont proposé leur modèle, dit des tétraèdres, pour expliquer les effets d'alliage de C, O, Ge et H avec le silicium amorphe [12, 40]. Ce modèle repose sur l'hypothèse que le matériau est constitué de tétraèdres $\text{Si}_{4-n}\text{X}_n$ avec $n \leq 4$ dont le centre est un atome Si, X étant le 2^{ème} constituant de l'alliage mais pouvant être aussi un atome Si. (Fig. I.3). Ces tétraèdres sont les unités polarisables dans le matériau. Ce modèle a été appliqué

avec succès à des alliages de semiconducteurs tétracoordonnés tels que $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$ [12] et $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}\text{H}$ [41]. Il a été récemment étendu au cas de a-Si:H [31].

Dans le cas de a-Si:H, quatre type de tétraèdres sont considérés : $\text{Si-Si}_{4-n}\text{H}_n$ ($n=0, 1, 2, 3$). On suppose que l'hydrogène est lié d'une façon complètement aléatoire dans le tétraèdre centré autour de Si en excluant l'existence du tétraèdre SiH_4 , espèce volatile, ainsi que les liaisons H-H. La probabilité P_n d'existence de chaque type de tétraèdre dépend, d'une part du paramètre de composition x de l'alliage $\text{Si}_x\text{H}_{1-x}$, et d'autre part de la nature de l'incorporation de l'hydrogène dans le matériau. Elles sont données dans le tableau I.1 [12]:

n	Tétraèdre	P_n
0	SiSi_4	$\left(\frac{4x-1}{3x}\right)^3$
1	SiSi_3H	$3\left(\frac{4x-1}{3x}\right)^2\left(\frac{1-x}{3x}\right)$
2	SiSi_2H_2	$3\left(\frac{4x-1}{3x}\right)\left(\frac{1-x}{3x}\right)^2$
3	SiSiH_3	$\frac{(1-x)}{3x}$

Tableau I.1: Probabilité P_n d'existence de chaque type de tétraèdre dans un alliage $\text{Si}_x\text{H}_{1-x}$ [12]:

La fonction diélectrique ε_n de chaque type de tétraèdre est obtenue par simple dimensionnement de la fonction diélectrique du silicium amorphe (aSi) dense non hydrogéné, milieu supposé constitué exclusivement de tétraèdres SiSi_4 [12]:

$$\varepsilon_n(E)-1 = C_{1V}[\varepsilon_{\text{a-Si}}(C_{2V}E)-1] \quad (\text{I.20})$$

où C_{1V} et C_{2V} sont des paramètres d'échelle pour le tétraèdre $\text{SiSi}_{4-n}\text{H}_n$ et E l'énergie du photon.

Le paramètre C_{2V} est donné par la relation suivante [12]:

$$C_{2V} = \frac{E_g(a-S)}{E_{gV}} \quad (\text{I.21})$$

où $E_g(a\text{-Si})$ et E_{gV} sont, respectivement, le gap optique de a-Si et le gap moyen du tétraèdre Si-Si_{4-n}H_n. Ce dernier comporte une partie covalente (E_{cov}) et une partie ionique (E_{ion}) négligeable. La partie covalente s'exprime en fonction du rayon moyen $\langle r \rangle$ du tétraèdre Si-Si_{4-n}H_n [42]:

$$\begin{aligned} E_g &= \sqrt{E_{cov}^2 + E_{ion}^2} \approx E_{cov} \\ E_{cov}(\text{eV}) &= 7.123 \langle r \rangle^{-2.48} \\ \langle r \rangle &= \frac{4-n}{4} r_{\text{Si-Si}} + \frac{n}{4} r_{\text{Si-H}} \end{aligned} \quad (\text{I.22})$$

Le paramètre C_{1V} est donné par [12]:

$$C_{1V} = \frac{\alpha_n}{\alpha(a-Si)} \left(\frac{E_g(a-Si)}{E_{gV}} \right)^2 = \frac{\alpha_n}{\alpha(a-Si)} C_{2V}^2 \quad (\text{I.23})$$

$\alpha_n = 4/V_n$ et $\alpha(a\text{-Si}) = 4/V(a\text{-Si})$ sont, respectivement, les densités d'électrons engagés dans les liaisons covalentes du tétraèdre Si_{4-n}H_n, dont le volume est V_n et de a-Si dont le volume est $V(a\text{-Si})$ égal à $V(\text{Si}_4)$.

Sur la figure I.4 nous avons représenté les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de Si-Si₃H et Si-Si₃D [43]. Rappelons enfin que le modèle des tétraèdres ainsi que la théorie de Bruggeman nous permettront de quantifier l'effet de l'incorporation de l'hydrogène dans la réponse optique de a-Si:H exposé à un plasma d'hydrogène.

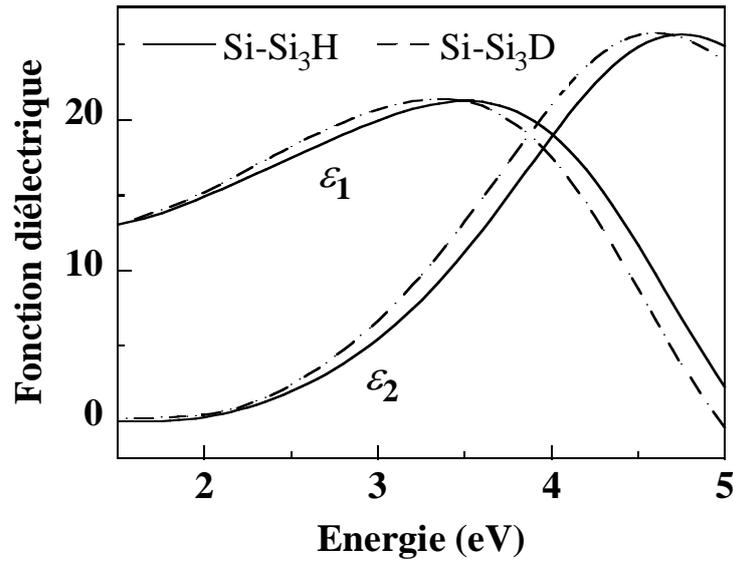


Fig. I.4 : Parties réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) des fonctions diélectriques des tétraèdres $\text{SiO}_3\text{Si}_3\text{H}$ et $\text{SiO}_3\text{Si}_3\text{D}$.

IX- CONCLUSIONS

Dans ce chapitre sont passés en revue les différents modèles permettant d'exprimer la fonction diélectrique d'un matériau. Dans le cas d'un semiconducteur amorphe tel que a-Si:H, nous avons mis l'accent sur le modèle de Tauc-Lorentz qui, pour le moment, offre le meilleur outil pour décrire les propriétés optiques de ce matériau. La théorie des milieux effectifs de Bruggeman nous permettra de rendre compte des modifications induites sur la réponse optique de ce matériau par un traitement au plasma d'hydrogène. Enfin, grâce au modèle dit des tétraèdres il sera possible de chiffrer l'excès d'hydrogène apporté par le plasma.

X- BIBLIOGRAPHIE:

1. R. W. Collins, D. E. Aspnes, and E. A. Irene (Eds.), Proceedings of the Second International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, Elsevier, Amsterdam, (1998).
2. G. E. Jellison, Jr. and F. A. Modine, Appl. Phys. Lett. **69**, 371 (1996).
3. A. R. Forouhi and I. Bloomer, Phys. Rev. B **34**, 7018 (1986).
4. K. Sato and S. Adachi, J. Appl. Phys. **73**, 926 (1993).
5. A. A. Mitsuishi, Y. Yamada, and H. Yoshinaga, J. Opt. Soc. Am. **52**, 14 (1962).
6. J. R. Jasperse, A. Kahan, J. N. Plendl, and S. S. Mitra, Phys. Rev. **146**, 526 (1966).
7. W. G. Spitzer, and D.A. Kleinman, Phys. Rev. **121**, 1324 (1961).
8. W. G. Spitzer, and D.A. Kleinman, D. Walsh, Phys. Rev. **113**, 127 (1959).
9. S. Y. Lee, J. H. Shim, D. J. You, S. Ahn, and H. M. Lee, Sol. En. Mat. & Sol. Cells, **95**, 142 (2011).
10. S. Kageyama, M. Akagawa, and H. Fujiwara, Phys. Rev. B **83**, 195205 (2011).
11. S. Gupta, G. Morell, B.R. Weiner, J. Non-Cryst. Solids **343**, 131 (2004).
12. K. Mui and F. W. Smith, Phys. Rev. B **35**, 8080 (1987).
13. R. Kronig, J. Opt. Soc. Am. **12**, 547 (1926),
14. J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, Phys. Status Solidi B **15**, 627 (1966).
15. J. P. Conde *et al.*, J. Appl. Phys. **85**, 3327 (1999).
16. A. R. Zanatta, and I. Chambouleyron, Phys. Rev. B **53**, 3833 (1996).
17. D. K. Basa, Thin Solid Films **406**, 75 (2002).
18. J. Müllerová *et al.* Appl. Surf. Sci. **256**, 5667 (2010).
19. A. R. Forouhi and I. Bloomer, Phys. Rev. B **38**, 1865 (1988).
20. A. Canillas, M.C. Polo, J.L. Andújar, J. Sancho, S. Bosch, J. Robertson, W.I. Milne, Diamond Relat. Mater. **10**, 1132 (2001).
21. M. Kildemo, R. Ossikovski, M. Stchakovsky, Thin Solid Films **313-314**, 108 (1998).
22. Y. Hayashi, G. Yu, M.M. Rahman, K.M. Krishna, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, Appl. Phys. Lett. **78**, 3962 (2001).

23. K. Postava, M. Aoyama, T. Yamaguchi, H. Oda, *Appl. Surf. Sci.* **175-176**, 276 (2001).
24. G.E. Jellison, Jr., V.I. Merkulov, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, G. Eres, D.H. Lowndes, J.B. Caughman, *Thin Solid Films* **377-378**, 68 (2000).
25. H.J. Kim, Y.J. Cho, H.M. Cho, S.Y. Kim, C. Moon, G. Cho, Y. Kwon, *AIP Conf. Proc.* **683**, 171 (2003).
26. S. Adachi, H. Mori, *Phys. Rev. B* **62**, 10158 (2000).
27. Y.J. Cho, N.V. Nguyen, C.A. Richter, J.R. Ehrstein, B.H. Lee, J.C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1249 (2002).
28. Z.G. Hu, J.H. Ma, Z.M. Huang, Y.N. Wu, G.S. Wang, J.H. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3686 (2003).
29. D. Amans, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, G. Ledoux, F. Huisken, *J. Appl. Phys.* **93**, 4173 (2003).
30. A. Hadjadj, N. Pham, P. Roca i Cabarrocas, O. Jbara, and G. Djellouli, *J. Appl. Phys.* **107**, 083509 (2010).
31. A. Fontcuberta i Morral, P. Roca i Cabarrocas, C. Clerc, *Phys. Rev. B* **69**, 125307 (2004).
32. F. Kail, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas, *Thin Solid Films* **487**, 126 (2005).
33. A. Hadjadj, F. Larbi, N. Pham and P. Roca i Cabarrocas, *Physica Status Solidi C* **9**, 1484 (2012).
34. D. E. Aspnes, *Thin Solid Films* **89**, 249 (1982).
35. A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, J. M. Pearce, C. R. Wronski, R. W. Collins, X. Deng, G. Ganguly, *J. Appl. Phys.* **92**, 2424 (2002).
36. A. C. Diebold, *Handbook of Silicon Semiconductor Metrology*, International SEMATECH Austin, Texas (2000).
37. P. F. Mossotti., *Bibl. Univ. Modena*, **6**, 193 (1847).
38. J. C. Maxwell Garnett *Philos. Trans. R. Soc (London)* **203**, 385 (1904).
39. A. G. Brugemann, *Ann. Phys (leipzig)* **24**, 636 (1935).
40. K. Mui and F. W. Smith, *Phys. Rev. B*, **38**, 10623 (1988).

41. K. Mui and F. W. Smith, J. Appl. Phys. **63**, 475 (1988).
42. B. F. Levine, J. Chem. Phys. **59**, 1463 (1973).
43. Fatiha KAIL, *Etude in situ par ellipsométrie et spectrométrie de masse du transport de l'hydrogène dans a-Si:H: Cinétique de diffusion et modification de structure*, Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (2005).

CHAPITRE II

MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I-	INTRODUCTION	37
II-	LE MATERIAU	37
	II-1. Le silicium cristallin	38
	II-2 Le silicium amorphe hydrogéné	39
	II-3. Le silicium microcristallin	41
III-	DEPOT A PARTIR D'UNE PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA	42
	III-1.Généralités sur les plasmas	42
	III-2.La décharge radiofréquence	43
	III-2. a. <i>Les différents régimes de décharge</i>	44
	III-2.b. <i>Le plasma de silane</i>	46
	III-2.c. <i>La croissance du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)</i>	48
	III-2.d. <i>Le réacteur de dépôt et de traitement de a-Si:H</i>	49
IV-	LE PLASMA D'HYDROGENE	51
V-	ELLIPSOMETRIE A MODULATION DE PHASE	52
	V-1. Réponse optique d'un milieu semi-infini	53
	V-2. Réponse optique d'un milieu d'épaisseur finie	56
	V-3. Cas d'un système multicouches	59
	V-4. Eléments d'un ellipsomètre à modulation de phase	61
	V-5. Exploitation des mesures ellipsométriques	63
IV-	CONCLUSIONS	64
V-	BIBLIOGRAPHIE	65

I- INTRODUCTION :

Ce chapitre est consacré aux notions de bases auxquelles fait appel ce travail de thèse. Elles concernent d'une part, les propriétés du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), matériau objet de ce travail, ainsi que la technique de sa fabrication, et d'autre part l'ellipsométrie UV-visible à modulation de phase, technique de caractérisation de base utilisée durant toute cette étude.

En ce qui concerne le matériau, après un bref rappel historique, seront abordées les propriétés intéressantes de a-Si:H dans le cadre plus global des particularités des solides désordonnés par rapport aux solides cristallins. Evoquer le mode de croissance de ce matériau lorsqu'il est obtenu par la méthode PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) nécessite forcément une brève introduction des plasmas froids de silane, pour le dépôt, et d'hydrogène pour le traitement.

La caractérisation par ellipsométrie UV-visible repose sur la mesure de la fonction diélectrique du matériau. Les bases de l'optique des couches minces et le principe de mesure par ellipsométrie seront détaillés dans la dernière partie du chapitre.

II- LE MATERIAU

Les premiers dépôts par dissociation de silane (SiH_4) sur un substrat chaud de couches minces de a-Si:H avec de bonnes propriétés électroniques remontent aux années 70 du siècle dernier [1]. Les propriétés du matériau obtenu différaient selon la méthode de dépôt et le type de réacteur utilisé. Les différentes équipes de recherche se sont attelées à améliorer les propriétés optoélectroniques de leur matériau a-Si:H intrinsèque et dopé en vue d'applications optoélectroniques et photovoltaïques. Il a fallu une trentaine d'années pour définir un matériau a-Si:H intrinsèque "standard" avec une densité de "défauts" n'excédant pas 10^{16} cm^{-3} dont les propriétés optoélectroniques servent de référence. Depuis, la grande difficulté qui reste encore à résoudre est le phénomène de métastabilité dont est le siège ce matériau, phénomène en grande partie lié à la présence de l'hydrogène dans le matériau avec un contenu avoisinant les 10 % [2].

L'histoire de a-Si:H s'est accélérée dans les années 70. Les dates les plus importantes sont sans aucun doute :

- 1969 : Obtention de a-Si:H par décomposition de SiH_4 .

- 1974 : Compréhension du rôle de l'hydrogène dans les propriétés optoélectroniques de a-Si:H.
- 1975 : Mise en évidence de la possibilité de dopage de a-Si:H par addition de B₂H₆ et PH₃ à SiH₄ ce qui a ouvert la voie à la fabrication de dispositifs à base de ce matériau.
- 1976 : Fabrication de la première photopile à base de a-Si:H.
- 1977 : Mise en évidence du phénomène de dégradation des propriétés optoélectroniques de a-Si:H pendant son utilisation.
- 1979 : Premières calculettes utilisant a-Si:H.

Comme le désordre de la structure atomique est le trait principal qui caractérise a-Si:H, il convient donc de comparer sa structure atomique et les propriétés qui en découlent à la structure atomique et électronique du silicium cristallin.

II-1. Le silicium cristallin

L'atome de silicium appartient à la colonne IV du tableau périodique de Mandeliev avec une couche électronique externe contenant 4 électrons $3s^2 3p^2$. C'est ce qui permet à l'atome Si dans le silicium cristallin de former des liaisons covalentes de type sp^3 avec ses voisins, avec une longueur de liaison Si-Si de 2.73 Å. Il résulte de cette hybridation sp^3 une structure cristallographique de type diamant avec un paramètre de maille $a = 5.43$ Å. L'angle entre deux liaisons est de 109.5° . L'orientation relative de deux tétraèdres le long d'une liaison Si-Si est connue sous le nom d'angle diédral Φ . La position dite éclipsée correspond à $\Phi = 0^\circ$, tandis que celle dite enchevêtrée correspond à $\Phi = 60^\circ$. Dans la structure diamant, tous les angles diédraux sont en position enchevêtrée tandis que dans la structure wurtzite (état éventuel dans lequel peut cristalliser le silicium) on retrouve la position éclipsée et la position enchevêtrée respectivement en proportion 1/3 et 2/3.

Cette structure admet la symétrie de translation qui caractérise l'arrangement atomique des semi-conducteurs cristallins et obéit à la théorie quantique par les fonctions d'onde de Bloch sous la forme :

$$\Psi(\vec{r}) = \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) U_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{(II.1)}$$

où $U_{\vec{k}}(\vec{r})$ sont des fonctions périodiques de même période que le potentiel cristallin, et \vec{k} représente le vecteur d'onde associé à la première zone de Brillouin. La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à une structure de bandes d'énergie électronique $E(\vec{k})$ caractérisée par une bande de valence (occupée) et une bande de conduction (vide) avec des limites parfaitement définies et séparées par une bande interdite libre d'états électroniques de largeur (gap) $E_g = 1.1$ eV au milieu de laquelle se trouve le niveau de Fermi [3].

II-2. Le silicium amorphe hydrogéné

Du point de vue structure, le silicium amorphe est caractérisé par la perte d'ordre à longue distance. Cependant, l'ordre à courte distance s'étendant aux premiers atomes voisins et, dans une moindre mesure, aux seconds, est conservé. L'arrangement structural de base reste le tétraèdre comme dans le cristal. Ainsi la structure peut être assez désordonnée avec des liaisons de longueur et d'angles variables (Fig. II.1). L'existence de l'ordre à courte distance préserve l'existence d'une bande de valence et de conduction.

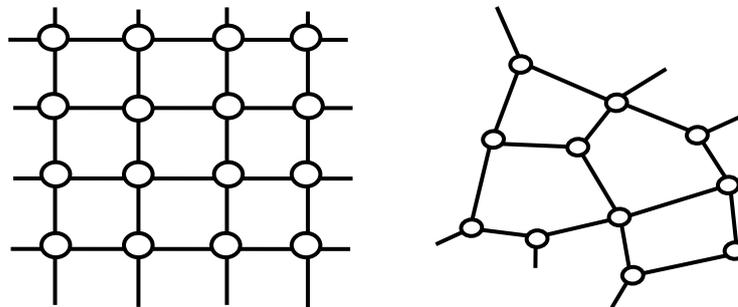


Fig. II.1 : Vue schématique de l'arrangement atomique dans la structure : cristalline (à gauche) et amorphe (à droite).

La fluctuation des angles et des longueurs de liaisons conduit à la formation de queues de bandes séparées en énergie par les seuils de mobilité E_V (pour la bande de valence) et E_C (pour la bande de conduction). La différence des énergies $E_g = E_C - E_V$ définit le gap de mobilité. L'existence des défauts de structure (liaisons non satisfaites dites pendantes) se manifeste par l'apparition d'états profonds localisés dans le gap [4].

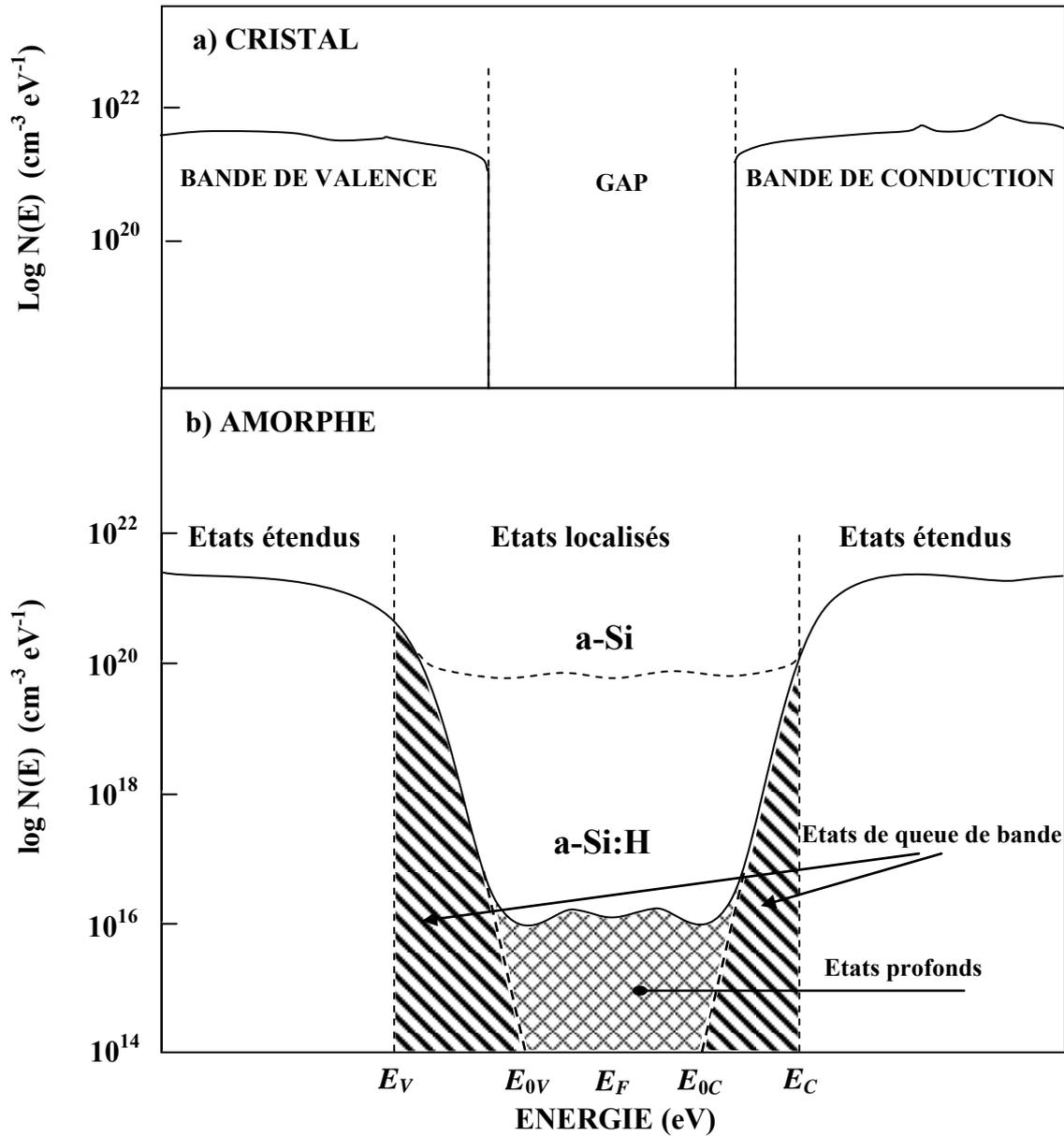


Fig. II.2: Distribution de densité d'états dans la structure cristalline (a) et la structure amorphe (b).

Le silicium amorphe pur (a-Si), sans alliage avec l'hydrogène, s'avère un matériau peu intéressant du point de vue des applications en raison de sa densité d'états dans le gap élevée ($\sim 10^{20}$ cm $^{-3}$) qui limite ses propriétés optoélectroniques [5]. L'incorporation de l'hydrogène dans le réseau de silicium amorphe permet de réduire de façon notable les états du gap, jusqu'à 10^{15} cm $^{-3}$ (Fig. II.2), ce qui rend possible son dopage et par conséquent son utilisation dans les dispositifs. On parle alors de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). En effet, l'hydrogène se lie de façon covalente aux atomes de silicium en donnant naissance à des niveaux liants et antiliants, respectivement, dans la bande de valence et de conduction. Il y a

donc disparition d'une partie des états localisés dus aux liaisons pendantes par "compensation" de ces défauts. Un autre effet important de l'hydrogène est l'élimination ou la reconstruction des liaisons Si-Si faibles (2.5 eV) et leur remplacement par des liaisons fortes (3.4 eV) permettant ainsi la relaxation de la matrice de silicium et par conséquent une diminution d'une partie du désordre. Ce 2^{ème} effet d'alliage avec l'hydrogène a pour conséquence un recul du bord de bande de valence [6,7] vers les fortes énergies de liaisons d'où un élargissement du gap.

Cependant, l'incorporation de l'hydrogène n'a pas que des effets bénéfiques sur les propriétés optoélectroniques du matériau. Sa petite taille lui confie la fâcheuse tendance à migrer au sein de la matrice de silicium engendrant ainsi la création de nouvelles liaisons pendantes. L'hydrogène diffuse sous l'effet de l'éclairement, et cette diffusion est d'une façon ou d'une autre soupçonnée d'être responsable de la dégradation des propriétés optoélectronique du a-Si:H sous éclairage prolongé dans le temps et sous polarisation, connu sous le nom de "l'effet Stäbler-Wronski" [2].

II-3. Le silicium microcristallin

Un état intermédiaire entre une structure cristalline et une autre complètement désordonnée et celle du silicium microcristallin où des grains cristallins baignent dans une matrice amorphe. La taille de ces cristallites peut varier de quelques nanomètres à quelques microns et selon leur taille croissante le matériau est désigné par silicium polymorphe (pm-Si:H), nanocristallin (nc-Si:H), microcristallin (μ c-Si:H), polycristallin (poly-Si), ... (Fig. II.3). Bien que moins absorbant que a-Si:H, ce qui ne constitue pas une qualité pour les applications photovoltaïques, le silicium microcristallin présente l'avantage d'être moins sujet au phénomène de métastabilité, ce qui en fait un meilleur candidat pour la réalisation de transistors en couches minces (thin film transistor TFT).

Les mêmes techniques qui permettent d'obtenir a-Si:H peuvent aussi conduire au dépôt de μ c-Si:H. En effet, dans le cas de la méthode de dépôt à partir d'une phase vapeur assistée par plasma (PECVD : plasma enhanced chemical vapor deposition), technique qui sera détaillée un peu plus loin, en faisant varier les paramètres de la décharge (débits, concentrations et pressions des gaz réactifs, puissance de la décharge, température du substrat, ...etc), il est possible de basculer d'un dépôt de a-Si:H vers un dépôt de μ c-Si:H. Bien que μ c-SiH se rapproche, en terme de stabilité, du silicium polycristallin avec lequel il partage les

propriétés optiques, il présente en plus l'avantage d'être déposé à des températures inférieures à 300 °C, contrairement au silicium polycristallin dont la température de dépôt est de l'ordre de 650 °C [9].

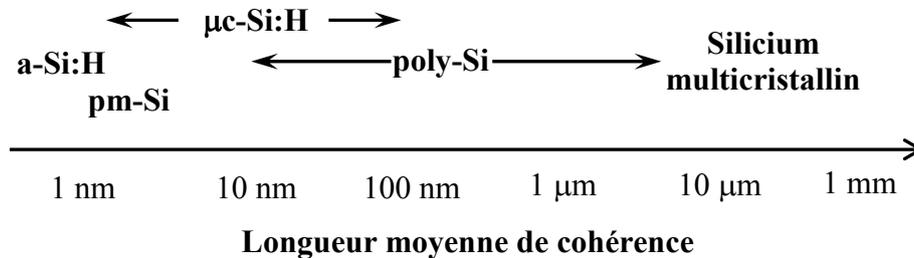


Fig. II.3 : Nomenclature des matériaux cristallins en fonction de la taille des grains [10].

III- DEPOT A PARTIR D'UNE PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA

III-1. Généralités sur les plasmas

L'état plasma est souvent désigné comme le quatrième état de la matière après les états solide, liquide et gazeux. Le plasma est un milieu ionisé constitué d'ions positifs et d'électrons négatifs mais également d'espèces neutres. Le degré d'ionisation peut même être très faible ($10^{-6} - 10^{-4}$) selon les conditions de plasma. On distingue deux groupes principaux de plasma de laboratoire : les plasmas à haute température ou de fusion et les plasmas froids à basse température. Le plasma de silane, pour le dépôt de a-Si:H, ainsi que le plasma d'hydrogène, utilisé pour traiter le matériau, s'inscrivent dans la catégorie des plasmas froids. Dans ce type de plasma, les différentes espèces sont à des températures différentes. Plus précisément, les électrons, du fait de leur faible masse, acquièrent des températures beaucoup plus élevées (de l'ordre de 10000 K) que les espèces lourdes, telles que les ions ou les atomes neutres (de l'ordre de 300 K). Du fait de leur température élevée, les électrons donnent lieu à des collisions électroniques inélastiques et sont considérés comme des agents primaires dans le plasma [11].

Cependant, dans le cas du plasma froid à basse température, la différence de température entre les espèces est reliée, essentiellement, à la pression dans le plasma. Une pression élevée de gaz entraîne un accroissement des collisions dans le plasma et un échange

efficace d'énergie entre les particules du plasma qui homogénéise, ainsi, la température des espèces neutres et des ions. D'autres paramètres, comme la durée de la décharge et la distance inter-électrodes par exemple dans le cas des décharges luminescentes, peuvent contribuer à homogénéiser la température du plasma même à faible pression de gaz.

En résumé, le plasma hors équilibre thermodynamique offre une grande liberté dans le choix des conditions de dépôt. Parmi la grande variété des plasmas à décharge de gaz utilisée dans les applications technologiques, la décharge luminescente assistée par un plasma radiofréquence à 13.56 MHz, plus connue par l'acronyme anglais PECVD pour Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, est la plus répandue en milieu industriel. C'est ce type de plasma qui sera détaillé dans ce qui suit.

III-2. La décharge radiofréquence

La technique de dépôt à partir d'une phase vapeur consiste en la dissociation chimique d'un gaz réactif (dans notre cas SiH_4) par impact électronique sous l'effet d'une tension radiofréquence à 13.56 MHz. Le plasma obtenu est un plasma froid hors équilibre thermodynamique. Une température électronique de 2 à 5 eV suffit à dissocier le gaz réactif et donner lieu à des réactions chimiques dans le plasma pour former différentes sortes d'ions et de radicaux qui vont diffuser vers le substrat s'y déposer via des réactions de surface.

Les principaux avantages de la technique PECVD peuvent être résumés dans les trois points suivants :

- i) C'est un procédé à basse température qui autorise l'usage d'une grande variété de substrats, conducteurs ou non, y compris des polymères. Il offre la possibilité de faire des dépôts sur de grandes surfaces ce qui explique son utilisation industrielle.
- ii) De grandes vitesses de dépôt peuvent être obtenues, ce qui permet un gain de temps important.
- iii) La multitude de paramètres contrôlant le dépôt (température, nature du substrat, nature des gaz précurseurs, pression des gaz, puissance radiofréquence de la décharge, ...) permet de produire une large panoplie de matériaux.

III-2.a. Les différents régimes de décharge

L'amorçage d'une décharge dépend du potentiel disruptif déterminé par la loi de Paschen propre à chaque gaz. Dans le cas d'une décharge RF, une légère surtension ou une légère surpression suffit à amorcer le plasma qui ensuite s'auto-entretient par le phénomène d'ionisation par les électrons lorsqu'ils acquièrent l'énergie suffisante sous l'effet du champ électrique alternatif appliqué entre les deux électrodes.

Comme le plasma est généré sous vide, un réacteur de dépôt par PECVD est équipé de deux systèmes de pompes, un pour faire le vide (au moins de l'ordre de 10^{-6} Torr) dans la chambre de dépôt, et un second système pour assurer la circulation des gaz de dépôt. Le système de génération du plasma se compose de trois parties principales : un générateur RF, une boîte d'adaptation d'impédance (ou d'accord) et la chambre de dépôt. La boîte d'accord (contenant une bobine et des condensateurs) sert à réaliser l'adaptation d'impédance avec le générateur RF et le plasma pour que la totalité de la puissance fournie par le générateur RF soit dissipée dans la décharge et que l'on mesure un minimum de puissance réfléchi (Fig. II.4).

Dans la chambre de dépôt, la décharge est réalisée entre deux électrodes planes parallèles, l'une est reliée au générateur à travers la boîte d'accord et l'autre connectée à la masse sert de porte-substrat. Les électrons, considérablement plus légers, suivent les oscillations du champ électrique alternatif alors que les ions plus lourds dérivent dans le vide indépendamment de l'excitation électrique. La densité du courant électronique est alors supérieure à celle du courant ionique. Le substrat se polarise négativement par rapport au plasma. De ce fait, les ions seront attirés vers le substrat et les électrons repoussés, afin d'assurer un courant de décharge nul sur une période.

Le plasma froid, globalement neutre et faiblement ionisé (degré d'ionisation de l'ordre de 10^{-4}), est confiné entre le centre de la zone inter-électrodes où le potentiel est le plus élevé (V_p) et des régions de déplétion appelées " les gaines" où règne un champ électrique dû au potentiel des électrodes et des surfaces en contact avec le plasma (Fig. II.4).

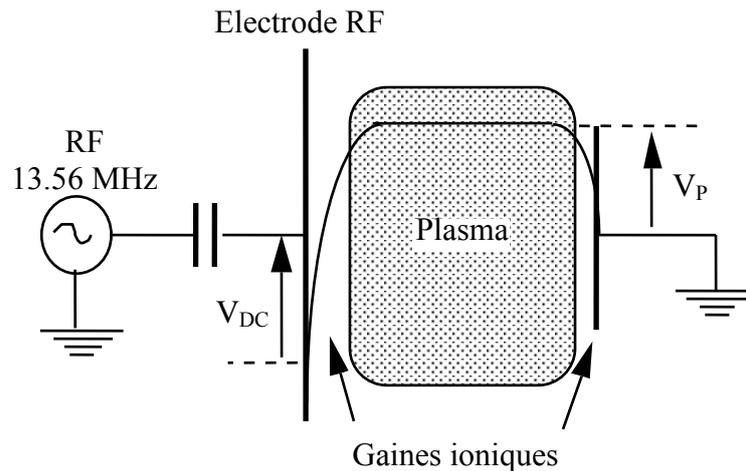


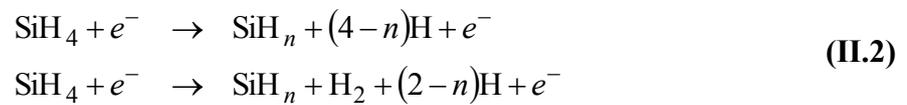
Fig. II.4 : Schéma d'une décharge radiofréquence. L'électrode RF se charge négativement (V_{DC}) dès l'amorçage du plasma qui lui se polarise positivement (V_P).

Dans une décharge radiofréquence à 13.56 MHz, seuls les électrons peuvent répondre aux variations instantanées du champ électrique. De plus, lorsque le couplage avec la source RF est réalisé par l'intermédiaire d'une capacité de blocage (couplage capacitif), l'apparition d'une tension d'auto-polarisation (V_{DC}) sur l'électrode RF et les gaines de charge d'espace jouent un rôle important dans le transfert d'énergie. En général, on peut distinguer trois régimes de dissipation de l'énergie :

- Le régime α se produit aux basses pressions et basses puissances RF. Le mouvement d'expansion des gaines de charge d'espace permet aux électrons du plasma de gagner de l'énergie (échauffement par le phénomène de "wave riding").
- Le régime γ correspond aux fortes pressions et/ou puissances, ce qui génère un potentiel de gaine très élevé (~ 1 kV) dans lequel des ions positifs sont accélérés vers la cathode et des électrons secondaires (électrons γ) émis par bombardement ionique sont accélérés à travers la gaine dans la région de plasma. Ceci entraîne l'élévation du taux d'ionisation et de la dissociation des espèces dans le volume du plasma.
- Le régime η , nommé aussi "chauffage par effet joule", se produit à forte pression ou à basse température, lorsque le champ électrique RF maintient une conduction électronique et l'ionisation nécessaire pour compenser les pertes électroniques par attachement d'électrons dans les gaz électronégatifs tel que le silane.

III-2.b. *Le plasma de silane*

Le processus de base responsable de la réactivité et de la décharge est la collision inélastique entre un électron et la molécule électronégative de silane. Cette réaction entraîne la production des différentes espèces réactives (radicaux, ions, molécules excitées et photons) du plasma de silane. L'importance de telle ou telle réaction dépend de la distribution en énergie des électrons et de la section efficace de collision. Aux pressions où est généralement utilisé le plasma de silane (quelques dizaines de mTorr), la dissociation en radicaux neutres $\text{SiH}_{n < 4}$ reste prépondérante :



Les radicaux Si, SiH et SiH₂ donnent lieu à des réactions secondaires très rapides (constante de réaction de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-10} $\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}$) avec la molécule de silane dans la phase plasma, réactions de polymérisation ou de production de silane d'ordre supérieur ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$).

Seul le radical SiH₃ ne réagit pas, globalement, avec le silane, ce qui en fait l'élément essentiel dans le dépôt de a-Si:H [12]. De plus, l'action de l'hydrogène atomique sur le silane augmente la production de ce radical :



Par ailleurs, les ions positifs $\text{SiH}_{m < 4}^+$ minoritaires réagissent très vite (constante de réaction de 10^{-10} à 10^{-9} $\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}$) avec la molécule de silane dans une réaction de polymérisation ou d'échange de charge.

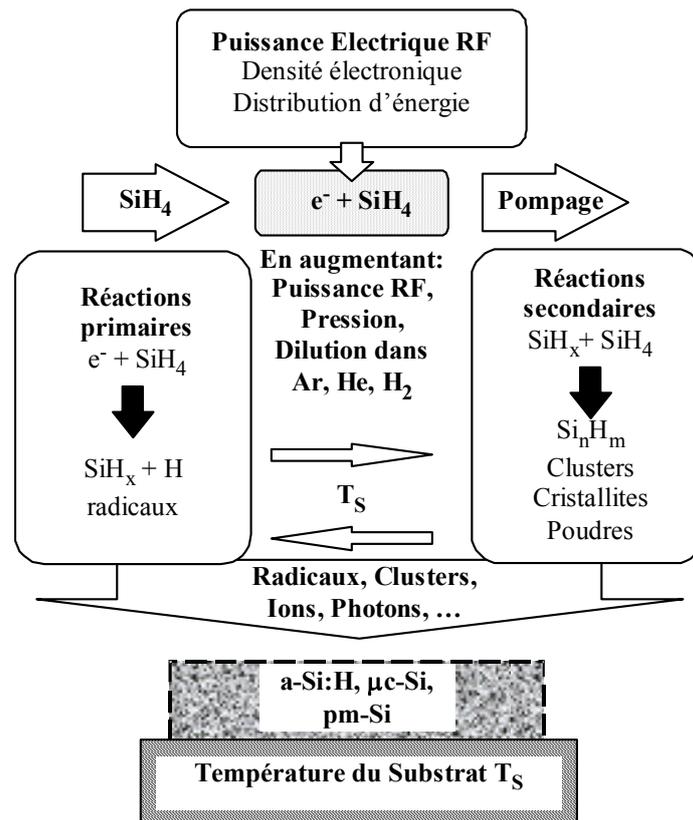


Fig. II-5: Représentation schématique des différents paramètres qui contrôlent le processus de décomposition du silane dans une décharge radiofréquence. En plus de a-Si:H et de $\mu\text{c-Si:H}$, une large panoplie de matériaux, tel que pm-Si être obtenus en agissant sur les différents paramètres qui contrôlent la chimie de la décharge (puissance RF, pression des gaz réactifs, température de dépôt, dilution du silane dans un gaz inerte ou réactif, ...).

Les radicaux électriquement neutres diffusent vers les parois, alors que les ions chargés positivement sont attirés vers les électrodes. Les ions négatifs restent piégés dans la décharge à cause de la barrière de potentiel des gaines. Cette longue durée de piégeage leur permet de se polymériser jusqu'à une certaine taille qui leur permettrait d'être évacués de la décharge. La figure (II.5) illustre les réactions qui peuvent se produire dans une décharge de silane et les différents mécanismes conduisant au dépôt de a-Si:H.

III-2.c. *La croissance du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)*

Dans le cas de dépôt à température "usuelle" (< 300 °C), en régime stationnaire, la surface du film en croissance est tapissée d'hydrogène [13]. Dans la zone de croissance sous-jacente, la réticulation de liaisons SiH voisines et la désorption de H₂ se produisent. La microstructure du film est largement dominée par les réactions de sous surface des espèces incidentes qui dépendent de plusieurs paramètres (probabilité de réaction de surface, probabilité de collage, fréquence de réaction, longueur de diffusion de surface des espèces adsorbées, ...) [14-17].

Dans les décharges de silane, à faible puissance et à faible pression, le radical SiH₃ est le précurseur dominant dans la croissance de a-SiH. L'hypothèse de base du modèle de croissance est que SiH₃ peut être faiblement adsorbé formant une liaison Si-H-Si sur un site Si-H de surface. Le radical SiH₃ ainsi dans cet état faiblement adsorbé peut, par la suite, diffuser sur la surface, par saut d'un site à un autre site H de surface. Durant cette diffusion de surface, SiH₃ peut réagir par abstraction d'un atome H de surface pour former l'espèce volatile SiH₄ et laisser une liaison pendante. Il peut également se coller à une liaison pendante de surface par des forces de nature chimique (chimisorption) et contribuer ainsi à la croissance du film. Une autre possibilité est que deux radicaux SiH₃ réagissent pour donner lieu à l'incorporation d'un atome Si et la création d'une liaison pendante par abstraction d'atomes H selon la réaction suivante :



L'enthalpie de cette réaction ΔH de 3.7 eV sera dissipée à la surface dans la zone de croissance pour un réarrangement (une réticulation) [9]. La figure (II.6) offre une vision artistique de la surface de a-Si:H en croissance [9].

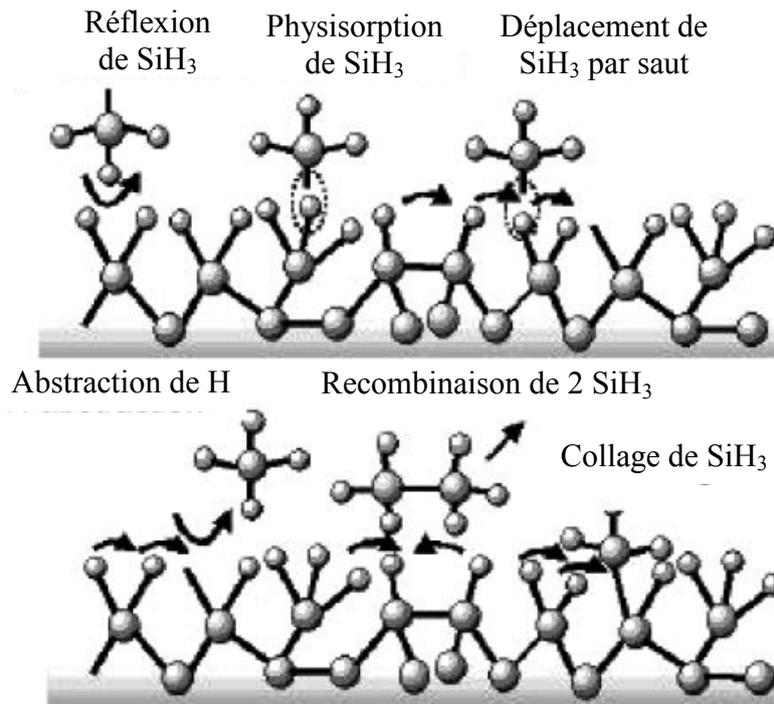


Fig. II.6 : Schéma des réactions de surface pendant la croissance d'une couche mince de a-Si:H [9].

III-2.d. Le réacteur de dépôt et de traitement de a-Si:H

Les échantillons de a-Si:H et les dispositifs à base de ce matériau, déposés et étudiés *in situ* dans ce travail, ont été élaborés dans le réacteur de dépôt, baptisé Caméléon, du Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces de l'Ecole Polytechnique à Palaiseau. Comme schématiquement représenté sur la figure II.7, il se compose des parties suivantes :

- Une enceinte de dépôt, sous forme d'un cylindre d'axe horizontal, dont une des deux bases constitue la bride qui supporte le porte-substrat de 5 cm de diamètre et l'autre porte une électrode RF de 10 cm de diamètre. La distance entre l'électrode RF et l'électrode à la masse (le porte-substrat) est fixée à 2.5 cm. Le porte substrat peut être chauffé jusqu'à 350 °C grâce à une résistance thermocoax. La température est contrôlée par une sonde de température Pt 100. L'enceinte est munie de fenêtres optiques latérales avec des hublots en silice pour les mesures *in-situ* d'ellipsométrie.
- Un système de vide secondaire ($\sim 10^{-6}$ Torr) composé de deux pompes, une pompe primaire à palettes et une pompe turbomoléculaire. La mesure de pression est assurée par un ensemble de jauges Pirani et Penning.

- Un deuxième système de pompage assure la circulation des gaz réactifs, composé d'une pompe à palettes et d'une pompe roots. La gestion des gaz se fait à l'aide de débitmètres massiques équipés de vannes électropneumatiques.

L'ensemble des commandes (pompes, débitmètres, générateur RF, jauges, ..) est géré par un ordinateur permettant ainsi une gestion automatique de toute la procédure de dépôt.

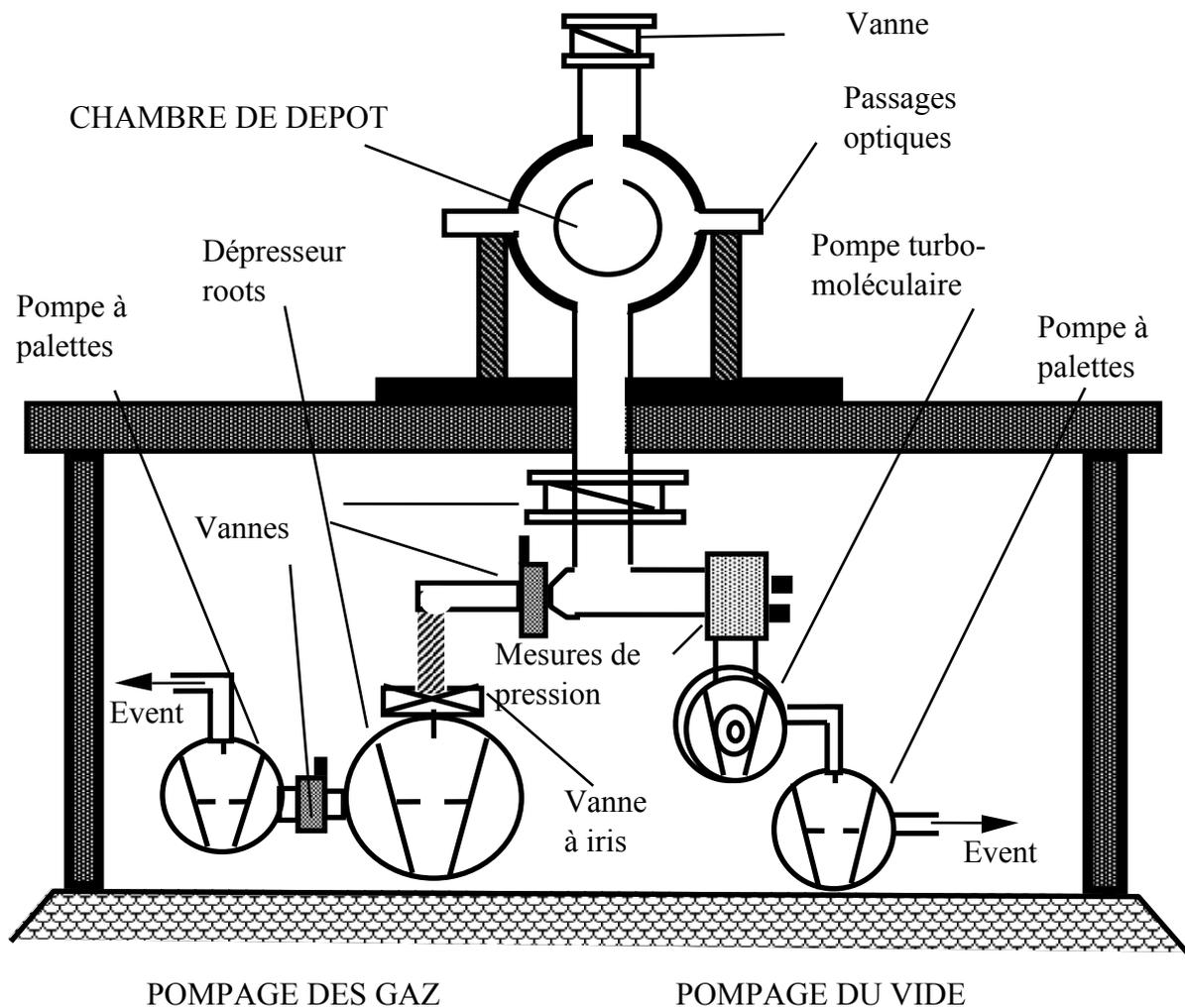


Fig. II.7 : Schéma du réacteur Caméléon pour le dépôt et l'étude *in situ* des couches minces.

IV- LE PLASMA D'HYDROGENE

Le plasma d'hydrogène est un moyen efficace pour produire de l'hydrogène atomique, un élément très réactif. Les atomes d'hydrogènes interagissent chimiquement avec la matrice de silicium pour former du silane, composé volatile (réaction II.8), et le matériau sera ainsi gravé. La gravure par plasma d'hydrogène présente plusieurs avantages:

- Elle est compatible avec le vide très poussé et par conséquent, les techniques utilisées pour le dépôt sous vide peuvent être également utilisée pour la gravure du matériau.
- Elle est adaptée à différents types de substrats, notamment les substrats non lisses ou à motifs.
- En plus rendre une surface réactive [18].

L'interaction de l'hydrogène atomique avec la matrice de silicium peut modifier la morphologie, la microstructure et les propriétés optoélectroniques du matériau [19]. L'hydrogène réarrange et élimine les atomes de Silicium selon les réactions d'addition (passivation des liaisons pendantes), extraction, insertion d'hydrogène et gravure de silicium suivantes, ou $-Si$ réfère à une liaison pendante [20, 21]:



La contribution relative de chacune de ces réactions dépend de plusieurs facteurs en relation soit avec la phase gazeuse, tels que la température du substrat, la pression partielle de H_2 , la puissance RF, soit avec la phase solide comme la structure cristalline du matériau et son dopage.

Les travaux de F. Kail [22], ont montré que lors de l'exposition d'une couche mince de a-Si:H à un plasma d'hydrogène, le résultat dépend de l'état initial des parois du réacteur PECVD dans lequel est effectué le traitement :

- i) Si les parois ont été préalablement nettoyées de tout dépôt, seule la gravure du matériau se produit [23].
- ii) Si les parois sont préalablement recouvertes de a-Si:H, la gravure de ce dépôt sur les parois (à une température beaucoup plus basses que le substrat) produit un transport chimique de radicaux qui rend les conditions de plasma proches de celle d'un plasma de silane fortement dilué dans H₂. Par conséquent, une couche de $\mu\text{c-Si:H}$ se met à croître sur le substrat de a-Si:H [24].

Plusieurs études ont été consacrées à la modélisation de la chimie du plasma d'hydrogène [25-27]. Ces modèles reposent sur une description détaillée des différentes réactions mettant en jeu les électrons et les espèces neutres et chargées présentes dans la phase gazeuse : ionisation, dissociation, excitation, attachement, détachement, ... Ces modèles font appel, la plupart du temps, à une résolution numérique d'équations d'hydrodynamique régissant le transport des différentes espèces présentes dans le plasma d'hydrogène.

V- ELLIPSOMETRIE A MODULATION DE PHASE

L'ellipsométrie est une méthode optique d'analyse de surface, qui repose sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière lors d'une réflexion (ou d'une transmission) sur (ou à travers) une surface plane.

Bien que cette technique ait été découverte il y a plus d'un siècle, elle n'a connu un essor important que ces vingt dernières années grâce au développement de la commande électronique des composants et à l'utilisation de moyens rapides de calcul qui ont permis l'automatisation et l'optimisation de la mesure ainsi que la rapidité de l'acquisition. La force de l'ellipsométrie, comme outil de caractérisation et de contrôle, réside dans les points suivants :

- Comme toute technique optique elle est non destructive.
- Elle offre une grande précision sur une large gamme de mesure d'épaisseur (d'une fraction de couche monoatomique jusqu'à quelques micromètres).
- La rapidité de la mesure permet le contrôle *in situ* et en temps réel de phénomènes dynamiques tels que l'évolution des propriétés d'une couche mince pendant son dépôt ou son exposition à un plasma d'hydrogène.

- Elle permet, directement ou indirectement, de déterminer la composition d'un matériau, sa porosité et sa rugosité de surface.

L'ellipsométrie est une méthode indirecte. Physiquement, elle mesure deux paramètres : l'état de polarisation de la lumière et l'intensité du rayonnement réfléchi. Les informations sur la structure de l'échantillon analysé découleront du modèle optique utilisé pour le décrire. Un modèle optique réaliste et confirmé par d'autres techniques d'analyse est, par conséquent, indispensable pour analyser la réponse ellipsométrique d'un échantillon. Très souvent, la plupart des problèmes de détermination des indices ou des épaisseurs de couches minces, à partir de mesures ellipsométriques, ne découlent pas de la mauvaise qualité des mesures mais plutôt de la mauvaise qualité du modèle optique utilisé.

V-1. Réponse optique d'un milieu semi-infini

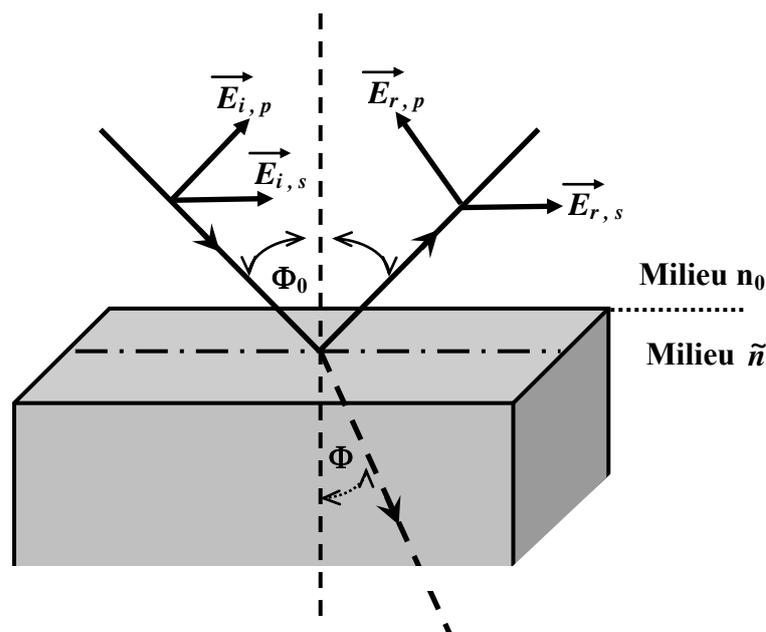


Fig. II.8: Réflexion et transmission d'une onde plane à l'interface entre deux milieux d'indice de réfraction n_0 et \tilde{n} .

Soit une onde plane qui arrive, sous un angle d'incidence Φ_0 sur la surface, supposée parfaitement plane, d'un milieu d'indice de réfraction \tilde{n} (t relié à la fonction diélectrique complexe du matériau $\tilde{\epsilon}$ par la relation (I.1)). Le milieu ambiant (en général non absorbant) a un indice de réfraction n_0 . Une partie de l'onde est transmise, sous un angle de réfraction Φ , ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchi par cette surface (Fig. II.8). Le milieu étant supposé isotrope, l'angle de réfraction Φ obéit à la loi de Snell-Descartes :

$$n_0 \sin \Phi_0 = \tilde{n} \sin \Phi \quad (\text{II.9})$$

Le champ électrique \vec{E}_i (ainsi que le champ magnétique \vec{H}_i) de l'onde incidente peut être décomposé en deux composantes : $\vec{E}_{i,p}$ parallèle au plan d'incidence (polarisation p) et $\vec{E}_{i,s}$ perpendiculaire à ce plan (polarisation s). Après réflexion, une partie de l'onde sera transmise ou absorbée à travers la surface, l'autre partie est réfléchi (Fig. II.8). Le champ électrique de l'onde réfléchi \vec{E}_r (ainsi que son champ magnétique \vec{H}_r) peut également être décomposé en deux composantes $\vec{E}_{r,p}$ et $\vec{E}_{r,s}$.

Après réflexion, la modification apportée au champ électrique peut être exprimée par deux coefficients \tilde{r}_p parallèle au plan d'incidence et \tilde{r}_s perpendiculaire à ce plan, exprimant le rapport entre champs électriques réfléchi et incident. La continuité des composantes tangentielles des champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} à l'interface, détermine l'expression des coefficients de réflexion en fonction des indices de réfraction des deux milieux et des angles d'incidence et de réfraction :

$$\tilde{r}_p = \frac{E_{r,p}}{E_{i,p}} = \frac{\tilde{n} \cos \Phi_0 - n_0 \cos \Phi}{\tilde{n} \cos \Phi_0 + n_0 \cos \Phi} = r_p \exp(i \delta_p) \quad (\text{II.10})$$

$$\tilde{r}_s = \frac{E_{r,s}}{E_{i,s}} = \frac{n_0 \cos \Phi_0 - \tilde{n} \cos \Phi}{n_0 \cos \Phi_0 + \tilde{n} \cos \Phi} = r_s \exp(i \delta_s) \quad (\text{II.11})$$

De même, les coefficients de transmission \tilde{t}_p parallèle au plan d'incidence et \tilde{t}_s perpendiculaire à ce plan peuvent être exprimés en fonction des indices de réfraction des deux milieux :

$$\tilde{t}_p = \frac{E_{t,p}}{E_{i,p}} = \frac{2\tilde{n} \cos \Phi_0}{\tilde{n} \cos \Phi_0 + n_0 \cos \Phi} = 1 + \tilde{r}_p \quad (\text{II.12})$$

$$\tilde{t}_s = \frac{E_{r,s}}{E_{i,s}} = \frac{2n_0 \cos \Phi_0}{n_0 \cos \Phi_0 + \tilde{n} \cos \Phi} = 1 + \tilde{r}_s \quad (\text{II.13})$$

Comme la réflexion se fait sur une surface absorbante, les deux coefficients \tilde{r}_p et \tilde{r}_s sont complexes, leurs modules r_p et r_s traduisent la modification apportée à l'amplitude du champ électrique, et leurs phases δ_p et δ_s représentent les retards induit par la réflexion. Il est important de remarquer que ces coefficients font intervenir, par le biais de l'indice de réfraction, les propriétés optiques du milieu étudié.

Dans la pratique, la quantité mesurée est le rapport entre ces deux coefficients que l'on désigne par ρ :

$$\rho = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan \Psi \exp(i \Delta) \quad (\text{II.14})$$

Les paramètres ψ et Δ , qui représentent respectivement le rapport des amplitudes réfléchi et incidente du champ électrique et leur différence de phase, sont appelés "angles ellipsométriques". La mesure du rapport ρ permet de remonter à l'indice du milieu qui a réfléchi la lumière :

:

$$\tilde{n} = n_0 \sin \Phi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \Phi_0} \quad (\text{II.15})$$

La très grande sensibilité de la technique vient du fait que l'on détecte un état de polarisation et non des intensités. Ainsi les fluctuations de la source sont d'une influence négligeable sur la précision de la mesure. Un autre avantage est la mesure de la phase Δ , qui permet de déceler le dépôt de couches très minces dont l'épaisseur peut aller du dixième au centième de la monocouche.

V-2. Réponse optique d'un milieu d'épaisseur finie

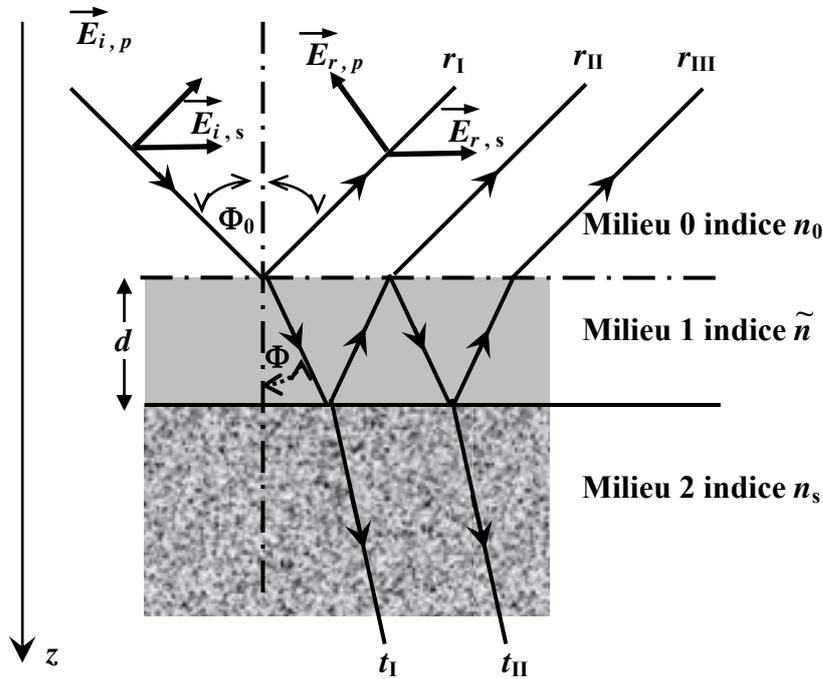


Fig. II.9: Réflexions multiples dans une couche mince d'épaisseur d et d'indice \tilde{n} , située entre deux milieux semi-infinis.

Si le milieu d'indice \tilde{n} a une épaisseur finie d et repose sur un substrat d'indice n_s et d'épaisseur supposée infinie, des réflexions multiples vont se produire dans cette couche (Fig. II.9). La conséquence de la présence de deux interfaces, milieu 0/milieu 1 et milieu 1/milieu 2, est que le faisceau réfléchi soit le résultat de l'interférence d'une infinité de faisceaux réfléchis. Ainsi le coefficient de réflexion global de ce système est déterminé en calculant les coefficients relatifs aux interfaces air-film et film-substrat par des relations analogues à (II.10) et (II.11). Ce calcul devient compliqué dans le cas d'un empilement de plusieurs couches avec des expressions lourdes et difficiles à exploiter. Il serait alors mieux de déterminer la réponse optique d'un tel système par le formalisme d'Abeles [28] ; formalisme qui est d'ailleurs très bien adapté à un traitement numérique sur ordinateur.

Le principe de ce formalisme consiste à relier les composantes tangentielles des champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} à l'entrée et à la sortie de la couche en tenant compte des conditions de continuité aux interfaces :

$$\begin{pmatrix} E(z) \\ H(z) \end{pmatrix} = M(d) \begin{pmatrix} E(z+d) \\ H(z+d) \end{pmatrix} \quad (\text{II.16})$$

où $M(d)$ est la matrice de transfert entre les deux interfaces délimitant le milieu (\tilde{n}, d) :

$$M(d) = \begin{pmatrix} \cos \beta & \frac{i}{Y} \sin \beta \\ i Y \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{II.17})$$

β étant le retard de phase subit par le faisceau après chaque traversée du film (\tilde{n}, d) donné par:

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n} d \cos \Phi \quad (\text{II.18})$$

Y représente l'admittance optique du film, définie dans le cas de polarisation s par :

$$Y = \frac{\tilde{n}}{\cos \Phi} = \frac{\tilde{n}^2}{\sqrt{\tilde{n}^2 - n_0^2 \sin^2 \Phi_0}} \quad (\text{II.19})$$

et le cas de polarisation p par :

$$Y = \tilde{n} \cos \Phi = \sqrt{\tilde{n}^2 - n_0^2 \sin^2 \Phi_0} \quad (\text{II.20})$$

En prenant l'amplitude de l'onde incidente égale à l'unité, celle de l'onde réfléchie (r) et transmise (t) sont reliées par le système :

$$\begin{pmatrix} 1 + \tilde{r} \\ Y_0(1 - \tilde{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{t} \\ Y_s \tilde{t} \end{pmatrix} e^{-i\beta_0} \quad (\text{II.21})$$

où $\beta_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_0 d$.

Y_0 désigne l'admittance optique du milieu 0 et Y_s celle du substrat. Elles sont exprimées dans le cas de polarisation s par :

$$\begin{aligned} Y_0 &= n_0 \cos \Phi_0 \\ Y_s &= n_s \cos \Phi_s = \sqrt{n_s^2 - n_0^2 \sin^2 \Phi_0} \end{aligned} \quad (\text{II.22})$$

et dans le cas de polarisation p par :

$$\begin{aligned} Y_0 &= \frac{n_0}{\cos \Phi_0} \\ Y_s &= \frac{n_s}{\cos \Phi_s} = \frac{n_s^2}{\sqrt{n_s^2 - n_0^2 \sin^2 \Phi_0}} \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

En résolvant le système (II.21), on aboutit à l'expression du coefficient de réflexion dû à une couche d'épaisseur d finie suivante :

$$\tilde{r} = \frac{Y_0(m_{11} + Y_s m_{12}) - (m_{21} + Y_s m_{22})}{Y_0(m_{11} + Y_s m_{12}) + (m_{21} + Y_s m_{22})} \quad (\text{II.24})$$

Aucun indice relatif à la polarisation du champ électrique ne figure dans l'expression (II.24) pour dire qu'elle reste valable pour les deux polarisations p et s.

Pour déterminer les coefficients de réflexion parallèle, \tilde{r}_p parallèle au plan d'incidence et \tilde{r}_s perpendiculaire au plan d'incidence, il suffit de remplacer dans la relation (II.24) les expressions des admittances, dans le cas de la polarisation p et dans le cas de la polarisation s respectivement.

Dans le cas d'une couche d'épaisseur d finie déposée sur un substrat, la mesure du rapport ρ des coefficients de réflexion \tilde{r}_p et \tilde{r}_s conduit à la mesure d'un indice effectif tenant compte de la réponse optique de l'ensemble du système couche + substrat qui a réfléchi la lumière :

$$\langle \tilde{n} \rangle = n_0 \sin \Phi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \Phi_0} \quad (\text{II.25})$$

V-3. Cas d'un système multicouches

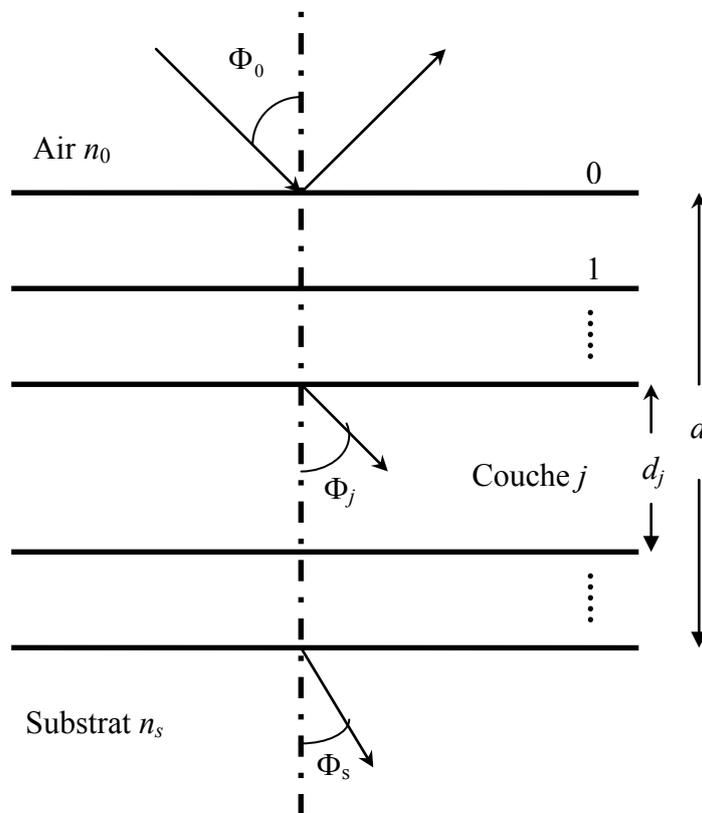


Fig. II.10: Modèle optique d'un empilement de couches déposées sur un substrat d'indice n_s .

Le calcul précédent se généralise dans le cas d'un empilement de plusieurs films homogènes isotropes d'épaisseurs $d_1, d_2, \dots, d_j, \dots, d_n$ (Fig.II.10), et d'indices respectivement $\tilde{n}_1, \tilde{n}_1, \dots, \tilde{n}_j, \dots, \tilde{n}_n$. La matrice de transfert équivalente sera le produit des matrices de transfert :

$$\mathbf{M}(d) = \prod_{j=1}^n \mathbf{M}_j(d_j) = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{II.26})$$

Les éléments de la matrice $\mathbf{M}(d)$ sont fonctions de ceux m_{kl} des matrices des différents films j . Dans ce cas-là, le coefficient de réflexion est donné par une relation similaire à celle obtenue dans le cas d'une seule couche :

$$\tilde{r} = \frac{Y_0(M_{11} + Y_s M_{12}) - (M_{21} + Y_s M_{22})}{Y_0(M_{11} + Y_s M_{12}) + (M_{21} + Y_s M_{22})} \quad (\text{II.27})$$

Dans le cas particulier de films minces dont l'épaisseur d_j est très petite devant la longueur d'onde λ de la lumière, un développement limité en d/λ permet de simplifier les calculs et la relation (II.26) devient alors :

$$\mathbf{M}(d) = \begin{pmatrix} 1 & i \sum_{j=1}^n \frac{\beta_j}{Y_j} \\ i \sum_{j=1}^n Y_j \beta_j & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.28})$$

avec : $\beta_j = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_j d_j \cos \Phi_j$

V-4. Éléments d'un ellipsomètre à modulation de phase

Les ellipsomètres photométriques (ou automatiques), contrairement aux ellipsomètres à zéro, tirent leurs informations de la variation de l'intensité lumineuse en fonction des différents paramètres du système. Le signal détecté est modulé soit en amplitude soit en phase. La modulation peut être obtenue par différents moyens :

- Mécanique : par rotation automatique d'un élément optique (analyseur ou polariseur), dans ce cas c'est l'amplitude du signal qui est modulée.
- Photoélastique : en insérant sur le trajet du faisceau incident un modulateur photoélastique. Dans ce cas-là c'est la phase du signal qui est modulée.

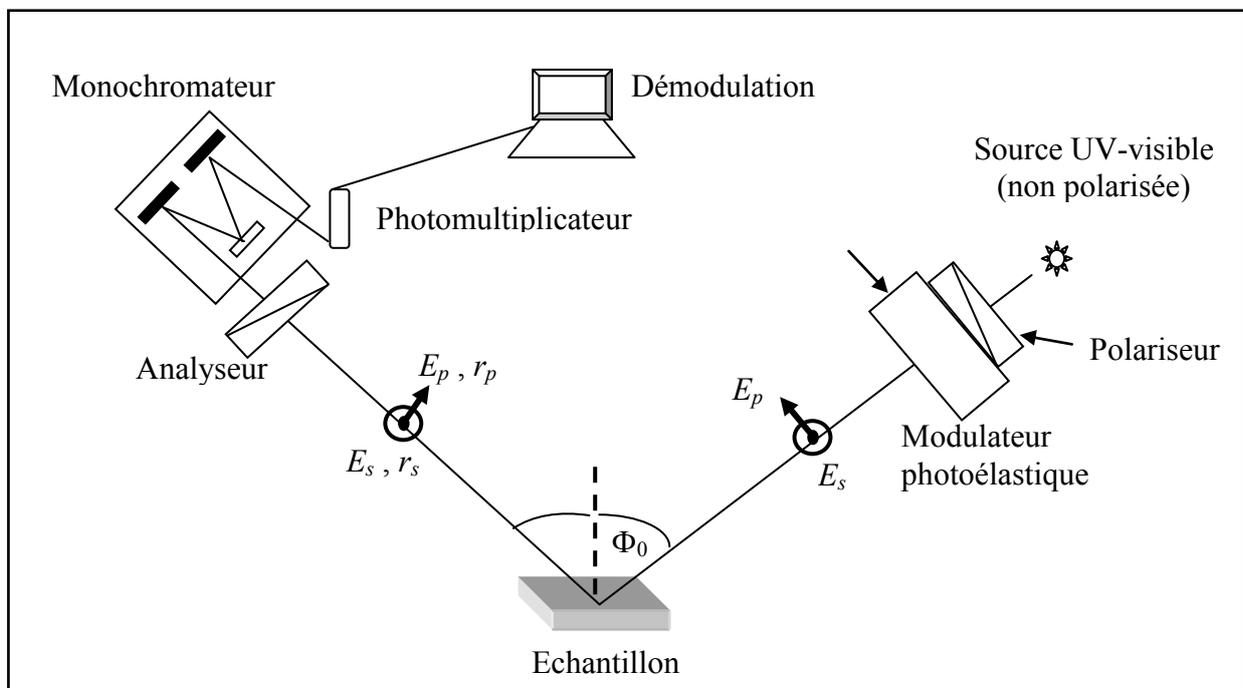


Fig. II.11 : Illustration des différents composants d'un ellipsomètre à modulation de phase.

Le principe du modulateur photoélastique repose sur la biréfringence par contact d'un barreau de silice fondu couplé à deux céramiques piézoélectriques excitées à une fréquence sinusoïdale ω élevée. Les avantages de ce type d'ellipsomètres résident dans les points suivants:

- Ses éléments optiques fixes pendant la mesure, empêchent toute fluctuation mécanique.

- La fréquence de modulation élevée de l'ordre de 50 KHz permet la rapidité d'acquisition, et offre par conséquent un moyen de contrôle et de suivi de tout phénomène dynamique ayant une cinétique rapide (adsorption, phases initiales de croissance de couches, traitement de surface, ...).

Pour nos études, nous avons utilisé un ellipsomètre à modulation de phase dont les différents constituants sont schématisés dans la figure II.11.

La lumière est issue d'une source UV-visible (lampe Xenon à arc 125 W). Elle est focalisée par une lentille sur l'entrée d'une fibre optique puis passe par un polariseur faisant un angle de $+45^\circ$ avec le modulateur photoélastique. A la traversée du modulateur photoélastique, un déphasage, modulé sinusoïdalement, est introduit entre les composantes, parallèle (E_p) et perpendiculaire (E_s) au plan d'incidence, du champ électrique de l'onde lumineuse, de la forme :

$$\delta(t) = A_m \sin \omega t \quad (\text{II.29})$$

où A_m est l'amplitude de modulation $\omega/2\pi = 50$ KHz.

La lumière ainsi modulée arrive sur la surface de l'échantillon sous un angle d'incidence $\Phi_0 = 76^\circ$. Après réflexion, l'état de polarisation (elliptique en général) obtenu est analysé par un analyseur orienté à -45° . La lumière réfléchie est ensuite filtrée par un monochromateur et son intensité mesurée par un photomultiplicateur :

$$I(\lambda, t) = I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t) \quad (\text{II.30})$$

Par analyse de Fourier on peut accéder directement aux valeurs des composantes I_s et I_c de l'intensité et qui sont reliées aux angles ellipsométriques ψ et Δ par les relations suivantes :

$$I_s = \sin(2\Psi) \sin \Delta \quad (\text{II.31})$$

$$I_c = \sin(2\Psi)\cos \Delta \quad (\text{II.32})$$

A la fin, il est important de rappeler qu'une mesure ellipsométrique est une mesure simultanée des angles ψ et Δ en fonction de la longueur d'onde. Ces deux quantités sont en relation directe avec les coefficients de Fresnel et donc déterminent l'indice complexe du milieu étudié (Eq. (II.15)).

V-5. Exploitation des mesures ellipsométriques

Une étape importante dans le processus d'analyse quantitative des mesures ellipsométriques est l'ajustement des spectres théorique et expérimental pour déterminer les paramètres structuraux du système analysé (épaisseur, composition, ...). Pour cela, le choix de la fonction de mérite $\chi^2(\theta)$, exprimant l'écart entre les deux spectres mesuré et calculé en utilisant un modèle optique adéquat, est crucial. La fonction de mérite que nous avons utilisé est donnée par la relation suivante [29]:

$$\chi^2(\theta) = \frac{1}{2N} \sum_{k=1}^N \frac{\|I_S^{mod}(\theta, \lambda_k) - I_S^{mes}(\lambda_k)\|^2}{\delta_k^2} + \frac{\|I_c^{mod}(\theta, \lambda_k) - I_c^{mes}(\lambda_k)\|^2}{\delta_k^2} \quad (\text{II.33})$$

θ est le nombre de couches dans le modèle optique utilisé. δ_k présente l'écart type qui pèse sur la mesure en λ_k des grandeurs expérimentales I_S^{mes} et I_c^{mes} . Une approximation raisonnable consiste à prendre pour tout k, $\delta_k = 0.01$ [30].

Un algorithme numérique est ensuite utilisé pour minimiser la différence entre les données expérimentales et les données générées par le modèle (Fig.II.12). La convergence de l'ajustement se fait selon l'algorithme de Levenberg-Marquardt [31, 32] caractérisé par une convergence rapide. La valeur finale de χ^2 est le premier critère de la qualité de l'optimisation. Le minimum de χ^2 conditionne le meilleur ajustement des paramètres. De plus, le degré de corrélation entre les paramètres peut être estimé en examinant la matrice de corrélation fournie par le logiciel. Cette information pourrait être utile pour vérifier la validité du modèle optique choisi.

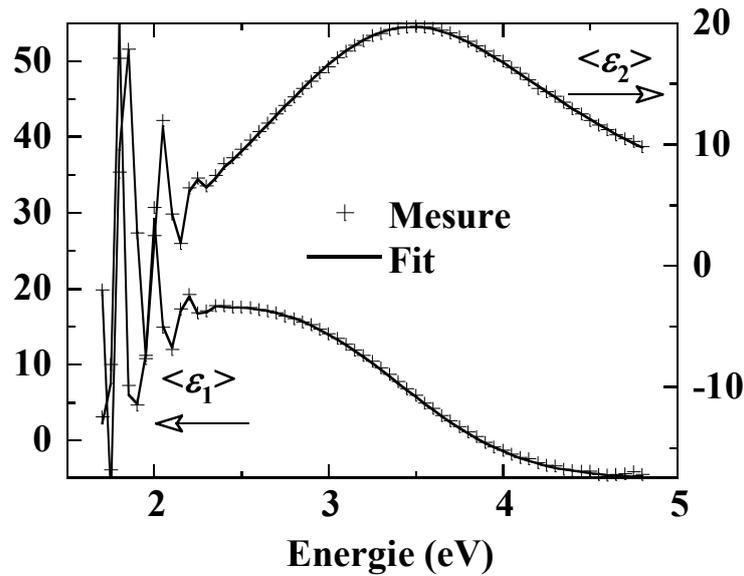


Fig. II.12 : Exemple d'un ajustement des spectres mesuré (croix) et calculé (courbe continue) de la pseudo-fonction diélectrique.

VI- CONCLUSIONS :

Dans la première partie de ce chapitre ont été passées en revue les propriétés de a-Si:H, matériau objet de cette étude, ainsi que les principes de base du procédé de dépôt par PECVD radiofréquence. Nous avons également présenté brièvement les différents effets que peut avoir un plasma d'hydrogène sur ce matériau notamment le phénomène de gravure. L'ellipsométrie spectroscopique UV-Visible est le moyen optique le plus utilisé pour la détermination de la fonction diélectrique des matériaux. L'optique des couches minces, à la base des modèles d'exploitation des mesures ellipsométriques, a été abordée dans la seconde partie de ce chapitre.

V- BIBLIOGRAPHIE :

1. R. Chittick *et al.*, J. Electrochem.Soc.**116**, 77 (1969).
2. D.L. Staëbler and G.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977).
3. C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Ed. Dunod, (1972)..
4. E. A. Davis et N. F. Mott, Phil. Mag. **22**, 903 (1970).
5. P. A. Thomas, M. H. Brodsky, D. Kaplan, and D. Lepine, Phys. Rev. B. **18**, 3059 (1978).
6. G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abèles, B. Brooks and Y. Goldstein, Phys. Rev. Lett. **47**, 1480 (1981).
7. G. F. Feng, M. Katiyar, J. R. Abelson and N. Maley, Phys. Rev. B **45**, 9103 (1992).
8. A. Achiq, R. Rizk, F. Gourbilleau, P. Voivenel, Thin. Solid. Films 348, 74-78 (1999).
9. A. Harbeke, *Polycrystalline Semiconductors, Physical Properties and Applications*. Berlin, Springer (1985).
10. S. Kasouit, *Mécanismes de croissance et transport dans le silicim microcristallin fluoré. Application aux transistors en couches minces et transfert technologique*, Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (2003).
11. A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, and J. V. Mullen, Spectrochimica Acta Part B **57**, 609 (2002).
12. N. Itabashi, N. Nishiwaki, M. Magane, S. Naito, T. Goto, A. Matsuda, C. Yamada and E. Hirota, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L505 (1990).
13. N. Blayo and B. Dré villon, Appl. Phys.Lett. **62**, 2833 (1993).
14. J. Perrin, J. of Non-Cryst. Solids **137-138**, 639 (1991).
15. A. Gallagher, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **70**, 3 (1986).
16. A. Matsuda, and K. Tanaka, J. Appl. Phys. **60**, 2351 (1986).
17. M. J. Kushner, J. Appl. Phys. **63**, 2532 (1988).
18. N. Pham, Y. Djeridane, A. Abramov, A. Hadjadj, and P. Roca i Cabarrocas, Mat. Sci. Eng. B **159-160**, 27 (2009).

19. P. Roca i Cabarrocas, "*Deposition techniques and processes involved in the growth of amorphous and microcrystalline silicon thin films*" dans "Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells", Springer (2011).
20. C. M. Chiang, S. M. Gates, S. S. Zetsen Lee, M. Kong, and S. .F. Bent, J. Phys. Chem. B **101**, 3136 (1994).
21. M. S. Valipa, S. Sriraman, E. S. Aydil, and D. Maroudas, J. Appl. Phys. **100**, 053515 (2006)
22. Fatiha KAIL, *Etude in situ par ellipsométrie et spectrométrie de masse du transport de l'hydrogène dans a-Si:H: Cinétique de diffusion et modification de structure*, Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (2005).
23. F. Kail, A. Fontcuberta i Morral, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas and A. Beorchia, Philos. Mag. **84**, 595 (2004).
24. F. Kail, A. Hadjadj and P. Roca i Cabarrocas, Thin Solid Films **487**, 126 (2005).
25. B. Kalache, T. Novikova, A. Fontcuberta i Morral, P. Roca i Cabarrocas, W. Morscheidt and K. Hassouni, J. Phys. D: Appl. Phys. **37** 1765 (2004).
26. W. Hansch, E. Hammerl, W. Kiunke, I. Eisele, J. Ramm, and E. Beck, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2263 (1994)
27. T. Novikova, B. Kalache, P. Bulkin, K. Hassouni and W. Morscheidt, P. Roca I Cabarrocas, J. Appl. Phys. **93**, 3198 (2003).
28. F. Abelès, Ann. de Physique **5**, 596 (1950).
29. Veinardi Suendo, Low temperature plasma synthesis of silicon nanocrystals for photonic applications, Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (2005)
30. A. Charef, *Etude par ellipsométrie de la structure du silicium microcristallin hydrogéné ($\mu\text{-Si:H}$)*, Thèse de Magister de l'Université d'Oran (2006).
31. K. Levenberg, Appl. Math. **2**, 164 (1944).
32. D. Marquardt, Appl. Math. **11**, 431 (1963).

CHAPITRE III

GRAVURE DE a-Si:H PAR UN PLASMA D'HYDROGENE

I-	INTRODUCTION	69
II-	MECANISMES DE GRAVURE DU SILICIUM PAR L'HYDROGENE	70
III-	CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	71
	III-1. Préparation des échantillons	71
	III-2. Conditions de plasma d'hydrogène	72
IV-	MODIFICATION DE LA REPOSE OPTIQUE DE a-Si:H PAR L'HYDROGENE : ETUDE PAR SIMULATION	72
	IV-1. Couche semi infinie de a-Si:H	72
	IV-2. Couche mince de a-Si:H	76
V-	ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE DE GRAVURE DE a-Si:H	77
	V-1. Couche très mince de a-Si:H intrinsèque	77
	V-2. Modèle optique	79
	V-3. Cinétique de formation de la couche riche en hydrogène	80
	V-4. Couche "épaisse" de a-Si:H intrinsèque	83
VI-	EFFETS DE LA TEMPERATURE	85
VII-	EFFETS DES PARAMETRES DU PLASMA	90
	VII-1. Effets de la puissance de la décharge RF	90
	VII-2. Effets de la pression de gaz H ₂ de la décharge	92
	VII-3. Effets du dopage du matériau	94
VIII-	CONCLUSIONS	95
IX-	BIBLIOGRAPHIE	96

I- INTRODUCTION

L'hydrogène atomique est intimement liée au processus de croissance du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et du silicium microcristallin hydrogéné ($\mu\text{c-Si:H}$), aussi bien par PECVD que par la méthode du filament chaud (Hot Wire CVD). Ces procédés utilisent souvent le silane (SiH_4) comme un gaz réactif, dont la dissociation produit, en plus des radicaux SiH_x , de l'hydrogène atomique aussi bien neutre que chargé [1]. Par ailleurs, les décharges radiofréquences (RF) dans des mélanges gazeux contenant de l'hydrogène sont couramment utilisées dans les processus industriels pour le traitement de surface de même que les mélanges réactifs à base d'hydrogène et de silane ou d'hydrocarbures [2].

Du point de vue des matériaux à base de silicium, la présence de l'hydrogène donne naissance à des effets aussi bien bénéfiques que négatifs. Parmi les effets positifs on peut citer la passivation des liaisons pendantes $-\text{Si}$, la restructuration des liaisons Si-Si faibles ainsi que la relaxation de la matrice de silicium. Malheureusement, l'hydrogène est également impliqué dans la dégradation des propriétés optoélectroniques du matériau sous l'effet de la lumière ou d'une polarisation électrique, phénomène connu sous le nom d'effet Stäbler-Wronski [3]. Par ailleurs, dans les décharges de silane fortement dilué dans l'hydrogène, utilisées pour la croissance $\mu\text{c-Si:H}$, il est bien établi que la transition amorphe/microcristallin soit régie par la concurrence entre le flux de radicaux de Si et celui de l'hydrogène atomique [4]. Ainsi, dans la technique de croissance dite couche par couche (LBL), le rapport entre le temps de dépôt et le temps d'exposition au plasma d'hydrogène détermine le taux de cristallinité et la qualité de la morphologie du film obtenu [5]. En outre, tous les modèles de croissance de $\mu\text{c-Si:H}$ s'accordent sur le rôle que joue l'hydrogène dans la fabrication de ce matériau [6]. Dans le cas des modèles basés sur les réactions de surface, le rôle de la couverture de surface en H est évoqué dans l'amélioration de la diffusion de surface des radicaux SiH_x . Les modèles utilisant les réactions dans la zone de croissance mettent l'accent sur les effets à longue distance de l'hydrogène.

La gravure par l'hydrogène est couramment utilisée dans le traitement des semi-conducteurs et la fabrication de dispositifs électroniques et optoélectroniques, ou la texturation de surface pour certaines applications comme les cellules solaires [7]. Bien que les plasmas d'hydrogène aient été l'objet de plusieurs études, depuis de nombreuses années, et en dépit de leur utilité croissante dans les applications industrielles, seules quelques rares études, donnant une description complète et cohérente des principales caractéristiques du plasma

d'hydrogène, ont été consacrées à l'étude de la cinétique d'interaction entre l'hydrogène et la matrice de silicium. Une connaissance plus approfondie et une meilleure compréhension de l'interaction de l'hydrogène avec a-Si:H contribueront à la fabrication de matériaux et de dispositifs à base de a-Si:H ayant des propriétés électroniques améliorées et une meilleure stabilité. En effet, au cours de son exposition au plasma d'hydrogène, sont reproduites à la surface de a-Si:H et dans la sous-couche soumise au traitement des conditions similaires à celles se produisant au cours du processus de croissance par PECVD de ce matériau. Plusieurs facteurs comme la puissance de la décharge RF, la pression du gaz H₂, la température, la polarisation électrique, etc, peuvent affecter la chimie du plasma. La variation de l'un de ces paramètres modifie la répartition en énergie des espèces ainsi que leur répartition spatiale dans la phase plasma. Dans ce chapitre, nous tenterons de faire la lumière sur le rôle des leviers les plus couramment utilisés pour contrôler les effets d'un plasma d'hydrogène sur la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans des couches minces de a-Si:H. Ils concernent aussi bien la phase gazeuse (puissance RF et pression du gaz), que la phase solide (température et type de dopage du matériau).

II- MECANISMES DE GRAVURE DU SILICIUM PAR L'HYDROGENE

L'hydrogène atomique réagit avec les atomes de silicium pour former les différentes espèces hydriques: monohyrique (SiH), dihydrique(SiH₂), et trihydrique (SiH₃). Le schéma le plus général pour la gravure par l'hydrogène comprend le mécanisme de "Langmuir-Hinshelwood" [2] selon lequel les atomes adsorbés sont ajoutés séquentiellement à SiH_n ($n < 4$) pour former à la fin du silane (SiH₄) volatil:



La réversibilité des réactions (III.1), sauf dans le cas de la formation de silane, indique que les hydrures (SiH₂ et SiH₃) ont tendance à ne pas être stables en présence des liaisons pendantes voisines. SiH₄ est très faiblement lié à la surface et s'envole immédiatement. Comme il est schématisé sur la figure III.1, l'atome d'hydrogène peut également briser des liaisons Si-Si formant ainsi de l'hydrogène lié sous forme de Si-H [4].

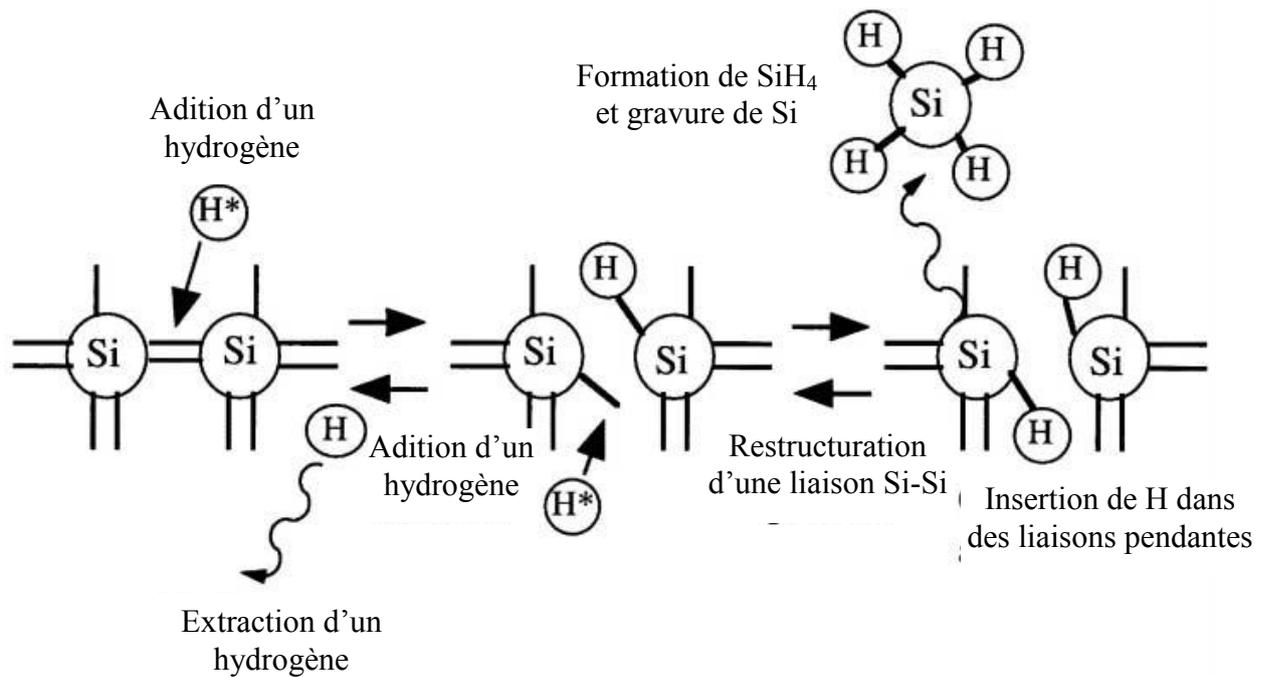


Fig. III.1: Schématisation des réactions de l'hydrogène atomique avec la matrice de silicium.

III- CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

III-1. Préparation des échantillons

Les couches minces de a-Si:H ont été préparées puis immédiatement exposées au plasma H_2 dans le réacteur PECVD décrit dans le chapitre II. La température de dépôt est généralement de 230 °C. Des lames de verre Corning, de dimension 1 pouce par 1 pouce et d'épaisseur 1 mm sont utilisées comme substrats pour les dépôts.

Les conditions de dépôt sont les suivantes: 10 SCCM (standard cm^3/min) de flux de silane, une pression de gaz de 70 mTorr et 3 W de puissance RF. Pour les couches dopées, le dopage est obtenu par addition de gaz dopant (du diborane B_2H_6 ou du tri-méthyle de bore $B(CH_3)_3$ pour le dopage de type p et de la phosphine PH_3 pour le dopage de type n), dilué à 2% dans de l'hydrogène, de façon à augmenter la pression des gaz de 5 mTorr. Pour éviter toute oxydation, les échantillons sont immédiatement exposés au plasma d'hydrogène.

III-2. Conditions de plasma d'hydrogène

Le traitement au plasma d'hydrogène est effectué sous une pression de gaz H_2 variant de 0.5 à 2 Torr, une puissance RF allant de 5 à 30 W, et une température de traitement variant de 50 à 250 °C. Avant chaque expérience, les parois de la chambre de dépôt sont soigneusement nettoyées pour enlever tout dépôt de a-Si:H. Cette précaution est absolument nécessaire pour éviter, ou du moins minimiser, tout effet de transport chimique de radicaux de silicium durant le traitement au plasma H_2 de nos échantillons [8].

Nous avons étudié des couches minces (50 - 60 nm) de a-Si:H afin de suivre le processus de gravure de la couche jusqu'à sa fin. D'autres couches "plus épaisses" (~ 200 nm) ont servi à réaliser une étude plus fine de l'état stationnaire de la cinétique de formation de la couche du matériau modifiée par l'hydrogène.

IV- MODIFICATIONS DE LA REPOSE OPTIQUE DE a-Si:H PAR L'HYDROGENE : ETUDE PAR SIMULATION

IV-1. Couche semi infinie de a-Si:H

Quand une couche mince de a-Si: H est exposée au plasma H_2 , une augmentation du contenu d'hydrogène et la formation de vides microscopiques modifient les propriétés optiques au sein d'une certaine épaisseur de l'échantillon que nous désignerons par la couche modifiée par l'hydrogène ou par la couche riche en hydrogène [9]. Pour déterminer l'excès en hydrogène f_H dans cette couche, nous avons adopté l'approche de Mui et Smith, qui suppose que les unités de base polarisables sont des tétraèdres Si-Si_{4-n}H_n [10]. Pour cela, nous supposons que tous les atomes d'hydrogène fournis par le plasma H_2 se sont principalement incrustés dans la matrice sous forme de liaisons Si-H. Par conséquent, la couche modifiée est considérée comme un mélange du matériau initial (même fonction diélectrique que le volume du matériau non affecté par le plasma) et une fraction volumique supplémentaire f_H de liaisons Si-Si converties en liaisons Si-H et une fraction volumique de vide f_V [11]. La fonction diélectrique effective de la couche affectée par le traitement plasma d'hydrogène peut être ainsi calculée par la théorie des milieux effectifs.

Pendant longtemps les effets de l'hydrogène sur les propriétés optiques de a-Si:H ont été interprétés en termes d'augmentation de la porosité du film [5, 12-13]. Par exemple, la couche d'incubation (ou de transition) conduisant à la croissance de μc -Si:H sur un substrat de a-Si:H

était, au départ, décrite comme une couche "très poreuse". Les auteurs n'avaient pas, à l'époque, les outils nécessaires pour leur permettre de prendre en compte correctement la contribution d'un excès d'hydrogène à la fonction diélectrique de la couche. Nous allons, dans ce qui suit, montrer que l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice Si induit, dans la réponse optique du matériau, des changements plus complexes que ne le ferait une simple augmentation de la porosité du film.

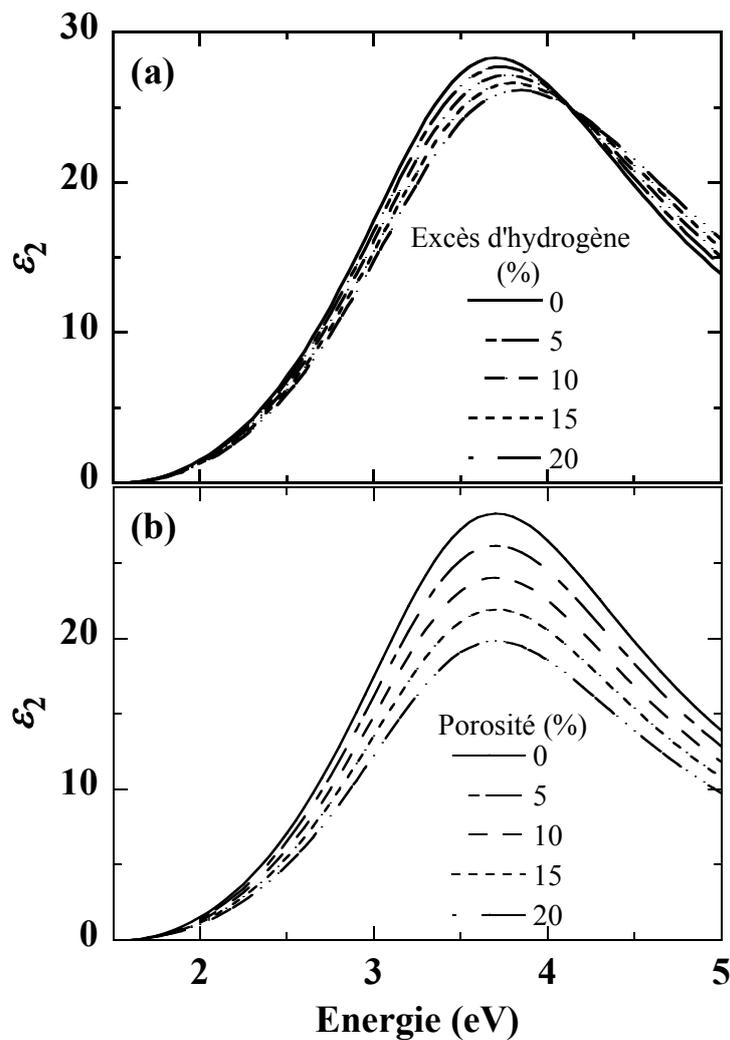


Fig. III.2: Spectres $\epsilon_2(E)$ calculés d'une couche semi infinie et lisse de a-Si:H illustrant les effets : d'un excès d'hydrogène (a) et d'une augmentation de la porosité (b).

Dans la figure III.2 nous avons représenté les spectres calculés de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(E)$ d'une couche semi-infinie et lisse de silicium amorphe a-Si: avec, d'une part un excès d'hydrogène f_H , augmentant de 0 à 20% (Fig. III.2a), et d'autre part une porosité (fraction volumique de vide f_V) croissante de 0 à 20% (Fig. III.2b). Le caractère

amorphe du matériau est caractérisé par un large pic autour de 3.6 eV dont la hauteur et la position en énergie peuvent être affectées. Les spectres de la figure III.2 montre clairement les différences suivantes:

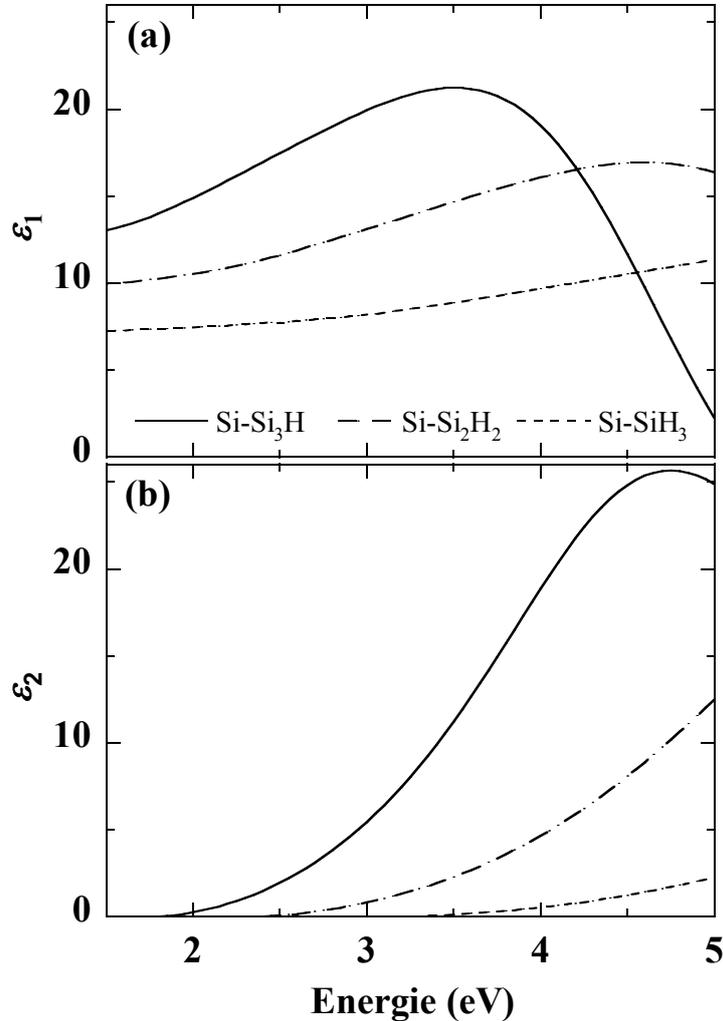


Fig. III.3: Fonction diélectrique $\epsilon(E)$, entre 1.5 et 5 eV, de Si-Si₃H, Si-Si₂H₂ et Si-SiH₃ respectivement.

(a) : partie réelle $\epsilon_1(E)$

(b) : partie imaginaire $\epsilon_2(E)$

- i) Pour une même fraction volumique, la porosité affecte plus sensiblement la hauteur du pic de $\epsilon_2(E)$.
- ii) Alors qu'une augmentation de la porosité diminue considérablement la hauteur du pic de $\epsilon_2(E)$ sans aucun changement dans sa position en énergie (Fig. III.2b), une hydrogénation supplémentaire entraîne une baisse, de moindre importance, de $\epsilon_2(E)$ accompagnée d'un décalage de sa position vers les hautes énergies (Fig. III.2a) [10, 14].

Comme le montre la figure III.3, cet effet est dû à la fonction diélectrique de Si-Si₃H dont la partie imaginaire $\varepsilon_2(E)$ présente un pic plus décalé en énergie que celui du silicium amorphe et qui se situe vers 5 eV [10].

Ainsi, l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice de Si induit, dans la fonction diélectrique du matériau, des changements plus complexes que ne le ferait une simple augmentation de la porosité de la couche, comme il a été considéré pendant longtemps [5, 12-13]. En plus des effets induits sur le volume du matériau (Fig. III.2), la gravure par l'hydrogène peut induire des effets de surface, tels une rugosité de surface, qui peut également affecter la réponse optique du matériau.

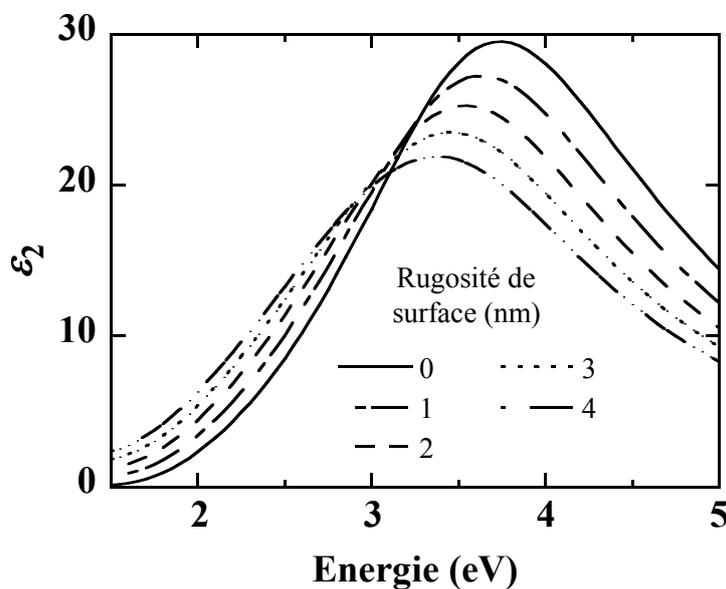


Fig. III.4: Spectres $\varepsilon_2(E)$ calculés d'une couche semi infinie et lisse de a-Si:H illustrant les effets d'une augmentation de la rugosité des surface.

La figure III.4 représente les spectres calculés $\varepsilon_2(E)$ d'un couche semi infinie de a-Si:H avec une rugosité de surface variant de 0 à 4 nm. La rugosité de la surface est modélisée par un mélange de 50 % de la même matière que le volume du matériau et de 50 % de vide. Lorsque la rugosité de surface augmente, le pic de $\varepsilon_2(E)$ subit une baisse drastique accompagnée d'un décalage vers les faibles énergies [14]. En conclusion, la distinction entre les contributions des effets de volume et des effets de surface reste un problème posé dans l'étude des propriétés optiques des couches minces. C'est pourquoi un modèle optique adéquat est toujours nécessaire afin de séparer la contribution de chacun de ces effets.

IV-2. Couche mince de a-Si:H

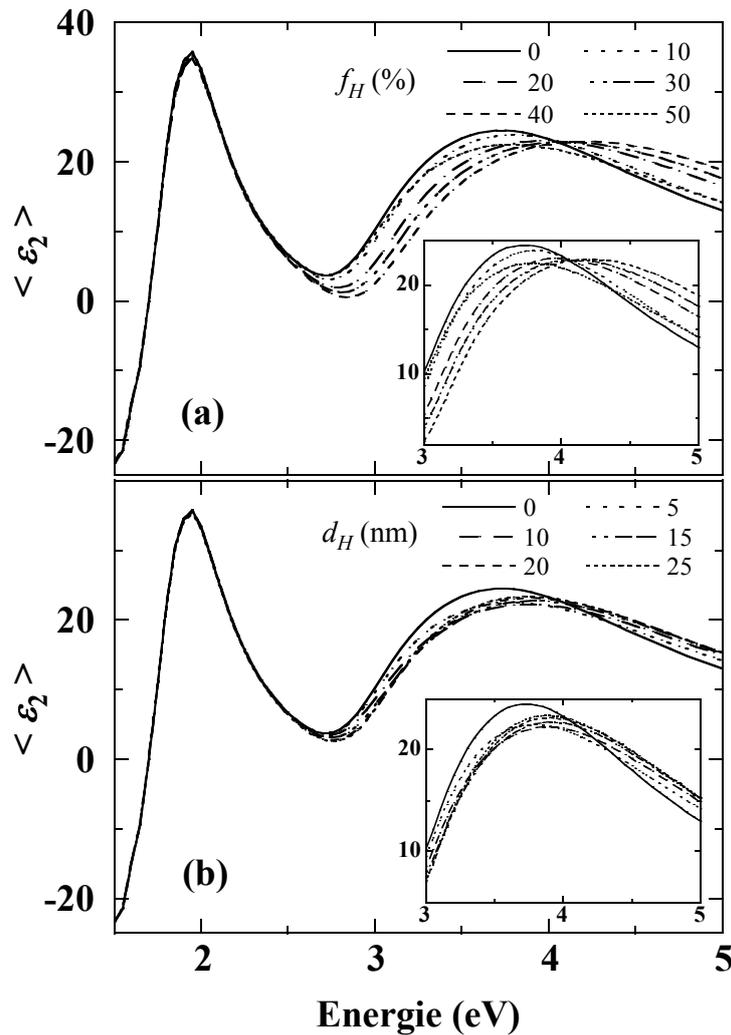


Fig. III.5: Spectres $\langle \varepsilon_2 \rangle$ calculés d'une couche de a-Si:H de 50 nm d'épaisseur sur un substrat de verre, illustrant les effets dus à la formation d'une couche riche en hydrogène :
 (a) avec une épaisseur $d_H = 25$ nm et un excès d'hydrogène f_H variant de 0 à 50 %.
 (b) avec une épaisseur d_H variant de 0 à 25 nm et un excès d'hydrogène $f_H = 20$ %.
 Dans tous les cas, l'épaisseur totale de la couche reste égale à 50 nm. L'insert focalise sur le pic de $\langle \varepsilon_2 \rangle$.

Sur la figure III.5 sont présentés des spectres calculés illustrant les effets induits, par la présence d'une couche modifiée par l'hydrogène, sur la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \varepsilon_2(E) \rangle$ d'une couche mince et lisse de a-Si:H, de 50 nm d'épaisseur. Dans la figure III.5a, l'épaisseur de la couche riche en H est $d_H = 25$ nm et son excès d'hydrogène f_H est varié de 0 à 25 %. Les paramètres typiques suivants ont été utilisés dans la

relation de dispersion de Tauc-Lorentz (I.13) de a-Si: H: $E_g = 1.70$ eV ; $\epsilon_1(\infty) = 0.5$; $E_0 = 3.60$ eV ; $A = 200$ eV et $C = 2.30$ eV. Dans la figure III.5b l'excès d'hydrogène dans la couche a été maintenu constant ($f_H = 20$ %), tandis que son épaisseur d_H est variée de 0 à 25 nm. Rappelons que, pour tous les spectres de la figure III.5, l'épaisseur totale de l'échantillon est maintenue constante et égale à 50 nm. Le pic large autour de 3.6 eV, qui caractérise la structure amorphe du matériau, est affecté en hauteur et en position énergétique: La figure III5 montre les modifications suivantes:

- i) Aussi bien une hydrogénation supplémentaire f_H (Fig. III.5a) qu'une augmentation de l'épaisseur d_H de la couche riche en H (Fig. III.5b), diminuent, légèrement mais de façon continue, l'amplitude du pic de $\langle \epsilon_2(E) \rangle$ avec un décalage en énergie vers les fortes énergies.
- ii) La position en énergie des franges d'interférence ainsi que leur amplitude, dépendent de la fonction diélectrique et de l'épaisseur des différentes couches qui forment l'échantillon. Les figures III.5a et III.5b montrent clairement que, puisque l'épaisseur totale du film est maintenue constante (50 nm), les franges d'interférence ne sont quasiment pas affectées par la variation de l'épaisseur ou de l'excès d'hydrogène de la couche riche en H. Cette observation confirme que les variations de la fonction diélectrique de a-Si:H, dues à la couche riche en H, restent malgré tout faibles. Par conséquent, les franges d'interférence seront plutôt sensibles à la modification de l'épaisseur totale du film.

V- ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE DE GRAVURE DE a-Si:H

V-1. Couche très mince de a-Si:H intrinsèque

La figure III.6 présente l'évolution de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \epsilon_2 \rangle$ d'une couche fine (54 nm) de a-Si:H intrinsèque, déposée à 230 °C, durant son exposition au plasma H₂ à la même température. Les conditions de plasma H₂ sont les suivantes: 5 W de puissance RF et 0.5 Torr de pression H₂. La présence de franges d'interférence dans la réponse optique d'un film optiquement mince est utile pour une détermination précise de son épaisseur. Les effets de l'exposition plasma H₂ sur la réponse optique de l'échantillon montrent une évolution en 3 étapes:

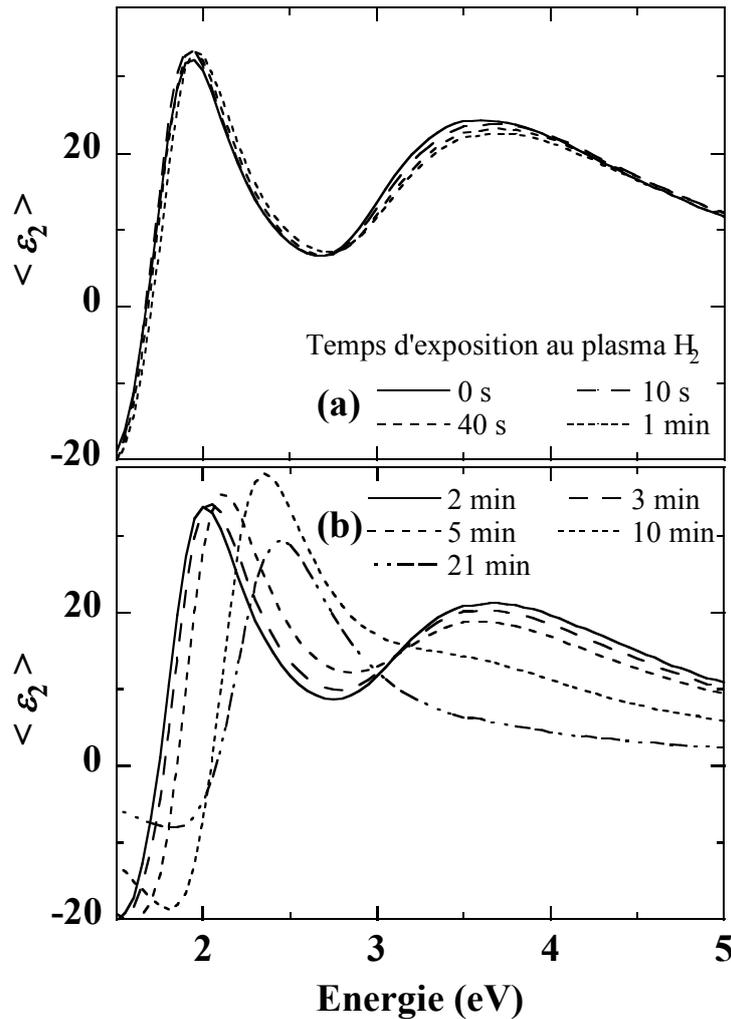


Fig. III.6: Spectres $\langle \varepsilon_2 \rangle$ d'une couche de a-Si:H intrinsèque d'épaisseur 54 nm après différents temps d'exposition au plasma H₂ à 230 °C:
 (a) : Pendant la première minute.
 (b) : Au-delà de 2 minutes.

- i) Au cours de la première minute d'exposition au plasma d'hydrogène (Fig. III.6a), le pic de $\langle \varepsilon_2 \rangle$ s'affaisse lentement avec un léger déplacement vers les fortes énergies signe d'une diffusion de l'hydrogène et de la formation d'une couche riche en H [11, 15]. Dans le même temps, aucun changement majeur ne se produit dans la région des franges d'interférence indiquant que la vitesse de gravure n'est pas encore significative. Il faudra noter la similitude avec les spectres calculés de la figure III.5, où l'épaisseur totale du film a été maintenue constante.

- ii) Jusqu'à 5 minutes de traitement au plasma d'hydrogène (Fig. III.6b), l'amplitude du pic de $\langle \epsilon_2 \rangle$ diminue lentement alors que les franges d'interférence se déplacent clairement vers les hautes énergies.
- iii) Au-delà de 20 minutes de traitement au plasma d'hydrogène, le pic de $\langle \epsilon_2 \rangle$ s'affaïsse considérablement ce qui indique qu'il ne reste plus que très peu de matière avant d'atteindre le substrat.

V-2. Modèle optique

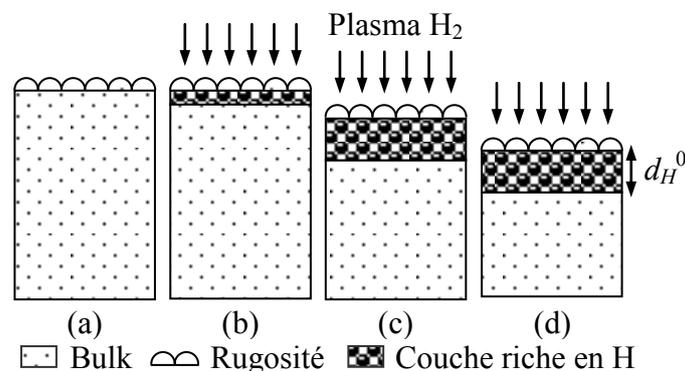


Fig. III.7: Schéma du modèle optique utilisé pour interpréter les effets du plasma H₂ sur une couche de a-Si:H:
 (a): La couche avant exposition au plasma d'hydrogène.
 (b): Une couche riche en H commence à se former et gravure de l'échantillon.
 (c) et (d): La couche riche en H atteint son épaisseur stationnaire (d_H^0).

Les spectres ellipsométriques de la figure III.6 sont interprétés dans le cadre du modèle optique schématiquement représenté sur la figure III.7. Rappelons que ce modèle a été confirmé par plusieurs techniques de caractérisation *ex situ* [16, 17]. L'échantillon, après dépôt, est constitué d'une couche de volume recouverte d'une rugosité de surface considérée comme un milieu effectif formée de 50 % du matériau et 50 % de vide. L'ajustement des mesures ellipsométriques permet d'accéder, entre autres, à la fonction diélectrique du matériau a-Si:H déposé. Dès l'allumage du plasma H₂ une sous-couche riche en H commence à se former, accompagnée de la gravure de l'échantillon. L'ajustement des spectres ellipsométriques permet d'accéder à l'épaisseur et à la composition de chaque couche du modèle optique de la figure III.7, à savoir l'épaisseur de la rugosité de surface (d_R), l'épaisseur

de la couche riche en H (d_H) et sa composition et l'épaisseur du volume (bulk) du matériau non affectée (d_B).

V-3. Cinétique de formation de la couche riche en hydrogène

Dans ce qui suit, nous allons mettre l'accent sur l'évolution temporelle de d_H lors de l'exposition au plasma H_2 . Sur la figure III.8 nous avons représenté l'évolution, au cours du temps d'exposition au plasma H_2 , de l'épaisseur totale du film ($d_T = d_B + d_H + d_R$) ainsi que de l'épaisseur (d_H) de la couche modifiée par l'hydrogène, jusqu'à la gravure complète de l'échantillon. Ces épaisseurs sont déterminées à partir de l'ajustement des spectres d'ellipsométrie de la figure III.6. L'excès d'hydrogène dans la couche riche en H atteint 12 ± 1 % au niveau du plateau d_H^0 . La figure III.8a montre que l'épaisseur de la couche décroît avec une vitesse de gravure $v_G = 1.55$ nm/min pendant les 10 premières minutes d'exposition au plasma (pendant la formation de la couche riche en H). Ensuite, la vitesse de gravure passe à $v_G = 2.20$ nm/min pendant l'érosion de la couche riche en H. L'évolution temporelle de d_H (Fig. III.8b) montre une évolution en 3 étapes:

- i) une forte augmentation au cours des premières secondes de plasma, en raison de la diffusion de l'hydrogène dans la couche de a-Si:H, pour atteindre un maximum d_H^0 au bout de 5 minutes,
- ii) un plateau $d_H^0 = 26 \pm 1$ nm, qui dure jusqu'à la 12^{ème} minute de l'exposition au plasma d'hydrogène,
- iii) et enfin, une diminution quasi-linéaire jusqu'à la disparition complète de cette couche 15 minutes plus tard.

L'ellipsométrie, comme l'absorption infrarouge, ne détecte que les atomes d'hydrogène liés à Si [18] et est insensible à l'hydrogène non lié. Les atomes d'hydrogène, apportés par le plasma, finissent pas être piégés par les liaisons pendantes ($-Si$), déjà existantes ou créées par le transport de l'hydrogène. L'interaction de l'hydrogène atomique avec une matrice de Si par l'intermédiaire de liaisons pendantes ($-Si$) peut faire intervenir quatre types de réactions, addition, abstraction, insertion et gravure [19]:

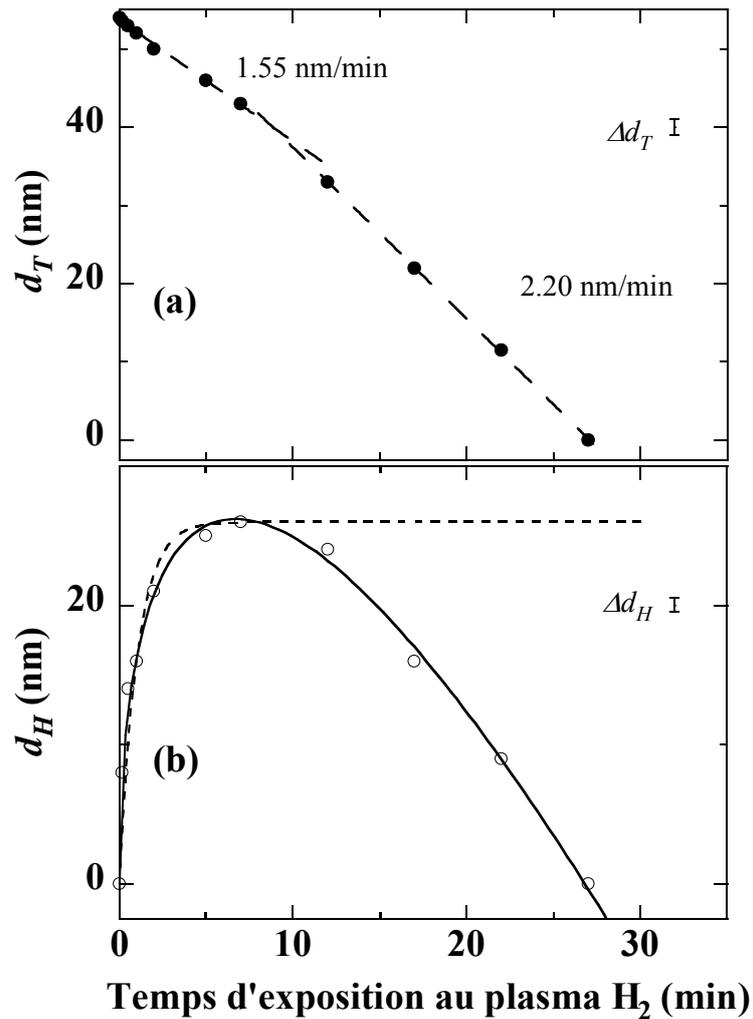
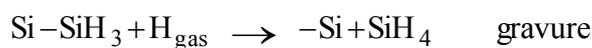
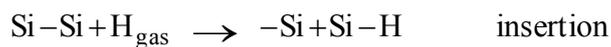
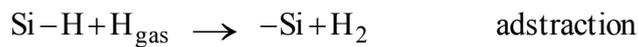


Fig. III.8: Evolution au cours du temps d'exposition au plasma de:
 (a): l'épaisseur totale de l'échantillon (d_T),
 (b): l'épaisseur de la couche riche en H d_H .
 Les droites et les courbes sont tracées à titre d'indication.
 Les segments indiquent les barres d'erreur maximales.



(III.2)

La contribution relative de chaque réaction dépend à la fois de la phase gaz (le flux d'atomes d'hydrogène, leur énergie, le bombardement ionique, etc) et de la phase solide

(cristallinité et orientation cristallographique de l'échantillon, son dopage, sa couverture en hydrogène en surface, etc) et également de la température du substrat [20].

L'évolution en temps de l'épaisseur de la couche riche en H $d_H(t)$ résulte des interactions entre H et Si, qui se produisent à la surface et dans la sous-couche proche de la surface, sont essentiellement contrôlées par l'insertion des atomes dans la couche et la gravure de la surface (3^{ème} et 4^{ème} réactions de (III.2)). D'après la réaction d'insertion de H, la vitesse de post-hydrogénation v_H doit croître proportionnellement à la concentration C_H d'atomes d'hydrogène incident sur la surface de l'échantillon:

$$v_H = k_H C_H \quad \text{(III.3)}$$

où k_H (en $\text{nm.cm}^3.\text{s}^{-1}$) est la constante d'insertion de l'hydrogène. Par contre, la vitesse de gravure v_G va dépendre de C_H et de d_H . On supposera une relation simple de la forme :

$$v_G = k_G C_H d_H \quad \text{(III.4)}$$

avec k_G (en $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$) la constante de gravure du silicium.

Le mouvement des deux frontières de la couche riche en H détermine l'évolution en temps de son épaisseur $d_H(t)$. D'une part, l'insertion de l'hydrogène fait progresser la couche riche en H vers le volume de l'échantillon. D'autre part, le processus de gravure de la surface fait reculer son autre limite (en contact avec le plasma) à la vitesse v_G . Par conséquent, tant que l'hydrogène qui diffuse n'atteint pas le substrat, la variation $d(d_H)$ de l'épaisseur de la couche riche en H, pendant un petit laps de temps dt , résultera de la différence entre les vitesses d'insertion de l'hydrogène et de gravure de la surface :

$$d(d_H) = (v_H - v_G)dt = C_H(k_H - k_G d_H)dt \quad \text{(III.5)}$$

L'équation (III.5) indique que, tant que l'épaisseur du volume du matériau est suffisante, la cinétique de formation de la couche riche suit une cinétique du 1^{er} ordre:

$$d_H(t) = d_H^0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (\text{III.6})$$

où $d_H^0 = k_H/k_G$ est l'épaisseur de la couche riche en H en régime permanent, qui correspond à l'équilibre entre les processus d'insertion de l'hydrogène et la gravure de la surface, et la constante de temps est donnée par $\tau = 1/C_H k_G$.

Récemment, Bianco *et al.* [20] ont interprété la formation de la couche riche en H sur des substrats c-Si (100), sous l'effet d'un plasma d'hydrogène atténué, dans le cadre d'un modèle similaire basé sur l'insertion de l'hydrogène et ces auteurs aboutirent à une relation similaire à notre équation (III.6).

V-4. Couche "épaisse" de a-Si:H intrinsèque

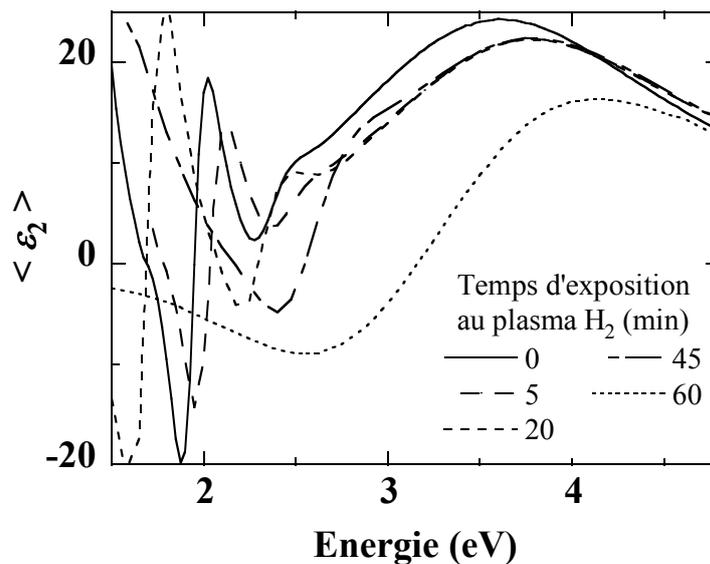


Fig. III.9: Spectres $\langle \epsilon_2 \rangle$ d'une couche de a-Si:H intrinsèque d'épaisseur 200 nm après différents temps d'exposition au plasma H₂ à 250 °C:

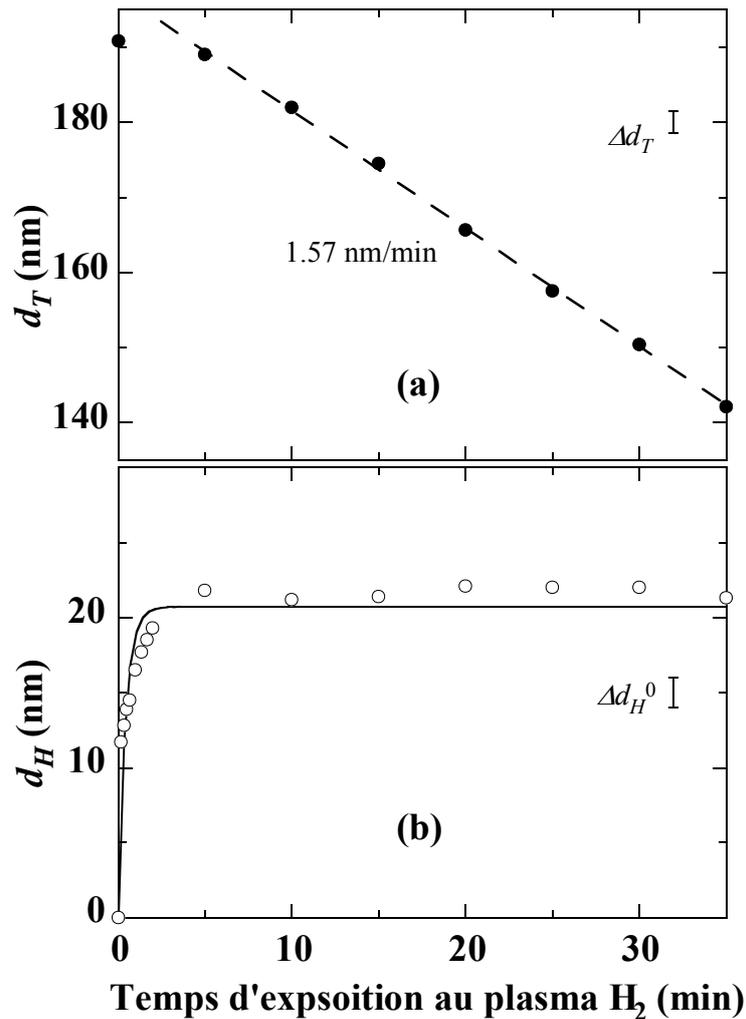


Fig. III.10: Evolution au cours du temps d'exposition au plasma de:
 (a): l'épaisseur totale de l'échantillon (d_T), la droite de moindres carrés en pointillés indique une vitesse de gravure moyenne de 1.57 nm/min.
 (b): l'épaisseur de la couche riche en H d_H . La courbe représente un ajustement à l'aide de l'équation (III.6).
 Les segments indiquent les barres d'erreur maximales.

Il est évident que l'équation (III.6) n'est valable que tant la couche riche en H reste loin du substrat. Dans le cas de la couche très mince de a-Si:H de la figure III.8, d'épaisseur 54 nm, l'évolution temporelle $d_H(t)$ semble vérifier cette équation jusqu'à 10 minutes d'exposition au plasma H₂ (courbe en pointillés de la figure III.8b). Afin de mettre encore mieux en évidence la cinétique du 1^{er} ordre de $d_H(t)$, et notamment la valeur de l'épaisseur en régime permanent d_H^0 de la couche riche en H, nous avons traité des couches de a-Si:H plus épaisses dans les mêmes conditions de plasma H₂. Dans la figure III.9 sont présentés les spectres de $\langle \epsilon_2 \rangle$ d'une couche a-Si:H intrinsèque d'épaisseur 200 nm après différents temps d'exposition

au plasma H_2 . En comparaison avec la couche plus mince de a-Si:H (Fig. III.6), la différence la plus importante réside dans le fait qu'entre 5 et 45 minutes de traitement par plasma d'hydrogène, le pic de $\langle \epsilon_2 \rangle$ reste constant, malgré le déplacement des franges d'interférence. Cela indique que la couche riche en hydrogène a atteint son état d'équilibre. Au-delà de 45 minutes d'exposition au plasma, le pic de $\langle \epsilon_2 \rangle$ baisse de façon drastique indiquant que le front de diffusion de l'hydrogène s'est rapproché du substrat.

Dans la figure. III.10 nous avons représenté l'évolution en temps de l'épaisseur totale de l'échantillon d_T (Fig. III.10a) ainsi que celle de la couche riche en H d_H (Fig. III.10b), déduite de l'ajustement des spectres d'ellipsométrie de la figure III.9. La figure III.10a montre que l'épaisseur du film varie peu au cours des 5 premières minutes de traitement au plasma H_2 . La figure III.10b montre que cette durée correspond à l'étape de formation de la couche riche en H avec une constante de temps $\tau \approx 24.6 \pm 0.4$ s. Après cela, l'épaisseur de la couche diminue de façon linéaire avec une vitesse de gravure moyenne de 1.60 nm/min, lorsque d_H atteint un état d'équilibre $d_H^0 = 20.6 \pm 0.7$ nm.

VI- EFFETS DE LA TEMPERATURE

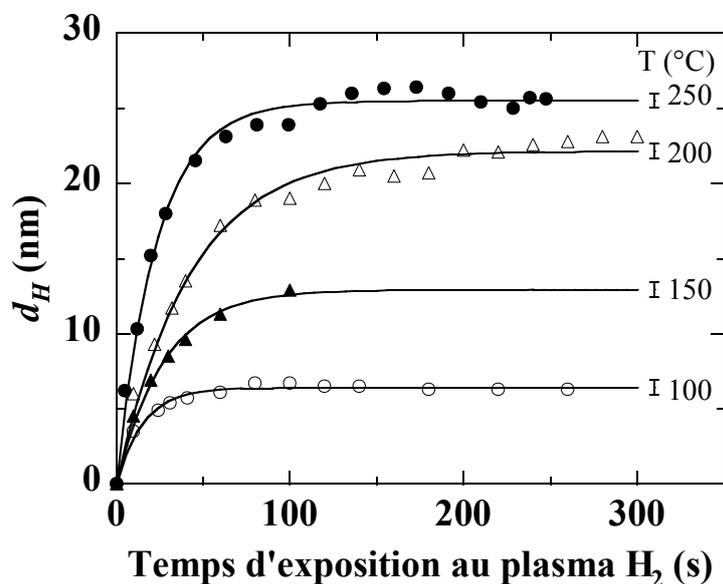


Fig. III.11: Evolution de l'épaisseur de la couche riche en H d_H durant l'exposition au plasma H_2 d'une couche de a-Si:H de 200 nm d'épaisseur à différentes températures. Les courbes sont des ajustements à l'aide de l'équation (III.6). Les segments indiquent les barres d'erreur maximales.

La température est un paramètre clé dans les phénomènes de diffusion. La diffusion de l'hydrogène dans le silicium est activé thermiquement et augmente selon une loi d'Arrhenius avec la température [16, 21, 22-24]. Dans la figure. III.11 nous avons tracé l'évolution de d_H , durant les 5 premières minutes d'exposition au plasma H_2 à différentes températures, d'une couche de a-Si:H intrinsèque de 200 nm d'épaisseur. Il est important de noter que la température agit à la fois sur la valeur du palier d_H^0 et sur celle de la constante de temps τ . En effet, sur la figure III.12 nous avons présenté les valeurs de d_H^0 (Fig. III.12a) et de τ (Fig. III.12b) pour différentes couches minces de a-Si:H intrinsèque (de différentes épaisseurs) lorsque la température, à laquelle le traitement au plasma est réalisé, augmente de 100 à 250 °C. La figure III.12a montre que, dans l'intervalle de température étudié, d_H^0 augmente presque linéairement avec la température avec un taux de 13 nm/100 °C. A titre de comparaison, d_H^0 est au moins un ordre de grandeur plus faible dans le cas du silicium cristallin (c-Si) exposé au plasma H_2 dans des conditions similaires [20]. Cette remarque confirme, d'une part, le fait que a-Si:H soit plus vulnérable vis à vis de l'hydrogène atomique, en particulier aux températures élevées, et d'autre part, la sélectivité de gravure du silicium amorphe par rapport au silicium cristallin. La constante de temps τ (Fig. III.12b) montre une évolution irrégulière avec un maximum à $T = 200$ °C.

Si nous analysons plus finement la dépendance en température des deux paramètres de la cinétique de formation de la couche riche en H (équation (III.6)), nous aurons la confirmation que leur dépendance en température n'est pas régulière. En effet, d_H^0 et τ sont activées thermiquement comme le montre les courbes d'Arrhenius de la figure III.13, et leur dépendance en température présente un changement brusque au voisinage de $T = 200$ °C La figure III.13a montre que l'énergie d'activation de d_H^0 passe de 0.19 eV à $T < 200$ °C à 0.05 eV à des températures plus élevées, une valeur proche de celle observée dans le cas de c-Si [20]. En effet, Bianco *et al.*, dans la même gamme de température, ont mesuré une énergie d'activation constante de 0.06 eV pour, à la fois, d_H^0 et τ , dans le cas du silicium cristallin [20]. L'énergie d'activation de τ change brusquement de 0,15 eV à une valeur négative de -0.26 eV de part et d'autre de $T = 200$ °C (Fig. III.13b). Une telle discontinuité, dans le cas de a-Si:H non dopé, doit être liée à la température d'équilibre thermique des défauts dans ce matériau [25]. En effet, il est bien établi que la densité de défauts dans a-Si:H atteint l'équilibre au-dessus d'une température T_E comprise entre 190 et 230 °C [26-28]. Au-dessus de T_E , la densité de défauts augmente avec la température, avec une énergie d'activation au voisinage de 0.2 eV [25]. En dessous de T_E , la densité de défauts dépend de l'histoire

thermique de l'échantillon. Un tel effet doit, sans aucun doute, avoir une incidence sur la densité de pièges à hydrogène dans le matériau.

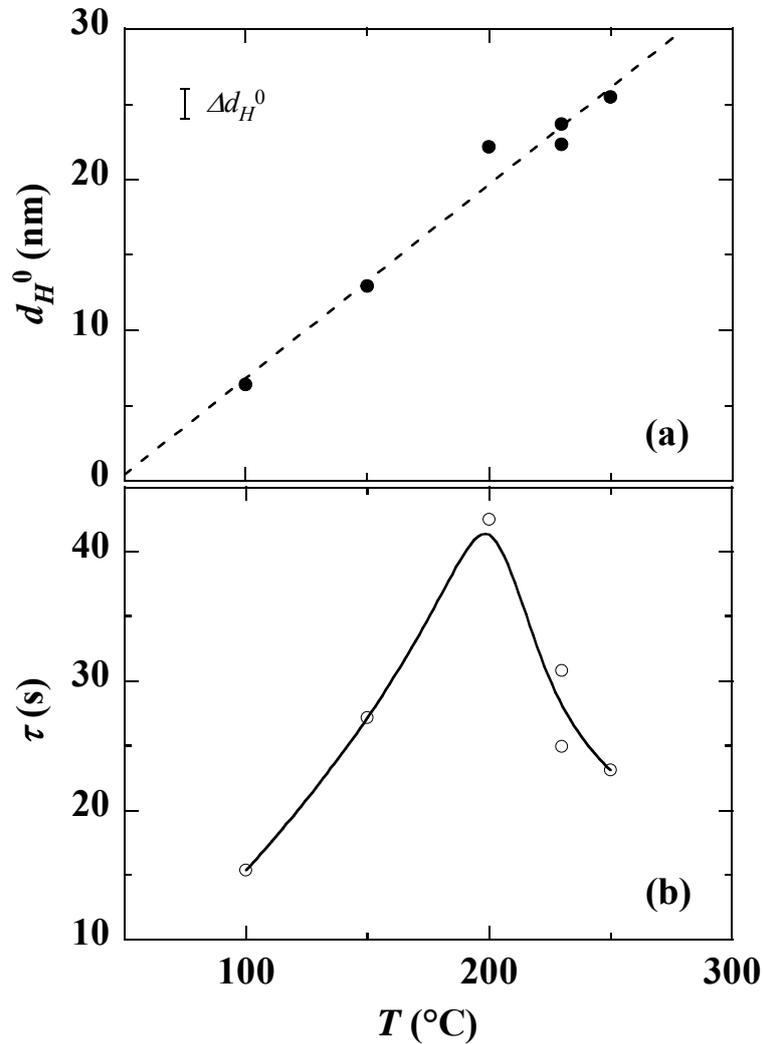


Fig. III.12: Evolution en fonction de la température du traitement au plasma H_2 de ;
 (a) : l'épaisseur d_H^0 de la couche riche en H à l'équilibre,
 (b) : et de sa constante de temps τ de formation.
 Les segments indiquent les barres d'erreur maximales.

Le rapport d_H^0/τ représente, en quelque sorte, la vitesse à laquelle se forme la couche riche en H. Par conséquent, nous allons identifier ce rapport à la vitesse d'insertion de l'hydrogène v_H :

$$v_H = \frac{d_H^0}{\tau} \quad (\text{III.7})$$

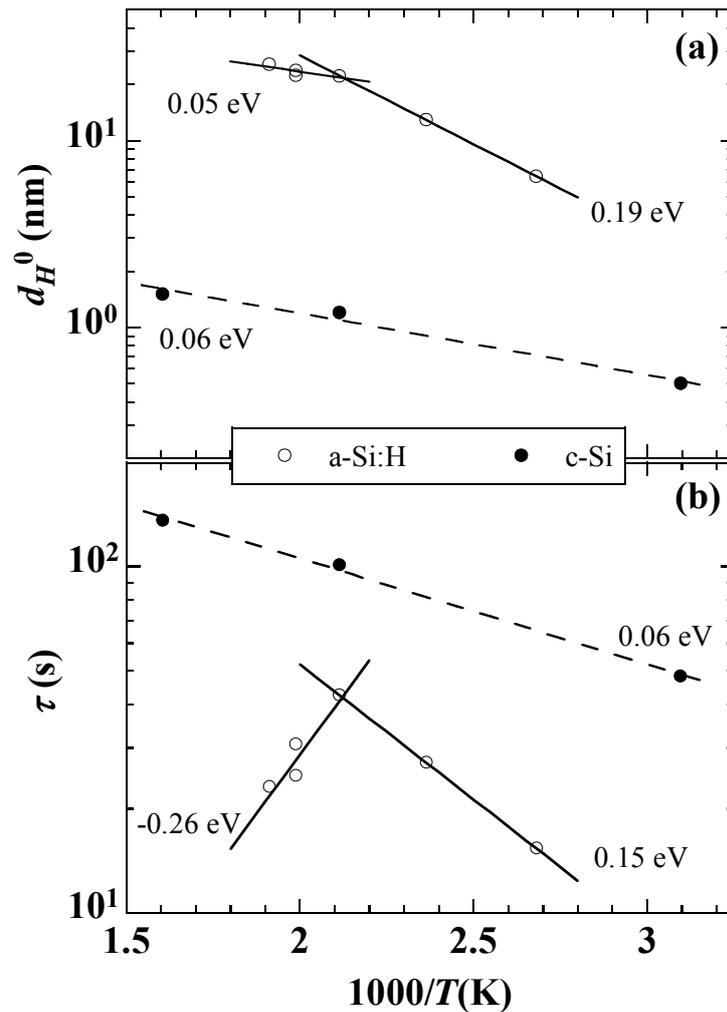


Fig. III.13: Courbes d'Arrhenius de:
 (a) l'épaisseur d_H^0 de la couche riche en H à l'équilibre,
 (b): la constante de temps de sa formation τ .
 Sont également représentées les valeurs pour c-Si [20].

Nous avons tracé, sur la figure III.14, l'évolution de v_G , et v_H en fonction de la température du traitement au plasma H_2 . L'activation thermique de la diffusivité de l'hydrogène conduit à une diminution rapide de la vitesse de gravure de près d'un facteur 3 (de 3.3 nm/min à 100 °C à 1.3 nm/min à 250 °C) dans la plage de température explorée. Au contraire, v_H augmente avec la température de 25.0 à 66.1 nm/min. Pour les deux cas, la variation est plus rapide au-delà de 200 °C. En comparaison avec les valeurs de v_H de c-Si [20], les résultats de la figure III.14 montrent que la vitesse d'insertion de l'hydrogène dans a-Si:H est mille fois plus importante. Le comportement symétrique de v_G , et de v_H ainsi que les valeurs de leurs énergies d'activation thermique suggèrent que v_H est inversement

proportionnelle à la vitesse de gravure. En effet, la figure III.14 montre que le moyenne géométrique de ces deux vitesses reste constante quelle que soit la température, avec quasiment aucune activation thermique (10^{-5} eV) [29]. Ces résultats confirment que l'état stationnaire de la couche riche en H correspond à un équilibre entre l'insertion d'hydrogène et la gravure de la couche.

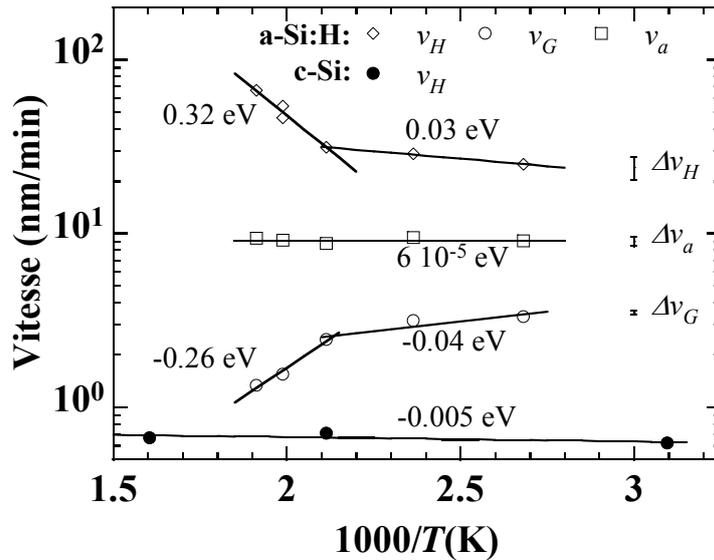
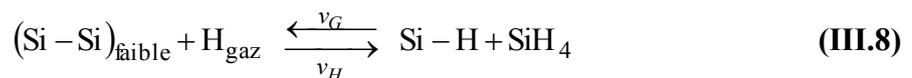


Fig. III.14: Courbes d'Arrhenius de la vitesse de gravure v_G , de la vitesse de formation de la couche riche en H $v_H = d_H^0/\tau$ et de la moyenne géométrique $v_a = \sqrt{v_G v_H}$. Les valeurs des énergies d'activation sont indiquées. Les segments indiquent les barres d'erreur maximales. Sont également représentées les valeurs de v_H pour c-Si [20].

Les résultats des figures III.13 et III.14 nous conduisent à conclure que la formation des la couche riche en H résulte d'un équilibre entre la formation de liaisons Si-H, à la vitesse v_H et de l'espèce volatile SiH_4 à la vitesse v_G :



Comme la densité de liaisons Si-Si faibles disponibles ne dépend que des conditions de dépôt de a-Si:H, et que le flux d'hydrogène atomique, dans la plage de température étudiée,

dépend peu ou pas de la température [30], la constante de la réaction d'équilibre (III.8) sera peu thermiquement activée. En résumé, le fait que la vitesse de formation de la couche riche en H v_H soit inversement proportionnelle à la vitesse de gravure v_G pourrait fournir un moyen supplémentaire de contrôle de la profondeur de pénétration de l'hydrogène, lors de l'interaction des atomes H avec les matériaux à base de a-Si:H.

VII- EFFETS DES PARAMETRES DU PLASMA

Dans une décharge d'hydrogène pur, la pression partielle de l'hydrogène atomique augmente lorsque la puissance RF est augmentée [31-33]. En effet, plus l'énergie injectée dans le plasma est importante et plus le gaz est dissocié pour former de plus en plus d'hydrogène atomique. De même, l'augmentation de la pression du gaz d'hydrogène augmente la concentration de l'hydrogène atomique dans le plasma. Cependant, l'effet de l'augmentation de la pression de H₂ est plus significatif que celui obtenu en augmentant la puissance RF [31-33]. A titre d'exemple, lorsque la pression de H₂ est doublée, la pression partielle d'hydrogène augmente d'au moins un facteur 3 [33].

VII-1. Effets de la puissance de la décharge RF

Dans la figure III.15 ont été regroupées les valeurs de d_H^0 et de f_H de différents échantillons de a-Si:H intrinsèque, ayant différentes épaisseurs, en fonction de la puissance RF du traitement au plasma H₂. La pression du gaz H₂ a été maintenue à 1 Torr et la température de traitement à 250 °C. Lorsque la puissance RF est augmentée de 5 à 30 W, l'excès d'hydrogène f_H dans la couche riche en H augmente de façon linéaire de 5 à 15 %, alors que d_H^0 semble garder une valeur constante proche de 25 nm. La diffusivité de l'hydrogène détermine la longueur de diffusion des atomes H dans la matrice de Si, et par conséquent la valeur de d_H^0 . Il est bien connu que, pour un type de dopage donné, la capacité de diffusion de H dans a-Si:H dépend principalement de la température [34]. De plus, il a été montré qu'elle ne dépend pas, ou du moins très peu, de la puissance RF [21]. Pour toutes ces raisons d_H^0 reste presque constant, en accord avec les résultats de la figure III.15. Par ailleurs, une augmentation de la puissance RF doit conduire à plus de dissociation du gaz réactif [31-33] et ainsi à l'augmentation de la concentration de l'hydrogène atomique C_H incident sur

l'échantillon. En vertu de l'équation (III.3), cette augmentation de la puissance RF améliorera l'insertion des atomes d'hydrogène et, dans le même temps, l'excès d'hydrogène f_H dans la couche affectée par le plasma en accord avec les résultats de la figure III.15.

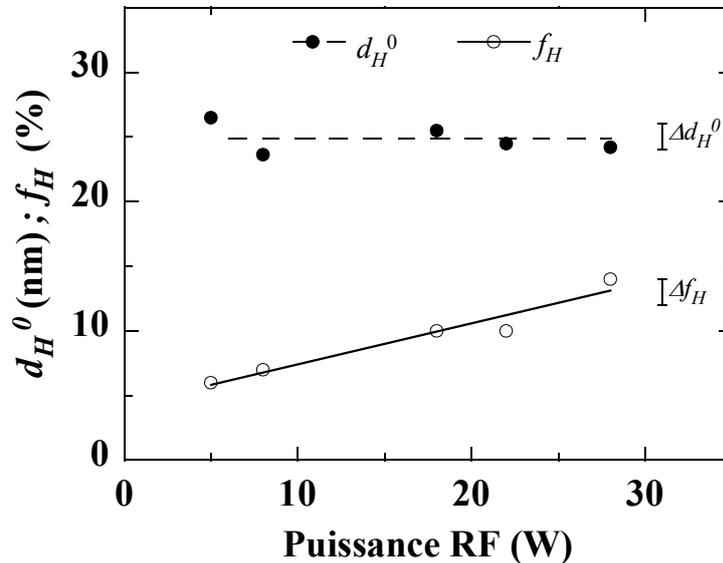


Fig. III.15: Evolution de l'épaisseur d_H^0 de la couche riche en H en régime permanent et de son excès en hydrogène f_H , dans le cas de a-Si:H intrinsèque, en fonction de la puissance RF du plasma H_2 . Les segments indiquent les barres d'erreur maximales.

L'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) d'échantillons de a-Si:H traités par un plasma de deutérium (D_2) confirme la formation de couche riche en H et d'autres l'augmentation de son excès en hydrogène. En effet, la figure III.16 montre le profil en profondeur de deux couches de a-Si:H exposées à un plasma de deutérium avec une puissance RF de 8 W et 28 W respectivement. Avant leur analyse par SIMS, les échantillons sont recouverts d'une couche tampon de a-Si:H de 10 nm d'épaisseur. Les résultats montrent clairement que le contenu en deutérium a presque doublé dans l'échantillon traité à 28 W de puissance RF, tandis que l'étendue de la couche deutérée est d'environ 15 nm et reste quasiment la même dans les deux cas.

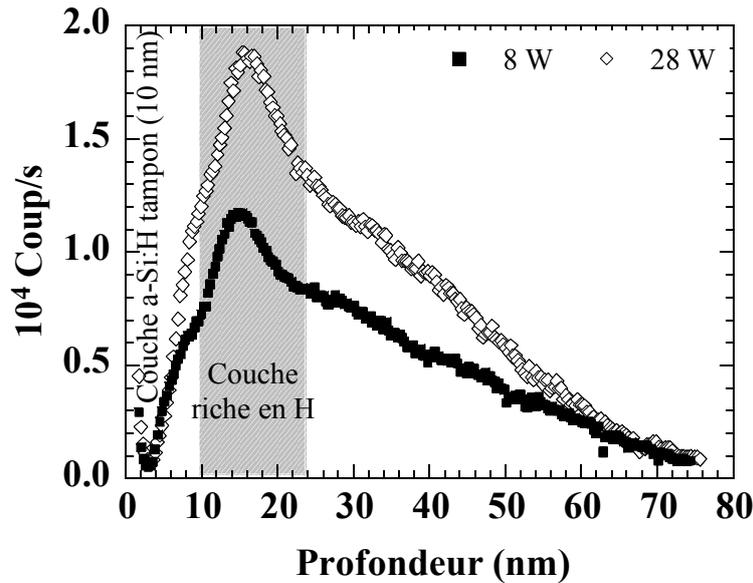


Fig. III.16: Profils SIMS en profondeur de deux échantillons a-Si:H traités par un plasma de deutérium à deux puissances RF. L'épaisseur à l'équilibre d_H^0 de la couche deutérée est quasiment la même tandis que son contenu en D augmente sensiblement avec la puissance RF [35].

VII-2. Effets de la pression de gaz H_2 de la décharge

Dans la figure III.17 sont reportées les valeurs de d_H^0 et de f_H d'échantillons a-Si:H intrinsèques de différentes épaisseurs et exposés à un plasma d'hydrogène sous 22 W de puissance RF et à une pression de H_2 variant de 0.5 à 2 Torr. Dans cette gamme de pression, alors que f_H reste à peu près constant et proche de 11 %, d_H^0 montre une évolution étonnamment irrégulière. Il commence par une forte augmentation de 7 à 24 nm, lorsque la pression augmente jusqu'à 1 Torr, pour tendre à un maximum d'environ 30 nm à 1.5 Torr, puis décroît à 20 nm à 2 Torr. L'augmentation de la pression du gaz H_2 produit plusieurs effets complexes sur la chimie de la décharge d'hydrogène pur [31-33]. Gillis *et al.* ont étudié la gravure de c-Si (100) sous une décharge continue d'hydrogène et mesuré le rendement de la réaction de gravure, défini comme le rapport du nombre d'atomes de Si arrachés sur le nombre d'électrons incidents [36]. Leurs résultats ont révélé que la gravure la plus efficace se situe entre 0.6 et 1.2 Torr de pression du gaz H_2 dans leurs conditions expérimentales. Ces auteurs ont interprété ce comportement par une compétition entre une gravure de la surface de silicium exaltée par les électrons et le dépôt de silicium à partir de la décomposition des produits de gravure (dissociation du silane) induite par les électrons.

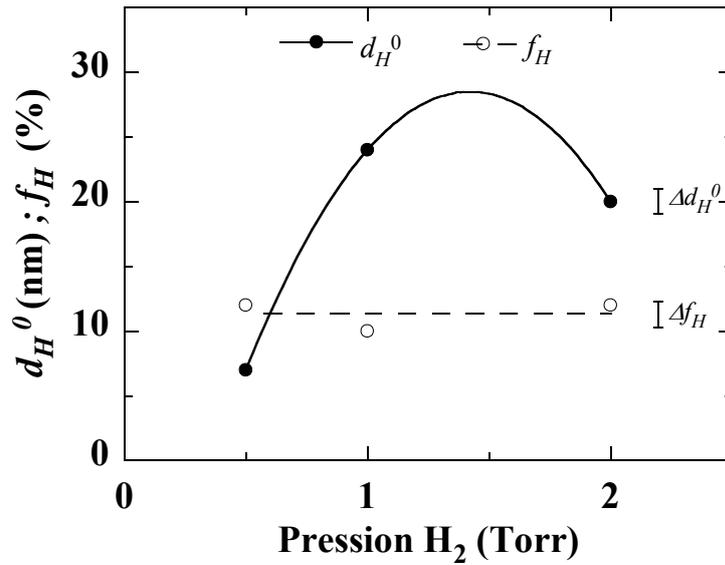


Fig. III.17: Evolution de l'épaisseur d_H^0 de la couche riche en H à l'équilibre et de son excès en hydrogène f_H , dans le cas de a-Si:H intrinsèque, en fonction de la pression de gaz H₂ du plasma. Les segments indiquent les barres d'erreur maximales.

Signalons, enfin, que la gamme de pression (1 - 2 torr) où se produit le changement de tendance de d_H^0 , est également celle où est obtenu le dépôt du silicium polymorphe (pm-Si:H), dans une décharge de silane fortement dilué dans l'hydrogène [37]. Par ailleurs, la zone de la sous-couche riche en hydrogène dans laquelle se produit l'interaction du matériau avec le plasma peut être comparée à la zone de croissance de a-Si:H. En comparaison avec a-Si:H, pm-Si:H est caractérisé par un contenu en hydrogène très supérieur et une diffusivité de H d'un ordre de grandeur inférieur [21]. Il est intéressant de noter que la dépendance en pression de d_H^0 (Fig. III.17) rappelle l'évolution particulière, avec la pression du gaz (SiH₄ + H₂), de la structure et de la densité des liaisons Si-H à 2030 cm⁻¹ dans pm-Si:H [38]. Cependant, d'autres études sont nécessaires pour confirmer une telle similitude et renforcer l'interprétation que nous donnons actuellement à la dépendance de d_H^0 avec la pression de H₂.

VII-3. Effets du dopage du matériau

Dans la figure III.18 sont représentés l'épaisseur d_H^0 et l'excès d'hydrogène f_H de la couche riche en H, ainsi que la vitesse de gravure v_G dans le cas de trois couches minces de a-Si:H de différents dopages: une couche intrinsèque de 54 nm d'épaisseur, une couche dopée au phosphore d'épaisseur 54.5 et une troisième dopée au bore de 60 nm d'épaisseur. Ces couches ont été exposées au plasma H_2 dans les conditions suivantes : 22 W de puissance RF, 1 Torr de pression de H_2 et 250 °C de température du substrat. Les résultats de la figure III.18 conduisent aux conclusions suivantes:

- i) En général, le dopage au bore se distingue des deux autres cas par une valeur plus élevée de d_H^0 (30 ± 2 nm) et une valeur inférieure de v_G (1.20 ± 0.05 nm/min). Nous avons déjà observé un tel comportement particulier dans le cas de la transition amorphe microcristalline dans a-Si:H sous un plasma H_2 [9]. Ce comportement particulier est en accord avec une plus grande diffusivité de l'hydrogène dans le silicium dopé au bore [34] et une plus grande résistance à la gravure du matériau de type p contre les atomes d'hydrogène [39]. En effet, le même effet catalytique de BH_3 qui augmente la vitesse de dépôt de a-Si:H dopé au bore [40, 41], réduit la vitesse de sa gravure par l'hydrogène atomique. Ainsi, la gravure du matériau dopé au bore favorise la formation de radicaux à base d'hydrures de bore, qui ne s'échappent que rarement de la surface. Par conséquent, BH_3 empêche la formation de SiH_4 en améliorant la chimisorption de l'espèce mobile SiH_3 et la désorption simultanée de H_2 [39].
- ii) En comparaison avec le matériau non dopé ($d_H^0 = 26 \pm 1$ nm et $f_H = 12 \pm 1$ %), le dopage de type n est caractérisée par une faible valeur de d_H^0 (17 ± 1 nm) et un f_H plus élevé (18 ± 1 %). Cette différence doit être attribuée à une augmentation, à la fois, de la diffusivité des atomes H [39] et de la densité de pièges à hydrogènes et une réduction de la vitesse de gravure dans le matériau de type n. Nous ne pouvons pas exclure d'autres facteurs électroniques qui peuvent également contrôler l'interaction H/Si en surface [42].

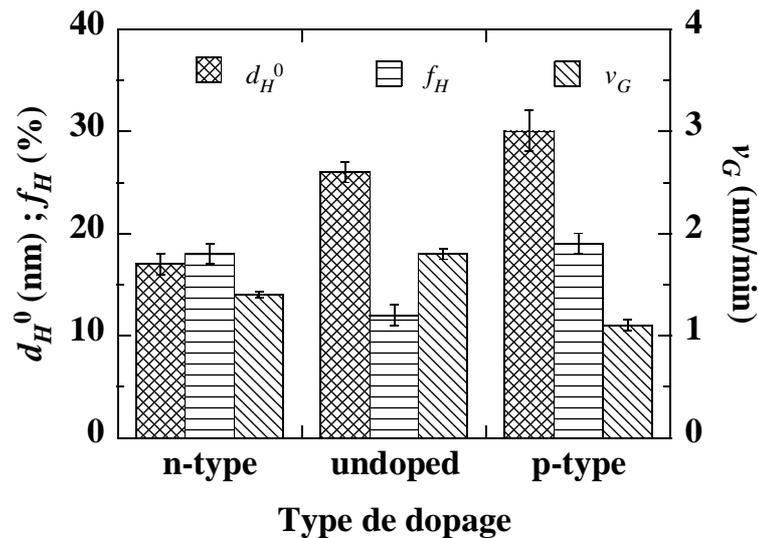


Fig. III.18: Epaisseur d_H^0 et excès d'hydrogène f_H de la couche riche en H et vitesse de gravure v_G dans le cas d'une couche mince de a-Si:H, respectivement, de type n (54.5 nm), intrinsèque (54 nm) et de type p (60 nm). Les barres d'erreur sont indiquées.

VIII- CONCLUSIONS

La cinétique de formation de la couche riche en H, qui se produit lors de la gravure d'une couche mince de a-Si:H par un plasma H_2 , dépend des paramètres du plasma à travers soit son épaisseur en régime permanent d_H^0 ou son excès hydrogène f_H .

- i) L'augmentation de la température de traitement au plasma H_2 augmente d_H^0 ainsi que la constante de temps τ de formation de la couche riche en H. La dépendance en température de ces deux paramètres (d_H^0 et τ) montre une discontinuité au voisinage de $T = 200$ °C qui est également la température d'équilibre des défauts dans a-Si:H. Les vitesses de formation de la couche riche en H et de gravure varient en sens inverse en fonction de la température.
- ii) Une augmentation de la puissance RF de la décharge augmente l'excès d'hydrogène f_H de la couche riche en H sans affecter son épaisseur d_H^0 .
- iii) L'augmentation de la pression du gaz H_2 conduit à une évolution irrégulière de d_H^0 sans impact significatif sur l'excès d'hydrogène f_H .
- iv) Le dopage du matériau affecte également aussi bien les paramètres structuraux (d_H^0 et f_H) de la couche riche en hydrogène que la vitesse de gravure.

IX- BIBLIOGRAPHIE

1. M. J. Kushner, J. Appl. Phys. **62**, 2803 (1987).
2. P. Roca i Cabarrocas, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 3 (2000).
3. D. L. Staëbler and G. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977).
4. S. Guha, Solar Energy **77**, 887 (2004).
5. N. Layadi, P. Roca i Cabarrocas, B. Drévillon and I. Solomon, Phys. Rev. B **52**, 5136 (1995).
6. A. Matsuda, Thin Solid Films **337**, 1 (1999).
7. A. M. C. Ng, L. Dong, W. K. Ho, A. B. Djurisic, M. H. Xie, H. S. Wu, N. Lin, S. Y. Tong, Appl. Surf. Sci. **282**, 156 (2013).
8. C. N. Hinshelwood, *The kinetics of chemical change*, Oxford : Clarendon Press (1940).
9. M. Mews, T. F. Schulze, N. Mingirulli, and L. Korte, App. Phys. Lett. **102**, 122106 (2013).
10. K. Mui and F. Smith, Phys. Rev. B **38**, 10623 (1988).
11. A. Fontcuberta i Morral, P. Roca i Cabarrocas, and C. Clerc, Phys. Rev. B **69**, 125307 (2004).
12. P. Roca i Cabarroca, N. Layadi, B. Drévillon, and I. Solomon, J. Non-Cryst. Solids **198-200**, 871 (1996).
13. S. Hamma and P. Roca i Cabarrocas, J. Appl. Phys. **81**, 7282 (1997).
14. G. F. Feng, M. Katiyar, J. R. Abelson, and N. Maley, Phys. Rev. B **45**, 9103 (1992).
15. A. Hadadj, N. Pham, P. Roca i Cabarrocas, and O. Jbara, J. Appl. Phys. **107**, 083509 (2010).
16. F. Kail, A. Fonctcuberta i Morral, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas and A. Beorchia, Philos. Mag. **21**, 595 (2004).
17. F. Kail, A. Hadjadj and P. Roca i Cabarrocas, Thin Solid Films **126-131**, 487 (2005).
18. I. An, Y. M. Li, C. R. Wronski, and R. W. Collins, Phys. Rev. B **48**, 4464 (1993).

19. C.M. Chiang, S. M. Gates, S. S. Lee, M. Kong, and S. F. Bent, *J. Phys. Chem. B* **101**, 9537 (1997).
20. G. V. Bianco, M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto and G. Bruno, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 16150 (2009).
21. A. Fontcuberta i Morral and P. Roca i Cabarrocas, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **35** 165 (2006).
22. P. V. Santos, and W. B. Jackson, *Phys. Rev. B* **46**, 4595 (1992).
23. N. H. Nickel, W. B. Jackson, and J. Walker, *Phys. Rev. B* **53**, 7750 (1996).
24. S. Yamasaki, U. K. Das, and T. Yasuda, *J. Non-Cryst. Solids* **299-302**, 185 (2002).
25. R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, Cambridge, (1991) p. 169.
26. S. Vignoli, R. Meaudre, and M. Meaudre, *Phys. Rev. B* **50**, 7378 (1994).
27. M. Vanecek, J. Fric, R. S. Crandall, and A. H. Mahan, *J. Non-Cryst. Solids* **164-166**, 335 (1993).
28. T. J. McMahon and R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 412 (1987).
29. A. Hadjadj, G. Djellouli and O. Jbara, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 211906 (2010).
30. G. J. Lockwood, F. H. Helbig, and E. Everhart, *J. Chem. Phys.* **41**, 3820 (1964).
31. T. Novokova, B. Kalache, P. Bulkin, K. Hassouni, W. Morscheidt and P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* **93**, 3198 (2003).
32. L. Marques, J. Jolly, and L. L. Alves, *J. Appl. Phys.* **102**, 063305 (2007).
33. B Kalache, T Novikova, A Fontcuberta i Morral, P Roca i Cabarrocas, W Morscheidt, and K Hassouni, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **37**, 1765 (2004).
34. R. A. Street, J. Kakalios, C. C. Tsai and T. M. Hayes, *Phys. Rev. B* **35**, 1316 (1987).
35. A. Fontcuberta i Morral and P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* **299-302**, 196 (2002)
36. H. P. Gillis, D. A. Choutov, P. A. Steiner IV, J. D. Piper, J. H. Crouch, P. M. Dove, and K. P. Martin, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2475 (1995).

37. P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral, B. Kalache and S. Kasouit, *Solid State Phenom.* **93**, 257 (2003).
38. S. Lebib and P. Roca i Cabarrocas, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **26**, 17 (2004).
39. H. N. Wanka and M. B. Scubert, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, L28 (1997).
40. J. Perrin, Y. Takeda, N. Hirano, Y. Takeuchi, and A. Matsuda, *Surf. Sci.* **210**, 114 (1989).
41. A. Hadjadj, N. Pham, P. Roca i Cabarrocas, and O. Jbara, *J. Vac. Sci. Technol A* **28**, 309 (2010).
41. I. Pankove, C. W. Magee, and R. O. Wance, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 748 (1985).

Chapitre IV

DIFFUSION DE L'HYDROGENE EN PRESENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE

I-	INTRODUCTION	101
II-	PROCEDURE EXPERIMENTALE	102
	II-1. Préparation des jonctions à base de a-Si:H	102
	II-2. Conditions de plasma d'hydrogène	102
III-	MODELE OPTIQUE	103
IV-	JONCTIONS A BASE DE a-Si:H EXPOSEES A UN PLASMA D'HYDROGENE	104
	IV-1. Jonction Cr/i/p	104
	IV-1.a. <i>Mesures ellipsométriques</i>	104
	IV-1.b. <i>Evolution des paramètres structuraux</i>	105
	IV-1.c. <i>Paramètres de la fonction diélectrique de la couche riche en H</i>	107
	IV-2. Jonction Cr/i/n	109
	IV-2.a. <i>Mesures ellipsométriques</i>	109
	IV-2.b. <i>Evolution des paramètres structuraux</i>	111
	IV-2.c. <i>Paramètres de la fonction diélectrique de la couche riche en H</i>	111
V-	DIFFUSION DE L'HYDROGENE EN PRESENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE	114
	V-1. Champ électrique interne d'une jonction à base de a-Si:H	114
	V-2. Modèle de diffusion de l'hydrogène limitée par les pièges	116
	V-3. Recherche d'une solution analytique	119
	V-4. Définition d'une longueur de diffusion	122
VI-	CONSEQUENCES DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LA DIFFUSION	123
	VI-1. Profil de diffusion de l'hydrogène	123
	VI-2. Profondeur de pénétration de l'hydrogène	124
VII-	CONCLUSIONS	125
VIII-	BIBLIOGRAPHIE	127

I- INTRODUCTION

La diffusion de l'hydrogène peut produire des effets contradictoires sur les propriétés optoélectroniques de a-Si:H. Elle peut, d'une part, réduire la densité de défauts par passivation de liaisons pendantes δSi et d'autre part, créer de nouveaux défauts métastables et contribuer au phénomène connu sous le nom d'effet Staebler-Wronski [1].

L'hydrogène diffuse-t-il sous forme neutre ou chargée selon le type de dopage de a-Si:H ? Cette question fait encore débat dans la communauté silicium amorphe. Certains travaux expérimentaux tendent à montrer que, comme pour le silicium cristallin (c-Si), l'hydrogène peut migrer dans a-Si:H intrinsèque sous forme d'ion, chargé positivement ou négativement, ou sous forme d'espèce neutre [2-5]. De leurs expériences de diffusion thermique sous polarisation électrique pulsée, Santos *et al.* ont déduit que les effets du champ électrique sur la migration de l'hydrogène dans a-Si:H sont dus à des variations de la densité de porteurs de charge, dans les régions où existe ce champ électrique, plutôt qu'à un mécanisme de diffusion et de dérive de l'hydrogène sous l'effet du champ électrique [6]. Ils confirment ainsi l'interprétation de Jackson [7] selon laquelle l'excès de porteurs de charge dans les queues de bandes peut favoriser la libération de l'hydrogène à partir de liaisons Si-H. Ces auteurs ont donc conclu que H ne migre pas sous forme chargée dans a-Si:H.

Par ailleurs, Branz *et al.* [8] ont expliqué les profils SIMS de deutérium, obtenus sur des diodes PIN, à base de a-Si:H, sous polarisation électrique, par la diffusion d'hydrogène chargé avec un signe de charge qui dépend du niveau de Fermi et donc du dopage du matériau. Ainsi, l'hydrogène mobile aurait une charge positive dans un matériau de type p, une charge négative dans un matériau de type n, et serait neutre dans a-Si:H intrinsèque. Cette conclusion est confortée par plusieurs travaux théoriques [9, 10] qui montrent que, en fonction du type de dopage du matériau, l'état chargé peut être plus avantageux que l'état neutre, d'un point de vue énergétique, pour l'hydrogène dans a-Si:H.

L'état de charge de l'hydrogène diffusant reste donc encore une question ouverte. Notre travail, dans cette étude, se veut une contribution au peu de travaux expérimentaux réalisés à ce jour, en vue d'apporter une réponse expérimentale à cette question de l'état de charge de l'hydrogène dans la matrice de silicium. Notre démarche consiste à étudier les effets du champ électrique d'une jonction à base de a-Si:H sur la diffusion de l'hydrogène sous l'effet d'un plasma d'hydrogène.

II- PROCEDURE EXPERIMENTALE

L'hydrogène mobile chargé ne pouvant être obtenu que dans un matériau dopé (type p pour de l'hydrogène H^+ et type n pour de l'hydrogène H^-), ce serait donc des couches minces de a-Si:H dopé que nous devons exposer au plasma H_2 . Le caractère chargé de l'hydrogène serait ainsi mis en évidence par la présence d'un champ électrique. Pour ce faire, nous avons fabriqué des diodes à base de a-Si:H, dans le réacteur de dépôt par PECVD décrit au chapitre II, sur des substrats en verre Corning 1737 recouverts d'une couche de 150 nm de chrome préalablement déposée par évaporation thermique. La longueur d'écrantage du champ électrique étant très courte, notamment dans a-Si:H dopé au bore [11], la couche dopée doit être suffisamment mince pour que les effets du champ soient ressentis dès la surface de la couche mais suffisamment épaisse pour nous laisser le temps d'étudier la cinétique de diffusion et de gravure de cette couche. Une épaisseur de l'ordre de 20 nm nous a semblé être un bon compromis.

II-1. Préparation des jonctions à base de a-Si:H

Les conditions de dépôt des jonction à base de a-Si:H sont les suivantes: 3 W de puissance RF, 42 SCCM de flux et 70 mTorr de pression de silane et une température de substrat de 230 °C. Le dopage est obtenu par ajout de gaz dopant (PH_3 ou B_2H_6 pour le dopage de type n ou de type p, respectivement), dilué à 2 % dans l'hydrogène, pour augmenter la pression des gaz de 5 mTorr. Le temps de déposition a été ajusté pour obtenir une épaisseur de 100 nm pour la couche intrinsèque et une épaisseur de 20 nm pour la couche dopée. Il est important de signaler qu'un réacteur monochambre, tel que celui utilisé pour la fabrication de nos jonctions, n'est pas l'idéal pour éviter les effets de contamination. Ces effets de contamination sont, tout de même, limités par un nettoyage de la chambre de dépôt après chaque fabrication d'échantillon. Pour nos jonctions, puisque la couche i est déposée en premier, l'effet de contamination par les dopants peut uniquement affecter le caractère abrupt de la jonction.

II-2. Conditions de plasma d'hydrogène

Juste après le dépôt, l'échantillon est exposé au plasma d'hydrogène dans les conditions suivantes: 5 W de puissance RF, 1 Torr de pression de gaz H_2 et une température de 150 °C.

Ce choix de température de traitement a été dicté par un souci de gain de temps du fait de l'épaisseur des échantillons à traiter. En effet, nous avons bien vu, dans l'étude menée au chapitre précédent, que la vitesse de gravure augmente considérablement lorsque la température est basse. L'exposition de l'échantillon au plasma H_2 est réalisée de telle sorte que la couche dopée de la jonction soit la première à être vue par le plasma.

Le traitement plasma a été réalisé avec des parois du réacteur nettoyées de tout dépôt antérieur de a-Si:H afin d'éviter tout transport de chimique de radicaux à base de Si des parois. En effet, si les parois ne sont pas propres (et donc recouvertes de a-Si:H des dépôts précédents), le plasma H_2 conduit à une gravure du silicium des parois du réacteur (plus froides que l'échantillon chauffé), ce qui produit un transport de radicaux vers le substrat et la formation d'une couche de silicium microcristallin [12].

III- MODELE OPTIQUE

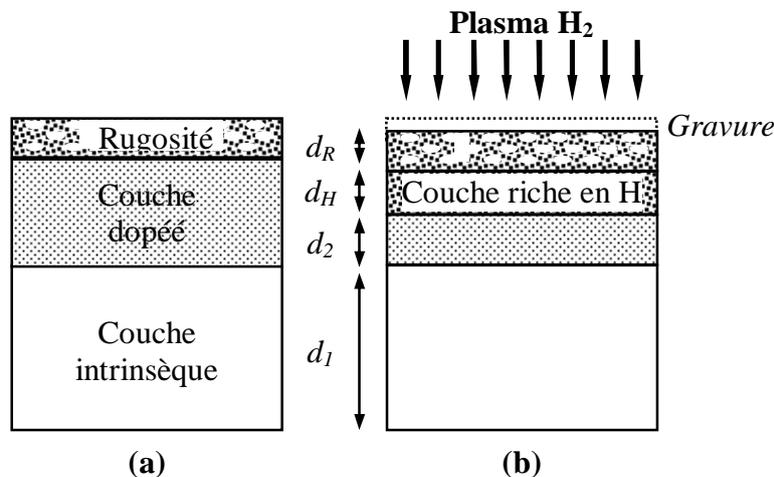


Fig. IV.1: Modèle optique utilisé pour interpréter les spectres ellipsométriques des jonctions exposées au plasma H_2 :
 (a) : Avant exposition, (b) : Après exposition.
 La couche riche en H est décrite par une loi de dispersion de type Tauc-Lorentz.

Le schéma de la figure IV.1 représente le modèle optique utilisé pour exploiter les spectres ellipsométriques. L'échantillon, tel que déposé, est représenté par deux couches, la première représentant la couche de a-Si:H intrinsèque et la seconde la couche dopée, plus une couche de rugosité de surface. Cette dernière est décrite par un mélange de 50 % du matériau

de la couche sous-jacente et 50 % de vide. Pendant l'exposition au plasma H_2 , l'interaction de l'hydrogène atomique avec le silicium amorphe conduit à la formation d'une couche riche en H, largement décrite au chapitre précédent.

Cependant, à cause de la gravure, la couche riche en H devra, à un moment ou un autre, chevaucher la zone de la jonction (interface entre couche intrinsèque et couche dopée) et le problème du matériau de référence pour décrire la matrice de cette couche riche en H se posera. Pour contourner cette difficulté, et contrairement à notre démarche dans le chapitre précédent, nous avons décrit sa fonction diélectrique par une loi de dispersion de type Tauc-Lorentz. L'inconvénient de cette approche est d'augmenter le nombre de paramètres d'ajustement et par conséquent les barres d'erreur dans la détermination des paramètres structuraux du système étudié.

IV- JONCTIONS A BASE DE a-Si:H EXPOSEES A UN PLASMA D'HYDROGENE

IV-1. Jonction Cr/i/p

IV-1.a. Mesures ellipsométriques

La figure IV.2 montre l'évolution du spectre $\langle \varepsilon_2 \rangle$ de la jonction Cr/i/p après différents temps d'exposition au plasma H_2 . Après dépôt, l'amplitude du pic de $\langle \varepsilon_2 \rangle$ est proche de 23, ce qui représente une bonne valeur et traduit la présence d'une couche p de bonne qualité en surface. Pendant les deux premières minutes (Fig. IV.2a) le traitement au plasma d'hydrogène conduit à une baisse du pic de $\langle \varepsilon_2 \rangle$ accompagné d'un décalage de sa position vers les fortes énergies. Ces effets sont principalement dus à la diffusion de l'hydrogène dans le matériau et à la formation de la couche riche en H, phénomènes que nous avons longuement discutés au chapitre précédent. Par ailleurs, le décalage des franges d'interférence dès le début de l'exposition au plasma H_2 , indique que la gravure de l'échantillon a bel et bien commencé.

Après 4 minutes d'exposition (Fig. IV.2a), contrairement à toute attente, le pic de $\langle \varepsilon_2 \rangle$ augmente avec un décalage vers les faibles énergies. Ce changement doit certainement être lié au fait que les atomes d'hydrogène aient atteint l'interface p/i. Au-delà de 6 minutes d'exposition au plasma H_2 (Fig. IV.2b), l'évolution des spectres de $\langle \varepsilon_2 \rangle$ devient similaire à celle observée dans une couche intrinsèque simple et la gravure de l'échantillon continue comme le montre le décalage des franges d'interférence vers les fortes énergies.

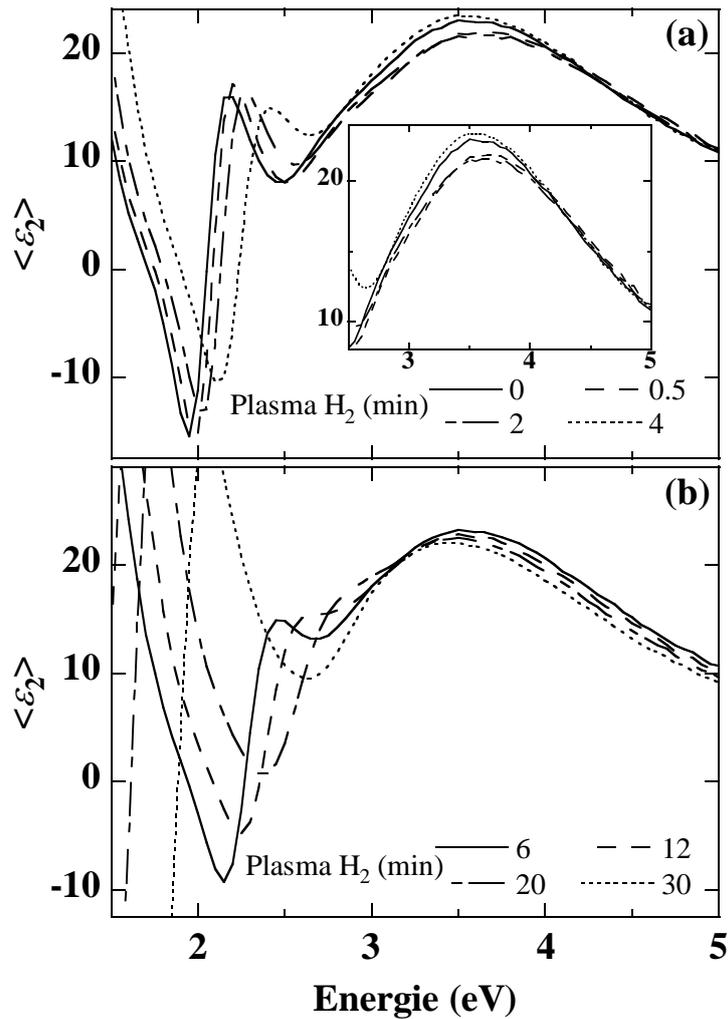


Fig. IV.2: Spectres $\langle \epsilon_2 \rangle$ d'une jonction Cr/i/p de a-Si:H après différents temps d'exposition au plasma H_2 à 150 °C:
 (a) : Pendant les 4 premières minutes (l'insert focalise sur l'évolution du pic de $\langle \epsilon_2 \rangle$),
 (b) : Au-delà de 4 minutes.

IV-1.b. Evolution des paramètres structuraux

Les spectres de la figure IV.2 ont été exploités à l'aide du modèle optique précédemment décrit (Fig. IV.1). Les résultats sont présentés sur la figure IV.3. L'évolution en fonction du temps d'exposition au plasma H_2 de, respectivement, l'épaisseur totale de l'échantillon (Fig. IV.3a), la couche riche en H (Fig. IV.3b) et la rugosité de surface (Fig. IV.3c), montre l'existence de deux phases :

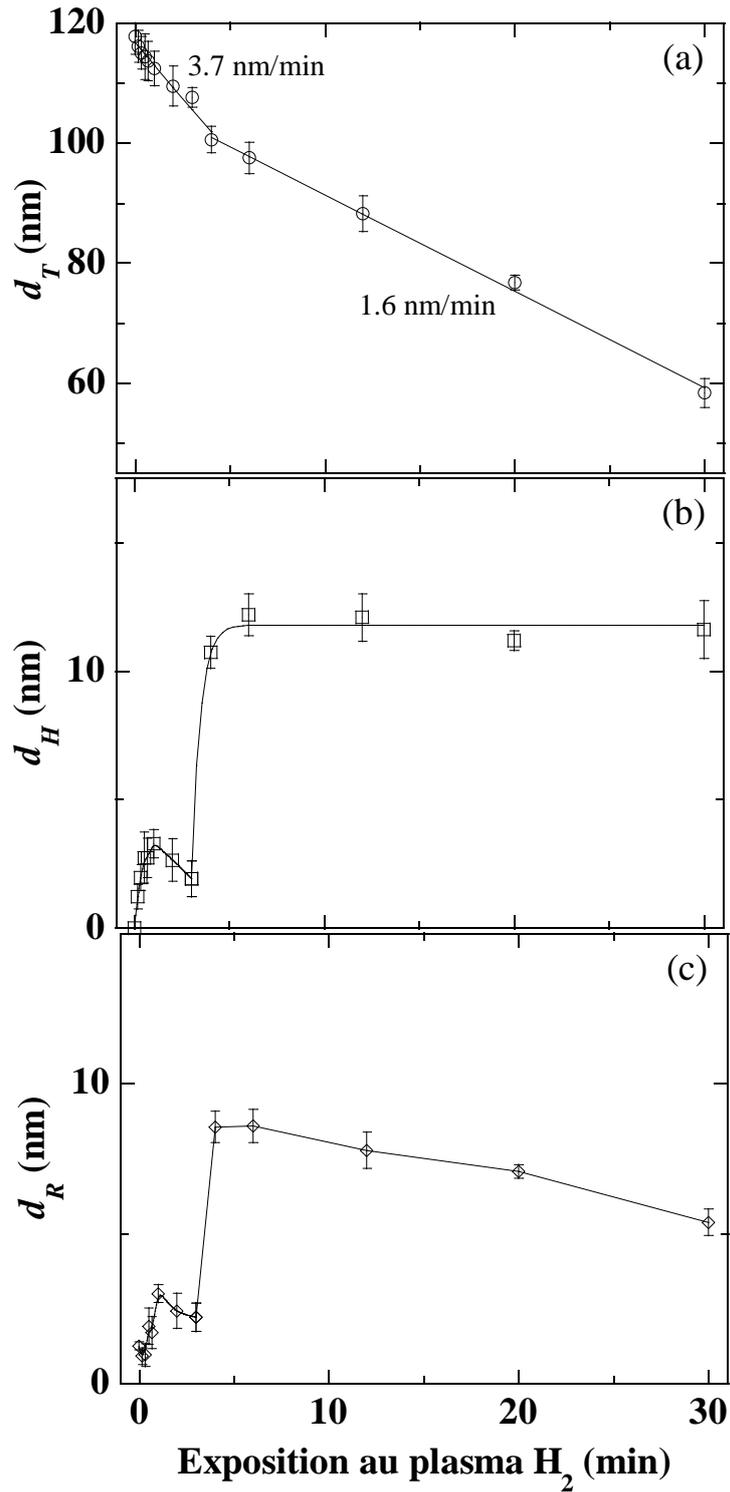


Fig. IV.3: Evolution au cours du temps d'exposition au plasma de:
 (a): l'épaisseur totale de l'échantillon (d_T),
 (b): l'épaisseur de la couche riche en H (d_H),
 (c): la rugosité de surface (d_R),
 dans le cas d'une jonction Cr/i/p. Les droites et les courbes
 sont tracées à titre indicatif.

- i) Durant les 4 premières minutes de plasma, l'épaisseur totale de l'échantillon décroît avec une forte vitesse de gravure de 3.7 nm/min (Fig. IV.3a). Pendant ce même temps, d_H croît rapidement pour atteindre une valeur légèrement supérieure à 3 nm pour décroître aussi rapidement et atteindre 2 nm (Fig. IV.3b). La rugosité de surface, qui au départ est inférieure à 1 nm, croît jusqu'à près de 3 nm (Fig. IV.3c).
- ii) Au-delà de 4 minutes de plasma, la vitesse de gravure se réduit à 1.6 nm/min (Fig. IV.3a), tandis que l'épaisseur de la couche riche en H augmente brutalement pour atteindre une valeur proche de 12 nm (Fig. IV.3b). La rugosité de surface présente un saut brutal de 3 à 8.5 nm pour décroître ensuite quasi-linéairement (Fig. IV.3c).

Les résultats des figures IV.3 indiquent que chacune des deux phases correspond à la gravure d'une couche différente de la jonction Cr/i/p. Cependant, la vitesse de gravure beaucoup plus importante dans la couche p est surprenante et contredit les résultats du chapitre III. En effet, le matériau de type p présente, normalement, une plus grande résistance à la gravure par les atomes d'hydrogène [13]. Le même effet catalytique de BH_3 qui augmente la vitesse de dépôt de a-Si:H dopé au bore [14, 15], réduit la vitesse de sa gravure par l'hydrogène atomique. Par conséquent, la gravure du matériau dopé au bore favoriserait la formation de radicaux à base d'hydrures de bore, qui ne s'échappent que rarement de la surface et empêcheraient ainsi la formation de SiH_4 [13]. Cette exaltation de la vitesse de gravure doit donc avoir d'autres causes, morphologiques, électriques ou autres.

IV-1.c. Paramètres de la fonction diélectrique de la couche riche en H

Trois paramètres importants de la fonction diélectrique de la couche riche en H sont représentés sur la figure IV.4, en fonction du temps d'exposition de la jonction Cr/i/p au plasma H_2 .

Le gap donné par le modèle de Tauc-Lorentz est particulièrement utile dans la mesure où il peut être corrélé aux propriétés structurales, voire mécaniques et chimiques [16]. L'accroissement du gap, dès le début de l'exposition au plasma H_2 (Fig. IV.4a) est synonyme de l'hydrogénation de la couche, comme le prouvent nos simulations du chapitre I (Fig. I.1). Sa légère décroissance par la suite peut être due à une augmentation de la porosité. Le passage à une valeur quasi-stable de $E_g \approx 1.6$ eV, au-delà de 4 minutes de plasma, confirme le fait que la 2^{ème} phase du processus de gravure concerne la couche i de la jonction.

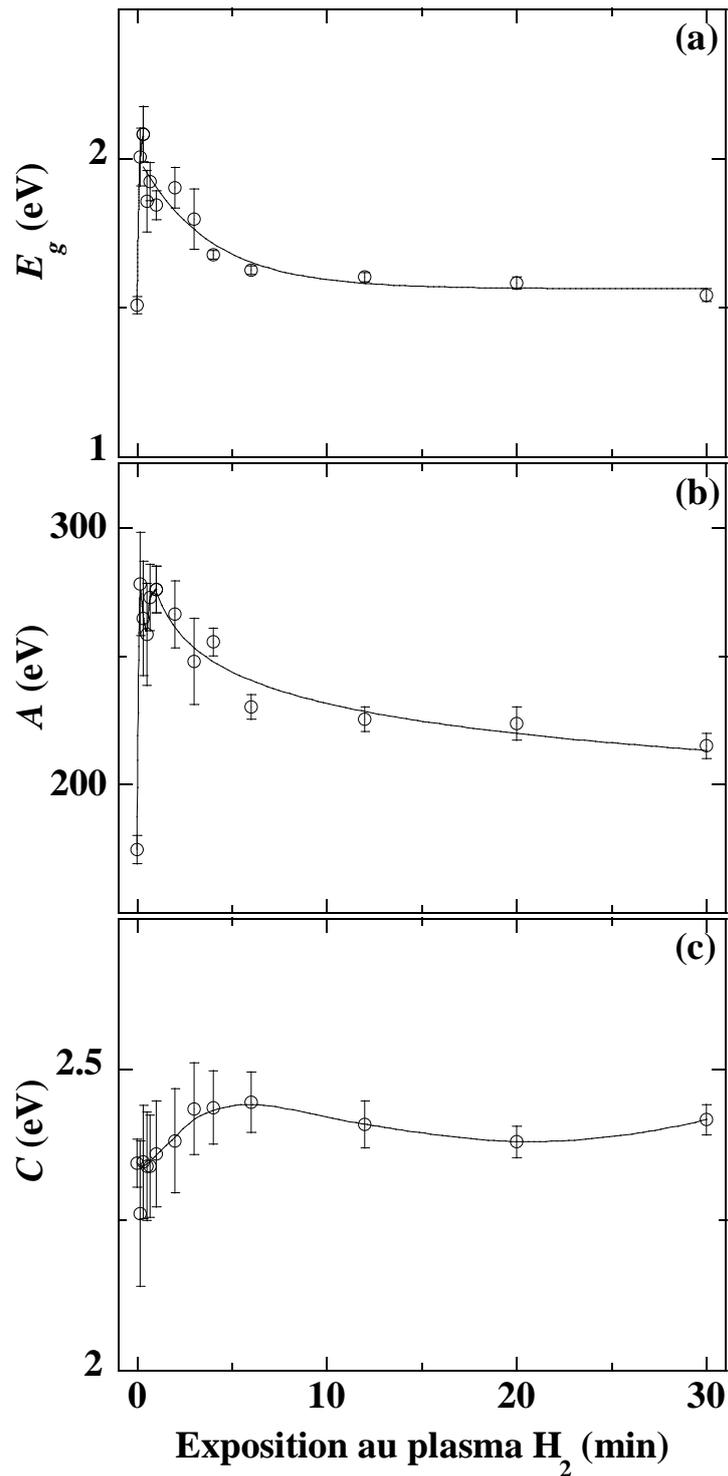


Fig. IV.4: Evolution, au cours du temps d'exposition au plasma, du gap E_g (a) et des paramètres A (b) et C (c) de la fonction diélectrique de la couche riche en H dans le cas d'une jonction Cr/i/p. Les courbes sont tracées à titre indicatif.

Le paramètre A , qui donne une indication sur la densité du matériau [17], suit la même évolution que le gap durant le traitement au plasma H_2 . La même interprétation peut donc être avancée puisque nos simulations ont montré que ce paramètre diminuait drastiquement avec la porosité et croissait légèrement avec l'hydrogénation (Fig. I.1). C'est cette porosité qui doit être à l'origine de sa décroissance après 30 minutes d'exposition au plasma.

Le paramètre C croît avec l'augmentation du désordre dans le matériau [17]. Son augmentation pendant la 1^{ère} phase de processus de gravure est compatible avec une couche dopée qui comporte, à l'origine, plus défauts que la couche intrinsèque et qui est plus avide d'hydrogène. Aux incertitudes près, le paramètre C reste constant durant la 2nd phase, indiquant que la constitution de la couche riche en H reste stable.

IV-2. Jonction Cr/i/n

IV-2.a. Mesures ellipsométriques

Le même traitement au plasma H_2 a été appliqué à la jonction Cr/i/n. La figure IV.5 montre l'évolution du spectre $\langle \varepsilon_2 \rangle$ de cette jonction après différents temps d'exposition au plasma. La première remarque à relever concerne la faible amplitude du pic de $\langle \varepsilon_2 \rangle$ de l'échantillon après dépôt. En effet, la valeur du pic de $\langle \varepsilon_2 \rangle$ de a-Si:H, de bonne qualité de volume et de surface, doit être, en général, voisine de 25. Or, la figure IV.5a montre une valeur plutôt proche de 20, signe d'un matériau de type n peu dense et/ou rugueux. Comme l'épaisseur de la couche n est de l'ordre de 20 nm, cette faible amplitude du pic de $\langle \varepsilon_2 \rangle$ indique également que l'interface i/n dans cette jonction est loin d'être parfaite.

Nous retrouvons également une différence de comportement avant et après 4 minutes de plasma H_2 . En effet, pendant les 2 premières minutes (Fig. IV.5a), le pic de $\langle \varepsilon_2 \rangle$ s'affaïsse et se décale vers les faibles énergies, signe d'une augmentation de la rugosité de surface. Après 4 minutes de plasma, l'amplitude du pic augmente pour retrouver sa valeur initiale mais avec un décalage important vers les faibles énergies pour se retrouver carrément à 3.3 eV. Dans le même temps, les modifications en amplitude et en position des franges d'interférence indiquent que la gravure de la couche dopée n a commencé dès les premiers instants du plasma H_2 .

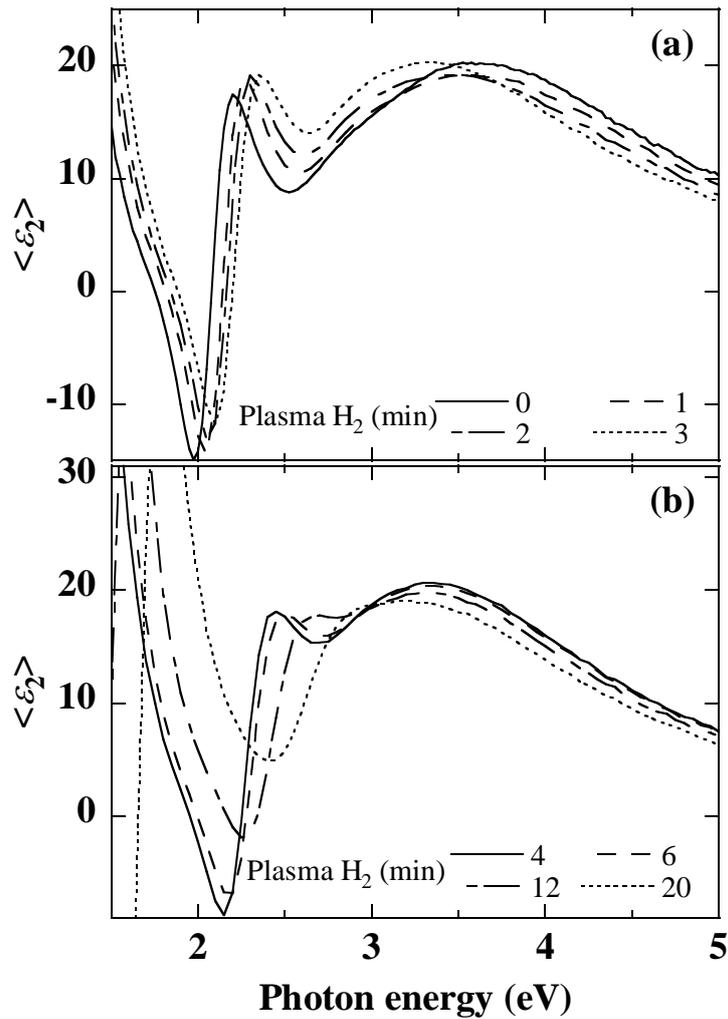


Fig. IV.5: Spectres $\langle \epsilon_2 \rangle$ d'une jonction Cr/i/n de a-Si:H après différents temps d'exposition au plasma H_2 à 150 °C:
 (a) : Pendant les 4 premières minutes (l'insert focalise sur l'évolution du pic de $\langle \epsilon_2 \rangle$),
 (b) : Au-delà de 4 minutes.

Au-delà de 4 minutes (Fig. IV.5b), nous retrouvons le même comportement que pour la jonction Cr/i/p, à savoir : une baisse continue, à la fois de l'amplitude et de la position en énergie, du pic de $\langle \epsilon_2 \rangle$ et une diminution de l'épaisseur de l'échantillon signalée par le décalage des franges d'interférence vers les fortes énergies.

IV-2.b. *Evolution des paramètres structuraux*

Les spectres de la figure IV.5 ont été également exploités à l'aide du même modèle optique (Fig. IV.1) et les résultats sont reportés sur la figure IV.6. L'évolution, en fonction du temps d'exposition au plasma H_2 , de l'épaisseur de, respectivement, tout l'échantillon (Fig. IV.6a), la couche riche en H (Fig. IV.6b) et la rugosité de surface (Fig. IV.6c), dévoile également la présence de deux phases :

- i) Un première phase pendant les 4 premières minutes de plasma où la couche dopée est fortement gravée à une vitesse de 3.9 nm/min (Fig. IV.6a). Pendant cette phase, l'épaisseur de la couche riche en H croît rapidement et atteint une valeur proche de 9 nm au bout d'une minute de plasma. En même temps, d_H augment de nouveau brutalement pour dépasser 15 nm au bout de 4 minutes (Fig. IV.6b). La rugosité de surface, initialement de 1 nm, atteint 9 nm au bout de la première minute de plasma pour se stabiliser à un palier de 8 nm (Fig. IV.6c).
- ii) Au-delà de 4 minutes de plasma, nous retrouvons une vitesse de gravure de 1.6 nm/min (Fig. IV.6a). L'épaisseur de la couche riche en H décroît légèrement et quasi-linéairement de 15 à 13 nm au bout de 30 minutes de plasma (Fig. IV.6b). La rugosité de surface, quant à elle, subit une légère croissance pour atteindre 10 nm au bout de 30 minutes d'exposition au plasma (Fig. IV.6c).

IV-2.c. *Paramètres de la fonction diélectrique de la couche riche en H*

Sur la figure IV.7 est tracée l'évolution, en fonction du temps d'exposition au plasma H_2 , du gap E_g (Fig. IV.7a) et des paramètres A (Fig. IV.7b) et C (Fig. IV.7c) de la fonction diélectrique de la couche riche en H, dans le cas de la jonction Cr/i/n.

L'accroissement du gap, dès le début de l'exposition au plasma H_2 (Fig. IV.7a) est moins important en comparaison avec la jonction Cr/i/p. Cette différence serait probablement due à une quantité d'hydrogène moins importante. En effet, les résultats du chapitre III ont montré que l'excès d'hydrogène est plus important pour le dopage de type n (Fig. III.18). Durant la seconde phase, le gap décroît régulièrement pour tendre vers une valeur de l'ordre de 1.5 eV. L'allure de variation de E_g reste similaire pour les deux types de jonctions.

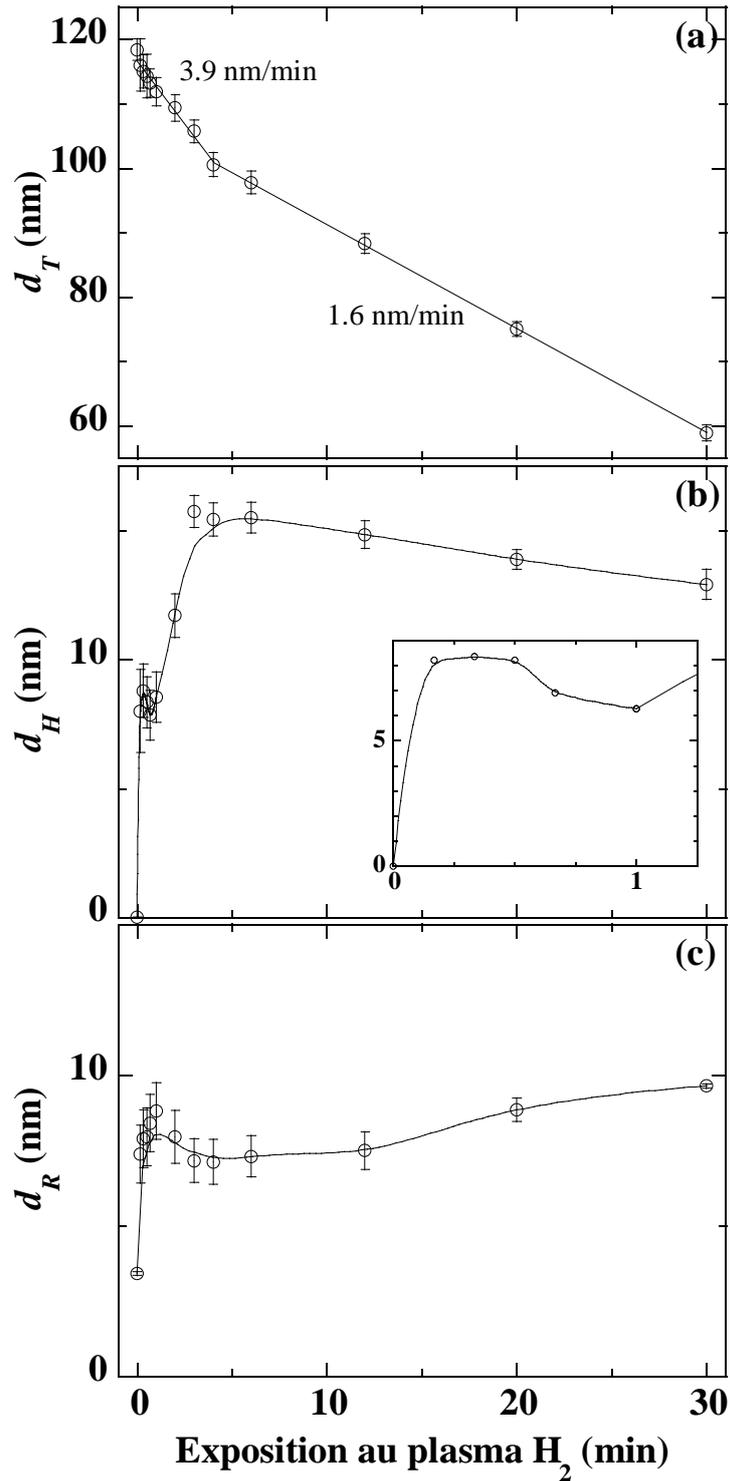


Fig. IV.6: Evolution au cours du temps d'exposition au plasma de:
 (a): l'épaisseur totale de l'échantillon (d_T),
 (b): l'épaisseur de la couche riche en H (d_H) (l'insert focalise sur la 1^{ère} phase).
 (c): la rugosité de surface (d_R),
 dans le cas d'une jonction Cr/i/n. Les droites et les courbes sont tracées à titre indicatif.

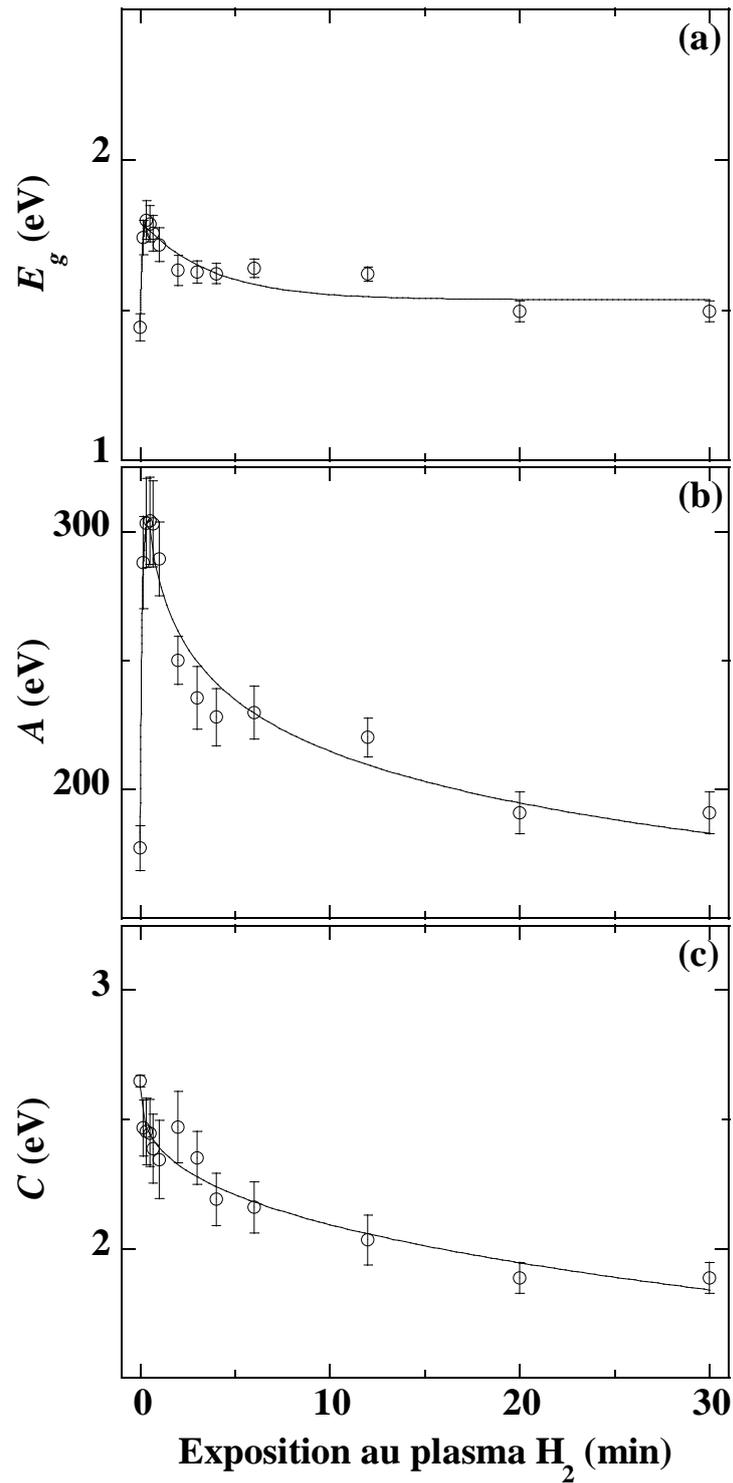


Fig. IV.7: Evolution au cours du temps d'exposition au plasma du gap E_g (a) et des paramètres A (b) et C (c) de la fonction diélectrique de la couche riche en H dans le cas d'une jonction Cr/i/n. Les courbes sont tracées à titre indicatif.

Le paramètre A croît également de façon plus importante, au début du plasma, en comparaison avec la jonction Cr/i/p. Il décroît ensuite régulièrement pour tendre vers une valeur proche de celle du matériau de départ. Toutefois, il ne faudra pas perdre de vue que, entre le début du processus ($t = 0$) et l'instant $t = 30$ minutes, nous comparons des matériaux de natures complètement différentes puisque nous sommes passés d'un matériau dopé n à un matériau intrinsèque.

Contrairement au cas de la jonction Cr/i/p, le paramètre C ne montre aucune augmentation au début de l'exposition au plasma. La structure de la couche n devrait être suffisamment désordonnée au départ pour que le désordre supplémentaire induit par l'hydrogène ne se fasse pas sentir. Cette explication est cohérente avec la faible amplitude du pic de $\langle \varepsilon_2 \rangle$ observée sur la figure IV.5a. Durant la seconde phase, le paramètre C semble également tendre vers un plateau.

V- DIFFUSION DE L'HYDROGENE EN PRESENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE

Lorsqu'une simple couche mince de a-Si:H de type p (respectivement type n) est exposée au plasma H_2 , nous avons mise en évidence la formation d'une épaisseur de 30 nm (respectivement 17 nm) d'une couche riche en H en régime permanent (Fig. III.18). Quand cette couche dopée fait partie d'une jonction cette épaisseur est considérablement réduite (Figs. IV.3b et IV.6b). Il est donc naturel de chercher une explication en relation avec le champ électrique de la jonction en prenant comme hypothèse que la majeure partie de l'hydrogène mobile dans la couche dopée soit chargée.

V-1. Champ électrique interne d'une jonction à base de a-Si:H

Le champ interne d'une jonction résulte de la différence des travaux de sortie électronique des deux matériaux formant la jonction. Dans le cas d'une jonction à base de a-Si:H, la différence des niveaux de Fermi donne naissance au potentiel interne V_{bi} (built-in potential) de la jonction et par conséquent au champ électrique interne \vec{E} . Les schémas de diagramme de bandes des jonctions p/i et n/i de la figure IV. 8 indique le sens de \vec{E} dans

chaque cas. Plusieurs travaux théoriques montrent qu'en fonction du type de dopage du matériau, l'état chargé de l'hydrogène dans a-Si:H peut être, d'un point de vue énergétique, plus avantageux que l'état neutre [9, 10]. Certains travaux expérimentaux ont tenté d'apporter la preuve expérimentale à cette question de l'état de charge de l'hydrogène dans la matrice de silicium [8, 18].

Dans le cas d'une diffusion de l'hydrogène dans a-Si:H, la présence d'un champ électrique \vec{E} (d'une jonction par exemple) défavorisera le processus de diffusion, si l'hydrogène diffusant est chargé, conformément aux schémas de la figure IV.8. La vitesse de dérive v_E générée par le champ électrique s'écrit [19]:

$$\vec{v}_E = \frac{qD_H \vec{E}}{kT} \quad (\text{IV.1})$$

où, q , D_H , T et k sont la charge et le coefficient de diffusion de l'hydrogène, la température et la constante de Boltzmann, respectivement.

L'intensité du champ électrique produit par la jonction p/i ou n/i, dépend de la différence des niveaux de Fermi de part et d'autre de la jonction. Le niveau de Fermi de a-Si:H intrinsèque est au voisinage du milieu de la bande interdite (en réalité le matériau intrinsèque est légèrement de type n [11]). L'énergie d'activation de a-Si:H dopé dépend du niveau et de l'efficacité de dopage [20]. En supposant une bande interdite de 1.8 eV pour le matériau intrinsèque et une énergie d'activation de 0.3 eV pour le matériau dopé, V_{bi} sera de l'ordre de 0.5 à 0.6 eV (Fig. IV.8). En supposant une largeur de jonction de 2 à 3 nm, l'intensité du champ électrique interne \vec{E} sera de l'ordre de $2 \cdot 10^6$ V.cm⁻¹ au niveau de la jonction. Il sera évidemment beaucoup dès que l'on s'éloigne de cette zone. Pour fixer un ordre de grandeur, la longueur d'écrantage dans un matériau de type p est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres [11]. Les mesures de diffusion de l'hydrogène dans des couches minces de a-Si:H exposées à un plasma H₂ donnent une valeur de $D_H = 5,16 \cdot 10^{14}$ cm².s⁻¹ à $T = 150$ °C [21]. Avec ces ordres de grandeur, l'équation (IV.1) donne une vitesse de dérive v_E de l'ordre de 50 nm/min. Cette valeur est infiniment plus grande en comparaison avec les valeurs les plus élevées de la vitesse de gravure v_G qui restent de l'ordre du nm/min.

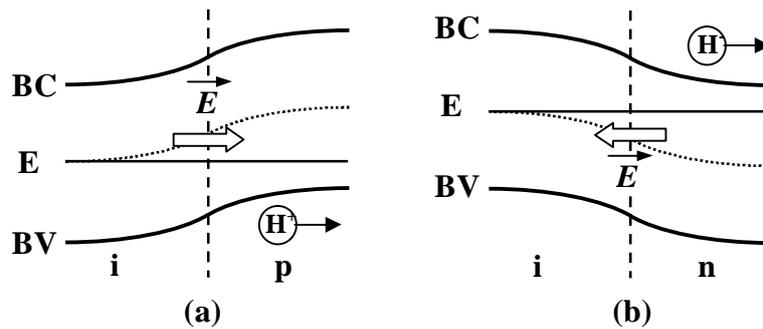


Fig. IV.8: Diagramme de bandes et champ électrique interne \vec{E} dans une jonction à base de a-Si:H :
 (a) : jonction p/i, (b) : jonction n/i.
 Dans les deux cas le champ électrique s'oppose à la diffusion de l'hydrogène chargé (H^+ dans le matériau p et H^o dans le matériau n).

V-2. Modèle de diffusion de l'hydrogène limitée par les pièges

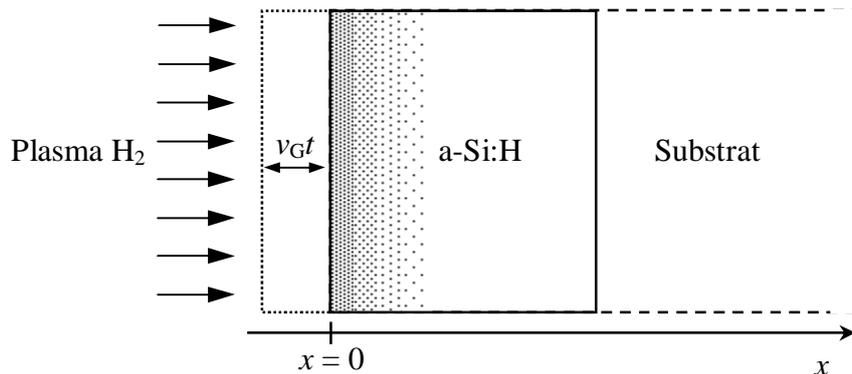


Fig. IV.9: Schéma d'une couche de a-Si:H soumise à un flux d'atomes H issus d'un plasma H_2 qui gravent la surface à la vitesse v_G et diffusent dans le matériau. La surface du matériau est prise comme origine des positions $x = 0$ et le substrat se situe à $x = \infty$. Ce schéma suppose que la gravure et la diffusion démarrent simultanément.

Nous allons traiter la diffusion de l'hydrogène selon un modèle unidimensionnel simple de diffusion à travers un matériau semi-infini ($x \geq 0$). La surface du matériau a-Si:H est positionnée à la coordonnée $x = 0$ tandis que le substrat s'étend à $x = \infty$. Sous l'effet de la gravure, la surface du matériau se déplace à la vitesse de gravure v_G (Fig. IV.9).

L'hydrogène mobile (de concentration $c_m(x, t)$) peut être capturé à une fréquence k_c (en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) dans des pièges à hydrogène de concentration totale N_c et réémis à une fréquence k_r (en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) (Fig. IV.10) :

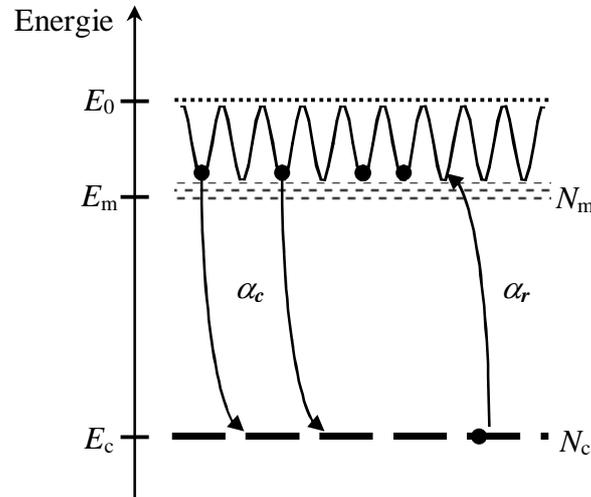


Fig. IV.10: Schéma représentant le transport de l'hydrogène dans a-Si:H. Le transport de l'hydrogène mobile $c_m(x, t)$ résulte de transitions entre des états peu profonds (N_m, E_m) et le niveau de transport (E_0). Le piégeage de H, à une fréquence α_c , par des pièges (N_c, E_c), et sa réémission à une fréquence α_r , détermine la concentration d'hydrogène piégé $c_c(x, t)$ dans les pièges de concentration N_c .

La formation de la couche riche en H résulte de cette capture d'hydrogène par les pièges. En effet, l'ellipsométrie (comme la spectroscopie infrarouge) est sensible à l'hydrogène lié [21-22]. Avec ces hypothèses, la concentration de l'hydrogène mobile qui diffuse dans l'échantillon et la concentration d'hydrogène piégé $c_c(x, t)$ sont régies par le système d'équations aux dérivées partielles suivant:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_m(x, t)}{\partial t} &= D_H \frac{\partial^2 c_m(x, t)}{\partial x^2} + (v_G + v_E) \frac{\partial c_m(x, t)}{\partial x} - A(x, t) \\ \frac{\partial c_c(x, t)}{\partial t} &= v_G \frac{\partial c_c(x, t)}{\partial x} + A(x, t) \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

avec N_m la densité de sites offerts à l'hydrogène mobile et $A(x, t)$ un terme de couplage donné par :

$$A(x, t) = k_c [N_c - c_c(x, t)] c_m(x, t) - k_r N_m c_c(x, t) \quad (\text{IV.3})$$

Avant d'aller plus loin, signalons les points importants suivants qui concernent le système d'équations (IV.2):

- i) Les atomes d'hydrogène évoqués par le système d'équation sont les atomes d'hydrogène supplémentaires apportés par le plasma. L'hydrogène initialement présent dans le matériau (10 à 16 at. % selon le dopage) et majoritairement lié sous forme de Si-H n'est point concerné.
- ii) Nous supposons que le transport de l'hydrogène est caractérisé par une valeur constante du coefficient de diffusivité D_H , bien que des valeurs élevées ($> 10^{10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) de D_H , au stade initial du traitement par plasma d'hydrogène, aient été rapportées par plusieurs auteurs [22-25]. De plus, nous ne considérerons pas l'éventuelle dépendance de D_H avec la concentration d'hydrogène [26].
- iii) Nous n'avons considéré qu'un seul niveau de piégeage et une densité uniforme et constante N_c pour les pièges. Nous ne ferons aucune allusion à la nature microscopique de ces sites de piégeage. Par exemple, dans le cas d'une couche dopée, nous ne ferons pas de différence entre un atome dopant qui peut capturer un ou plusieurs atomes d'hydrogène et d'autres types de pièges [27].
- iv) Nous allons associer l'excès d'hydrogène dans la couche riche en H à la concentration $C_c(x, t)$ d'hydrogène piégé. En effet, seul l'hydrogène lié (et donc piégé) donne une contribution significative à la modification de fonction diélectrique de l'échantillon [21-22].

La recherche d'une solution analytique au système d'équations (IV.2) nécessite l'introduction de quelques simplifications. Il est logique de considérer que la réémission de l'hydrogène reste négligeable par rapport au processus de piégeage ($k_r \ll k_c$). D'autre part, à tout moment, il faut qu'il y ait un nombre de pièges disponibles pour capturer l'hydrogène mobile. Par conséquent, la densité de pièges à hydrogène doit être supérieure à la

concentration d'hydrogène piégé ($C_c > N_c$). Avec ces hypothèses, le terme de couplage $A(x, t)$ peut se simplifier :

$$A(x, t) = k_c N_c C_m(x, t) \quad (\text{IV.4})$$

et le système d'équations aux dérivées partielles devient alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_m(x, t)}{\partial t} &= D_H \frac{\partial^2 C_m(x, t)}{\partial x^2} + (v_G + v_E) \frac{\partial C_m(x, t)}{\partial x} - \alpha_c C_m(x, t) \\ \frac{\partial C_c(x, t)}{\partial t} &= v_G \frac{\partial C_c(x, t)}{\partial x} + \alpha_c C_m(x, t) \end{aligned} \quad (\text{IV.5})$$

où $C_m(x, t)$ et $C_c(x, t)$ sont les concentrations normalisées par rapport à $C_m(0)$, la concentration d'hydrogène mobile en surface, et $\alpha_c = k_c N_c$ (en s^{-1}) est la fréquence de capture de l'hydrogène par les pièges qui peut être reliée à la densité de pièges N_c et leur rayon de capture R_c par [28]:

$$\alpha_c = 4 R_c D_H N_c \quad (\text{IV.6})$$

V-3. Recherche d'une solution analytique

Les conditions initiales pour le système d'équations aux dérivées partielles (IV.5) sont:

$$C_m(x, 0) = \begin{cases} C_m(0) & x \leq 0 \\ 0 & x > 0 \end{cases} \quad (\text{IV.7})$$

Comme l'épaisseur de l'échantillon demeure toujours beaucoup plus grande que la longueur de diffusion L_D de l'hydrogène, nous pouvons considérer que les conditions aux limites suivantes sont toujours vérifiées :

$$\begin{cases} C_m(\infty, t) = 0 \\ C_c(\infty, t) = 0 \end{cases} \quad t \geq 0 \quad (\text{IV.8})$$

Avec les différentes approximations précédemment mentionnées et les conditions initiales et aux limites indiquées, une solution analytique à l'équation aux dérivées partielles en $C_m(x, t)$ (IV.5) peut être trouvée en utilisant la transformée de Laplace [29] :

$$C_m(x, t) = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{v_G + v_E}{2D_H} x\right) \left[\exp\left(x \sqrt{\left(\frac{v_G + v_E}{2D_H}\right)^2 + \frac{c}{D_H}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_H t}} + \sqrt{\left(\frac{v_G + v_E}{2D_H}\right)^2 + \frac{c}{D_H}} \sqrt{D_H t}\right) + \exp\left(-x \sqrt{\left(\frac{v_G + v_E}{2D_H}\right)^2 + \frac{c}{D_H}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_H t}} - \sqrt{\left(\frac{v_G + v_E}{2D_H}\right)^2 + \frac{c}{D_H}} \sqrt{D_H t}\right) \right] \quad (\text{IV.9})$$

Il est bien établi que l'équation aux dérivées partielles de type :

$$\begin{cases} \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} + b \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} = f(x, t) \\ u(x, 0) = g(x) \end{cases} \quad t > 0 \quad (\text{IV.10})$$

admette une solution de la forme :

$$u(x, t) = g(x - bt) + \int_0^t f(x - bt + bt', t') dt' \quad (\text{IV.11})$$

Dans notre cas les fonctions $u(x, t)$ et $g(x, t)$ et la constant b sont telles que:

$$\begin{cases} b = -v_G \\ f(x,t) = \alpha_c C_m(x,t) \\ g(x) = 0 \end{cases} \quad x > 0 \quad (\text{IV.12})$$

Dans ces conditions, la concentration d'hydrogène piégé $C_c(x, t)$, solution de l'équation aux dérivées partielles (IV.5), aura pour expression :

$$C_c(x, t) = \int_0^t C_m(x + v_G t - v_G t', t') dt' \quad (\text{IV.13})$$

Bien qu'en apparence compliquée, l'expression (IV.13) de $C_c(x, t)$ conduit à des profils de diffusion de forme quasiment exponentielle comme le montre la figure IV.11.

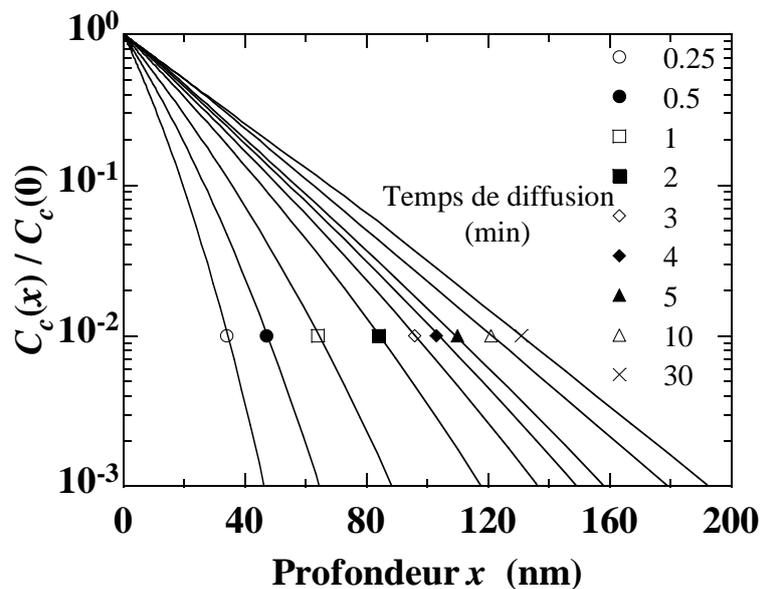


Fig. IV.11: Profils de concentration $C_c(x)$, à différents temps de diffusion, donnés par l'équation (IV.13). Les valeurs utilisées pour le calcul sont : $D_H = 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\alpha_\tau = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_G = 3 \text{ nm/min}$, $v_E = 0 \text{ nm/min}$ et $T = 150^\circ\text{C}$.

Cette allure a été vérifiée expérimentalement par des mesures de SIMS. En effet, la figure IV.12 montre le profil en profondeur de deutérium mesuré par SIMS, dans une couche de a-Si:H intrinsèque, après son exposition à un plasma de D_2 pendant 15 minutes. Après le

traitement au plasma D_2 , l'échantillon est recouvert d'une couche de 40 nm de a-Si:H, étant donné que la mesure SIMS ne donne pas de bonne précision sur les premiers nanomètres de l'échantillon (régime transitoire, contamination de surface, etc.)

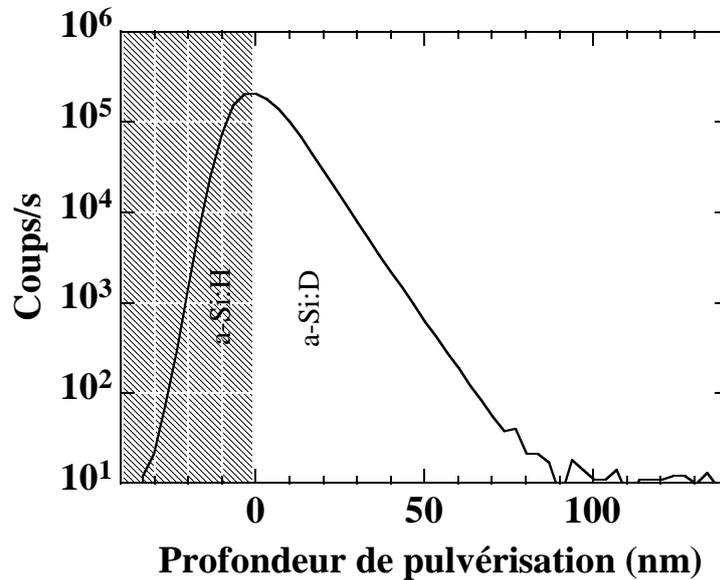


Fig. IV.12: Profil de deutérium mesuré par SIMS dans une couche de a-Si:H intrinsèque déposée sur un substrat de verre (recouvert de Cr) après exposition à un plasma D_2 pendant 15 minutes. L'échantillon a été recouvert d'une couche de 40 nm de a-Si:H avant son analyse par SIMS.

V-4. Définition d'une longueur de diffusion

Une autre conséquence de la forme quasi-exponentielle de $C_c(x)$ (Fig. IV.11) sera la définition de la longueur effective de diffusion L_D . En effet, dans le cas d'un profil de diffusion purement exponentiel (obtenu à partir d'une source finie de matière), la longueur de diffusion L_D est définie par [29] :

$$\frac{C(L_D, t)}{C(0, t)} = \frac{1}{e} \quad (\text{IV.14})$$

Nous allons confondre cette longueur de diffusion L_D avec l'épaisseur d_H de la couche riche en hydrogène.

VI- CONSEQUENCES DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LA DIFFUSION

VI-1. Profil de diffusion de l'hydrogène

La figure IV.13 présente les profils $C_c(x, t)$ calculés à différents temps (de 15 s à 30 minutes). Pour ces calculs nous avons utilisé les valeurs de $D_H = 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\alpha_\tau = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_G = 3 \text{ nm/min}$ déterminées par Kaïl *et al.* à $T = 150 \text{ °C}$ pour un matériau a-Si:H intrinsèque [21], une valeur $E = 10^5 \text{ V/cm}$ pour l'intensité du champ électrique \vec{E} et une température $T = 150 \text{ °C}$. Cette valeur produit une vitesse de dérive sous champ électrique $v_E = 165 \text{ nm/min}$ selon (IV.1).

La figure IV.13 révèle que :

- i) Le profil de diffusion reste quasi-exponentiel avec ou sans champ électrique, validant ainsi notre choix de définition de la longueur de diffusion (relation (IV.14)).
- i) Sous l'effet du champ électrique le profil de diffusion n'évolue pratiquement plus dès la première minute. Cette observation est à corrélérer avec la faible évolution de d_H dans la couche dopée de la jonction dès le début du plasma (Figs. IV.3b et IV.6b).

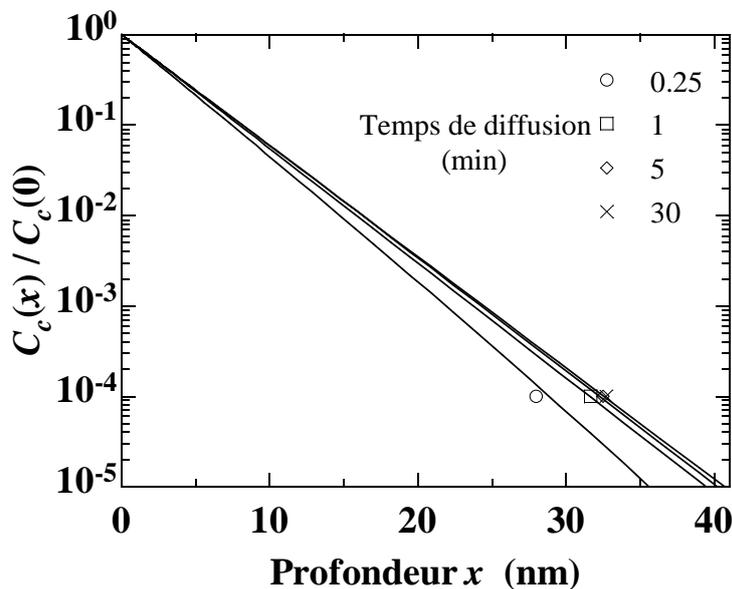


Fig. IV.13: Profils des concentrations $C_c(x)$ à différents temps de diffusion, selon l'équation (IV.13). Les valeurs utilisées pour le calcul sont : $D_H = 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\alpha_\tau = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_G = 3 \text{ nm/min}$, $E = 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$ et $T = 150 \text{ °C}$.

VI-2. Profondeur de pénétration de l'hydrogène

Nous avons reporté sur la figure IV.14, l'évolution de la longueur de diffusion L_D (telle que définie par l'équation (IV.14)) en fonction du temps, pour des valeurs de l'intensité du champ électriques allant de 0 à $2 \cdot 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$. La longueur de diffusion atteint sa valeur de saturation d'autant plus vite que le champ \vec{E} est intense. En effet, sans champ électrique il faut une dizaine de minutes pour que L_D atteigne son plateau. Cette durée se réduit à quelques secondes pour un champ $E = 2 \cdot 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$.

Pour les deux jonctions précédemment analysées, d_H atteint sa saturation dans la couche dopée de la jonction, au bout d'une minute de plasma H_2 (Figs. IV.3b et IV.6b). Cette durée nous permet d'estimer un champ électrique interne de la jonction de l'ordre 10^5 V.cm^{-1} .

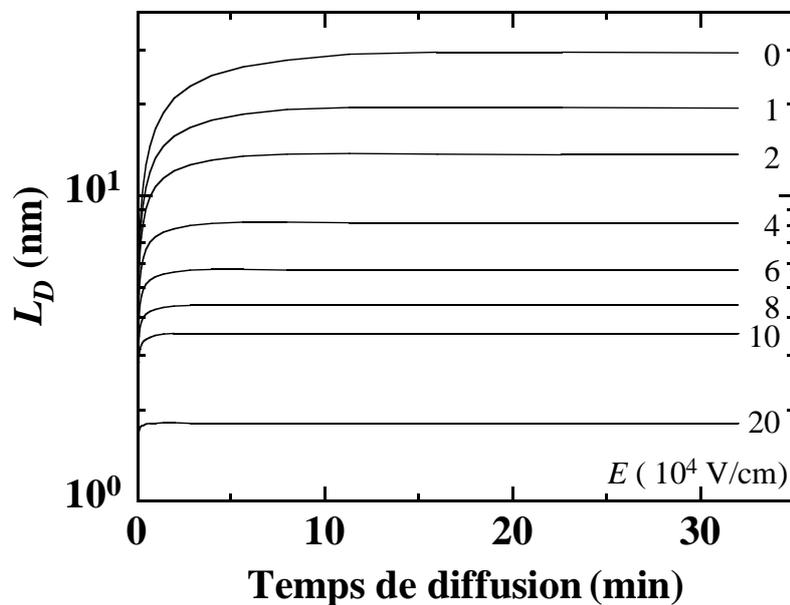


Fig. IV.14: Longueur de diffusion L_D , telle que définie par l'équation (IV.14), en fonction du temps de diffusion pour différentes valeurs d'intensité du champ électrique \vec{E} . Les valeurs utilisées pour le calcul sont : $D_H = 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\alpha_\tau = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_G = 3 \text{ nm/min}$ et $T = 150^\circ\text{C}$.

La figure IV.14 montre également que la valeur du plateau de la longueur de diffusion dépend fortement du champ électrique. En effet, la figure IV.15 révèle une décroissance exponentielle de L_D de 30 à 4 nm lorsque l'intensité du champ électrique \vec{E} augmente jusqu'à $2 \cdot 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$. Or, dans les jonctions Cr/i/p et Cr/i/n, l'épaisseur de la couche riche en H dans la couche dopée est de 3 nm et 9 nm respectivement. Cette différence nous amène à

conclure que le champ interne de la jonction Cr/i/p est au moins deux fois plus intense, probablement du fait d'un niveau de dopage plus élevé dans la couche p.

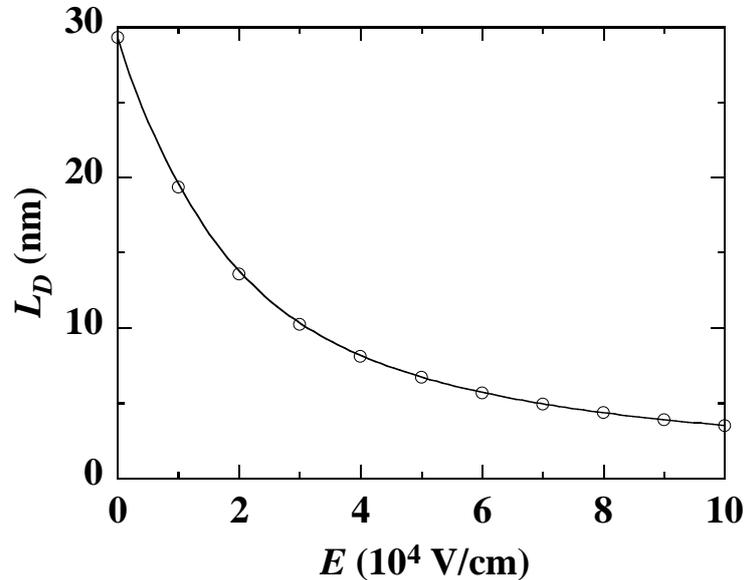


Fig. IV.15: Variation de la longueur de diffusion L_D , en fonction de l'intensité du champ électrique \vec{E} . Les valeurs utilisées pour le calcul sont : $D_H = 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\alpha_r = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_G = 3 \text{ nm/min}$, et $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$. La courbe représente un ajustement par une exponentielle décroissante.

VII- CONCLUSIONS

La gravure par le plasma d'hydrogène des jonction p/i et n/i montrent deux phases correspondant à la gravure de la couche dopée puis celle de la couche intrinsèque. Le comportement particulier, aussi bien au niveau de la vitesse de gravure de l'échantillon que de l'épaisseur d_H de la couche riche en H, pendant la première phase est certainement lié au champ électrique interne de la jonction. En effet, la vitesse de gravure est plus importante contrairement à ce qui a été observée dans le cas d'une simple couche dopée. De plus, la diffusion de l'hydrogène est fortement atténuée bien que la diffusivité de l'hydrogène soit plus élevée dans a-Si:H dopé [30].

Avec l'hypothèse d'un état de charge dépendant du niveau de Fermi dans a-Si:H dopé [8-9, 31], les simulations des profils de diffusion en présence d'un champ électrique de jonction corroborent l'atténuation de d_H lors de la gravure de la couche dopée de la jonction. Par ailleurs, l'accumulation de l'hydrogène en surface, due à un effet contraire du champ

électrique de la jonction, peut également expliquer l'exaltation de la vitesse de gravure dans la couche dopée de la jonction.

Cependant, cette interprétation n'exclut pas d'autres effets possibles. En effet, du fait du champ électrique interne de la jonction, la déplétion de la zone de jonction des porteurs de charges conduirait à une augmentation du nombre de pièges à hydrogène. Par conséquent, la longueur de diffusion d'hydrogène serait également fortement réduite. D'autres expériences, notamment en introduisant une polarisation de la jonction, seraient nécessaires pour mettre en évidence d'une manière plus directe le caractère chargé de l'hydrogène diffusant.

VIII- BIBLIOGRAPHIE

1. D.L. Staëbler and G.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977).
2. A. J. Tavendale, D. Alexiev, and A. A. Williams, Appl. Phys. Lett. **46**, 317 (1985).
3. C. H. Seager and R. A. Anderson, Appl. Phys. Lett. **53**, 1181 (1988).
4. A. J. Tavendale, S. J. Pearton and A. A. Williams, Appl. Phys. Lett. **56**, 10 (1990).
5. Y. L. Huang, B. Wdowiak, R. Job, Y. Ma and W. R. Fahrner, J. Electrochem. Soc. **151**, G564 (2004).
6. P. V. Santos, N. M. Johnson, and R. A. Street, J. Non-Cryst. Solids, **164-166**, 277 (1993).
7. W. B. Jackson, Phys. Rev. B **41**, 10257 (1990).
8. H. M. Branz, R. Reedy, R. S. Crandall, H. Mahan, Y. Xu and B. P. Nelson, J. Non-Cryst. Solids **299-302**, 191 (2002).
9. P. A. Fedders, Phys. Rev. B **66**, 195308 (2002).
10. N. M. Johnson and C. Herring, Phys. Rev. B **38**, 1581 (1988).
11. A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas and B. Equer, Philos. Mag. B **76**, 941 (1997).
12. A. Hadjadj, N. Pham, P. Roca i Cabarrocas, O. Jbara and G. Djellouli, J. Appl. Phys. **107**, 083509 (2010).
13. H. N. Wanka and M. B. Scubert, J. Phys. D: Appl. Phys. **30**, L28 (1997).
14. J. Perrin, Y. Takeda, N. Hirano, Y. Takeuchi, and A. Matsuda, Surf. Sci. **210**, 114 (1989).
15. A. Hadjadj, N. Pham, P. Roca i Cabarrocas, and O. Jbara, J. Vac. Sci. Technol A **28**, 309 (2010).
16. G. E. Jellison Jr., V. I. Merkulova, A. A. Poretzky, D. B. Geohegan, G. Eres, D. H. Lowndes, and J. B. Caughman, Thin Solid Films **377-378**, 68 (2000).
17. Anna Fontcuberta i Morral, *Croissance, propriétés structurales et optiques du silicium polymorphe*, Thèse de l'École Polytechnique (2001).
18. W. Beyer in *Semiconductors and Semimetals*, **61**, Edits. R.K. Wierlardon and E.R. Weber, Academic Press, San Diego. (1999)

19. Jean Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Ed. Les Ulis (1985).
20. A. Hadjadj, P. St'ahel, P. Roca i Cabarrocas, V. Paret, Y. Bounouh and J.C. Martin, *J. Appl. Phys.* **83**, 830 (1998).
21. F. Kail, A. Fonctcuberta i Morral, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas and A. Beorchia, *Philos. Mag.* **21**, 595 (2004).
22. I. An, Y. M. Li, C.R. Wronski and R.W. Collins, *Phys. Rev. B* **38**, 4464 (1993).
23. U. K. Das, T. Yasuda and S. Yamasaki, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2324 (2000).
24. U. K. Das, T. Yasuda and S. Yamasaki, *Phys. Rev. B*, **63**, 245204 (2001).
25. S. Yamasaki, U. K. Das and T. Yasuda, *J. Non-Cryst. Solids*, **299-302**, 185 (2002).
26. N. H. Nickel, W. B. Jackson and J. Walker, *Phys. Rev. B* **53**, 7750 (1996).
27. A. Saad, O. I. Velichko, Y. P. Shaman, A. V. Mazanik, A. K. Fedotov and V. V. Fedotova, *Nuc. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **253**, 118 (2007).
28. T. R. Waite, *Phys. Rev.* **107**, 463 (1957).
29. A. Hadjadj, *Trap-limited diffusion of hydrogen in amorphous silicon thin films* in *Partial Differential Equations: Theory, Analysis and Applications*, pp. 71696, Edit. Christopher L. Jang, Nova Science Publishers Inc, (2011).
30. R. A. Street, J. Kakalios, C. C. Tsai and T. M. Hayes, *Phys. Rev. B* **35**, 1316 (1987).
31. Y. L. Huang, B. Wdowiak, R. Job, Y. Ma and W. R. Fahrner, *J. Electrochem. Soc.* **151**, G564 (2004).

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié la cinétique de gravure par plasma d'hydrogène de couches minces et de jonctions à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Nous avons particulièrement suivi, *in situ* par ellipsométrie spectroscopique UV-visible à modulation de phase, les étapes de formation de la couche riche en hydrogène, prélude au processus de gravure. Nous avons sondé l'influence de différents paramètres du plasma sur cette cinétique. Nos résultats ont mis en évidence les effets suivants :

- i) La température du traitement plasma, que nous avons fait varier de 100 à 250 °C, affecte l'épaisseur en régime stationnaire d_H^0 de la sous-couche riche en H et la constante de temps τ de sa formation. De plus, la dépendance en température de ces deux paramètres (d_H^0 et τ) montre une discontinuité au voisinage de $T = 200$ °C, correspondant à la température d'équilibres des défauts dans le matériau. Par ailleurs, l'évolution inverse de la vitesse de gravure qui décroît avec la température et celle de la vitesse de formation de la couche riche en hydrogène (d_H^0/τ) qui augmente avec la température, indique un processus dynamique d'équilibre entre la formation de liaisons Si-H et de l'espèce volatile SiH₄.
- ii) En augmentant la puissance radiofréquence du plasma d'hydrogène de 5 à 30 W, l'épaisseur d_H^0 reste pratiquement inchangée alors que l'excès d'hydrogène dans la couche riche en H, f_H , croît linéairement d'un facteur 2. L'augmentation de la puissance RF conduit à plus de dissociation du gaz réactif et à l'augmentation de la concentration de l'hydrogène atomique incident sur l'échantillon et par conséquent à une meilleure insertion des atomes d'hydrogène dans le matériau.
- iii) L'accroissement de la pression du gaz H₂ de 0.5 à 2 Torr ne modifie pas l'excès d'hydrogène f_H dans la couche riche en H. Par contre, son épaisseur d_H^0 montre une évolution irrégulière avec un maximum pour une pression de l'ordre de 1.5 Torr. Les effets complexes sur la chimie de la décharge d'hydrogène pur induits par l'augmentation de la pression du gaz H₂ ne permettent pas une explication simple du phénomène, bien que nous y ayons apporté quelques possibles interprétations.

Afin de contribuer à apporter une réponse à la question de savoir si l'hydrogène qui diffuse dans a-Si:H est chargé ou non, nous avons soumis des jonctions i/p et i/n à base de a-Si:H au même traitement au plasma d'hydrogène. L'évolution temporelle de l'épaisseur totale

de l'échantillon ainsi que celle de la couche riche en H montrent, pendant les premières minutes d'exposition au plasma, un comportement particulier qui peut être attribué aux effets du champ électrique de la jonction. D'une part, le "freinage" de la diffusion de l'hydrogène par le champ électrique réduit fortement l'épaisseur de la couche riche en H. D'autre part, l'accumulation de l'hydrogène en surface accélère la gravure de la couche dopée de la jonction. Le modèle simple de diffusion de l'hydrogène sous champ électrique que nous avons développé semble conforter ces résultats. En effet, avec l'hypothèse d'un état de charge dépendant du niveau de Fermi dans a-Si:H dopé, les résultats de nos simulations sur les profils de diffusion de l'hydrogène en présence d'un champ électrique confortent l'atténuation de d_H lors de la gravure de la couche dopée de la jonction. De plus, une accumulation de l'hydrogène en surface, sous l'effet d'un champ électrique qui s'oppose à sa diffusion dans le matériau, peut également expliquer l'exaltation de la vitesse de gravure dans la couche dopée de la jonction.

Ce travail est une contribution susceptible d'aider à un meilleur contrôle de la fabrication et du traitement de matériaux et de dispositifs à base de a-Si:H. La suite, qui s'avère expérimentalement indispensable à apporter à ce travail, serait d'introduire une polarisation de la jonction afin de mieux mettre en évidence le caractère chargé de l'hydrogène et de conforter ainsi l'effet du champ électrique de la jonction sur la diffusion de l'hydrogène. Le modèle simple de diffusion de l'hydrogène en présence d'un champ électrique, utilisé dans cette étude, peut tout d'abord être amélioré en tenant compte de la distribution spatiale du champ électrique. Cette amélioration nécessiterait le passage à une résolution numérique du système d'équations aux dérivées partielles. D'autres améliorations peuvent être également apportées en tenant compte de la réémission de l'hydrogène piégé, d'une éventuelle distribution de la densité des pièges à hydrogène, d'une dépendance de la diffusivité de l'hydrogène avec la concentration d'hydrogène, etc.

Publications et communications en relation avec ce travail

Amorphous-to-microcrystalline transition in a-Si:H under hydrogen-plasma: Optical and electrical detection

A. Hadjadj, F. Larbi, N. Pham and P. Roca i Cabarrocas, *Physica Status Solidi C* **9** (2012) 1484–1486

Publication suite à une communication orale à European Materials Research Symposium, EMRS Fall Meeting, Warsaw (Poland) September 19–23 2011.

In situ study of hydrogen diffusion in a-Si:H based junctions exposed to hydrogen plasma

F. Larbi, S. Fellah, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas and J. D. Sib, *Physica Status Solidi C* **9** (2012) 1490–1492

Publication suite à une communication par affiche à European Materials Research Symposium, EMRS Fall Meeting, Warsaw (Poland) September 19–23 2011.

Kinetics of hydrogen interaction with a-Si:H based thin films and structures : In situ ellipsometry investigation

Aomar Hadjadj, Fadila Larbi, Samira Fellah, Pere Roca i Cabarrocas and Jamal Dine Sib
Communication orale à 12th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition, PBII&D 2013, Poitiers (France) July 1–5 2013.

Traitement de couches minces et de dispositifs à base de a-Si:H par un plasma d'hydrogène : Etude *in situ* par ellipsométrie spectroscopique.

RESUME

Ce travail est une contribution à l'étude de l'interaction entre une couche mince de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et un plasma d'hydrogène dans un réacteur de dépôt par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Le suivi *in situ* de la cinétique de gravure par l'hydrogène atomique est réalisé par ellipsométrie UV-visible.

Les effets sur cette cinétique des différents paramètres de plasma (température, puissance radiofréquence et pression du gaz H₂) ainsi que le type de dopage du matériau ont été diagnostiqués. L'analyse des spectres d'ellipsométrie spectroscopique, à l'aide d'un modèle optique approprié, a permis de mettre en évidence leurs effets sur le temps de formation de la couche modifiée par l'hydrogène, son épaisseur et son excès d'hydrogène.

Le même traitement au plasma d'hydrogène, appliqué à des jonctions i/p et i/n, révèle un comportement particulier de la cinétique de gravure dans la zone de jonction. Cet effet a été interprété dans le cadre d'un modèle simple de diffusion de l'hydrogène sous champ électrique.

Mots clés : Silicium amorphe hydrogéné, Plasma d'hydrogène, Couche mince, Ellipsométrie, Diffusion.

Hydrogen plasma treatment of a-Si:H based thin films and devices : *In situ* spectroscopic ellipsometry study.

SUMMARY

This work is a contribution to the study of the interaction between hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin films and hydrogen plasma in a PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) reactor. The kinetics of silicon etching by atomic hydrogen was monitored *in situ* by UV - visible ellipsometry.

The effects of several plasma parameters (temperature, RF power and H₂ gas pressure) as well as the doping of the material on the kinetics were probed. An analysis of the spectroscopic ellipsometry spectra, thanks to an appropriate optical model, evidenced their effects on the time constant, the thickness and the hydrogen excess of the H-modified layer.

The same hydrogen plasma treatment repeated on i/p and i/n junctions revealed a particular behavior of the etching kinetics in the junction zone. This effect is interpreted in the frame of a simple hydrogen diffusion model under an electric field.

Keywords: Hydrogenated amorphous silicon, Hydrogen plasma, Thin film, Ellipsometry, Diffusion.
