



THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE ARDENNE

Spécialité: Sciences des Matériaux

par

Fatiha KAIL

Etude in-situ par ellipsométrie et spectrométrie de

masse du transport de l'hydrogène dans a-Si:H.

Cinétique de diffusion et modifications de structure

Soutenue le 21 octobre 2005 à l'Ecole Polytechnique devant le jury:

L. TIGHZERT	Président
F. OZANAM	Rapporteur
K. ZELLAMA	Rapporteur
N. H. NICKEL	Examinateur
P. ROCA i CABARROCAS	Co-directeur
A. HADJADJ	Directeur

Travaux de recherche effectués au Laboratoire de Physique de Interfaces et des Couches Minces, Ecole polytechnique.

Remerciements

Ce travail de thèse, financé par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Algérien et le Centre Nationale de Recherche Scientifique (laboratoire PICM), a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces à l'Ecole Polytechnique.

J'aimerais remercier le directeur du laboratoire PICM, Monsieur Bernard Drévillon, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire pendant plus de trois années.

Ma gratitude et mes vifs remerciements vont à mon directeur Aomar Hadjadj qui m'a donné la possibilité de faire une thèse et grâce à qui j'ai eu la chance de préparer ma thèse au laboratoire PICM et de bénéficier d'un environnement scientifique de qualité. Même étant à Reims, il a suivi attentivement et activement la progression de mon travail. Il m'a aussi aidé sur des démarches plus personnelles et je lui suis infiniment reconnaissante.

Mes vifs remerciements vont aussi à Pere Roca i Cabarrocas car il a été un excellent codirecteur. J'ai bénéficié de ses grandes connaissances scientifiques, de sa rigueur, sa persévérance. Il a été toujours disponible et très ouvert à toutes les discussions. Il a toujours su comment me motiver, me diriger et me soutenir. Je lui dois beaucoup pour la confiance et la considération qu'il m'a toujours octroyé. Je saisis cette occasion pour le remercier ainsi que son épouse Alice pour les invitations à des dîners avec d'autres collègues.

Je remercie Chahed Larbi pour le soutien et les conseils fructueux qui m'ont permis d'obtenir ma bourse et de réaliser cette thèse.

Je remercie les membres de mon jury de thèse pour le temps qu'ils m'ont consacré et pour leurs remarques et suggestions. Madame Lan Tighzert de l'honneur qu'elle m'a fait de présider mon jury de thèse. Messieurs François Ozanam et Kacem Zellama d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, je leur suis particulièrement reconnaissante de l'intérêt qu'ils lui ont accordé. Monsieur Norbert Nickel m'a honoré d'être venu de Berlin et qui a bien voulu s'intéresser à ce travail. Je le remercie aussi pour les discussions enrichissantes dans des conférences et pendant sa visite au laboratoire.

Mes remerciements chaleureux vont à Samir Kasouit pour la lecture attentive de mon manuscrit, pour son aide précieuse, son soutien constant et tous ses conseils.

Je remercie John Abelson pour les discussions enrichissantes lors de son séjour au PICM, par e-mail et lors des conférences.

J'aimerais remercier Monsieur Jean Amblard pour l'aide et le soutient dans les démarches administratives à l'université de Reims et auprès des autorités françaises.

Je remercie Catherine Clerc pour les discussions et les mesures d'RBS et ERDA.

Je remercie tous les amis et le personnel du LPICM, tous les chercheurs, thésards et administratifs, et plus particulièrement Yassine Djeridane, Billal Kalache, Anna Fontcuberta i Morral, Ouafa Saadane, Blandine Laude-Boulesteix, Jérome Damon-Lacoste, Régis Bisson, Yvan Bonnassieux, Venardi Suendo, Thien Hai Dao, Cyril Jadaud, Samira Fellah. J'ai apprécié le climat accueillant et l'ambiance de travail qui ont rendu mon séjour au laboratoire très agréable.

Je remercie ma famille en Algérie et en France de m'avoir soutenue et encouragé tout le long de ces années. Je remercie aussi mes amis qui ont toujours été présents lorsque j'ai eu besoin d'eux : Samir Kassouit, Amel belhout, Yassine Djéridane, Elisabeth Dillen Shneider, Nacera Souffi.

Sommaire

Introduction générale	1
Références	4

<u>Chapitre I</u>: Généralités et techniques expérimentales

I-1 Introduction	9
I-2. Dépôt du silicium amorphe hydrogéné par PECVD	
I-2.1 Plasma de dépôt du silicium amorphe hydrogéné	9
I-1.2 Etapes de dépôt du silicium par PECVD	11
I-1.3 Le réacteur de dépôt	
I-3. Techniques de caractérisation	13
I-3.1. Ellipsomètrie UV-visible à modulation de phase	14
I-3.1.a. Modèle de Tauc-Lorentz	16
I-3.1. b. Modèle des tétraèdres	17
I-3.1. c. Théorie des milieux effectifs	18
I-3.2. Spectrométrie de masse	20
I-3. 3. Exodifusion de l'hydrogène	20
I-3. 4. Spectroscopie Raman	
I-3. 5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	
I-3. 6. Spectroscopie de masse des ions secondaires	23
I-3.7. ERDA et RBS	23
Références	25

<u>Chapitre II</u>: Lumière et diffusion de l'hydrogène dans le silicium amorphe

II- 1. Introduction	29
II- 2. Présentation générale de l'effet Staëbler-Wronski	29
II- 3 Etude de la diffusion de l'hydrogène sous illumination	35
II- 3. 1. Dispositif expérimental	
II- 3. 2. Eclairement avec une lumière bleue	42
II- 3. 2.a. Cas d'une couche de a-Si:H intrinsèque	42
II- 3. 2.b. Cas d'une couche de a-Si:H dopée au bore	48

II- 3. 2.c. Cas d'une couche de silicium polymorphe intrinsèque5	50
II- 3. 3. Eclairement avec une lumière blanche	52
II- 4. Synthèse et conclusions	6
Références5	58

<u>Chapitre III</u>: Interaction plasma d'hydrogène-silicium amorphe hydrogène</u>

III-1. Introduction	63
III-2. Effets d'un plasma d'hydrogène dans le cas "des parois propres"	64
III-2.1. Etude par ellipsométrie spectroscopique	64
III-2.2. Modèle optique pour la gravure	66
III-2 3. Cinétique de gravure d'une couche de a-Si:H	67
III-3. Effets de la température du substrat	69
III-3.1. Etude par ellipsomètrie	69
III-3.2. Modèle de diffusion de l'hydrogène limitée par les pièges	70
III- 3.2.a. Longueur de diffusion	74
III- 3. 2. b. Coefficient effectif de diffusion de l'hydrogène	75
III- 3. 2.c. Densité de pièges de l'hydrogène	76
III- 3 2. d Transport de l'hydrogène dans a-Si:H	77
III-4. Effets de l'énergie des ions	81
III-4.1. Effets de la puissance RF	81
III-4.2. Effets de la pression	83
III-5. Effets du dopage	84
III-6. Etude par spectroscopie vibrationnelle infrarouge	87
III-7. Mesures d'exodiffusion de l'hydrogène	90
III-8. Mesures d'ERDA et de RBS	93
III-9. Synthèse et conclusions	94
Références	96

<u>Chapitre IV</u>: Le rôle de l'hydrogène dans l'obtention du silicium microcristallin

IV-1. Introduction	101
IV-2. Effets d'un plasma d'hydrogène dans le cas de parois couvertes de a-Si:H	102
IV-2.1. Dépôt de silicium microcristallin par transport chimique	102
IV-2.2. Transport chimique et dilution à l'hydrogène	103
IV-2.3. Modèle optique pour le dépôt par transport chimique	106
IV-2.4. Analyse par microscopie électronique en transmission	107
IV-2.5. Etude in situ par ellipsomètrie	108

IV-2.6. Cinétique de croissance du µc-Si:H par transport chimique	110
IV-3. Effets d'un plasma de deutérium sur des couches de silicium amorphe	113
IV-3.1.Etude in-situ par ellipsomètrie	114
IV-3.3.Mesures d'exodiffusion	119
IV-3.4.Etude par spectroscopie infrarouge	123
IV-4. Synthèse et conclusions	
Références	
<u>Chapitre V</u> : Bilan, conclusions et perspectives	131
<u>Annexe 1</u> : Spectrométrie de masse	139
Annexe 2 : Expérience d'exodiffusion de l'hydrogène	145

Introduction générale

L'étude de l'hydrogène dans les semi-conducteurs a toujours été étroitement liée au développement de la technologie des dispositifs électroniques et photovoltaïques. Ainsi, les effets de l'hydrogène sur le silicium cristallin (passivation de défauts profonds, formation de complexes avec les dopants,...) ont fait l'objet de nombreuses études dans les vingt dernières années ^[1]. Par ailleurs, l'hydrogène a joué un rôle clé dans le développement du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). En effet, depuis qu'il a été compris que l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice de silicium amorphe permettait de réduire considérablement la densité de défauts dans la bande interdite ^[2] et rendait possible son dopage ^[3], scientifiques et industriels ont manifesté un grand intérêt pour ce matériau, ainsi que ses dérivés (microcristallin, polymorphe, et alliages...). Cet intérêt est dû principalement à son utilisation dans la conversion photovoltaïque du rayonnement solaire. Parmi les autres applications industrielles, nous citerons les transistors à effet de champ, les transistors en couches minces pour l'adressage des pixels dans les écrans plats, la xérographie, et les capteurs.

Historiquement, le silicium amorphe a d'abord été préparé par évaporation thermique ou par pulvérisation cathodique. Cependant, dès 1969, Chittick et. al.^[4] proposaient une autre technique consistant à décomposer le gaz silane dans une décharge luminescente. Le matériau obtenu contenait de l'hydrogène, ce qui lui conférait des propriétés photoconductrices et pouvait être dopé. Aujourd'hui une véritable industrie du silicium amorphe hydrogéné et des alliages est en place. Cela est dû en grande partie à la possibilité de le déposer à basse température (~250 °C) sur n'importe quel type de substrat (verre, métal, plastique, etc...).

Un effort de recherche considérable a été consenti par de nombreux laboratoires du monde entier et le rôle clé de l'hydrogène dans le silicium amorphe fut très vite reconnu. En effet, la présence d'hydrogène passive un grand nombre de liaisons pendantes et relaxe partiellement la matrice amorphe. Il permet ainsi de réduire la densité de défauts de 10¹⁹-10²⁰ cm⁻³ pour le a-Si à quelques 10¹⁵ cm⁻³ dans la pseudo bande interdite du a-Si:H, lui conférant ainsi ses propriétés semi-conductrices. Son rôle exact est complexe et reste un sujet de discussion. En effet, il a été constaté très tôt que la quantité d'hydrogène incorporée dépassait considérablement celle nécessaire à la saturation de toutes les liaisons pendantes présentes dans le réseau de silicium amorphe. D'autre part, les donneurs et les accepteurs substitutionnels dans le silicium, qu'il soit amorphe ou cristallin, peuvent être passivés par l'hydrogène, principalement dans le cas du dopage avec le bore. Van de Walle et. al. ont

montré que l'état de charge de l'hydrogène qui migre dépend de la position du niveau de Fermi dans la bande interdite et peut ainsi être différent pour le silicium de type n, type p, ou intrinsèque ^[5]. En parallèle au développement des modèles, de nombreux travaux expérimentaux ont fourni l'évidence de l'influence du dopage sur la diffusion de l'hydrogène, notamment dans le silicium de type p. La première possibilité a été discutée par Capizzi et Mitiga, qui ont proposé que l'hydrogène dans le silicium dopé au bore est présent sous forme de deux types d'état de charge (H^0, H^+) avec des coefficients de diffusion entièrement différents^[6]. Herrero et. al. ont montré que la diffusion de l'hydrogène est limitée par piégeage au voisinage des accepteurs en observant et analysant, à l'aide des mesures de spectroscopie de masse des ions secondaires et spectroscopie infrarouge, l'effet de la formation du complexe B-H sur la diffusivité de l'hydrogène^[7]. Ainsi, il est bien admis que la passivation des accepteurs peu profonds se fait par insertion de l'atome d'hydrogène entre l'accepteur substitutionnel et l'atome de silicium adjacent afin de former une liaison Si-H et un complexe neutralisé ^[8]. D'autre part, plusieurs études ont conclu que les donneurs peu profonds ne peuvent être passivés ^[9]. Dans le silicium dopé au phosphore, l'hydrogène est lié avec l'atome P ou avec l'atome de silicium adjacent au phosphore. Dans chaque cas, l'atome d'hydrogène est placé sur un site anti-liant et conduit à une relaxation du réseau.

Mis a part son interaction avec les dopants, l'hydrogène est également soupçonné être à l'origine de la dégradation des propriétés électroniques sous forte illumination ^[10, 11]. Cet effet, connu sous le nom de l'effet Staebler-Wronski^[12], est particulièrement dommageable pour l'application photovoltaïque où les dispositifs sont justement utilisés pour la conversion du rayonnement solaire en électricité. Nous allons aborder cette problématique dans le chapitre II. En particulier, nous allons démontrer par une expérience originale que sous éclairement l'hydrogène peut diffuser sur des grandes distances. Autrement dit, l'effet Staebler-Wronski n'est pas à un phénomène local, mais implique tout le matériau.

De la même façon, l'hydrogène joue un rôle actif dans le dépôt de matériaux à base de silicium, notamment dans les conditions de forte dilution en hydrogène, comme c'est le cas pour le silicium polymorphe, microcristallin et nanocristallin. Les propriétés de ces matériaux dépendent fortement des conditions de dépôt telles que la pression, la composition en phase gazeuse, la puissance électrique fournie au plasma, et la température du substrat. Ces paramètres déterminent la nature des radicaux qui arrivent à la surface ainsi que les mécanismes subséquents d'interaction radical/surface. Malgré l'étendue des études

expérimentales et théoriques sur le dépôt de a-Si:H, de μ c-Si:H et de pm-Si:H ^[13,14,15], les interactions plasma/surface restent toujours peu comprises, et plus particulièrement, les réactions de l'hydrogène avec la surface de dépôt ^[16]. Le rôle au niveau microscopique de cet élément n'est pas très bien connu. Il est cependant établi que la réaction de l'hydrogène avec la surface de silicium peut occasionner:

- i) l'adsorption de l'atome d'hydrogène sur la surface de a-Si:H^[17]
- ii) la formation d'hydrures de silicium conduisant à la gravure ^[18]
- iii) l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la surface ^[19,20]
- iv) la dissociation des hydrures de silicium^[21]
- v) la diffusion de l'hydrogène dans le volume de la couche ^[22, 23]
- vi) l'insertion de l'hydrogène dans une liaison faible Si-Si^[24]
- vii) la cristallisation du matériau et donc la croissance du silicium microcristallin^[25]

On voit bien qu'il s'agit de processus complexes qui vont fortement dépendre des conditions opératoires. En particulier les mécanismes menant à l'obtention du silicium microcristallin restent toujours un vaste sujet de débat. La question qui restait ouverte au début de cette thèse était: est-ce que l'hydrogène peut induire la cristallisation de a-Si:H? Pour y répondre nous présentons dans le chapitre III des études sur l'interaction d'un plasma d'hydrogène avec une couche de a-Si:H dans le cas où les parois du réacteur sont propres (recouvertes d'une fine couche de a-Si:H). Nous avons fait varier aussi bien les conditions du plasma d'hydrogène, la température du traitement et le dopage de la couche de a-Si:H. Dans tous les cas nous observons que le plasma d'hydrogène mène à la gravure de la couche, donc l'hydrogène seul n'induit pas la cristallisation du a-Si:H.

Malgré tout, des travaux récents ^[26] suggèrent que l'hydrogène peut induire la cristallisation du a-Si:H. De même les travaux de B. Kalache ^[25] montrent que, lors du dépôt de couches minces de silicium microcristallin, l'hydrogène est responsable de la cristallisation du volume du matériau, et cela à travers une sous-couche qui peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres. Dans le chapitre IV nous reprenons donc nos études sur l'interaction d'un plasma d'hydrogène avec une couche de a-Si:H dans des conditions où les parois du réacteur son recouvertes d'une couche épaisse de a-Si:H, ce qui nous rapproche des conditions de croissance du silicium microcristallin. En fait, cela conduit au dépôt d'une couche de silicium microcristallin par transport chimique, mais toujours pas à la cristallisation du a-Si:H de départ, excepté sur une épaisseur de ~10 nm. Par contre, cette étude nous a permis de mettre

en évidence des effets insoupçonnés de l'hydrogène. Ainsi, nous avons démontré que dans des conditions de transport chimique, l'hydrogène du plasma diffuse dans le volume de la couche de a-Si:H pendant les premières minutes d'exposition au plasma, et cela jusqu'au moment où une couche de silicium microcristallin est déposé par transport chimique. A ce moment là, nous observons que malgré la présence du plasma, l'hydrogène diffuse vers l'extérieur de la couche. Nous proposons dans ce chapitre un modèle, qui permet d'expliquer ces résultats pour le moins surprenants et innatendus.

Finalement, dans le chapitre V nous présentons le bilan et les conclusions de nos études et les perspectives ouvertes.

Références

- [1] Hydrogen in Semiconductors, editors M. Stutzmann, J. Chevallier. Series Editors: A. Frova and E. Tosatti. Sixth Trieste ICTP-IUPAP Semiconductor Symposium (1990) North-Holland.
- [2] M. H. Brodsky, D. Kaplan, J. Non-Cryst. Solids 32, 431-435 (1979)
- [3] W.E. Spear, P. G. Lecomber, Solid. State Commun. 17, 1193 (1975)
- [4] R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H. S. Sterling, J. Electrochem. Soc. 116, 77 (1969)
- [5] C. G. Van de walle, Y. Bar-Yam, and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. 60, 2761 (1988)
- [6] M. Capizzi and A. Mitiga, Appl. Phys. Lett. 50 918 (1987)
- [7] C. P. Hérrero, M. Stutzmann, A. Breitchwerdt, and P. V. Santos, Phys. Rev. B 41, 1054 (1990).
- [8] N. M. Johnson, Phys. Rev. **B 31** 5525 (1985).
- [9] J. I. Pankove, R.O. Wance, and J. E. Berkeyheiser, Appl. Phys, Lett. 45, 1100 (1985).
- [10] M. Stutzmann, Phil. Mag. B 56, 63 (1987).
- [11] M. H. Branz, Solid State Commun. 105, 387 (1989).
- [12] D. L. Staebler, C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 31, 292 (1977).
- [13] J. Robertson, J. Appl. Phys. 87, 2608 (2000).
- [14] J. E. Gerbi and J. R. Abelson, J. Appl. Phys. 89, 1463 (2001).
- [15 E. A. G. Hamers, A. Fontcuberta i Morral, C. Niikura, R. Brenot, and P. Roca i Cabarrocas J. Appl. Phys. 88, 3674 (2000)
- [16] M. Katiyar, Y. H. Yang, and J. R. Abelson, J. Appl. Phys. 77, 6247 (1995).

- [17] A. Kutana, B. Makarenko, and J. W. Rabalais, J. Chem. Phys. 119, 11906 (2003).
- [18] A. Dinger, C. Lutterloh, and J. Küppers, J. Chem. Phys. 114, 5338 (2001).
- [19] S. Agarwal, A. Takano, M. C. M. van de Sanden, D. Maroudas, and E. S. Aydil, J. Chem. Phys. 117, 10805 (2002).
- [20] T. Bakos, M. S. Valipa, and D. Maroudas, J. Chem. Phys. 122, 054703 (2005).
- [21] D. C. Marra, W. M. M. Kessels, M. C. M. van de Sanden, K. Kashefizadeh and E. S. Aydil, Surf. Sci, 530, 1 (2003).
- [22] C. G. Van de Walle and R. A. Street, Phys. Rev. B 51, 10615 (1995).
- [23] R. Biswas, Qiming Li, B. C. Pan, and Y. Yoon, Phys. Rev. B 57, 2253 (1998).
- [24] C. G. Van de Walle, AIP Conf. Proc. 342, 15 (1995).
- [25] B. Kalache «Rôle des ions dans les mécanismes de croissance du silicium microcristallin obtenu par voie plasma: Application aux dispositifs photovoltaïques» Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (2003).
- [26] S. Sriraman, S. Agarwal, E. S. Aydil, and D. Maroudas, Nature 418, 62 (2002).

Chapitre I

Généralités et techniques expérimentales

I-1	Introduction	l	9
I-2	Dépôt de sili	cium amorphe hydrogéné par PECVD	9
	I-2.1 Plasm	a de dépôt du silicium amorphe hydrogèné	9
	I-2.2 Etapes	s du dépôt de silicium par PECVD	11
	I-2.3 Le réa	acteur de dépôt	13
I-3	Techniques of	de caractérisation	
	I-3.1 Ellips	ométrie UV- visible à modulation de phase	14
	I-3.1.a.	Modèle de Tauc-Lorentz	16
	I-3.1.b.	Le modèle des tétraèdres	17
	I-3.1.c.	Théorie des milieux effectifs	19
	I-3.2 Spectr	rométrie de masse	20
	I-3.3 Exodi	fusion de l'hydrogène	20
	I-3.4 Spectr	roscopie Raman	21
	I-3.5 Spectr	roscopie infrarouge à transformée de Fourier	21
	I-3.6 Spectr	roscopie de masse des ions secondaires	23
	I-3.7 ERDA	A et RBS	23
Réf	érences		25

I-1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter le matériau de base de nos dépôts: le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), ainsi que les moyens de caractérisation in-situ et ex-situ mis à notre disposition. Nous définirons aussi certaines notions théoriques auxquelles fait appel le travail expérimental réalisé au cours de cette thèse.

La décomposition de silane au sein d'un plasma est la technique de dépôt utilisée pour préparer les échantillons de a-Si:H étudiés. Le principe de cette technique sera décrit brièvement en évoquant les grandeurs principales affectant la décharge. Nous introduirons les principes de base de la mesure d'ellipsométrie UV-visible, outil principal de caractérisation, et de son interprétation. Enfin nous citerons les différentes techniques ex-situ dont nous nous sommes servis pour caractériser la diffusion de l'hydrogène dans nos échantillons.

I-2 Dépôt de silicium amorphe hydrogéné par PECVD

De nos jours, plusieurs techniques sont utilisées pour le dépôt du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et ses dérivés, telles que la pulvérisation cathodique d'une cible de silicium cristallin, la décomposition chimique en phase vapeur (CVD) d'un hydrure avec différents procédés: dissociation catalytique sur un filament chaud (HWCVD), photo-CVD, micro-onde CVD et CVD assisté par un plasma continu ou radiofréquence (RF). Cette dernière technique, plus connue sous l'appellation PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), opérant en plasma radiofréquence à 13.56 MHz, reste la plus utilisée au niveau industriel pour le dépôt de a-Si:H, de silicium microcristallin (μ c-Si:H) et des dispositifs à base de ces matériaux.

I-2.1 Plasma de dépôt du silicium amorphe hydrogèné

Le plasma utilisé pour la croissance de a-Si:H est produit par la dissociation de silane (SiH₄) pur ou dilué dans un gaz inerte (Ar, He, ...) ou réactif (H₂). Le plasma est entretenu par une tension RF à 13.56 MHz, appliquée entre l'électrode (électrode RF) reliée par couplage capacitif au générateur RF et l'électrode à la masse (fig. I-1). Le champ électrique fait osciller les électrons qui entrent en collision avec les molécules du gaz durant leur parcours et les

dissocient. Le plasma (radicaux, ions et électrons) est globalement neutre. Une boite d'accord permet d'adapter l'impédance de sortie du générateur (50 Ω) à l'impédance du plasma pour un couplage optimum de la puissance RF au plasma.



Figure I-1: Schéma d'une décharge RF à couplage capacitif et profil de potentiel dans le plasma.

Le profil de potentiel découle essentiellement de la différence de mobilité entre les électrons et les ions. En effet, la fréquence d'excitation RF (13.56 MHz) étant inférieure à la fréquence de plasma électronique (~ 900 MHz) mais supérieure à la fréquence de plasma ionique (~ 1 MHz), seuls les électrons peuvent suivre les variations instantanées du champ électrique. Ceci provoque l'autopolarisation de l'électrode RF à un potentiel négatif V_{dc} par rapport à la masse. Les ions (lourds et peu mobiles) ne sont sensibles qu'au champ électrique moyen dans le plasma. La distribution du potentiel électrique correspond à la réponse du plasma qui doit écranter la densité de charge surfacique aux parois associée aux électrons, pour préserver la neutralité électrique macroscopique. Le profil de potentiel définit en deux régions: une région centrale et la région des gaines (fig. I-1). La région centrale ou volume du plasma est une région électriquement neutre où le champ électrique est quasi nul. Les électrons sont thermalisés entre eux (à des températures de quelques eV) mais ne sont pas en équilibre thermodynamique avec les ions qui restent à la température du gaz. Le potentiel plasma est positif par rapport aux parois ce qui tend à freiner l'évacuation des électrons et à accélérer les ions positifs.

Les gaines sont les régions de charge d'espace ionique qui se développent pour écranter la densité de charge négative aux parois. Le potentiel plasma V_{s1} s'ajuste pour assurer l'égalité des flux électronique et ionique, et donc la neutralité électrique macroscopique. Le champ de gaine accélère les ions vers les parois et confine les électrons dans le volume du plasma. La capacité de blocage (C_b) interdit tout écoulement de courant continu à travers le circuit de la décharge et impose donc une condition supplémentaire d'égalité du courant électronique et ionique sur la surface chacune des deux électrodes.

I-2.2 Etapes du dépôt de silicium par PECVD

Les réactions conduisant au dépôt du silicium par plasma sont schématiquement représentées à la figure I-2. On peut y distinguer trois étapes essentielles:

1-La dissociation des molécules du gaz réactif (SiH₄ pur ou dilué dans un gaz inerte ou réactif tel que H₂), suite aux collisions inélastiques avec les électrons accélérés par le champ électrique RF, donne lieu à la formation d'ions et de radicaux libres (SiH⁺, SiH₂⁺, SiH₃⁺, SiH, SiH₂, SiH₃, ...). Ces sont les réactions primaires.

2-Le transport diffusionnel des espèces neutres et la dérive des ions positifs accélérés par le champ électrique gouvernent le transport de la matière jusqu'au substrat. Des collisions ion-molécule et ion-radical (réactions secondaires) au sein du plasma produisent des espèces plus lourdes Si_nH_m .

3- Les réactions des radicaux libres et des ions positifs avec la surface du substrat conduisent soit à leur incorporation dans la couche en cours de croissance (dépôt), soit à leur reémission sous forme de molécules stables vers la phase gazeuse (gravure).

Certains paramètres comme la température du substrat, la puissance RF, la pression des gaz, ou encore le taux de dilution du mélange gazeux jouent un rôle très important sur la nature et la qualité des matériaux déposés (a-Si:H, μ c-Si:H et silicium polymorphe hydrogéné pm-Si:H...). Le a-Si:H de qualité optoélectronique est en général produit à faible puissance et à faible pression alors que le dépôt de μ c-Si:H exige une forte concentration d'hydrogène atomique. Le silicium amorphe et le silicium microcristallin de bonne qualité sont obtenus à des températures généralement supérieures à 150° C. Nos dépôts ont été souvent réalisés à 230°C. Le pm-Si:H est un matériau hétérogène dont la structure est intermédiaire entre celle du silicium amorphe et du silicium microcristallin. Il est obtenu dans un régime de plasma proche de la formation des poudres ^[1]. Comme on peut le voir sur la figure I-2, l'hydrogène est omniprésent dans le plasma de dépôt. Il joue un rôle clé dans la nature (amorphe ou microcristalline) et la qualité du matériau déposé ^[2, 3, 4, 5, 6].



Figure I-2: Représentation schématique des réactions intervenant dans les plasmas de silane (pur ou dilué) et conduisant à la croissance de différents types de matériaux (a-Si:H, μc-Si:H, pm-Si:H.

I-2.3 Le réacteur de dépôt

Les échantillons étudiés dans ce travail de thèse ont été préparés dans le réacteur de dépôt CAMELEON^[7]. Il est composé de trois parties essentielles: la chambre de dépôt, le système de pompage et le système de gestion des gaz.

- 1- La chambre de dépôt est un cylindre d'axe horizontal dont une des deux bases constitue la bride du porte-substrat et l'autre porte l'électrode RF de 10 cm de diamètre. Elle est pourvue de trois passages optiques latéraux munis d' hublots en silice de qualité UV pour les mesures in-situ d'ellipsomètrie. L'électrode RF est distante de 2.5 cm de l'électrode à la masse de 5 cm de diamètre qui porte l'échantillon. Le porte-substrat peut être chauffé jusqu'à 350 °C par une résistance chauffante (thermocoax). La température du substrat est contrôlée par une sonde de platine (Pt 100).
- 2- Le système de pompage se compose de deux groupes indépendants. Un groupe constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire permet d'atteindre un vide limite initial de 10⁻⁶ mbar. Le groupe de pompage des gaz réactifs se compose d'une pompe à palettes et d'une pompe roots. Les mesures de pression sont assurées par une jauge baratron et un ensemble de jauges Pirani et Penning.
- 3- Le système de gestion des gaz se compose des bouteilles de gaz munies de détendeurs, de débitmètres massiques et de vannes électropneumatiques. Pour des raisons de sécurité, les bouteilles sont disposées dans un local à l'extérieur de la salle de travail. Des détecteurs sensibles à l'hydrogène sont installés dans la salle de travail pour surveiller d'éventuelles fuites.

L'ensemble des commandes (pompes, débitmètres, générateur RF, jauges, etc..) est géré par ordinateur.

I-3 Techniques de caractérisation

Pour étudier le transport de l'hydrogène dans le silicium amorphe et pendant la croissance nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation.

I-3.1 Ellipsométrie UV- visible à modulation de phase

L'ellipsomètrie est une technique d'analyse optique basée sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après sa réflexion sur une surface en incidence oblique. Elle détermine les propriétés optiques et structurales du matériau. La rapidité d'acquisition de cette technique a permis son développement dans différents domaines: croissance de couches minces et de systèmes multicouches, étude des propriétés physico-chimiques des surfaces et des interfaces, gravure de matériaux ^[8], ...

La figure I-3 montre le schéma de base de l'ellipsomètre dont est équipé le réacteur CAMELEON. Il se compose de deux bras. Un bras d'excitation comportant une source de lumière et un ensemble polariseur – modulateur photoélastique, et un bras d'analyse composé d'un analyseur et d'un ensemble de détection (monochromateur – photomultiplicateur).



Figure I-3: Schéma de base de l'ellipsomètrie UV-visible à modulation de phase.

La lumière issue d'une lampe à arc Xénon 125 W, est focalisée par une lentille sur l'entrée d'une fibre optique puis passe à travers le polariseur qui fait un angle de 45° avec le modulateur photo-élastique et arrive sur la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence $\Theta_0 = 75^\circ$. La modulation de l'état de polarisation consiste à introduire un déphasage entre les composantes parallèle E_p et perpendiculaire E_s au plan d'incidence du champ électrique. Elle se fait par un barreau de silice biréfringent collé à un cristal piézoélectrique. La fréquence de modulation de 50 kHz est la fréquence de résonance du barreau de silice. Après réflexion, l'état de polarisation du faisceau est analysé par un autre polariseur identique au premier (analyseur). Ceci permet de déterminer les coefficients de réflexion r_p et r_s. Après l'analyseur, la lumière se propage à travers une fibre optique jusqu'au monochromateur (muni d'un filtre qui élimine les ordres supérieurs) pour être ensuite détectée par le photomultiplicateur (PM). Le modulateur, l'analyseur et le monochromateur sont équipés de moteurs pas à pas. La rotation des moteurs pas à pas et la variation de la haute tension du PM sont gérées par une carte électronique reliée à un ordinateur.

Comme toutes les méthodes optiques, l'ellipsométrie repose sur la mesure de la fonction diélectrique du matériau. Les deux angles ellipsomètriques ψ et Δ sont reliés aux coefficients de réflexion r_p et r_s par :

$$\rho = \frac{r_{\rm p}}{r_{\rm s}} = tan(\psi) exp(i\Delta) \tag{1}$$

Le rapport ρ , indépendant de l'intensité de l'onde incidente, permet de déduire la pseudofonction diélectrique $\langle \epsilon \rangle$ de l'ensemble substrat + matériau qui réfléchit la lumière. Dans le cas de matériaux semi infinis (couches suffisamment épaisses pour que la totalité des photons soit absorbé avant d'atteindre les substrat) avec une surface parfaitement lisse, la pseudofonction diélectrique est définie par:

$$<\varepsilon(\omega)>=\sin^{2}\theta_{0}\left(1+\left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^{2}\tan^{2}\theta_{0}\right)=<\varepsilon_{1}(\omega)>+i<\varepsilon_{2}(\omega)>$$
(2)

Dans le domaine spectral analysé (visible et UV) la réponse optique du semi-conducteur est dominée par les transitions interbandes. En plus de la conservation de l'énergie, ces transitions entre les états étendus (pleins) de la bande de valence et ceux (vides) de la bande de conduction s'effectuent avec conservation du vecteur d'onde \vec{k} dans le cas d'un semiconducteur cristallin. En l'absence de phonons, seules ces transitions contribuent à $\varepsilon_2(\omega)$. Les pôles de $\varepsilon_2(\omega)$ sont les singularités de Van Hove qui correspondent aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin ^[9]. Dans le cas du silicium cristallin (c-Si) elles se manifestent par deux pics E_1 à 3.4 eV et E_2 à 4.2 eV (fig. I-4). Dans le cas d'un semiconducteur amorphe, l'absence d'ordre à longue distance conduit à l'absence de ces singularités dans le spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ qui présente une large bande centrée à ~3.5 eV. Le spectre $\varepsilon_2(\omega)$ du silicium microcristallin présente une allure intermédiaire entre celle de l'amorphe et celle du cristallin. Ce matériau, constitué d'un ensemble de cristallites (de taille 1 - 50 nm) baignant dans une matrice amorphe, est caractérisé par la présence d'un épaulement à 4.2 eV dans la partie imaginaire de sa fonction diélectrique.



Figure I-4:*Partie imaginaire de la fonction diélectrique du silicium cristallin, amorphe et microcristallin.*

Pour remonter à la structure du matériau (épaisseur et composition des différentes couches constituant l'échantillon), les spectres d'ellipsométrie sont ajustés en utilisant des modèles optiques.

I-3.1.a. Modèle de Tauc-Lorentz

L'interprétation des mesures optiques d'un grand nombre de couches minces nécessite une simple paramètrisation des propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon. Jellison et Modine ^[10] ont développé un modèle de fonction diélectrique pour des matériaux amorphes. Dans le domaine du proche infrarouge au proche UV, la fonction diélectrique d'un semiconducteur amorphe peut être décrit par une loi de dispersion basée sur l'oscillateur classique de Lorentz et la densité d'états jointe de Tauc ^[11]. Dans ce modèle, la dépendance en énergie (*E*) de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_{2 \text{ TL}}$ est donnée par:

$$\varepsilon_{2TL}(E) = \begin{cases} \frac{AE_{0}C(E-E_{g})^{2}}{(E^{2}-E_{0}^{2})^{2}+C^{2}E^{2}} \cdot \frac{1}{E} & ; E > E_{g} \\ 0 & ; E < E_{g} \end{cases}$$
(5)

$$\varepsilon_{1TL}(\mathbf{E}) = \varepsilon_{\infty} + \frac{2}{\pi} \cdot P \cdot \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \cdot \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi$$

P: partie principale de l'intégrale.

Les quatre paramètres de cette loi de dispersion permettent de caractériser la structure du matériau ^[12]: le gap optique E_g , le pré-facteur A contenant les éléments de la matrice des transitions optiques qui traduit la densité du matériau, l'écart énergétique entre le milieu de la bande de valence et le milieu de la bande de conduction E_0 et le paramètre d'élargissement C. A titre d'exemple, le tableau I-1 donne les paramètres du modèle de Tauc Lorentz des couches a-Si:H intrinsèque et dopé étudiées:

a-Si:H	$E_{\rm g}({\rm eV})$	$E_0 (eV)$	A (eV)	C (eV)
Intrinsèque	1.67±0.01	3.58±0.01	205±1	2.00 ± 0.02
Type p	1.73±0.02	3.68±0.02	204±6	2.68±0.03
Type n	1.57±0.03	3.57±0.03	193±10	2.60±0.05

Tableau I-1:Paramètres de structure des couches de a-Si:H intrinsèque et dopéesdéterminées à partir du modèle de Tauc-Lorenz.

I-3.1.b. Le modèle des tétraèdres

Nous avons utilisé ce modèle ^[13] pour décrire la contribution de l'excès d'hydrogène (ou deutérium) incorporé par exposition au plasma d'hydrogène à la fonction diélectrique du a-Si:H modifiée. Ce modèle repose sur la similitude des réponses diélectriques de semiconducteurs amorphes tétraédriques. Dans le cas du silicium amorphe hydrogéné, la réponse diélectrique est déterminée par les quatre types de tétraèdres Si-Si_{4-v}H_v (v = 0, 1, 2 et 3) le constituant ^[14]. La fonction diélectrique ε_v de chaque type de tétraèdre peut être obtenue par simple «dimensionnement» de la fonction diélectrique d'un silicium amorphe (a-Si) dense non hydrogéné supposé exclusivement constitué de tétraèdres Si-Si₄:

$$\varepsilon_{v}(\mathbf{E}) - 1 = C_{1v} \left[\varepsilon_{a-Si}(C_{2v} \mathbf{E}) - 1 \right]$$
(6)

 $C_{1\nu}$ et $C_{2\nu}$ sont les paramètres d'échelle pour le tétraèdre Si-Si_{4-v}H_v et *E* l'énergie du photon. Le paramètre d'échelle pour l'énergie $C_{2\nu}$ est donné par ^[14]:

$$C_{2\nu} = \frac{\mathrm{E}_{\mathrm{g}}(a - Si)}{\mathrm{E}_{\mathrm{g}\nu}} \tag{7}$$

où E_g (a-Si) et $E_{g\nu}$ représentent le gap optique du a-Si et le gap moyen du tétraèdre Si-Si_{4-v}H_v respectivement. Ce dernier comporte une partie covalente ($E_{co\nu}$) et une partie (négligeable) ionique (E_{ion}). La partie covalente du gap moyen s'exprime en fonction du rayon moyen < r > du tétraèdre Si-Si_{4-v}H_v ^[15]:

$$E_{g} = \sqrt{E_{cov}^{2} + E_{ion}^{2}} \approx E_{cov}$$

$$E_{cov} (eV) = 7.123 < r >^{-2.48}$$

$$< r >= \frac{4 - \nu}{4} r_{Si-Si} + \frac{\nu}{4} r_{Si-H}$$
(8)

L'autre paramètre d'échelle C_{1v} est donné par ^[14]:

$$C_{1v} = \frac{n_{v}}{n(a-Si)} \left(\frac{E_{g}(a-Si)}{E_{gv}}\right)^{2} = \frac{n_{v}}{n(a-Si)} C_{1v}^{2}$$
(7)

 $n_{\nu} = 4/V_{\nu}$ et n(a-Si) = 4/V(a-Si) sont les densités d'électrons engagés dans les liaisons covalentes pour le tétraèdre Si-Si_{4-v}H_v (de volume V_v) et pour a-Si (de volume V(a-Si) = V(Si-Si₄)).

La figure I-5 montre les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de Si-Si₃H et Si-Si₃D dans le domaine spectral 1.5 - 5 eV. Il est bien établi que les propriétés électroniques de Si-H et Si-D sont identiques. En effet, les spectres de la figure I-5 ne diffèrent que par un léger déplacement vers les hautes énergies de celui de l'hydrogène. Seules les propriétés vibrationnelles différent. La spectroscopie infrarouge montre que les raies d'absorption du deutérium sont décalées d'un facteur 1.38 environ par rapport aux raies de l'hydrogène. Ce décalage est proche de la valeur théorique $\sqrt{2} = (m_H/m_D)^{\frac{1}{2}}$ [16]. Toutefois, des effets isotopiques concernant la stabilité des liaisons Si-H et Si-D ont été observés ^[17,18,19]. La deuteration réduirait la génération des liaisons pendantes des états d'interface d'un facteur ~3

^[20]. La stabilité des cellules solaires de silicium amorphe deutéré est améliorée d'un facteur ~ 2 et la saturation de leurs performances est atteinte plus rapidement ^[21]. Guha et al montrent que l'utilisation du silicium amorphe deutéré peut réduire l'effet Staebler-Wronski ^[22].



Figure I-5: Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de Si-Si₃H et de Si-Si₃D, calculées à partir du modèle des tétraèdres.

I-3.1.c. Théorie des milieux effectifs

La théorie des milieux effectifs est applicable lorsque la dimension des inclusions (cristallites) dans une phase hôte (matrice amorphe) est plus petite que la longueur d'onde d'analyse. En effet, dès que la taille des inclusions est plus grande, les traitements optiques simples ne sont plus applicables car il faut tenir compte des phénomènes de diffusion et de diffraction de l'onde incidente. L'approche des milieux effectifs est basée sur l'additivité des polarisabilités. La fonction diélectrique d'un matériau ε_{eff} est donnée à partir des fonctions diélectriques de ses constituants (ε_i), et de leurs fractions volumiques respectives (f_i) ^[23]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{eff} + p \varepsilon_h} = \sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + p \varepsilon_h}$$
(3)

où ε_h est la fonction diélectrique du milieu hôte contenant les inclusions et *p* est le coefficient d'écrantage qui dépend de la géométrie des inclusions (si les inclusions sont sphériques, *p* = 2). Les différents modèles qui existent portent sur le choix de ε_h . Le modèle de Bruggeman traite de manière symétrique le milieu hôte et les inclusions. Le milieu hôte est donc lui-même le milieu effectif^[24]:

$$\sum f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_{eff}} = 0$$
(4)

Le silicium microcristallin est un bon exemple de milieu hétérogène. Sa fraction cristalline peut être obtenue à partir de l'analyse de son spectre d'ellipsométrie. Cette procédure d'analyse peut être aisément étendue à des systèmes multi-couches qui décrivent des morphologies complexes. La fonction diélectrique du μ c-Si:H est une combinaison linéaire, pondérée par les concentrations, des fonctions diélectriques de ses trois constituants: la matrice amorphe dont la fonction diélectrique est donnée par le modèle de Tauc Lorentz, les cristallites définies par la fonction diélectrique du silicium microcristallin petits grains de Jellison^[25] et le vide.

I-3.2 Spectrométrie de masse

Dans le cadre de ce travail de thèse nous avons conçu une méthode simple et originale pour mettre en évidence la migration à longue portée de l'hydrogène dans le a-Si:H. A l'aide d'un spectromètre de masse nous avons pu détecter l'hydrogène qui effuse d'une couche de a-Si:H sous l'effet d'un éclairement. Cette méthode sera décrite en détail au chapitre II et le principe de fonctionnement du spectromètre de masse utilisé fait l'objet de l'annexe 1.

I-3.3 Exodifusion de l'hydrogène

Cette mesure permet d'analyser la stabilité des différents modes de liaison de l'hydrogène incorporé dans la couche. Le principe de la mesure consiste à chauffer un échantillon et à mesurer, à l'aide d'un spectromètre de masse, la pression partielle de l'hydrogène dans l'enceinte en fonction de la température. L'aire sous le spectre d'exodiffusion est proportionnelle au contenu d'hydrogène dans la couche. Les détails sur le dispositif expérimental utilisé sont donnés dans l'annexe 2.

I-3.4 Spectroscopie Raman

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour vérifier la cristallinité ou l'amorphicité de nos échantillons. Le principe de la technique est le suivant: lorsque la lumière monochromatique est dirigée sur une molécule, elle peut être dispersée ou absorbée. La majeure partie de la lumière dispersée le sera à la même fréquence que la lumière incidente. C'est la diffusion de Rayleigh ou diffusion élastique. Cependant, une petite fraction de la lumière (~ 1 sur 10^7 photons) sera dispersée de manière inélastique, à des fréquences différentes de celle des photons incidents. La différence d'énergie entre la lumière incidente et la lumière dispersée est proportionnelle à l'énergie de vibration des molécules diffusantes. Ce processus d'échange d'énergie entre les molécules diffusantes et la lumière incidente est appelé l'effet Raman. Les mesures de spectroscopie Raman sont accomplies avec un laser de longueur d'onde 633 nm fournissant une densité de 7.5 mW/cm² à la surface de l'échantillon. Le spectre Raman d'un silicium monocristallin présente un pic étroit centré à 520 cm⁻¹. Le silicium amorphe hydrogène est caractérisé par un pic large centré à 480 cm⁻¹. Le spectre du silicium microcristallin comporte en plus du pic correspondant à la phase amorphe, un pic plus fin dont la position (entre 510 et 520 cm⁻¹) et l'intensité dépendent de la taille et du taux de cristallinité de l'échantillon

I-3.5 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier

La mesure d'absorption IR permet d'identifier les types de liaisons de l'hydrogène et du deutérium présentes dans nos couches. Le rayonnement infrarouge est absorbé de manière résonante par les modes de vibration des espèces moléculaires présentes dans l'échantillon. La fréquence de cette vibration permet de déterminer l'espèce absorbante et éventuellement la nature de son environnement. Les mesures ont été réalisées au laboratoire de physique de la matière condensée à l'aide d'un spectromètre Bomen MB100.

Dans le réseau a-Si:H, l'hydrogène peut être lié sous des formes différentes. Il peut se trouver sous forme interstitielle, sous forme moléculaire ou même sous forme d'agrégats (fig. I-6) [26,27].



Figure I-6: Configurations structurales possibles de l'hydrogène dans a-Si:H.

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été réalisées dans le but de connaître l'environnement local du silicium dans des échantillons de silicium amorphe hydrogène afin de pouvoir interpréter le spectre d'absorption infrarouge de ce matériau ^[28]. Le tableau I-2 résume les différents modes de liaison recensés par spectroscopie d'absorption infrarouge et la configuration associée ^[29,30,31,32,33]:

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Complexe Configuration		Mode de
480	Si-D, $(Si-D)_n$, SiD_2 , $(Si-D_2)_n$ Si-D ₃		Basculement
640	Si-H, (Si-H) _n SiH ₂ , (Si-H ₂) _n Si-H ₃		(waging)
650	Si-D ₂ , (Si-D ₂) _n Si-D ₃	Déformation dans	Cisaillement
840-890	Si-H2, (Si-H ₂) _n	le plan	(scissors)
860-910	Si-H ₃		
1460	Si-D		Elongation
1525	(Si-D) _n		(stretching)
1510-1525	Si-D ₂ , (Si-D ₂) _n		
1560	Si-D ₃		
1900	Si-H	Platelets	
1980-2010	Si-H	Volume	
2030	(Si-H) _n	Platelets	
2080	Si-H	Surface	
2090	(Si-H) _n		
2110	Si-H ₂	Surface	
2130	Si-H ₃	Surface	

Tableau I-2 :Les différents modes de vibration des liaisons de l'hydrogène et du
deutérium dans le silicium.

I-3.6 Spectroscopie de masse des ions secondaires

Les mesures de SIMS ont été réalisées au laboratoire d'analyse ionique de Meudon. L'appareil utilisé est un CAMECA IMS 4F. La microsonde ionique est un outil très performant dans la détection qualitative et quantitative de faibles concentrations d'impuretés. Il s'agit d'une technique d'analyse destructrice, qui procède par arrachement de matière. L'échantillon à analyser est bombardé par un faisceau d'ions d'une énergie de quelques keV. Sous l'impact, des particules sont arrachées à la surface de l'échantillon par pulvérisation cathodique. Une fraction de ces particules est formée d'atomes ou de groupement d'atomes ionisés. Chaque point de la surface devient source d'ions secondaires caractéristiques des éléments ou isotopes qui s'y trouvent. Les ions secondaires ainsi arrachés sont collectés par une optique électronique et détectés par un spectromètre de masse. Cette technique permet de déterminer les profils de concentrations d'éléments constitutifs de l'échantillon. Le choix du faisceau d'ions primaires est dicté par le type d'éléments que l'on souhaite analyser. L'étude de l'hydrogène nous impose un faisceau d'ions Cs⁺ qui favorise l'émission d'ions négatifs. L'énergie de ce faisceau primaire a été fixée à 10 keV.

I-3.7 ERDA et RBS

Ces deux techniques d'analyse par faisceaux d'ions sont assez similaires et basées sur les mêmes principes physiques. Conjointement, elles permettent de déterminer la composition atomique complète des couches de a-Si:H.

Les mesures de RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) consistent à envoyer sur l'échantillon à analyser un faisceau monocinétique d'ions légers (H^+ , He^+) dont l'énergie est de l'ordre du MeV, et à analyser le nombre et la distribution en énergie des particules rétrodiffusées (figure I-7). Cette technique permet d'identifier la masse des atomes de la cible ainsi que leur répartition et leur concentration dans l'épaisseur de l'échantillon. Cependant, elle ne permet pas de doser les atomes de faible masse, inférieure ou de l'ordre de celle du faisceau incident.

L'analyse ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) est alors une méthode complémentaire. Basée sur les même principes que la RBS, l'ERDA consiste à envoyer à angle rasant sur la cible un faisceau monocinétique (qq MeV) d'ions plus lourds que l'élément à doser et à mesurer en sortie non plus les ions rétrodiffusés mais les atomes de la cible plus légers projetés vers l'avant (figure I-7).



Figure I-7: Principe des mesures d' ERDA et de RBS

Les échantillons étudiés sont déposés sur un substrat de silicium cristallin couvert d'une couche de 500 Å de chrome qui sert à séparer dans la réponse spectrale RBS le signal du silicium du substrat de celui de la couche amorphe.

Pour les analyses ERDA, afin de distinguer l'hydrogène de la couche de a-Si:H de celui incorporé par le plasma d'hydrogène, nous avons remplacé le plasma d'hydrogène par un plasma de deutérium généré dans les mêmes conditions de pression et de puissance RF.

Ces deux techniques permettent alors de déterminer la densité de silicium et de l'hydrogène dans nos couches ainsi que les épaisseurs des différentes couches.

Les mesures ERDA et RBS ont été effectuées au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (C.S.N.S.M), laboratoire du CNRS à l'université de Paris Sud (Orsay).

Les caractéristiques des faisceaux utilisés sont les suivantes :

-<u>**RBS:</u>** He⁺ 1,5MeV, angle de collection de 165° .</u>

-<u>ERDA</u>: He²⁺, 3 MeV, angles d'incidence de 15°et de collection à 30°.

Références

- [1] P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, S. N. Sharma, G. Viera, E. Bertran and J. Costa J. Non-Cryst. Solids, **227-230**, 871 (1998).
- [2] A. Fontcuberta i Morral and P. Roca i Cabarrocas, J. Non-Cryst. Solids, **299-302**, 196 (2002).
- [3] M. Birkholz, B. Selle, W. Fuhs, S. Christiansen, H. P. Strunk, and R. Reich, Phys. Rev. B 64, 085402 (2001).
- [4] P. Roca i Cabarrocas, N. Layadi, B. Drevillon and I. Solomon, J. Non-Cryst. Solids, 198-200, 871 (1996).
- [5] P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, A. Hadjadj, J. Bertomeu, and J. Andreu, Appl. Phys. Lett. **69**, 529 (1996).
- [6] C. Godet, N. Layadi, and P. Roca i Cabarrocas Appl. Phys. Lett. 66, 3146 (1995).
- [7] N. Layadi «Croissance de couches minces de silicium amorphe et microcristallin préparées par méthodes plasma et traitement laser: étude in-situ par éllipsométrie spectroscopique», Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique (1994).
- [8] B. Drévillon, Prog. Crystal Growth and Charact. 27, 1 (1993).
- [9] L. Van Hove, Phys. Rev. **89**, 1189 (1953).
- [10] G. E. Jellison, Jr. Thin Solid Films 234, 419 (1993).
- [11] G. E. Jellison Jr and F. A. Modine, Appl. Phys. Lett. 69 371 (1996).
- [12] 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, 68 (2000).
- [13] A. Fontcuberta i Morral, C. Clerc and P. Roca i Cabarrocas, Phys. Rev B 69, 125307 (2004).
- [14] K. Mui and F. W. Smith, Phys. Rev. **B 38**, 10623 (1988).
- [15] B. F. Levine, J. Chem. Phys. 59, 1463 (1973).
- [16] L. S. Sidhu, T. Kosteski, S. Zukotynski, and N. P. Kherani, J. Appl. Phys. 85, 2574 (1999).

- [17] R. Biswas, Y.-P. Li, B. C. Pan, J. Non-Cryst. Solids, 266-269, 176 (2000).
- [18] S. Lin, A. J. Flewitt, W. I. Milne, R. B. Wehrspohn, and M. J. Powell, Appl. Phys. Lett. 86, 63513 (2005).
- [19] A. Shih, S. H. Yeh, S. C. Lee, and T. R. Yang, J. Appl. Phys. 89, 5355 (2001).
- [20] R. A. B. Devine, J.-L. Autran, W. L. Warren, K. L. Vanheusdan, and J. -C. Rostaing, Appl. Phys. Lett. 70, 2999 (1997).
- [21] J.-H. Wei and S.-C. Lee, J. Appl. Phys. 85, 543 (1999).
- [22] S. Sugiyama, J. Yang, and S. Guha, Appl. Phys. Lett. **70**, 378 (1978).
- [23] D. E. Aspnes, SPIE proceedings 276, 188 (1981).
- [24] D. A. G. Bruggeman, Ann Phys. (Leipzig) 24, 636 (1935).
- [25] G.E. Jellison, Jr. M.F. Chisholm and S.M. Gorbatkin, Appl. Phys. Lett. 62, 3348 (1993).
- [26] B. Lamotte, Phys. Rev. Lett. 53, 576 (1984).
- [27] P. A. Fedders, D. J. Leopold, P. H. Chan, R. Borzi, and R. E. Norberg, Phys. Rev. Lett. 85, 401 (2000).
- [28] M.H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, Phys. Rev. B 16, 3556 (1977).
- [29] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford, and N. Maley, Phys. Rev. B 45, 13367 (1992).
- [30] S. Vignoli, A. Fontcuberta i Morral, R. Butté, R. Meaudre, M. Meaudre, J. Non Cryst. Solids 299-302, 220 (2002).
- [31] A. H. Mahan, L. M. Gedvilas, J. D. Webb, J. Appl. Phys. 87, 1650 (2000).
- [32] A. von Keudell and J. R. Abelson, Appl. Phys. Lett. 71, 3822 (1997).
- [33] A. von Keudell and J. R. Abelson, Appl. Phys. Lett. 84, 489 (1998).

Chapitre II

Lumière et diffusion de l'hydrogène dans le silicium amorphe

II-1	Introduction	29
II-2	Présentation générale de l'effet Staëbler-Wronski	29
II-3	Etude de la diffusion de l'hydrogène sous illumination	35
III	I-3.1 Dispositif expérimental	37
III	I-3.2. Eclairement avec une lumière bleue	41
]	II-3.2.a. Cas d'une couche de a-Si:H intrinsèque	42
]	II-3.2.b. Cas d'une couche de a-Si:H dopée au bore	48
]	II-3.2.c. Cas d'une couche de silicium polymorphe intrinsèque	50
II-	-3.3. Eclairement avec une lumière blanche	52
II-4	Synthèse et conclusions	56
Référ	ences	58
II-1 Introduction

La diffusion de l'hydrogène dans le a-Si:H est d'un grand intérêt parce qu'elle est associée à la création de défauts électroniques métastables. Santos *et al.*^[1] ont montré que la diffusion de l'hydrogène dans a-Si:H est favorisée sous illumination intense ou par injection de porteurs libres, conditions dans lesquelles les défauts métastables sont générés. Il a aussi été montré que les cinétiques de recuit des défauts métastables sont similaires aux cinétiques de diffusion de l'hydrogène ^[2,3], suggérant que la diffusion de l'hydrogène est responsable de la métastabilité, de l'introduction de défauts métastables et de la désactivation des dopants ^[4,5]. Une explication cohérente de la cinétique des défauts métastables nécessite une compréhension approfondie de l'incorporation et des modes de liaison de l'hydrogène dans a-Si:H.

Bien que les phénomènes de dégradation des propriétés électroniques du matériau sous éclairement intense et prolongé, c'est-à-dire les conditions de fonctionnement des cellules solaires, soient néfastes. Ils posent, néanmoins, d'un point de vue fondamental, des problèmes très intéressants. Les défauts occasionnés par ces phénomènes dans a-Si:H, que l'on désigne sous le terme général d'effet Staebler-Wronski, ont fait et continuent à faire l'objet de nombreux travaux. Des progrès importants ont été réalisés depuis près de trois décennies. Cependant, la stabilité des cellules solaires demeure un enjeu majeur et la communauté scientifique reste toujours partagée au sujet des mécanismes fondamentaux à la base de l'effet Staebler-Wronski.

Dans ce chapitre, à l'aide d'expériences simples, nous allons montrer que, sous éclairement l'hydrogène peut non seulement diffuser dans une couche de a-Si:H mais même la quitter. Ce qui, à notre connaissance, n'a jamais été montré auparavant. Nous allons commencer par un rappel de l'effet Staëbler-Wronski et des différents modèles proposés pour son interprétation.

II-2 Présentation générale de l'effet Staëbler-Wronski

La création de défauts par illumination intense et prolongée dans a-Si:H fut découverte pour la première fois en 1977 par Staëbler et Wronski ^[6]. La figure II-1 illustre leurs résultats sur un échantillon de a-Si:H déposé sur un substrat de verre Corning. L'état A correspond à une

mesure de la conductivité (σ_D^A) à l'obscurité à température ambiante. Sous éclairement, l'échantillon présente une conductivité σ_{ph}^A 1000 fois plus importante $(\sigma_{ph}^A \approx 10^3 \sigma_D^A)$ qui décroît d'un facteur 100 après 4 h d'éclairement $(\sigma_{ph}^B \approx 10^{-2} \sigma_{ph}^A)$. Après arrêt de l'éclairement la conductivité à l'obscurité chute de quatre ordres de grandeur $(\sigma_D^B \approx 10^{-4} \sigma_D^A)$.



Figure II-1: Variation de la conductivité d'une couche de a-Si:H en fonction du temps avant, pendant et après éclairement ^[6].

L'effet Staëbler-Wronski consiste donc en un changement dans les propriétés électroniques du matériau éclairé. Pour expliquer l'origine de cette dégradation, plusieurs hypothèses ont été formulées. Solomon *et al.*^[7] expliquèrent le passage de l'état A à l'état B par une courbure de bandes due à la présence de charges à l'interface substrat-échantillon. Néanmoins, il est maintenant admis que l'effet Staebler-Wronski est essentiellement associé à un changement dans les propriétés du volume du matériau ^[8]. Ces changements ont été observés sur la photoconductivité, la longueur de diffusion des porteurs, la photoluminescence, la densité d'états dans le gap, le coefficient d'absorption au milieu du gap, la densité de défauts paramagnétiques et la transmission IR. Ces effets ont été mis en évidence par différentes techniques de mesure comme la spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS), la spectroscopie de déflexion photothermique (PDS) et la résonance paramagnétiques...

Les défauts qui apparaissent après un éclairement peuvent être guéris par un recuit. Ils correspondent, du moins en partie, à des liaisons pendantes neutres analogues aux liaisons pendantes stables initialement existant dans le matériau. Cependant, il n'existe pas de modèle qui prenne en considération toutes les observations expérimentales liées à cet effet. Il est probable que plusieurs processus microscopiques contribuent à l'effet Staëbler-Wronski et que leur importance relative dépende fortement des conditions de préparation du matériau. Parmi les différents modèles proposés, nous en citerons trois qui se distinguent par le fait qu'ils font intervenir ou non l'hydrogène.

II-3. *Modèle de redistribution des porteurs*

Adler a développé un modèle qui attribue l'effet Staëbler-Wronski à une origine purement électronique, sans aucun rapport à l'hydrogène. L'hypothèse essentielle de ce modèle est l'existence simultanée dans a-Si:H de défauts T_3^0 isolés et de paires (T_3^+ , T_3^-). Ce modèle stipule que l'interaction de la lumière avec le matériau entraîne une redistribution de porteurs sur des défauts préexistants et dont le nombre est conservé. Ces défauts sont des liaisons pendantes à énergie de corrélation négative, qui sont supposées coexister avec les liaisons pendantes à énergie de corrélation positive ^[9,10]. L'étendue de la relaxation autour du défaut entraîne la présence simultanée de liaisons pendantes à énergie de corrélation positive et négative (T_3^+ , T_3^-) dans le matériau. Les sites T_3^+ et T_3^- existent sous forme de paires corrélées. Leur concentration est du même ordre de grandeur que celle des sites T_3^0 de défauts neutres. La cinétique de création des défauts métastables et celle de leur recuit dépendent de la distribution spatiale des paires T_3^+ et T_3^- , qui représentent des pièges efficaces pour les paires électron-trou (*e* et *h*):

$$T_{3}^{+} + e \to T_{3}^{0}$$

$$T_{3}^{-} + h \to T_{3}^{0}$$
(2)

Si les défauts (T_3^+, T_3^-) sont profonds (éloignés des bords de bandes) ils ne réémettent pas rapidement les porteurs qu'ils piègent. La probabilité de réémission augmente exponentiellement avec la température. S'ils sont proches, ils sont plus nombreux et déterminent la position du niveau de Fermi.

En plus du modèle d'Adler, plusieurs autres modèles ont été proposés pour expliquer la création de liaisons pendantes sous illumination tels que ceux proposés par Redfield ^[11], Dhariwal ^[12] ou Fristzshe ^[13,14]. Dans tous ces modèles, le rôle de l'hydrogène dans la dégradation n'est pas pris en compte.

II-4. Modèle de rupture des liaisons faibles

Ce modèle a été proposé par Stutzmann ^[5] en 1985. Il formule l'hypothèse que l'énergie libérée par la recombinaison non radiative de porteurs sur une liaison Si-Si faible, correspondant à un état localisé dans les queues de bandes, provoque la rupture de cette liaison et la formation de deux liaisons pendantes. Cette rupture devient irréversible par le basculement d'une liaison Si-H de façon à séparer les deux liaisons pendantes qui se recombineraient autrement. La densité de défauts crées N_d est proportionnelle à l'intensité *I* et au temps *t* d'éclairement ^[5]:

$$N_d \propto I^{2/3} t^{1/3}$$
 (3)

Stutzmann fait remarquer par la suite que son modèle et celui d'Adler peuvent être considérés comme isomorphes ^[15]. Les orbites antiliantes (liantes) de son modèle correspondraient aux états T_3^+ (T_3^-) des liaisons pendantes positives (négatives) du modèle d'Adler. La différence réside dans la distribution des charges. Elle est symétrique dans le premier modèle (cas des liaisons pendantes neutres T_3^0) et asymétrique dans le deuxième (cas des paires chargées T_3^+ , T_3^-), ce qui implique des mécanismes différents en ce qui concerne le rôle des porteurs photogénérés. Notons aussi que ces modèles microscopiques décrivent le processus de génération des défauts comme étant des phénomènes très localisés.

Néanmoins, d'autres effets macroscopiques sont reliés à l'évolution de la structure de l'hydrogène et à l'augmentation du volume du matériau après vieillissement. Nonomura a détecté expérimentalement l'expansion du réseau du a-Si:H induite par illumination ^[16]. De même un effet de photo-dilatation suggérant un transport à grande distance de défauts a été mis en évidence par Kong *et al.* ^[17]. Ces défauts peuvent être constitués de liaisons pendantes mobiles, d'hydrogène excité dans des défauts où son transport est possible, ou de complexes excités qui comportent une ou plusieurs liaisons pendantes et des atomes d'hydrogène. A partir de mesures de spectroscopie Raman, Cheong ^[18] a mis en évidence que la diffusion de

l'hydrogène dans a-Si:H est un effet à longue portée et que l'hydrogène peut quitter la couche. Il a estimé la quantité d'hydrogène désorbée à 9 10^{-4} % du contenu de la couche.

II-5. II-2-3 Modèle de l'hydrogène collisionnel.

Ce modèle a été proposé par Branz ^[19,20]. Il tient compte de la séparation observée par Yamasaki ^[21] entre l'hydrogène et les liaisons pendantes. Il permet de remdre compte des phénomènes cinétiques de l'hydrogène ainsi que les changements structuraux macroscopiques. La figure II-2 montre l'organigramme décrivant les processus mis en jeu dans la création des défauts photoinduits. Les processus dominants sont indiqués par les flèches en trait continu pour lesquels la recombinaison de la plupart des porteurs photogénérés permet de maintenir les liaisons dans le réseau. Les deux processus indiqués par les flèches discontinues conduisent à l'état dégradé. Certains phénomènes excitent l'hydrogène mobile H_m d'une liaison Si-H en créant des liaisons pendantes (DB) selon le processus suivant:

$$Si-H \rightarrow DB + H_m$$
 (4)

 H_m est analogue à l'hydrogène que l'on retrouve dans un centre liant ou en interstitiel dans le silicium cristallin. L'hydrogène mobile diffuse rapidement à travers a-Si:H et peut être piégé par les liaisons pendantes suivant la réaction:

$$H_m + DB \rightarrow Si-H$$
 (5)

Les Equations (4) et (5) décrivent une boucle de piégeage qui permet d'établir un état stationnaire de la densité d'hydrogène mobile. Cependant, deux atomes d'hydrogène mobile peuvent aussi former un complexe métastable Si-H, noté M(Si-H)₂. Les liaisons pendantes sont produites selon les réactions:

$$2 \operatorname{Si-H} \rightarrow 2 \operatorname{DB} + 2 \operatorname{H}_{\mathrm{m}} \rightarrow 2 \operatorname{DB} + \mathrm{M}(\operatorname{Si-H})_{2}$$
(6)

Les cinétiques de création des liaisons pendantes métastables sont déterminées par la vitesse de formation des complexes $M(Si-H)_2$ qui présente une croissance quadratique en fonction de la densité de l'hydrogène mobile N_m :

$$\frac{dN_{DB}}{dt} \propto N_{\rm m}^2 \tag{7}$$

 $N_{\rm DB}$ est la densité des liaisons pendantes qui est inversement proportionnelle à $N_{\rm m}$.

$$N_{DB} \propto \frac{G}{N_m}$$
(8)

G est la vitesse de génération des photoporteurs. En combinant les équations (7) et (8) et en résolvant l'équation différentielle qui en découle, on détermine N_{DB} :

$$N_{\rm DB} \propto {\rm G}^{2/3} {\rm t}^{1/3}$$
 (9)



Figure II-2 : Organigramme du modèle de l'hydrogène collisionnel ^[22]

Bien que de nombreux travaux aient été consacrés à l'étude de l'origine et des mécanismes mis en jeu, notamment le rôle de l'hydrogène, l'effet Staebler et Wronski, reste toujours peu compris. Dans ce qui suit, nous allons présenter une nouvelle approche de l'étude de la diffusion de l'hydrogène sous éclairement. Comme l'a suggéré Branz ^[20, 21] nous allons confirmer l'effet longue portée du mouvement de l'hydrogène sous éclairement et montrer qu'il peut même quitter la couche.

II-3 Etude de la diffusion de l'hydrogène sous illumination

Dans cette partie, nous allons montrer comment l'éclairement peut induire la diffusion de l'hydrogène dans des couches de a-Si:H intrinsèque et dopé au bore ainsi que dans le pm-Si:H intrinsèque. L'hydrogène qui quitte la couche sera détecté par des mesures de spectrométrie de masse, alors que des mesures d'ellipsomètrie UV-visible et de photoconductivité révéleront les changements structuraux et électriques qui en découlent. Enfin, des mesures d'exodiffusion de l'hydrogène nous permettront de caractériser les changements dans le contenu et les configurations de l'hydrogène.

Les couches de a-Si:H et de silicium polymorphe hydrogéné (pm-Si:H) ont été déposées sur un substrat de verre dans les conditions indiquées dans le tableau II-1. Les dépôts de pm-Si:H sont obtenus par dilution du silane dans l'hydrogène. Le pm-Si:H diffère du a-Si:H au niveau structural par le fait qu'il est constitué d'une matrice amorphe où baignent des nanocristaux de silicium ^[23]. Le contenu en hydrogène, mesuré en ERDA, dans les couches a-Si:H de type p est d'environ 16 %. Les couches intrinsèques quant à elles en contiennent environ 12 % pour l'amorphe et 16 % pour le polymorphe.

Matériau	SiH ₄	H ₂	TMB	Pression	Puissance RF	Température
	(sccm)	(sccm)	(sccm)	(mTorr)	(W)	(°C)
a-Si:H (intrinsèque)	42	0	0	70	3	230
a-Si:H (type p)	42	0	5	70	3	230
pm-Si:H	12	200	0	1200	14	150-175

 Tableau II-1 : Conditions de dépôt: flux des gaz, pression, puissance RF et température du substrat.

Avant de passer à l'étude des effets de la lumière, il est important de vérifier l'homogénéité de nos couches. La figure II-3 montre la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \epsilon_2 \rangle$, mesurée *ex-situ*, sur trois régions d'un substrat de 2.5 x 2.5 cm². Les régions 1 et 3 correspondent aux bords de l'échantillon alors que la région 2 est située au milieu de l'échantillon. Les trois spectres sont identiques dans la partie des franges d'interférence. Ceci indique une excellente homogénéité en épaisseur de la couche. Dans l'intervalle d'énergies

2.2-4.8 eV, $\langle \epsilon_2 \rangle$ présente une petite variation probablement due à une légère inhomogénéité dans la température du substrat.



Figure II-3: Partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique <ε₂> de trois régions différentes (voir l'encart) d'une couche de a-Si:H

Le tableau II-2 donne les résultats des ajustements des spectres expérimentaux par le modèle de Tauc-Lorentz. On n'observe aucune variation notable dans les quatre paramètres (E_g , A, E_0 et C) décrivant la fonction diélectrique du matériau, ce qui traduit son homogénéité. L'épaisseur totale de la couche (d_T) dans la région 1 est plus grande d'environ 30 Å.

a-Si:H	$E_g (\mathrm{eV})$	A (eV)	$E_0 (\mathrm{eV})$	C (eV)	$d_{\rm T}({\rm \AA})$	d _R (Å)
zone :						
1	1.673 ± 0.003	205 ± 1	3.58 ± 0.01	2.00 ± 0.02	4438 ± 11	68 ± 1
2	1.671 ± 0.003	208 ± 1	3.59±0.01	2.00 ± 0.02	4409 ± 11	66 ± 1
3	1.671 ± 0.003	208 ± 1	3.59±0.01	2.00 ± 0.02	4408 ± 11	65 ± 1

Tableau II-2 : Epaisseur totale (d_T) , rugosité de surface (d_R) et paramètres de la loi de
dispersion de la fonction diélectrique du matériau dans les 3 zones de
l'échantillon (fig. II-3).

Nous avons effectué des mesures d'exodiffusion de l'hydrogène sur ces trois régions de 1 cm² d'aire. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure II-4. L'exodiffusion de l'hydrogène commence à partir de 200 °C et est caractérisée par un pic très prononcé vers 514 °C. Le contenu total en hydrogène dans la couche est proportionnel à l'aire (S) sous le pic. Pour les trois régions, nous avons déterminé (en unités arbitraires) S_1 = 4.1 10⁻⁶, S_2 = 4.3 10⁻⁶ et S_3 = 4.1 10⁻⁶. Les petites différences qui existent entre ces trois valeurs peuvent être aisément attribuées aux incertitudes sur la mesure de la surface de l'échantillon estimée à 5 %.



Figure II-4: Spectres d'exodiffusion de l'hydrogène des trois régions de la couche de a-Si:H confirmant l'homogénéité de la couche.

La décomposition du spectre d'exodiffusion en deux gaussiennes (G_1 et G_2) permet de distinguer les configurations sous lesquelles l'hydrogéné est lié dans le silicium amorphe. La gaussienne G_1 centrée sur 470 °C peut être attribuée à l'hydrogène faiblement lié à des atomes de silicium dans des zones peu denses ou riches en microcavités, dans lesquelles se trouvent des groupements Si-H₂ et Si-H₃ ^[24]. La gaussienne G₂ située à 514°C est attribuée à des liaisons Si-H fortes, isolées dans le matériau, et qui représente environ 50 % de l'hydrogène de la couche.

III-3.1 Dispositif expérimental

Nous avons utilisé le dispositif schématisé sur la figure II-5 pour mesurer la désorption de l'hydrogène sous éclairement. Une couche de a-Si:H déposée sur un substrat de verre est

exposée à un faisceau lumineux du coté verre et connectée à un spectromètre de masse (QMS Spectromètre de masse quadripolaire «Prisma[™] 80») du côté de la couche, maintenue sous un vide de l'ordre de 10⁻⁸ Torr à l'aide d'une pompe turbomoléculaire. Le principe de fonctionnement du spectromètre de masse quadripolaire est donné en annexe 1.



Figure II-5: Schéma du montage de mesure de l'effusion de l'hydrogène sous l'effet de la lumière.

Le spectromètre de masse est réglé pour détecter les masses 1 et 2 qui correspondent à l'hydrogène atomique (H^+) et moléculaire (H_2^+) respectivement. Les signaux détectés représentent l'évolution des pressions partielles en fonction du temps. La pression partielle de l'hydrogène moléculaire est plus importante que celle de l'hydrogène atomique, comme on peut le voir sur la figure II-6.

Le spectromètre de masse utilisé est quadripolaire. Les molécules d'hydrogène qui arrivent dans le spectromètre de masse sont ionisées et fragmentées en donnant des ions H_2^+ et H^+ suivant les réactions suivantes

$$H_2 + e^- - H_2^+ + 2e^- \quad (E = 15.4 \text{ eV})$$
 (1)

$$H_2^+ + e^- - H + H^+ + e^- (E = 2.4 \text{ eV})$$
 (2)

$$H_2 + e^- - H + H^+ + 2e^- (E = 17.8 \text{ eV})$$
 (3)

Ces processus dépendent de l'énergie des électrons. La tension d'accélération est réglée de façon à fournir une énergie des électrons inférieure à 17 eV, ce qui favorise l'ionisation de l'hydrogène moléculaire selon la réaction (1) avec un minimum de fragmentation suivant la réaction (3). Le signal de l'hydrogène atomique détecté provient d'une fragmentation suivant la réaction (2). Il représente 50 % de l'hydrogène moléculaire. Ceci explique le fait que le niveau signal de l'hydrogène moléculaire soit plus élevé que celui de l'hydrogène atomique. Dans cette étude, on se basera sur l'analyse du signal de l'hydrogène moléculaire.



Figure II-6 : Signaux correspondant aux pressions partielles de l'hydrogène atomique et de l'hydrogène moléculaire mesurées par le spectromètre de masse.

Ces processus dépendent de l'énergie des électrons. La tension d'accélération est réglée de façon à fournir une énergie des électrons inférieure à 17 eV, ce qui favorise l'ionisation de l'hydrogène moléculaire selon la réaction (1) avec un minimum de fragmentation suivant la réaction (3). Le signal de l'hydrogène atomique provient d'une fragmentation suivant la réaction (2). Ceci explique le fait que le niveau signal de l'hydrogène moléculaire soit plus élevé que celui de l'hydrogène atomique. Dans cette étude, on se basera sur l'analyse du signal de l'hydrogène moléculaire.

Le spectromètre de masse est mis en marche une à deux heures avant de commencer l'éclairement afin de s'affranchir des phénomènes de dégazage au niveau du filament et d'avoir un rapport entre les signaux de l'hydrogène moléculaire et de l'hydrogène atomique constant durant toute la mesure. Lors de l'illumination, l'hydrogène qui quitte la couche se manifeste par une augmentation de la pression partielle de l'hydrogène détectée par le spectromètre de masse. L'hydrogène atomique provient soit de la dissociation des ions de H_2^+ , selon la réaction de fragmentation (2), soit de la dissociation des molécules des gaz résiduels tels que H₂O ou d'hydrocarbures C_xH_y. Une grande majorité de ces gaz résiduels est éliminée en effectuant un dégazage préalable de l'enceinte à l'aide d'un cordon chauffant en prenant soin à ce que l'élévation de température n'excède pas 100°C. En effet un échauffement de la couche au-delà de cette température pourrait provoquer l'exodiffusion de l'hydrogène (figure II-3). Bien qu'elle soit sous vide (pas de convection), la température de la couche, mesurée par une sonde de température, n'excède jamais 60°C. Le dégazage permet donc d'améliorer la qualité du vide résiduel en éliminant la vapeur d'eau et l'hydrogène des parois métalliques et d'avoir une pression partielle de l'hydrogène moléculaire de départ en dessous de 10⁻⁸ mbar. La pression partielle due à l'hydrogène qui quitte une couche de a-Si:H sous illumination est très faible, de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-8} mbar, et proche de la limite de détection du spectromètre de masse (10^{-10} mbar) . Afin de distinguer l'hydrogène provenant de la couche de a-Si:H sous illumination de celui qui proviendrait d'autres sources parasites (dégazage du filament, désorption des parois, ...) nous avons effectué les tests suivants :

- 1- Pour verifier que l'effusion de l'hydrogène sous éclairement n'est pas un effet de désorption des espèces se trouvant à la surface de la couche de a-Si:H sous vide due à la relaxation du stress sous vide, nous avons effectué une mesure sur une couche de a-SiH préalablement exposée à un plasma d'hydrogène durant 8 minutes. Ce traitement fournit un excès d'hydrogène en surface de l'échantillon. La figure II-7 montre que la pression partielle d'hydrogène enregistrée durant 3 heures de pompage, diminue au cours du temps, indiquant que l'hydrogène ne quitte pas la couche sous l'effet du pompage.
- 2- Nous avons effectué des mesures en éclairant un substrat de verre en utilisant une lumière blanche issue d'une lampe halogène. La figure II-8 montre le signal mesuré pendant 15 minutes d'éclairement. La pression partielle d'hydrogène (quelques 10⁻⁹ mbar), provenant de phénomènes de dégazage, décroît au cours du temps améliorant ainsi la qualité du vide résiduel. Par ailleurs, il est important de rappeler que lors de l'éclairement d'une couche a-Si:H, une bonne partie de la lumière sera absorbée par cette couche.





Figure II-7: Evolution au cours du temps de la pression partielle de H_2 lorsqu'une couche de a-Si:H, préalablement exposée à un plasma d'hydrogène, est portée sous vide.

Figure II-8 : Evolution au cours du temps de la pression partielle de H_2 lors de l'éclairement d'un substrat de verre avec une lumière blanche.

III-3.2. Eclairement avec une lumière bleue

La source de lumière utilisée est une diode-laser bleue (APM 18/5603), de longueur d'onde 405 nm (3.06 eV). La taille de la zone éclairée (diamètre du spot) est de 3 mm. La densité de puissance fournie est de 200 mW/cm² correspondant à un flux de photons de 4 10^{17} photons.cm⁻²s⁻¹.

Nous avons éclairé plusieurs zones de l'échantillon avec une durée de 3 à 4 heures à chaque fois. L'absorption d'un photon par le matériau crée des paires électron-trou. L'énergie libérée par la recombinaison non-radiative de ces deux porteurs (modèle de Stutzmann ^[5]) peut provoquer la rupture d'une liaison Si-S faible entraînant la formation de défauts et la migration de l'hydrogène (figure II-9).



Figure II-9: *Représentation schématique de la diffusion de l'hydrogène sous l'effet de l'éclairement de a-Si:H avec une lumière bleue.*

II-3.2.a. Cas d'une couche de a-Si:H intrinsèque

Les porteurs photogénérés sont créés à l'interface verre/a-Si:H, dans une région dont l'étendue est égale à la profondeur d'absorption $\delta \sim 1/\alpha$ ou α est le coefficient d'absorption du matériau. Dans le cas de a-Si:H, $\alpha(\lambda = 405 \text{ nm}) = 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (déterminée à partir des mesures d'ellipsomètrie de la figure II-2) et par conséquent $\delta = 175 \text{ Å}$. Le substrat de verre Corning n'absorbe pratiquement pas pour une longueur d'onde $\lambda \ge 350 \text{ nm}$. La figure II-10 montre la variation de la pression partielle d'hydrogène lors de l'éclairement d'une couche de a-Si:H intrinsèque de 220 nm par la diode-laser bleue. L'effusion de l'hydrogène se fait selon 3 phases:

- 1- L'intervalle de temps $T_1 \approx 2.5$ h pendant lequel le spectre présente des fluctuations,
- 2- Le signal d'hydrogène augmente considérablement pendant 1 h pour atteindre un palier à ~ 6 10^{-9} mbar. Il fluctue ensuite autour de cette valeur. Cette phase dure un temps $T_2 \approx 3$ h.
- 3- Aprés l'arrêt de l'éclairement le signal chute brutalement pendant un temps $T_3 \approx 1$ h pour retrouver sa valeur initiale.



Figure II-10 : Cinétique d'effusion de l'hydrogène d'une couche de a-Si:H intrinsèque éclairée par une diode laser à 405 nm.

Ces changements montrent que l'hydrogène effuse de la couche. On peut interpréter l'évolution du signal d'hydrogène de la figure II-10 selon le processus suivant: L'éclairement avec le laser bleu crée des porteurs dans une zone de ~ 175 Å au voisinage du substrat de verre. La recombinaison de ces porteurs sur des liaisons faibles induisent la formation de l'hydrogène mobile et par conséquent sa diffusion vers la surface libre de la couche qui nécessite, dans le cas de cet échantillon d'épaisseur d = 220 nm, un temps $T_1 \approx 2.5$ h. Ce processus conduit à la dépopulation de cette zone en hydrogène et à l'enrichissement de la zone proche de la surface libre de l'échantillon. Le flux d'hydrogène qui quitte la couche reste contant pendant d'un temps $T_2 \approx 3$ h. Après l'arrêt de l'éclairement, l'hydrogène continue de sortir durant un temps $T_3 \approx 1$ h, ce qui signifie l'épuisement du réservoir d'hydrogène libre dans la couche. Un coefficient de diffusion de l'hydrogène peut être estimé par la relation $D_H = d^2/T_1 \approx 5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ en accord avec les valeurs que nous avons obtenues par ellipsomètrie (voir le chapitre III) ^[25] et celles déterminés par d'autres auteurs ^[26, 27].

Afin de vérifier la dégradation de la qualité optoélectronique du matériau sous éclairement d'une part et que la désorption de l'hydrogène observée n'est pas d'origine thermique d'autre part, nous avons effectué des mesures de conductivité à l'obscurité et de photoconductivité. La figure II-11 montre l'évolution de la photoconductivité (σ_{ph}) au cours de l'éclairement ainsi que l'évolution de la conductivité à l'obscurité (σ_{obsc}) avant et après l'éclairement.



Figure II-11 : Photoconductivité et conductivité à l'obscurité d'une couche de a-Si:H intrinsèque sous illumination avec un laser bleu de 405 nm.

 $σ_{ph}$ décroît d'un facteur 2 (de 6 10⁻⁵ à 3 10⁻⁵ (Ω.cm)⁻¹ après 3 heures d'éclairement avec la diode bleue, tandis que $σ_{obsc}$ décroît de 2 10⁻⁹ à 8 10⁻¹⁰ (Ω cm)⁻¹. Cette évolution indique une dégradation du matériau. L'évolution de $σ_{obsc}$ pendant les 2 minutes qui suivent l'arrêt de l'éclairement nous a permis d'estimer l'échauffement subi par la couche suite à son éclairement (fig. II-11 droite). Nous avons ainsi estimé une variation de température ΔT ≈12 °C.

Par ailleurs, afin de confirmer que l'effusion d'hydrogène n'est pas dû à un effet thermique, nous avons calculé la distribution de température dans le système substrat + couche de a-Si:H sous l'effet de son illumination avec la lumière bleue de densité de puissance 200 mW/cm². Pour cela nous avons résolu l'équation de propagation de la chaleur dans le système verre plus couche a-Si:H en utilisant les hypothèses suivantes:

- Le faisceau laser est gaussien; sur les 3 mm de diamètre du faisceau seulement 2 mm sont considérés dans nos calculs (zone utile).
- Nous avons pris les valeurs des caractéristiques thermophysiques (conductivité thermique, chaleur spécifique) de la littérature ^[28], en négligeant leur dépendance avec la température. Pour a-Si:H: $k = 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $C = 750 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$); pour le verre: ($k = 1 \text{ W} \text{ m}^{-1}$.K⁻¹; $C = 800 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

- Nous avons pris un coefficient d'échange thermique (par rayonnement) à l'interface a-Si:H/vide de 5 W m⁻² K⁻¹, et un coefficient d'échange thermique (par convection) à l'interface verre/air de 10 W m⁻² K⁻¹.
- Nous avons considéré un coefficient d'absorption indépendant de la température et nous avons pris la valeur mesurée à température ambiante ($\alpha_{\lambda=405 \text{ nm}} = 5 \text{ } 10^7 \text{ } \text{m}^{-1}$).
- Les conditions aux limites sont celles d'un bon contact thermique (continuité de la température) à l'interface verre/silicium.



Figure II-12 : Répartition radiale de la température au point d'impact, pendant l'éclairement avec la diode laser bleue.

Les résultats de la simulation sont reportés sur la figure II-12. On constate que l'élévation de la température n'excède pas 6°C à l'endroit même où a lieu l'impact du faisceau. Comme, l'exodiffusion de l'hydrogène ne peut commencer qu'à partir d'une température de 200 °C (fig. II-4), l'effusion de l'hydrogène ne provient donc pas d'un échauffement par le faisceau laser. Ainsi nous pouvons affirmer sans aucune ambiguïté que l'hydrogène mesuré sur la figure II-10 n'est pas dû à un effet thermique.

Nous avons effectué des mesures d'ellipsomètre UV-Visible afin de détecter les changements structuraux induits par l'éclairement. La figure II-13 montre la partie imaginaire de la pseudo fonction diélectrique $\langle \epsilon_2 \rangle$ des spectres d'ellipsométrie des régions éclairée et non éclairée de l'échantillon précédent. Dans la région des franges d'interférence aucune différence n'est observée. Dans l'intervalle des hautes énergies (> 2.5 eV), l'illumination avec la diode laser

bleue a provoqué une faible augmentation de $\langle \epsilon_2 \rangle$ synonyme d'une densification du matériau. La densification du matériau résulterait de l'effusion de l'hydrogène de la couche (fig. II-10). Afin de rendre compte de cet effet d'une façon quantitative, nous avons ajusté le spectre d'ellipsométrie de l'échantillon qui n'a pas subi d'éclairement en le considérant comme un milieu effectif composé d'un matériau de même fonction diélectrique que celle de la partie éclairée et d'un excès d'hydrogène (décrit pas le modèle des tétraèdres ^[29]). Nous avons pu ainsi estimer l'excès d'hydrogène dans la partie non éclairée à 7%. Cette valeur correspondrait à la quantité d'hydrogène lié sous forme Si-Si₃H perdue sous l'effet de l'illumination.



Figure II-13 : Partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \epsilon_2 \rangle$ d'une couche a-Si:H intrinsèque avant et après éclairement.

Pour plus de détails sur la quantité d'hydrogène désorbée et les changements de structures, nous avons effectué des mesures d'exodiffusion sur les zones (de 1 cm²) éclairée et non éclairée. La figure II-14 montre l'évolution de la pression partielle d'hydrogène en fonction de la température. L'exodiffusion de l'hydrogène commence à partir de 200°C, suivie d'un pic très prononcé à 514 °C pour l'échantillon non éclairé. Le spectre de l'échantillon éclairé a la même allure mais il est déplacé de 50°C vers les hautes températures et son amplitude diminue.



Figure II-14 : Spectres d'exodiffusion de l'hydrogène des parties éclairée et non éclairée d'un échantillon de a-Si:H intrinsèque.

Les spectres de la figure II-14 sont décomposés en deux gaussiennes: le pic à basse température est généralement attribué à l'hydrogène faiblement lié tandis que celui à haute température est associé à l'hydrogène fortement lié ^[30]. La position en température (T), la largeur (W), et l'aire (A) des pics des deux spectres de la partie éclairée et non éclairée sont reportées sur le tableau II-3.

a-Si:H	T ₁	$A_1 x 10^{-7}$	\mathbf{W}_1	T ₂	$A_2 \times 10^{-7}$	W_2
	(°C)	(u. a.)	(°C)	(°C)	(u. a.)	(°C)
Non éclairée	449	18	148	514	24	91
Eclairée	488	12	136	557	23	86

Tableau II-3:Position, largeur et aire des pics, issues de la décomposition des spectres
d'exodiffusion de la figure II-14.

Sous l'effet de l'illumination avec la diode laser bleue, le déplacement des pics de désorption vers les hautes températures et la diminution de leur largeur indiquent une meilleure stabilité des liaisons de l'hydrogène dans le silicium et une meilleure relaxation du réseau. De plus, nous constatons une diminution de 30 % de l'aire du pic à basse température (A_1) synonyme d'une importance diminution du contenu de l'hydrogène faiblement lié.

La figure II-15 montre la cinétique de désorption de l'hydrogène d'une couche a-Si:H dopée au bore de 160 nm d'épaisseur sous illumination avec la diode-laser bleue. L'origine du temps correspond au début de l'éclairement. On retrouve un comportement similaire à celui observé dans le cas du matériau intrinsèque. L'hydrogène commence à effuser après $T_1 = 0.5$ h d'éclairement seulement. La pression partielle d'hydrogène croît ensuite progressivement pendant $T_2 = 1.5$ h pour atteindre un niveau stationnaire de 4 10^{-10} mbar. Ce niveau est maintenu durant près de $T_3 = 2$ h. La quantité d'hydrogène effusée est 10 fois supérieure dans le cas de la couche intrinsèque (fig II-10) par rapport au a-Si:H dopé. Après plus de 4 h d'éclairement, la pression d'hydrogène décroît brutalement avant même l'arrêt de l'éclairement (T_4).



Figure II-15: Cinétique de désorption de l'hydrogène d'une couche de a-Si:H dopée au bore éclairée par une diode laser à 405 nm.

Les différences entres les spectres d'effusion du a-Si:H intrinsèque et du a-Si:H dopé peuvent être interprétées de la façon suivante:

- La première phase est plus courte dans le cas de a-Si:H dopé $(T_1 (dopé) < T_1 (intrinsèque))$. Ceci peut être attribué à un coefficient de diffusion de l'hydrogène plus grand dans le a-Si:H dopé au bore.

- La quantité d'hydrogène effusée dans le cas de la couche a-Si:H dopée est plus faible. Une densité de défauts plus élevée dans la couche dopée expliquerait ce résultat. En effet, une partie importante de l'hydrogène mobile sous l'effet de la lumière sera piégée par ces défauts.

- L'arrêt de l'effusion de l'hydrogène avant la fin de l'éclairement dans le cas de la couche dopée peut signifier l'épuisement du réservoir d'hydrogène mobile dans la couche.

La figure II-16 représente la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \epsilon_2 \rangle$ dans le domaine d'énergie 2.5 - 4.7 eV des parties non éclairée et éclairée (5 h) de l'échantillon de la figure II-15. Comme déjà observé dans le cas du a-Si:H, elle montre une faible augmentation de $\langle \epsilon_2 \rangle$ sous illumination avec le laser bleu, indiquant une densification du matériau, conséquence de la désorption de l'hydrogène.



Figure II 16 : Partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \varepsilon_2 \rangle$ d'une couche de a-Si:H dopée au bore avant et après éclairement (5 heures).

II-3.2.c. Cas d'une couche de silicium polymorphe intrinsèque

La même étude a été réalisée sur des échantillons de silicium polymorphe (pm-Si:H) de 150 nm d'épaisseur déposés dans les conditions indiqués dans le tableau II-1. La figure II-17 montre que l'effusion de l'hydrogène commence après seulement 45 min d'éclairement avec la diode laser bleue pour atteindre une valeur de 2 10^{-10} mbar autour de laquelle elle oscille pendant près de 3 h. Contrairement au cas du a-Si:H intrinsèque, et comme pour la couche p, l'hydrogène cesse d'effuser 1 h avant l'arrêt de l'éclairement, ce qui suggère l'épuisement du réservoir d'hydrogène mobile. Une autre différence importante entre les deux matériaux est que la pression partielle est plus faible dans le cas de pm-Si:H (le niveau du signal de H₂ est 25 fois plus faible que celui de la figure II-10). Bien que l'hydrogène quitte la couche plus tôt, la quantité d'hydrogène effusée est plus faible. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène estimé dans ce cas est de 7 10^{-14} cm²s⁻¹.



Figure II-17: Cinétique d'effusion de l'hydrogène d'une couche de pm-Si:H intrinsèque éclairée par une diode laser à 405 nm.

Comme dans le cas de a-Si:H, nous avons aussi effectué des mesures d'ellipsométrie sur les régions non éclairée et éclairée (pendant 12 heures) de l'échantillon de pm-Si:H (fig. II-18).

Dans la région 2.7 - 3.3 eV du spectre de $\langle \epsilon_2 \rangle$, le décalage du spectre indique une diminution du gap optique sous l'effet de l'éclairement. Pour des énergies de photon au-delà de 3.3 eV la baisse de l'amplitude du pic de $\langle \epsilon_2 \rangle$ traduit une augmentation de la porosité et/ou de la rugosité de surface de la couche, ce qui n'est pas le cas des couches amorphes intrinsèque et dopée p. L'ajustement des spectres expérimentaux nous a permis de confirmer la faible diminution du gap E_g et l'évolution du paramètre de désordre dû à l'hydrogène qui a quitté la couche.



Figure II 18 : Partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique Im (ε) d'une couche de pm-Si:H intrinsèque avant et après éclairement.

En résumé, l'éclairement avec un laser bleu d'une couche de pm-Si:H pendant 19 heures conduit d'une part à l'effusion de 14 % de l'hydrogène de la couche (valeur déterminée à partir des mesures d'exodiffusion) et d'autre part à un réarrangement structural du matériau. Cette restructuration peut se traduire par une diffusion de l'hydrogène de la phase amorphe vers les nano-cristaux produisant une augmentation du contenu d'hydrogène dans ces nano-cristaux et/ou et à leur surface. Cette hypothèse sera confirmée par les mesures d'exodiffusion présentées dans le paragraphe suivant. En plus, une étude plus détaillée sera consacrée à la diffusion de l'hydrogène de la zone amorphe vers la zone cristalline ^[31,32] au chapitre-IV.

II-3.3. Eclairement avec une lumière blanche

Une étude analogue a été réalisée sur les trois types d'échantillons en les éclairant avec une lumière banche de 40 mW/cm². Cette étude est motivée par les raisons suivantes:

- L'éclairement en lumière blanche correspond au fonctionnement normal des cellules solaires.
- L'utilisation d'une lumière blanche nous permettrait de mettre en évidence un éventuel effet de la longueur d'onde des photons sur la diffusion de l'hydrogène.

La source de lumière blanche utilisée est une lampe halogène qui délivre une densité de puissance de 40 mW/cm². Contrairement à la lumière bleue, l'absorption de la lumière blanche concerne l'ensemble de l'épaisseur de la couche du matériau. La figure II-19 montre une représentation schématique du processus de recombinaison non radiative des porteurs photogénérés qui provoque la diffusion de l'hydrogène et sa sortie de la couche.



Figure II-19: *Représentation schématique de la diffusion de l'hydrogène sous l'effet de l'éclairement de a-Si:H avec une lumière blanche.*

La figure II-20 montre les spectres d'effusion de l'hydrogène, sous éclairement (lumière blanche et lumière bleu) pendant 5 h, des couches a-Si:H et pm-Si:H. L'instant t = 0 correspond au début de l'éclairement. Les conclusions suivantes peuvent être tirées de la figure II-20 :

1- L'effusion de l'hydrogène se produit plus tôt avec la lumière blanche. La différence est plus importante dans le cas du a-Si:H intrinsèque. Ceci peut être attribué au fait qu'en lumière blanche l'hydrogène mobile est généré dans l'ensemble de la couche et donc plus près de la surface libre de l'échantillon.

2- Pour un même temps d'éclairement (5 h), la quantité d'hydrogène effusé la plus importante est celle du a-Si:H intrinsèque éclairé en lumière bleue.

3- En comparant pm-Si:H et a-Si:H intrinsèques, l'effusion de l'hydrogène est plus rapide pour le premier matériau (en lumière blanche: moins de 30 min contre 45 min). Cette différence s'accroît considérablement en lumière bleue. Cependant, en lumière blanche, l'effusion dure beaucoup plus longtemps dans le cas de pm-Si:H.

4- Dans le cas du a-Si:H, le dopage au bore a pour conséquence une effusion plus rapide et moins importante surtout en lumière bleue. Ceci peut être attribue au piégeage de l'hydrogène mobile en passivant le bore



Figure II-20 : Cinétique d'effusion de l'hydrogène des couches de a-Si:H et de pm-Si:H sous éclairement (sous lumière blanche et lumière bleue).

La figure II-21 montre les spectres d'exodiffusion des échantillons de a-Si:H (intrinsèque et dopé) et de pm-Si:H avant et après éclairement avec une lumière blanche. Le comportement commun observé sur les trois échantillons est une baisse du contenu total d'hydrogène et une

augmentation de l'hydrogène dans les microcavités ou à la surfaces des nano-cristaux (le pic situé entre 400 et 45 °C) aux dépens de l'hydrogène faiblement et fortement lié.



Figure II-21: Spectres d'exodiffusion de l'hydrogène des couches a-Si:H (intrinsèque et dopé au bore) et pm-Si:H avant et après illumination avec une lumière blanche.

Les résultats de la décomposition des spectres d'exodiffusion sont reportés dans le tableau II-4. Ces résultats conduisent aux conclusions suivantes:

- 1- L'échantillon de a-Si:H intrinsèque présente une baisse relative de 14% de son contenu en hydrogène. Cette baisse concerne principalement l'hydrogène faiblement lié qui subit une réduction de 42 % après éclairement. L'hydrogène lié dans les microcavités, quant a lui, augmente de 49 %
- 2- Dans le cas du a-Si:H dopé au bore, l'éclairement provoque une perte relative de 63 % de l'hydrogène de la couche. On note que l'hydrogène dans les microcavités (bande à ~ 400°C) qui représente 17 % de l'hydrogène de l'échantillon avant l'éclairement, augmente pour représenter 25 % de l'hydrogène total de l'échantillon après 12 heures d'éclairement.
- 3-Dans le cas du pm-Si:H, on observe une baisse de 35 % de l'hydrogène de la couche, due essentiellement à une diminution notable de l'hydrogène fortement lié. L'aire de la bande à 460 °C, qui correspond à l'hydrogène piégé à la surface des nano-cristaux ^[33], augmente de plus de 50%.572°C, associée à l'hydrogène à l'intérieur des nano-cristaux, ^[34] augmente de 25 %.

Matériau a-Si:H		T ₁ (°C) W ₁ (°C)	A ₁ x (u. a	10 ⁷ 1.)	T (°C	2 C) (W ₂ (°C)	A ₂ (u	x 10 ⁷ . a.)	T ₃ (°C)	W ₃ (°C)	$A_3 \ge 10^7$ (u. a.)
Intrinsèque	Avant Après	305 335	5 99 5 70	1.2 0.7	2 7	40 43	0 0	65 90	2	3.1 5.1	490 500	72 60	7.2 4.1
Dopé p	Avant Après	345 345	5 55 5 61	2.9 0.5) 5	41 39	3	69 146	(2).8	486 500	98 110	6.9 1.9
Matéria pm-Si:	iu H	T ₁ (°C)	A ₁ x 10 ⁶ (u. a.)	T ₂ (°C)	A ₂ x (u.	a.)	T ₃ (°C)	A ₃ 2 (u.	x10 ⁶ . a.)	T ₄ (°C)	$A_4 x 10^6$ (u. a.)	$\begin{array}{c c} & T_5 \\ (^{\circ}C) \end{array}$	$A_5 x 10^6$ (u. a.)
Intrinsèque	Avant Après	340 340	5.4 0	428 428	2. 0	1	462 462	4	.8 10	508 508	50 30	572 572	10 7.5

Tableau II-4:Température, largeur et aire des pics issus de la décomposition des spectres
d'exodiffusion (fig. II-21) de a-Si:H (intrinsèque et dopé) et pm-Si:H avant
et après éclairement par une lumière blanche.

L'ensemble de ces résultats confirme nos mesures d'effusion de l'hydrogène sous l'effet d'un éclairement. Le mouvement de l'hydrogène dans le réseau de silicium conduit à l'effusion d'une partie de l'hydrogène et provoque aussi un réarrangement de la structure. Ces modifications apparaissent à travers des changements dans les configurations de liaison de l'hydrogène avec le silicium.

II-4 Synthèse et conclusions

A l'aide d'un montage simple nous avons pu mettre en évidence l'effusion de l'hydrogène du a-Si:H et du pm-Si:H sous l'effet de la lumière. Nous apportons ainsi une preuve directe de la diffusion à longue portée de l'hydrogène. Ceci constitue une première dans l'étude de l'effet Staebler et Wronski. Il est bien admis que l'éclairement conduit à la création de défauts métastables sous forme de liaisons pendantes ^[35]. Le problème principal concerne le rôle de l'hydrogène dans ce processus. On considère généralement que la diffusion de l'hydrogène joue un rôle en stabilisant les défauts. Actuellement, il y a deux approches pour expliquer la création de liaisons pendantes sous éclairement, à savoir, la rupture de la liaisons Si-Si faibles (2.2 eV)^[36,37] et la rupture des liaisons Si-H (3 eV) ^[36]. La première approche considère que les liaisons pendantes crées sous éclairement proviennent uniquement de la rupture des liaisons Si-Si faibles stabilisées par l'insertion d'un atome d'hydrogène dans une liaison Si-Si brisée, ce qui génère deux liaisons pendantes séparées. La question qui se pose dans ce cas concerne le mécanisme qui les empêche de se recombiner. En utilisant la dynamique moléculaire Biswas^[36] a montré que les recombinaisons non radiatives peuvent briser les liaisons faibles du silicium avec des énergies d'activation (0.3 et 1.8 eV) produisant des paires de liaisons pendantes et flottantes (un atome de silicium avec une coordination de 5) en conduisant à un réarrangement des atomes de silicium et d'hydrogène. D'autre part, J.M. Powell et al ^[38] présentent un modèle microscopique dans lequel la création de défauts est due à la cassure des liaisons Si-Si faibles stabilisées par l'hydrogène qui se met sur des sites tétraédriques (T_d) et que le processus de création de défauts est assez localisée ce qui demande des mouvements de courte portée de l'hydrogène. Par contre, selon ces auteurs, le recuit thermique de ces défauts est un processus de longue portée.

La deuxième approche, représentée par le modèle de l'hydrogène collisionnel de Branz, interprète la séparation spatiale des liaisons pendantes par une diffusion à longue portée de l'hydrogène mobile excité à partir d'une liaison Si-H. Ce modèle est confirmé par nos résultats de la désorption de l'hydrogène sous éclairement, qui montrent que l'hydrogène joue un rôle dans la dégradation du matériau et qu'il s'agit bien d'un effet à longue portée.

Par des mesures de photoconductivité (fig.II-9), nous avons montré que la diffusion de l'hydrogène sous éclairement n'est pas d'origine thermique. Dans le cas d'un éclairement avec la diode laser (200 mW, 405 nm), la variation de température est d'une dizaine de

degrés, alors que les mesures d'exodiffusion montrent que l'effusion thermiquement activée de l'hydrogène dans le silicium amorphe ou polymorphe démarre à partir de 200°C.

En plus, nous avons montré que le transport d'hydrogène pendant l'éclairement conduit à des changements structuraux, et qu'ils dépendent du type de matériau. Dans du silicium amorphe, nous avons observé une diminution de l'hydrogène faiblement lié (30 % de réduction de la bande à basse température) et des réarrangements de la structure (le déplacement du spectre de 50 °C vers les hautes températures; voir la figure II-14). Ceci conduit à une densification du matériau qui se traduit par l'augmentation de l'amplitude de sa fonction diélectrique (figure II-13). Dans le cas du silicium polymorphe, nous avons aussi observé une diminution de l'hydrogène faiblement lié (disparition des bandes à 340 °C et 428 °C ; voir figure II-21). Par contre, l'hydrogène fortement lié dans la matrice amorphe se trouve piéger aux surfaces des cristallites (augmentation de la bande à 462 °C, voir figure II-21). Ceci peut expliquer pourquoi la quantité d'hydrogène effusée sous éclairement est faible dans ce type matériau. L'augmentation de l'hydrogène dans les joints de grains corrèle bien avec le fait que la densité du matériau diminue (diminution de l'amplitude de la fonction diélectrique sur la figure II-18). Ce résultat nous incite à poser la question sur la raison pour laquelle l'hydrogène migre vers les joints de grains au lieu de diffuser dans la matrice amorphe et de quitter la couche comme le cas du a-Si:H matériau. Notre interprétation est que l'hydrogène dérive sous l'effet d'un champ électrique crée par une hétérojonction formée à l'interface des cristallites et la matrice amorphe, comme nous le verrons dans le chapitre IV.

Des travaux sont en cours pour améliorer le dispositif expérimental afin de mesurer d'une façon quantitative l'effusion de l'hydrogène sous éclairement. Ces améliorations portent sur: i) l'utilisation un spectromètre de masse plus performant comme le "prisma 200", qui permet de mesurer de très faibles quantités d'hydrogène correspondant à des courants d'ions de 10⁻¹⁴ Ampères au lieu de 10⁻¹⁰ ampères avec le "Prisma 80" utilisé dans ce travail, ii) l'utilisation des couches deutérées pour distinguer les espèces effusées de celles qui existent dans l'enceinte de mesure, iii) la quantification de l'hydrogène désorbé.

Références

- [1] P. Santos, N. M. Jonhson, and R. A. Street, Phys. Rev. Lett. 67, 2686 (1991).
- [2] W.B. Jackson and J. Kakalios, Phys. Rev. Lett. **37**, 1020 (1988).
- [3] J. Kakalios, R. A. Street, and W.B. Jackson, Phys. Rev. Lett. 59, 1037 (1987).
- [4] P. Santos and N. M. Jonhson, Phys. Rev. Lett. 62, 720 (1993).
- [5] M. Stutzmann, W. B. Jackson, and C. C. Tsai, Phys. Rev. B 32, 23 (1985).
- [6] D. L. Staebler, C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977).
- [7] I. Solomon, T. Dietl et D. Kaplan, J. Phys. **39**, 1241 (1987).
- [8] V. Nadazdy, R. Durny, I. Thurzo and E. Pinck, J. Non-Cryst. Solids 227, 316, (1998).
- [9] D. Adler, J. Phys. 42, C4, 3 (1981).
- [10] D. Adler, Solar Cells 9, 133 (1983).
- [11] D. Redfield, Appl, Appl. Phys. Lett. 54, 398 (1989).
- [12] S. R. Dhariwal and B. M. Deoraj, J. Appl. Phys. 71, 4196 (1992).
- [13] P. Stradins and H. Fristzshe, Phil. Mag. **B 69**, 121(1994).
- [14] H. Fristzshe, J. Non-Cryst. Sol. **190**,180 (1995).
- [15] M. Stutzmann, Phil. Mag. **B 56**, 63 (1987).
- [16] S. Nonomura, N. Yoshida, T. Gotoh, T. Sakamoto, M. Kondo, A. Matsuda and S. Nitta, J. Non-Cryst. Solids 266, 474 (2000).
- [17] G. Kong, D. Zhang, G. Yue, X. Liao, Phys. Rev. Lett. 79, 4210 (1997).
- [18] H. M Cheong, S. H. Lee, B. P. Nelson, A. Mascarenhas and S. Deb, Phys. Rev. Lett. 77, 2686 (2000).
- [19] M. H. Branz, Solid State Commun. **105**, 387 (1989).
- [20] M. H. Branz, Phys. Rev, **B 59**, 5498 (1999).
- [21] S.Yamasaki, U. K. Das, T. Yasuda, J. Non-Cryst. Solids 299, 185 (2002).
- [22] M. H. Branz, Solar Energy Mater. Solar Cells 78, 425 (2003).

- [23] P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral and Y. Poissant, Thin Solid Films 403, 39 (2002).
- [24] M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, Phys. Rev. B 16, 3556 (1977).
- [25] F. Kail, A. Fontcuberta i Morral, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas and A. Beorchia, Phil. Mag, 21, 595 (2004).
- [26] R. A. Street in "Hydrogenated Amorphous Silicon", edit. R.W. Cahn, E.A. Davis and I.M. Ward, Cambridge University Press (Cambridge) 1991, p. 51.
- [27] P. V. Santos and W.B. Jackson, Phys. Rev. B 46 (1992) 4595.
- [28] S. de Unamuno and E. Fogarassy, Appl. Surf. Sci. 36, 1 (1989).
- [29] A. Fontcuberta i Morral, C. Clerc and P. Roca i Cabarrocas, Phys. Rev B 69, 125307 (2004).
- [30] W. Beyer, Physica **B170**, 105 (1991).
- [31] F. Kail, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas, Thin Solid Films, 487, 126 (2005).
- [32] F. Kail, A. Hadjadj, and P. Roca i Cabarrocas, Mater. Res. Soc. Symp., 864, E9.27 (2005).
- [33] S. Lebib and P. Roca i Cabarrocas, Eur. J. Appl. Phys. 26, 17 (1996).
- [34] N. Nickel, K. Brendel, Phys. Rev. Lett. 37, 1020 (1988).
- [35] H. Fritzsche, annu. Rev. Mater. Res. **31**, 47 (2001).
- [36] R. Biswas, B. C. Pan, and Y. Y. Ye, Phys. Rev. Lett. 88, 205502 (2002).
- [37] R. B. Wehrspohn, S. C. Deane, and M. J. Powell, J. Appl. Phys. 87, 144 (2003).
- [38] M. J. Powell, S. C. Deane, and R. B. Wehrspohn, Phys. Rev. B 66, 155212 (2002).

Chapitre III

Interaction plasma d'hydrogène - silicium amorphe hydrogéné

I II-1	Introduction	63					
III-2	Effets d'un plasma d'hydrogène dans le cas des ''parois propres''	64					
III-2.1	.1 Etude par ellipsométrie spectroscopique						
III-2.2	.2 Modèle optique pour la gravure						
III-2.3	Cinétique de gravure d'une couche de a-Si:H	67					
111-3	Fffets de la température du substrat	69					
III-3 1	Etude par ellipsométrie	69					
III-3.2	Modèle de diffusion de l'hydrogène limitée par les pièges	70					
111 5.2	III-3.2.a Longueur de diffusion	73					
	III-3.2 h Coefficient effectif de diffusion de l'hydrogène						
	III-3.2.c Densité de pièges à hydrogène						
	III-3.2.d Transport de l'hydrogène dans a-Si:H						
III-4	Effets de l'énergie des ions	81					
III-4.1 Effets de la puissance RF de la décharge							
III-4.2	III-4.2 Effets de la pression d'hydrogène						
III-5	Effets du dopage	84					
III-6	Mesures de spectroscopie vibrationnelle infrarouge	87					
III-7	Mesures d'exodiffusion de l'hydrogène						
III-8	Mesures d'ERDA et de RBS						
III-9	Synthèse et conclusions						
Référen	Références						

III-1 Introduction

L'hydrogène est très impliqué dans le dépôt de matériaux à base de silicium notamment dans les conditions de dépôt à forte dilution en hydrogène, comme c'est le cas pour le silicium polymorphe, protocristallin, microcristallin et nanocristallin. De plus, sa capacité à diffuser peut affecter les performances des dispositifs à base de ces matériaux. En effet, dans le cas des cellules solaires p-i-n, pendant le dépôt de la couche intrinsèque, l'hydrogène peut altérer les propriétés des couches adjacentes telles que les couches p ou n et même le substrat d'oxyde transparent conducteur ^[1,2].

Dans le cas du silicium amorphe hydrogéné, la diffusion de l'hydrogène a été intensivement étudiée par différentes techniques expérimentales telles que la spectrométrie de masse des ions secondaire (SIMS)^[3], et la spectroscopie infrarouge (IR) ^[4]. L'interprétation des profils de diffusion a fait l'objet de nombreux modèles ^[5, 6]. L'interaction de l'hydrogène atomique avec une couche de a-Si:H comporte deux aspects importants :

- Le premier concerne la capacité de l'hydrogène à interagir avec une surface de silicium et faire passer le silicium de la phase solide à la phase gazeuse, phénomène plus communément connu sous le nom de gravure ^[7]. Dans le procédé PECVD, la gravure affecte toutes les parois de la chambre de dépôt et les radicaux issus de cette gravure peuvent contribuer au dépôt : c'est le dépôt par transport chimique ^[8].

-Le deuxième aspect important attribué à l'hydrogène est son rôle dans la transformation des liaisons Si–Si faibles et/ou distordues en liaisons fortes, réaménageant ainsi une phase amorphe en une phase ordonnée ^[9,10]: c'est la cristallisation du silicium amorphe.

L'étude de la cinétique de croissance du silicium microcristallin par la méthode des plasmas alternés (alternance d'une phase de dépôt de a-Si:H et d'une phase de gravure avec un plasma d'hydrogène) a montré que la prédominance d'un aspect par rapport à l'autre dépend du rapport entre les temps de dépôt et de gravure ^[11]. L'obtention d'une couche microcristalline nécessite la formation préalable d'une couche de a-Si:H très poreuse ^[11,12,13].

Dans ce chapitre nous nous intéressons aux effets d'un plasma d'hydrogène sur une couche de a-Si:H et particulièrement aux premiers instants de cette interaction. Afin de s'affranchir de l'inévitable phénomène de transport chimique des parois de la chambre de dépôt, ou du moins

de le réduire considérablement, les parois de la chambre de dépôt sont préalablement nettoyées de tout dépôt de a-Si:H avant chaque expérience (sauf celui de la couche à étudier). C'est ce que nous appellerons dans ce qui suit "parois propres".

III-2 Effets d'un plasma d'hydrogène dans le cas des "parois propres"

III-2.1 Etude par ellipsométrie spectroscopique

Nous avons utilisé des couches de a-Si:H intrinsèques et dopées au bore p(a-Si:H) et au phosphore n(a-Si:H) déposées par PECVD sur des substrats de verre. Le dépôt est réalisé par dissociation de 42 sccm de silane (SiH₄) sous une pression de 70 mTorr et une puissance RF de 3 W. Le dopage est obtenu par addition au silane de 5 mTorr de gaz dopant : trimethylbore B(CH₃)₃ pour le dopage de type p et phosphine PH₃ pour le dopage de type n, les deux dilués à 2% dans l'hydrogène. La température du substrat est de 230 °C. Afin d'éviter la formation d'oxyde natif, qui représente une barrière pour la diffusion de l'hydrogène ^[14], la couche de a-Si:H est immédiatement exposée, après le dépôt, à un plasma d'hydrogène dans les conditions suivantes: une pression de 1 Torr de H₂, une puissance RF de 22 W et une température de substrat de 230 °C. Toutes les 10 secondes d'exposition au plasma d'hydrogène, un spectre d'ellipsométrie est enregistré. Après les 2 premières minutes de plasma, la fréquence des mesures d'ellipsométrie est abaissée à un spectre par minute d'exposition.

La figure III-1 montre l'évolution de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \epsilon_2 \rangle$ d'une couche de a-Si:H intrinsèque pendant 27 minutes d'exposition au plasma d'hydrogène. Les spectres de $\langle \epsilon_2 \rangle$, avant et après traitement, sont caractéristiques d'un silicium amorphe avec un large pic entre 3 et 4 eV. Les effets du plasma d'hydrogène sur $\langle \epsilon_2 \rangle$ se manifestent par un déplacement des franges d'interférence vers les hautes énergies et un affaissement de l'amplitude du pic à 3.5 eV. Ce dernier effet est attribué à l'incorporation de l'hydrogène dans la couche qui a pour conséquence une diminution de l'indice effectif du matériau. En effet, nous avons comparé les spectres ϵ_2 calculés d'une couche semi-infinie de a-Si:H avant et après incorporation de 20 % hydrogène supplémentaire (fig. III-2). Cette simulation montre bien que l'incorporation de l'hydrogène dans le matériau a pour effet l'affaissement du pic de ϵ_2 . Le déplacement des franges d'interférence vers les hautes énergies (fig. III-1) indique une diminution de l'épaisseur de l'échantillon, synonyme d'une gravure de
la couche. Après 27 minutes de plasma d'hydrogène, il ne reste pratiquement plus rien sur le substrat de verre, comme l'indique la valeur de $\langle \epsilon_2 \rangle \approx 0$. Enfin, il est important de souligner que les spectres de la figure III-1 ne montrent aucune présence de phase cristalline.



Figure III-1 : Evolution de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique $<\epsilon_2>$ d'une couche de a-Si:H intrinsèque pendant son exposition à un plasma d'hydrogène



Figure III-2 : Influence de l'incorporation d'hydrogène et de la porosité (vide) sur la fonction diélectrique du a-Si:H.

III-2.2 Modèle optique pour la gravure

Pour une exploitation quantitative des mesures d'ellipsométrie, nous avons procédé à l'ajustement des spectres à l'aide d'un modèle optique décrivant les modifications induites par le plasma d'hydrogène (figure III-3). Avant le traitement (état a), la couche de a-Si:H est constituée d'une couche de volume et d'une couche de rugosité de surface. La fonction diélectrique du matériau est décrite par une loi de dispersion donnée par le modèle de Tauc Lorentz ^[15]. Avant que la gravure ne commence (état b: pas de déplacement significatif des franges d'interférence), la diffusion de l'hydrogène dans la couche de a-Si:H produit une sous-couche riche en hydrogène. La présence de cette de sous-couche a pour effet principal une baisse de l'amplitude de $\langle \epsilon_2 \rangle$. La fonction diélectrique de cet excès d'hydrogène lié est obtenue par le modèle des tétraèdres ^[16]. Quand l'excès d'hydrogène dans la sous-couche atteint une certaine limite, la gravure prend une vitesse appréciable (état c). La réponse optique de l'ensemble des couches constituant l'échantillon est reconstituée à l'aide de la théorie des milieux effectifs ^[17, 18].

Grâce à ce modèle optique nous allons pouvoir décrire la cinétique de l'interaction du a-Si:H avec le plasma d'hydrogène en déterminant l'évolution en fonction du temps de l'épaisseur et de la composition de chacune des couches formant l'échantillon. Les épaisseurs sont déterminées avec une marge d'erreur inférieure à 5 %. L'incertitude sur l'excès d'hydrogène dans la sous-couche est de \pm 1 at. %.



Figure III-3 : Schéma du modèle optique décrivant les différent étapes de la gravure d'une couche de a-Si:H lors de son exposition au plasma d'hydrogène.

III-2.3 Cinétique de gravure d'une couche de a-Si:H

Les mesures d'ellipsométrie de la figure III-1 ont été analysées dans le cadre du modèle optique de la figure III-3. Les résultats sont reportés sur la figure III-4. L'évolution de l'épaisseur totale en fonction du temps d'exposition (fig. III-4 a) indique une gravure de la couche à une vitesse moyenne $v_g = 0.3$ Å/s. Pour cet échantillon de 540 Å d'épaisseur initiale, dès la première minute de plasma une sous-couche riche en hydrogène de 160 Å se forme aux dépens de la couche de volume qui ne cesse de décroître au cours du temps. Cette souscouche atteint une épaisseur de 250 Å au bout de 5 minutes. L'excès en hydrogène dans la sous-couche et la fraction de vide augmentent brutalement (4 % et 6 % respectivement) pendant la première minute de plasma (fig. III-4 b). L'excès d'hydrogène continue à augmenter avec le temps pour atteindre 11 %. La fraction de vide, quant à elle, reste constante au cours du temps. Ainsi la cinétique de gravure consiste à former très rapidement une couche poreuse et riche en hydrogène qui se déplace, au cours de la gravure, vers le substrat. Notons qu'à 22 minutes de plasma la couche de volume disparaît complètement alors que l'épaisseur de la sous-couche devient 90 Å et son excès d'hydrogène atteint une valeur relativement élevée de 11%. Les derniers instants du processus de gravure s'accompagnent d'une accumulation de l'hydrogène à l'interface avec le substrat de verre.



Figure III-4 : Evolution en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène : (a) des épaisseurs des différentes couches, (b) de la composition de la sous-couche.

Les résultats précédents indiquent donc que l'interaction du plasma d'hydrogène avec a-Si:H dans les conditions de "parois propres" conduit à un processus de gravure. Ce processus peut être décomposé en deux étapes. La première correspond aux premiers instants d'exposition (< 60 s) où l'hydrogène diffuse et forme une sous-couche poreuse et gorgée d'hydrogène. La seconde étape correspond à des temps d'exposition plus longs (> 300 s) où la vitesse de gravure devient importante et régulière. Elle démarre lorsque la sous-couche atteint son maximum d'épaisseur (~ 250 Å) et un excès d'hydrogène important (> 6 %). Le processus de gravure est corrélé à la formation de la sous couche. L'épaisseur et la composition de celle-ci sont liées à la diffusion de l'hydrogène dans le matériau.

L'obtention du silicium microcristallin par plasma nécessite une forte concentration d'hydrogène et les différents modèles décrivant la croissance du μ c-Si:H sont basées soit sur les réactions de surface soit sur les réactions de volume faisant intervenir l'hydrogène. Or la température joue un rôle essentiel dans toutes ces réactions puisqu'elles sont thermiquement activées. La température constitue donc un paramètre déterminant pour la croissance et les propriétés du μ c-Si:H ^[19,20]. Nous allons étudier d'une façon plus fine les premiers instants d'interaction du plasma d'hydrogène avec a-Si:H en utilisant des couches plus épaisses (~ 2000 Å). Nous allons aussi nous intéresser à la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans a-Si:H et tenter d'identifier les mécanismes qui régissent sa diffusion en faisant varier la température d'exposition au plasma d'hydrogène.

III-3 Effets de la température du substrat

III-3.1 Etude par ellipsométrie

La figure III-5 montre l'évolution de l'épaisseur totale de couches de a-Si:H exposées au plasma d'hydrogène à des températures de substrat de 100, 150, 200, et 250 °C. La décroissance est beaucoup plus rapide à 100 °C qu'à 250 °C. Ceci signifie que la vitesse de gravure (v_g) est plus importante à basse température, comme le montre le tableau III-1.



Figure III-5 : Evolution de l'épaisseur totale de la couche en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène à différentes températures.

Température (°C)	100	150	200	230	250
v_g (Å/s)	0.62	0.57	0.47	0.30	0.25

Tableau III-1 : Vitesse de gravure (v_g) des couches de a-Si:H intrinsèque à différentestempératures d'exposition au plasma d'hydrogène.

Dans la figure III-6 nous avons tracé l'évolution de l'épaisseur de la sous couche riche en hydrogène en fonction de la racine carrée du temps d'exposition au plasma $(t^{1/2})$ afin de mettre en évidence le processus de diffusion. On distingue deux étapes dans cette évolution : Un comportement linéaire pour des temps tels que t < 2 minutes, suivi d'une saturation. La valeur de l'épaisseur de la sous-couche à saturation augmente en fonction de la température. Elle passe de 50 Å à 100 °C à ~ 260 Å à 250 °C.



Figure III-6 : Evolution de l'épaisseur de la sous-couche en fonction de $t^{1/2}$.

Si on considère que l'épaisseur de la sous-couche (d_H) est égale à la profondeur de diffusion L_d de l'hydrogène, il est possible de faire une détermination rapide du coefficient de diffusion D_H de l'hydrogène en considérant que $d_H^2 \approx 4D_H t$ dans la partie linéaire de la figure III-6. Les résultats sont reportés dans le tableau III-2. Les valeurs de D_H ainsi obtenues représentent une limite inférieure du coefficient de diffusion. Elles sont comparables à celles déterminés par d'autres auteurs ^[21, 22]. Une détermination plus rigoureuse est proposée à travers un modèle de diffusion de l'hydrogène limitée par le piégeage ^[6].

Température (°C)	100	150	200	230	250
$D_{\rm H} (10^{-14} {\rm cm}^2/{\rm s})$	0.6	2	5	20	23.6

Tableau III-2 : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le a-Si:H à différentestempératures déterminés à partir de mesures de la figure III-6.

III-3.2 Modèle de diffusion de l'hydrogène limitée par les pièges

Les modifications de la couche de a-Si:H sont dues à l'hydrogène atomique qui arrive sur sa surface et diffuse à travers elle. Nous avons traité cet effet dans le cadre d'un modèle de diffusion unidimensionnel à travers un milieu semi-infini ($x \ge 0$) schématisé par la figure III-7. La surface de la couche se déplace à la vitesse de gravure v_g , qui se déplace dans un repère mobile de sorte qu'à tout instant la position de la surface reste fixée à x = 0 et l'interface avec le substrat s'entend à $x = \infty$.



Figure III-7 : Représentation schématique de la diffusion de l'hydrogène à travers de la surface de a-Si:H(x = 0) au cours de sa gravure (à v_g constante).

Au cours de sa diffusion, l'hydrogène peut être capturé dans des pièges répartis avec une densité N_{τ} ^[23, 24]. Pour simplifier, nous avons supposé N_{τ} uniforme et la vitesse v_g constante dès le début du processus. La concentration C(x, t) de l'hydrogène qui diffuse à travers la couche est régie par l'équation aux dérivées partielles suivante:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + v_g \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} - \alpha C(x,t)$$
(1)

 D_H est le coefficient effectif de diffusion et α la vitesse de piégeage qui peut être reliée à la densité des pièges par :

$$\alpha = 4\pi R_C D_H N_\tau \tag{2}$$

où $R_C \approx 0.2$ nm estle rayon de capture du piège (choisi approximativement égal à la taille d'une liaison pendante) ^[25]. Cependant il faut souligner les points suivants concernant l'équation (1).

1- Les atomes d'hydrogène impliqués dans l'équation (1) sont ceux incorporés dans la couche de a-Si:H pendant l'exposition au plasma d'hydrogène. L'hydrogène initialement présent dans la couche (8 - 10. %) n'est pas concerné.

2- On considère que la gravure et la diffusion de l'hydrogène commencent simultanément, bien que les résultats expérimentaux montrent que la gravure n'atteint sa vitesse stationnaire qu'après la formation de la sous-couche riche en hydrogène.

3- Le coefficient de diffusion effectif D_H prend en compte le transport de l'hydrogène dans les états de transport ainsi que la capture et la réémission par les états peu profonds (voir fig. III-13) ^[26]. Il prend également en compte une possible dépendance du coefficient de diffusion en fonction du temps ^[27]. En effet, des valeurs très élevées du coefficient de diffusion (>10⁻¹⁰ cm²/s) ont été rapportées pendant les premiers instants (< 1s) d'exposition à l'hydrogène ^[24,28,29]. Dans cette étude nous ne considèrerons que la dépendance en température du coefficient de diffusion.

4- Les solides amorphes contiennent un grand nombre de défauts (liaisons pendantes, liaisons faibles, microcavités...) qui peuvent piéger l'hydrogène mobile et réduire sa diffusion. A ce stade de l'étude aucune allusion ne sera faite ni à la nature microscopique des pièges ni à leur position en énergie. La densité de pièges N_{τ} sera caractérisée par un coefficient de capture K = $4\pi R_C D_H$ ^[28].

5- Il est bien admis qu'avant même l'exposition au plasma d'hydrogène, la densité de défauts dans a-Si:H est plus importante en surface et à l'interface avec le substrat qu'en volume de la couche ^[30]. De plus dans le cas de la diffusion sous l'effet d'un plasma d'hydrogène, la surface est soumise au bombardement ionique. Par conséquent, l'exposition à un plasma d'hydrogène conduit à une augmentation de la densité de piéges au voisinage de la surface. Mais pour simplifier, nous allons considérer une densité de piéges N_{τ} uniforme et constante à une température donnée. Cette hypothèse revient à considérer que l'excès de pièges créés par le plasma d'hydrogène est compensé par la passivation des pièges qui capturent de l'hydrogène.

Avec des conditions aux limites telles que: $C(0, t) = C_0$ et $C(\infty, t) = 0$ pour $t \ge 0$ et les conditions initiales suivantes: $C(x, 0) = C_0$ pour x = 0 et C(x, 0) = 0 pour x > 0, nous avons déterminé une solution analytique exacte C(x, t) à l'équation (1).

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \exp\left(-\frac{v_g}{2D_H}x\right) \left[\exp\left(x\sqrt{\frac{v_g^2}{4D_H^2} + \frac{\alpha}{D_H}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_H t}} + \sqrt{\frac{v_g^2}{4D_H^2} + \frac{\alpha}{D_H}}\sqrt{D_H t}\right) + \exp\left(-x\sqrt{\frac{v_g^2}{4D_H^2} + \frac{\alpha}{D_H}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_H t}} - \sqrt{\frac{v_g^2}{4D_H^2} + \frac{\alpha}{D_H}}\sqrt{D_H t}\right) \right]$$
(3)

La concentration de l'hydrogène piégé dans la couche $C_{\tau}(x, t)$ est obtenue en résolvant l'équation suivante :

$$\frac{\partial C_{\tau}(x,t)}{\partial t} = \alpha C(x,t)$$
(4)

En considérant que $C_{\tau}(x, 0) = 0$ à chaque point *x*, on obtient :

$$C_{\tau}(x,t) = \alpha \int_{0}^{t} C(x,t') dt'$$
(5)

La figure III-8 montre les profils de concentration de l'hydrogène piégé $C_{\tau}(x, t)$ à différents temps d'exposition à 250 °C, calculés avec $D_{\rm H} = 2.36 \ 10^{-13} \ {\rm cm}^2 {\rm s}^{-1}$, $v_{\rm g} = 0.25$ Å s⁻¹ et N_{τ} = 4.5 $10^{-17} \ {\rm cm}^{-3}$. Ils présentent une allure exponentielle bien confirmée par les mesures de SIMS de la figure III-9. En effet, une solution exponentielle est obtenue en résolvant l'équation (1) en régime stationnaire ($\partial C/\partial t = 0$) :

$$C_{\tau}(x) = C_0 e x p \left[-\left(\frac{v_g}{4 D_H} + \sqrt{\frac{v_g^2}{2 D_H^2} + \frac{\alpha}{D_H}}\right) x \right]$$
(6)



Figure III-8 : Profil de concentration $C_{\tau}(x, t)$ de H piégé dans la couche de a-Si:H à 250°C.



Figure III-9 : Profils en profondeur du deutérium dans a-Si:H exposé pendant 8 et 28 minutes au plasma de deutérium, déterminés par SIMS à 230 °C.

III-3.2.a Longueur de diffusion

L'allure exponentielle des profils de diffusion (figs. III-8 et III-9) suggère de définir la longueur de diffusion effective (L_d) de l'hydrogène par :

$$\frac{C_{\tau}(\mathbf{x} = \mathbf{L}_{d}, \mathbf{t})}{C_{\tau}(\mathbf{x} = 0, \mathbf{t})} = \frac{1}{e}$$
(7)

L'excès d'hydrogène dans la sous couche déterminée par les mesures d'ellipsométrie, doit être corrélé à la concentration d'hydrogène piégé $C_{\tau}(x, t)$. Pour ce faire, nous allons identifier l'épaisseur d_H de cette couche à la longueur de diffusion L_d . Cette identification nous permettra de déterminer simultanément deux paramètres : le coefficient effectif de diffusion D_H et la vitesse de piégeage α (et par conséquent la densité de pièges N_{τ}). Pour cela, pour chaque température de traitement, il faut minimiser la quantité :

$$\sum_{j} \left[C_{\tau}(\mathbf{d}_{H}, \mathbf{t}) - \frac{1}{\mathbf{e}} \right]^{2}$$
(8)

La somme j est faite sur tous les couples de points expérimentaux (t, d_H) .

La figure III-10 montre l'évolution, en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène, de l'épaisseur de la sous couche d_H obtenue par ellipsométrie et celle de la longueur de diffusion L_d déterminée a partir du modèle de diffusion. Elle montre un excellent accord entre les valeurs expérimentales et les résultats du calcul. La longueur de diffusion croît rapidement au début du traitement pour atteindre un plateau. Cette valeur à saturation passe de 6.6 à 26.7 nm lorsque la température augmente de 100 à 250 °C.



Figure III-10 : Mesures expérimentales (cercles) et calculées par le modèle (trait) de l'épaisseur de la sous-couche riche en H en fonction du temps d'exposition au plasma H à différentes températures.

Dans la figure III-11 est représentée l'évolution du coefficient de diffusion effectif D_H en fonction de la température. Lorsque *T* passe de 100 à 250 °C, D_H croît de 3.0×10^{-14} à 2.4×10^{-13} cm²s⁻¹. Cette variation de D_H montre que la diffusion est thermiquement activée :

$$D_H = D_{H0} \exp(-E_a/kT) \tag{9}$$

avec $D_{H0} = 2.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$, $E_a = 0.22 \text{ eV}$ et k la constante de Boltzmann. Le coefficient de diffusion effectif obtenu à partir du modèle de la diffusion limitée par les pièges suit une loi d'Arrhenius.



Figure II-11: Coefficient effectif de diffusion D_H en fonction de la température. La droite correspond à : $D_H(cm^2s^{-1}) = 2.7x10^{-11} exp(-0.22/kT)$.

III-3.2.c *Densité de pièges à hydrogène*

Comme mentionné précédemment, l'excès d'hydrogène dans la sous-couche est relié à l'hydrogène piégé sur une longueur de diffusion moyenne L_d . En supposant que le rayon de capture d'un piège soit de l'ordre de grandeur d'une liaison pendante $R_C \approx 0.2$ nm ^[25], nous pouvons déterminer la densité des pièges N_{τ} . La figure III-12 montre l'évolution de la densité de pièges N_{τ} en fonction de la température. Lorsque *T* passe de 100 à 250 °C la densité de

pièges N_{τ} décroît de 7.3 10¹⁸ cm⁻³ à 4.5 10¹⁷ cm⁻³. Cette décroissance suit une loi d'Arrhenius correspondant à N_{τ} (cm⁻³) = 1.4 10¹³ exp(Δ/kT), avec Δ = 0.43 eV. Ainsi, l'augmentation de la température améliore la capacité de l'hydrogène à diffuser en réduisant la densité des pièges. Les valeurs de la densité de pièges obtenues par le modèle de la diffusion limitée par les pièges sont plus élevées que les valeurs de la densité des liaisons pendantes dans un a-Si:H de bonne qualité optoélectronique (déposé à 250 °C) qui n'excède pas 10¹⁵ – 10¹⁶ cm⁻³ [^{30]}. Cet excès dans la densité des pièges peut être attribué à l'existence d'autres types de défauts que les liaisons pendantes, tels que les plaquettes d'hydrogène [^{31]} ou les microcavités existant ou créées sous l'effet du plasma.



Figure III-12 : Evolution de la densité de pièges N_{τ} en fonction de la température.

III-3.2.d Transport de l'hydrogène dans a-Si:H

La plupart des aspects de l'hydrogène peuvent être décrits en termes de densité d'états. Les caractéristiques principales de la densité d'états de l'hydrogène résultent d'une comparaison entre des calculs théoriques et des expériences. La figure III-13 présente les diverses configurations de l'hydrogène dans le silicium. La position du potentiel chimique de l'hydrogène est déterminée à partir des mesures de diffusion. La densité d'états de l'hydrogène peut être divisée en quatre régions principales : les états de transport, les pièges peu profonds, les phases groupées près du potentiel chimique de l'hydrogène, et les pièges profonds, avec des énergies référencées à hydrogène atomique dans le vide. Les états de

transport sont les points minima d'énergie de surface pour l'hydrogène se déplaçant d'un site à un site voisin. Les pièges peu profonds de hydrogène sont des sites de hydrogène faiblement lié. Les pièges profonds sont les liaisons Si-H.



Figure III-13 : Divers configurations de l'hydrogène dans le silicium^[32].

La valeur du préfacteur exponentiel $D_{H0} = 2,7 \ 10^{-11} \ \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ que nous avons déterminé à partir du modèle de la diffusion limitée par les pièges (figureII-11) est en accord avec celles habituellement trouvées (~ $10^{-10} \ \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) dans le cas d'une diffusion à partir d'un plasma d'hydrogène ^[22]. La faible valeur de l'énergie d'activation $E_a = 0,22 \ \text{eV}$ est compatible avec la barrière ($0,25 - 0,5 \ \text{eV}$) séparant le niveau (E_s) des états peu profonds du niveau de transport (E_0) dans la densité d'états de l'hydrogène est plutôt dominé par les transitions entre états peu profonds et états de transport (processus I sur la figure III-14).

Les valeurs 7,3 $10^{18} - 4,5 \ 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ de N_{τ} sont beaucoup plus élevées que la densité de liaisons pendantes ^[30]. D'autre part N_{τ} reste très faible par rapport à la densité de liaisons Si-H estimée à ~ 10^{21} cm⁻³ dans le a-Si:H (de bonne qualité) contenant 8 – 10 % at. d'hydrogène lié. Cette dernière remarque nous conduit à conclure que, bien que le rayon de capture R_C ne soit pas connu avec précision, la densité de pièges N_{τ} ne peut pas concerner l'hydrogène piégé

sous forme de Si-H isolées (phase diluée d'hydrogène). Parmi les nombreux processus de piégeage de l'hydrogène, nous pouvons citer les réactions suivantes :

$$Si - Si_{\tau} + H_{i} \longrightarrow Si - H - Si_{\tau}$$
 (10)

$$\operatorname{Si} - \operatorname{H} - \operatorname{Si}_{s} + \operatorname{Si} - \operatorname{Si}_{\tau} \xrightarrow{1}_{2} \operatorname{Si} - \operatorname{Si}_{s} + \operatorname{Si} - \operatorname{H} - \operatorname{Si}_{\tau}$$
 (11)



Figure III-14 : Schéma représentatif de la diffusion de hydrogène limitée par les pièges dans a-Si:H.

Les indices (*s*) et (τ) correspondent aux états peu profonds et aux niveaux des pièges respectivement, tandis que l'indice (}) représente un atome H libre dans le niveau de transport. La réaction (10) pourrait décrire le processus irréversible de capture de l'hydrogène qui détermine C_{τ} (processus II de la figure III-14). La réaction (11) illustre un processus d'équilibre entre les états peu profonds et les pièges qui conduirait, à une température donnée, à fixer la densité de pièges. Désignons par N_s la densité d'états peu profonds situés en E_s , par v_s leur fréquence d'émission d'un H vers les pièges (transition 1 du processus III) et par v_{τ} la fréquence d'émission à partir des pièges situés à E_{τ} (transition 2 du processus III). Supposons, de plus, que v_{τ} soit activée thermiquement : $v_{\tau} = v_{\tau 0} \exp(-\Delta/kT)$. A une température donnée, l'équilibre entre les flux d'atomes H arrivant et quittant les pièges s'établit lorsque :

$$N_{\tau} = N_s \frac{v_s}{v_{\tau 0}} e x p \left(\frac{\Delta}{kT}\right)$$
(12)

Dans ce cas-là, Δ représenterait l'énergie $E_s - E_\tau$ séparant les états peu profonds des pièges (figure III-14). La relation (12) traduit bien la dépendance en température de N_τ observée dans la figure III-12. Une valeur de $N_s \approx 10^{22}$ cm⁻³ (ordre de grandeur de la densité atomique de Si) donnerait $v_s/v_{\tau 0} \approx 10^{-10} - 10^{-9}$. La valeur $\Delta = 0.43$ eV de l'énergie d'activation indique que les pièges concernés par la réaction (10) ne peuvent être que des clusters d'hydrogène qui forment des états au-dessus des états correspondant aux liaisons Si–H isolées ^[31,32,33]. En effet dans le modèle de densité d'états pour l'hydrogène proposé par Jackson ^[32], les états correspondant aux clusters (H₂^{*})_n s'étendent de 1.65 eV (n = 1: H en a configuration appairée) à 1.86 eV (n plus grand: groupes de H₂^{*}) et même jusqu'à 2.25 eV (plaquettes d'hydrogène) ^[33,34,35]. Enfin, d'après la figure III-14, l'énergie d'activation Δ peut être aussi vue comme l'énergie nécessaire pour transformer un niveau de piège en un niveau peu profond pour l'hydrogène.

Cette étude, nous a permis d'analyser le transport de l'hydrogène dans la sous couche lors de son exposition à un plasma d'hydrogène et d'évaluer le coefficient de diffusion de l'hydrogène et la densité d'hydrogène piégé en fonction de la température d'exposition. Ceci est d'une grande utilité pour la compréhension des processus mis en jeu dans la formation de la couche d'incubation, qui se forme avant la cristallisation et même joue un rôle important dans la cristallisation. En effet, comme on va le voir dans le chapitre 4, cette sous couche formée dans les premiers instants d'interaction du plasma d'hydrogène avec a-Si:H est la première à se cristalliser.

Pour terminer signalons que dans le cas des parois propres, l'exposition au plasma d'hydrogène d'une couche de a-Si:H dans la gamme de température 100- 250 °C a conduit à la gravure uniquement. Aucun signe de cristallisation n'a été observé. Toujours en recherchant les conditions pour les quelles l'hydrogène peut cristalliser le silicium amorphe, nous allons étudier le rôle de l'énergie des ions.

III-4 Effets de l'énergie des ions

Il est bien admis que dans le procédé PECVD, la contribution des ions est importante dans la structure de la couche en croissance ^[36]. En effet, dans le cas de la croissance de μ c-Si:H Hamers *et al.* ^[37] ont montré que la cristallinité du matériau est améliorée en augmentant la pression des gaz réactifs (ce qui revient à réduire le bombardement ionique). Dans nos conditions de plasma d'hydrogène avec des "parois propres" nous n'avons obtenu, jusqu'à présent, qu'une gravure de la couche de a-Si:H. Nous avons modifié les conditions de plasma afin de mettre en évidence le rôle de l'énergie des ions dans l'interaction entre le plasma d'hydrogène et a-Si:H. Nous avons modifié le bombardement ionique en variant la pression totale du gaz et la puissance RF de la décharge.

III-4.1 Effets de la puissance RF de la décharge

La puissance RF et la pression des gaz, sont deux paramètres importants qui déterminent les caractéristiques d'une décharge et par conséquence les réactions des ions et des radicaux avec la surface de l'échantillon ^[38]. Il est bien connu que lorsque la pression augmente, les effets combinés de l'augmentation du nombre de collisions dans la gaine et de la décroissance des potentiels de gaine diminuent l'énergie des ions bombardant le substrat. Par contre, l'augmentation de la puissance RF induit une augmentation des potentiels de gaines, et par conséquent une augmentation de l'énergie des ions ^[39].

La figure III-14 montre l'évolution en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène de l'épaisseur totale (a), de l'épaisseur de la sous-couche (b), de l'excès en hydrogène dans la sous-couche (c) et du potentiel d'autopolarisation V_{dc} (d), dans le cas de deux couches a-Si:H de même épaisseur (540 Å), traitées avec une puissance RF de 5 W et 22 W respectivement. La pression d'hydrogène est maintenue à 1 Torr.



Figure III-14 : Evolution en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène de:

(a): l'épaisseur totale,
(b): l'épaisseur de la sous-couche,
(c): l'excès d'hydrogène dans la sous-couche,
(d):le potentiel d'autopolarisation V_{dc},
pour deux valeurs de la puissance RF 5 W et 22 W et une pression d'hydrogène de 1 Torr.

L'effet de la puissance RF sur l'énergie des ions (H⁺) est clairement mis en évidence à travers l'augmentation (en valeur absolue) du potentiel d'autopolarisation V_{dc} qui passe d'une vingtaine de V à 150 V lorsque la puissance RF augmente de 5 à 22 W (fig. III-14 d). Cette augmentation de l'énergie des ions qui bombardent la surface provoque une augmentation de la vitesse de gravure moyenne qui passe de 0.16 à 0.3 Å/s (fig. III-14 a). De plus, on observe clairement, à faible puissance RF (5 W), que la vitesse de gravure passe par trois phases. Pendant les 400 premières secondes du plasma, la vitesse de gravure est élevée (~ 0.3 Å/s) et a la même valeur qu'à plus forte puissance RF. Cette similitude doit être corrélée à une évolution identique de l'épaisseur (fig. III-14 b) et de l'excès d'hydrogène (fig. III-14 c) de la sous-couche pendant cet intervalle de temps. Entre 400 et 1500 s, l'épaisseur de la sous-couche, plus faible à basse puissance RF, pourrait être la cause du ralentissement de la gravure pendant cet intervalle de temps. Au-delà, l'épaisseur de la sous couche continue de

diminuer provoquant une gravure plus rapide. Ceci nous conduit à conclure que plus l'épaisseur de la sous-couche est faible et/ou plus elle riche en hydrogène, plus la vitesse de gravure est importante.

III-4.2 Effets de la pression

La figure III-15 montre l'évolution en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène de l'épaisseur totale (a), de l'épaisseur de la sous-couche (b), de l'excès en hydrogène dans la sous-couche (c) et du potentiel d'autopolarisation de l'échantillon V_{dc} (d), de deux couches a-Si:H de même épaisseur (540 Å) traitées avec une puissance RF de 22 W à une pression d'hydrogène de 0.5 et 1 Torr respectivement.



Figure III-15 : Evolution en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène de l'épaisseur totale, l'épaisseur de la sous-couche, l'excès d'hydrogène dans la sous-couche, et le potentiel d'auto-polarisation V_d.pour deux valeurs de la pression: 0.5 et 1 Torr et une puissance RF de 22 W.

Comme mentionné précédemment, l'augmentation de la pression produit une diminution de l'énergie des ions H^+ qui arrivent sur la surface de la couche de a-Si:H (fig. III-15 d). La vitesse moyenne de gravure augmente avec l'énergie des ions comme nous l'avons montré au paragraphe précédent. Lorsque la pression est réduite de 1 à 0.5 Torr, la vitesse de gravure passe de 0.3 à 0.5 Å/s (fig. III-15 a). A plus faible énergie des ions (1 Torr), l'hydrogène diffuse plus profondément pour former une sous-couche de ~ 250 Å mais avec une plus faible concentration d'hydrogène

L'ensemble des résultats de cette étude nous permet de tirer les conclusions suivantes :

1- Il existe une corrélation entre la vitesse de gravure et le contenu en hydrogène dans la sous-couche. En effet, la vitesse gravure est d'autant plus grande que l'excès d'hydrogène dans la sous-couche est élevé.

2- Le bombardement ionique joue un rôle important dans la cinétique de formation de la sous-couche. En augmentant l'énergie des ions H^+ qui arrivent sur la surface de a-Si:H, ces derniers peuvent briser plus de liaisons Si-Si et former plus de précurseurs de la gravure (SiH₂ ou SiH₃). Par conséquent, l'épaisseur de la sous-couche sera plus faible et son taux d'hydrogène plus élevé favorisant ainsi la gravure aux dépens de la diffusion de l'hydrogène.

3- Quelle que soit l'énergie des ions, l'exposition d'une couche de a-Si:H à un flux d'hydrogène atomique ne provoque pas la transition amorphe-cristal lorsque ce traitement est effectué dans une chambre à "parois propres".

III-5 Effets du dopage

La dépendance de la diffusion de l'hydrogène avec la position du niveau de Fermi, clairement mise en évidence par Branz *et al.*^[40], suggère que l'espèce diffusante soit chargée: H⁺ dans le cas du dopage p et H⁻ pour le dopage n. Le dopage de type p est connu pour augmenter la diffusivité de l'hydrogène ^[21]. L'étude que nous avons menée jusqu'ici sur des couches de a-Si:H intrinsèque (i) a été aussi réalisée sur des couches dopées au bore (p) et au phosphore (n).

Dans la figure III-16 nous comparons l'évolution de l'épaisseur totale (a) et celle de la souscouche (b) dans le cas de couches de a-Si:H de type i (540 Å), p (640 Å) et n (540 Å) respectivement. Le mécanisme de gravure est similaire pour les trois types de matériaux. Cependant la vitesse de gravure et l'épaisseur de la sous-couche riche en hydrogène dépendent du type de dopage. Pendant les 10 premières minutes d'exposition au plasma, la vitesse de gravure affiche des valeurs comparables (0.2 - 0.3 Å/s) indépendamment du type de dopage. Cette durée correspond au temps nécessaire pour que la sous-couche atteigne son épaisseur maximum (360 Å, 280 Å et 180 Å pour p, i et n respectivement). Au-delà de ces 10 premières minutes, la vitesse de gravure reste pratiquement constante dans le cas du matériau intrinsèque, et augmente considérablement pour les matériaux dopés. Elle atteint 0.5 et 1.2 Å/s pour les couches p et n respectivement.



Figure III-16 : Evolution en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène de l'épaisseur totale et l'épaisseur de la sous-couche de couchs de a-Si:H intrinsèque (i), dopée au bore (p) et dopé au phosphore (n).

Au cours des deux premières minutes d'exposition au plasma où l'épaisseur de la sous-couche (d_H) varie brutalement, il est possible d'estimer un coefficient de diffusion D_H . Les valeurs de la vitesse de gravure (en fin de traitement) et de D_H (au cours des premiers instants de traitement) pour les trois types d'échantillons (i, p et n) sont reportées sur le tableau III-3.

a-Si:H	type p	Intrinsèque	type n
$D_{\rm H} (10^{-14} {\rm cm}^2/{\rm s})$	100	20	8
Vitesse de gravure (Å/s)	0.5	0.3	1.2

Tableau III-3 : Vitesse de gravure et coefficient de diffusion de l'hydrogène déterminés àpartir de la figure III-16

Les valeurs du coefficient de diffusion D_H ainsi évaluées, qui représentent une limite supérieure du coefficient de diffusion, sont comparables à celles déterminées par Street ^[21] et Santos ^[22] dans des multicouches a-Si:H/a-Si:D à partir de mesures *ex-situ* de SIMS. Yamasaki ^[24] a même déterminé des valeurs de D_H supérieures à 10⁻¹⁰ cm²/s dans a-Si:H intrinsèque, par des mesures de résonance de spin électronique (ESR). En comparant les trois types de matériaux, on constate que le coefficient de diffusion de l'hydrogène est plus faible dans la couche de type n.

Afin d'analyser d'éventuels changements dans les configurations de l'hydrogène nous avons effectué des mesures d'absorption IR, d'exodiffusion d'hydrogène, d'ERDA et RBS. Les couches utilisées sont déposées sur un substrat de silicium cristallin poli des deux faces.

Le tableau III-4 reporte l'épaisseur totale de la couche et de la sous couche déterminées à partir des mesures d'ellipsométrie des échantillons de a-Si:H intrinsèque et dopées (P et N) avant et après l'exposition pendant 8 minutes au plasma H₂.

a-S	i:H/ c-Si	d _{Totale} (Å)	d _{sous couche} (Å)
Р	Avant	3510 ± 22	_
	Après	3400 ± 120	883 ±20
I	avant	2890±31	
	Après	2782 ±43	275±18
Z	Avant Après	3170±42 3041±33	

Tableau III-4 :Epaisseur totale et épaisseur de la sous-couche des échantillons intrinsèque
et dopés p et n avant et après leur exposition à l'hydrogène utilisés pour les
mesures infrarouge.

III-6 Mesures de spectroscopie vibrationnelle infrarouge

La figure III-17 représente un spectre de transmission infrarouge d'une couche de a-Si:H dopée au bore, d'épaisseur 3510 Å, déposée sur un substrat de silicium cristallin (c-Si). Ce spectre est normalisé par le spectre de transmission du substrat. Les modes de vibration apparaissent sous forme d'une large bande à 640 cm⁻¹, d'un ensemble de petites bandes entre 800 et 900 cm⁻¹ et d'une bande large et intense entre 2000 et 2200 cm⁻¹. La bande à 640 cm⁻¹ regroupe les modes de flexion de Si-H isolé, les modes de balancement de Si-H₂ isolé et de Si-H₃ (vers 630 cm⁻¹). La bande à 775 cm⁻¹ correspond au mode de liaisons Si-CH₃. Rappelons que le dopage est obtenu avec du triméthyle de bore. Un doublet caractéristique à 840 – 890 cm⁻¹ correspond au mode de cisaillement du groupement dihydrogéné Si-H₂ isolé et de déformation de Si-H₃.

La bande positionnée autour de 2000 cm⁻¹ peut être décomposée en trois sous-bandes. La sous-bande à 1899 cm⁻¹ qui peut être attribuée soit aux modes de vibration des liaisons Si-H-B ^[41] ou au complexe $H_2^{*[42]}$. La sous-bande à 2000 cm⁻¹ correspond au mode d'élongation des liaisons Si-H isolées. Celle à 2080 cm⁻¹ est associée aux modes d'élongation des liaisons polyhydriques Si-H₂ et (Si-H₂)_n et/ou des groupements monohydriques (Si-H)_n. Fujiwara *et al.* ^[41] ont attribué les modes monohydriques isolés Si-H de la bande à 2000 cm⁻¹ à l'hydrogène dans le volume de la couche.



Figure III-17 : Spectre de transmission d'une couche a-Si:H de type p déposée sur c-Si.

La mesure d'absorption IR concerne l'ensemble de l'échantillon et non seulement la partie modifiée par le plasma (la sous-couche). Cette dernière ne représentant qu'une faible partie de l'épaisseur totale de l'échantillon, notamment pour la couche intrinsèque et la couche dopée n comme le montre le tableau III-4. Nous nous attendons donc à ne mesurer que de faibles effets. La figure III-18 montre les spectres de transmission entre 500 et 2200 cm⁻¹ d'une couche de a-Si:H de type p avant et après son exposition à un plasma d'hydrogène pendant 8 minutes et le rapport leur rapport (T_{après}/ T_{avant}).



Figure III-18: Evolution du spectre de transmission IR d'une couche a-Si:H de type p après son exposition pendant 8 minutes à un plasma d'hydrogène.

A partir du rapport $A_{près}/T_{avant}$, on constate que le contenu en hydrogène augmente de 2,5% sous la bande 640 cm⁻¹ (qui correspond à types hydrogène lié dans la couche) et de 0,5% l'hydrogène lie sous la bande 2000 cm⁻¹. Le traitement au plasma a modifié l'absorption de l'échantillon dans ce domaine de fréquence.

L'absorption α et la transmission T sont reliées par la relation suivante qui suppose une incohérence des réflexions multiples dans la couche ^[43]:

$$T = \frac{4T_0^2 exp(-\alpha d)}{(1+T_0)^2 - (1-T_0)^2 exp(-2\alpha d)}$$
(13)

 T_0 et d sont respectivement la transmission du substrat et l'épaisseur de la couche. A partir de l'intensité intégrée des bandes d'absorption à 640, 2000 et 2080 cm⁻¹ il est possible de déterminer la quantité d'hydrogène N_H lié dans chacune des trois configurations ^[44]:

$$N_{\rm H} = A \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \tag{14}$$

La constante A qui représente la force de l'oscillateur prend les valeurs suivantes:

 $A_{640} = 2.1 \ x \ 10^{19} \ cm^{-2}, \ A_{2000} = 9.0 \ x \ 10^{19} \ cm^{-2}, \ A_{2080} = 2.2 \ x \ 10^{20} \ cm^{-2} \ ^{[44]}.$

La teneur en hydrogène lié C_H est déterminée à partir du rapport de la concentration N_H et la densité atomique du silicium N_{Si} = 5 x 10²² cm⁻³.

$$C_{\rm H} = N_{\rm H}/N_{\rm H} + N_{\rm Si} \tag{15}$$

Les résultats d'analyse des spectres sont reportés dans le tableau III-5, où on montre l'évolution des principales bandes d'absorption IR. Nous avons représenté la position, la largeur W (en cm⁻¹), la surface S (en unités arbitraires) de chaque bande dans le cas de a-Si:H intrinsèque et des deux types de dopage p et n. A partir de ces résultats nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Pour les trois types de matériaux on note une augmentation (relative) de la bande à 640 cm⁻¹
 ¹ et une diminution (relative) de la bande à 2000 cm⁻¹ après le traitement par le plasma.
- L'augmentation de la bande à 640 cm⁻¹ est plus importante dans le matériau dopé p, en accord avec une sous-couche plus épaisse et un coefficient de diffusion D_H plus élevé pour ce type de dopage.
- La diminution de la bande à 2000 cm⁻¹ est synonyme de la transformation de liaisons Si-H isolées en groupements polyhydriques (Si-H)_n sous l'effet du plasma. Cette modification de la microstructure est plus importante dans le cas du dopage n.

L'ensemble des bandes à 840, 890 et 2080 cm⁻¹, caractérisant l'hydrogène lié sous forme polyhydrique (Si-H₂ et Si-H₃), augmente après l'exposition au plasma d'hydrogène, dans le cas des couches dopées. Cette augmentation reste plus importante pour le matériau dopé p. Ce résultat suggèrerait que l'hydrogène issu du plasma soit essentiellement piégé sous forme de groupements polyhydriques. Une autre interprétation possible serait la transformation d'une partie de l'hydrogène monohydrique sous l'effet du plasma.

a-Si:H intrinsèque		640	2000	840	890	2080
*		(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
	Avant	83	83	37	44	81
W (cm ⁻¹)	Après	84	72	30	66	80
	Avant	12.9	4.7	0.1	0.4	1.1
S (u. a.)	Après	13.1	4.5	0.1	0.3	1.2
		+ 2 %	- 4 %			

a-Si:H type p		640	2000	840	890	2080
		(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
	Avant	86	81	34	33	81
W (cm ⁻¹)	Après	84	77	34	33	84
	Avant	16.4	3.8	0.5	0.7	2.9
S (u. a.)	Après	18.2	3.7	0.5	0.7	3.6
		+ 11 %	- 3 %	+ 17 %		

a-Si:H type n		640	2000	840	890	2075
-	_	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
	Avant	90	81	32	31	80
W (cm ⁻¹)	Après	83	78	34	44	82
	Avant	13.8	4.4	0.1	0.2	1.2
S (u. a.)	Après	14.0	3.9	0.1	0.5	1.1
		+ 2 %	- 11 %	+ 13 %		

Tableau III-5: Position, largeur W et intensité intégrée S, des différentes bandes d'absorption IR des couches a-Si:H intrinsèque et dopées, avant et après 8 minutes d'exposition au plasma d'hydrogène.

III-7 Mesures d'exodiffusion de l'hydrogène

Les spectres d'exodiffusion de l'hydrogène des couches de a-Si:H intrinsèque et dopées, déposées sur silicium cristallin et exposées pendant 8 minutes à un plasma d'hydrogène, sont représentés sur la figure III-19. Le spectre d'exodiffusion de la couche dopée p se distingue par un pic très prononcé à 380 °C, accompagné d'un épaulement à 450 °C. Les spectres des couches intrinsèque et dopée n présentent la même allure : un large pic vers 500 °C précédé

d'un épaulement vers 350 °C. La décomposition des spectres en pics gaussiens nous permet de distinguer les différentes configurations de l'hydrogène dans nos couches et de mettre en évidence les changements structuraux induits par le plasma d'hydrogène. Les spectres sont décomposés en trois bandes. La première vers 300-350 °C est associé à de l'hydrogène faiblement lié. La bande à 500-550 °C correspond à de l'hydrogène fortement lié.



Figure III-19: Spectres d'exodiffusion de l'hydrogène des couches de a-Si:H intrinsèque et dopées avant et après 8 minutes d'exposition au plasma d'hydrogène.

Enfin, l'hydrogène qui exodiffuse vers 400-450 °C correspondrait à l'hydrogène dans les microcavités ou présent sous forme de plaquettes (platelet).

Sous l'effet du plasma d'hydrogène on note les changements suivants :

- Le pic à 360 °C correspondant à l'hydrogène faiblement lié s'élargit et augmente légèrement en amplitude. Celui à 440 °C rétrécit. Enfin le pic à 520 °C augmente sensiblement en intensité.
- Dans le cas du dopage p, c'est essentiellement le pic à 550 °C, correspond à l'hydrogène fortement lié, qui augmente en amplitude et en surface.

La partie des hautes températures du spectre de a-Si:H de type n, est déplacé d'environ 30 °C après l'exposition au plasma. L'aire du pic à 350 °C n'est pratiquement pas modifiée. Le pic à 410 °C gagne en amplitude. Le pic de l'hydrogène fortement lié se déplace de 480 à 510 °C.

L'aire du spectre d'exodiffusion étant proportionnelle au contenu total en hydrogène dans la couche, cela nous a permis d'estimer l'augmentation d'hydrogène sous l'effet du plasma. Les valeurs obtenues sont reportées sur le tableau III-7. Une faible augmentation (de 1à 2 %) du contenu en hydrogène est observée après l'exposition au plasma.

	C _H	(%)
a-Si:H	Avant	Après
Intrinsèque	11.0	13.0
Туре р	19.6	20.5
Type n	12.1	14.3

Tableau III-7 :Contenu d'hydrogène exodiffusé des couches de a-Si:H intrinsèque et dopé
avant et après 8 minutes d'exposition au plasma d'hydrogène.

III-8 Mesures d'ERDA et de RBS

La figure III-20 montre les profils ERDA d'hydrogène et de deutérium des couches de a-Si:H intrinsèque et dopées (p et n), après leur exposition au plasma de deutérium pendant 8 minutes. On y distingue clairement la sous-couche riche en deutérium sous forme d'un petit pic entre les canaux 380 et 450. Le pic très prononcé situé entre les canaux 200 et 300 correspond au profil d'hydrogène. Rappelons que le canal (channel) correspond à une énergie donnée et donc à une profondeur de la cible.



Figure III-20 : Spectres ERDA des couches de a-Si:H intrinsèque et dopées, exposées au plasma de deutérium pendant 8 minutes.

Dans le cas de la couche dopée p, le profil de deutérium est décalé vers les basses d'énergies indiquant une diffusion plus profonde dans la couche. Ceci est en accord avec les résultats de l'ellipsométrie. Par contre, les couches intrinsèque a-Si:H(i) et dopée n a-Si:H(n) sont tout à fait équivalentes pour leur répartition en profondeur.

La faible résolution de l'ERDA ne permet pas de mesurer de différence en ce qui concerne les quantités de deutérium entre les trois échantillons. En combinant les mesures d'ERDA et de RBS, nous avons déterminé la composition et l'épaisseur de la sous-couche (contenu en hydrogène et en deutérium) et de la couche de volume (hydrogène uniquement). Les valeurs sont regroupées dans le tableau III-7.

a-Si:H/Cr/c-Si		Si (%)	H (%)	D (%)	d _{ERDA/RBS} (Å)
Type p (référence)		82	18	0	2700
Туре р	Couche de volume	82	18	0	1600
Sous-couche		80	18	2	1200
	Couche de volume	89	11	0	900
Intrinsèque	èque Sous-couche		10	3	700
	Couche de volume	86	14	0	700
Type n	Sous-couche	84	13	3	700

Tableau III-7 :Compositions et épaisseurs (de volume et de sous-couche), déterminées à
partir des mesures ERDA et RBS, des couches de a-Si:H intrinsèque et
dopées, après leur exposition pendant 8 minutes au plasma de deutérium.

Bien que les valeurs absolues ne soient pas très fiables, les mesures d'ERDA et de RBS nous permettent de confirmer la formation d'une sous-couche riche en hydrogène (deutérium) sous l'effet du plasma et le fait que la sous-couche est plus épaisse dans le cas du dopage de type p. Ceci a motivé notre choix d'une couche p pour réaliser notre étude dans le chapitre 4.

III-9 Synthèse et conclusions

Nous avons étudié les effets d'un plasma d'hydrogène sur des couches de a-Si:H intrinsèque et dopées. Nous avons pris la précaution d'effectuer cette étude dans une chambre dont les parois ont été préalablement nettoyées de tout dépôt de silicium. Nous avons fait varier les différents paramètres susceptibles d'influencer cette interaction plasma hydrogène-a-Si:H (température, puissance RF, pression d'hydrogène, ...) et en aucun cas nous n'avons obtenu de cristallisation. Quelles que soient les conditions de plasma utilisées, l'exposition du a-Si:H à l'hydrogène conduit toujours au processus suivant:

1- Une diffusion rapide de l'hydrogène dans la couche pendant les premiers instants de plasma. Le coefficient de diffusion, qui dépend de la température, est particulièrement élevé dans le cas du dopage de type p.

2- La formation d'une sous-couche riche en hydrogène. Ce processus caractérisé *insitu* par ellipsométrie a été confirmé par d'autres techniques de caractérisation *ex-situ* (SIMS, ERDA et RBS). La cinétique de sa formation dépend du type de dopage du matériau, de la température et du bombardement ionique.

3- La gravure de la couche. Le processus de gravure démarre pratiquement dès les premiers instants de l'exposition au plasma. Sa vitesse est corrélée à la cinétique de formation de la sous-couche riche en hydrogène.

4- En conclusion, plus la sous-couche est mince et plus la vitesse de gravure est importante.

Cependant, dans les conditions dans lesquelles ces expériences ont été réalisées (parois de la chambre "propres"), nous n'avons pas jamais pu mettre en évidence le pouvoir de l'hydrogène de provoquer la cristallisation du silicium amorphe ^[45]. A titre d'exemple, pour expliquer la cinétique de formation de µc-Si:H, Matsuda a proposé le modèle dit de la gravure sélective ^[46, 47]. Dans ce modèle l'hydrogène atomique arrivant sur la surface en croissance casserait des liaisons Si-Si, en s'attaquant préférentiellement aux liaisons faibles du réseau amorphe, provoquant la gravure du silicium qui en suite se redéposerait en formant des liaisons Si-Si fortes et rigides conduisant ainsi à la cristallisation. La question à laquelle on doit répondre maintenant est la suivante : quel est l'ingrédient manquant pour réaliser cette transition amorphe-cristal?

Références

- Y. Poissant, P. Chatterjee, and P. Roca i Cabarrocas, J. Non Cryst. Solids 299-302, 1173 (2002).
- [2] Y. Poissant, P. Chatterjee, and P. Roca i Cabarrocas, J. Appl. Phys. 94, 7305 (2003).
- [3] N. H. Nickel, and K. Brendel, Appl. Phys. Lett, 82, 3029 (2003).
- [4] A. von Keudell and J. R. Abelson, J. Appl. Phys. 84, 489 (1998).
- [5] M. Kemp, H. Branz, Phys. Rev. **B** 52, 13946 (1995).
- [6] F. Kail, A. Fontcuberta i Morral, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas and A. Beorchia, Phil. Mag. 21, 595 (2004).
- [7] O. Masanori; K. Masao; O. Shunri. Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 33, 4442 (1994).
- [8] S. Veprek, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 164, 39 (1990).
- [9] A. Matsuda and T. Goto, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 164, 3 (1990).
- [10] I. Shimizu, J.-I. Hanna, and H. Shirai, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 164, 195 (1990).
- [11] N. Layadi, P. Roca i Cabarrocas, B. Drevillon and I. Solomon, Phys. Rev. B 52, 5136 (1995).
- [12] A. Gordijn, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp J. Appl. Phys. 95, 8290 (2004)
- [13] I. Shimizu, J-I. Hanna, and H. Shirai, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 164 195 (1990).
- [14] I. An and Y. M. Li, C. R. Wronski and R. W. Collins, Phys. Rev. **B** 38, 4464 (1993).
- [15] G. E. Jellison Jr and F. A. Modine, Appl. Phys. Lett. 69, 371 (1996).
- [16] K. Mui and F. Smith, Phys. Rev. B 38, 10623 (1988), A. Fontcuberta i Morral, C. Clerc and P. Roca i Cabarrocas, Phys. Rev. B 69, 125307 (2004).
- [17] D. A. G. Bruggeman, Ann. Phy. Leipzig, 24, 636 (1935).
- [18] D. E. Aspnes, A. A. Studna and E. Kinnsbron, Phys. Rev. B. 29, 768 (1984).
- [19] P. Roca i Cabarrocas and S. Hamma, Thin Solid Films, **337**, 23 (1999).
- [20] S. Hamma and P. Roca i Cabarrocas, J. Non-Cryst. Solids, 227-230, 852 (1998).
- [21] R. A. Street in "Hydrogenated Amorphous Silicon", edit. R.W. Cahn, E.A. Davis and I.M. Ward, Cambridge University Press (Cambridge) 1991, p. 51.

- [22] P. V. Santos and W. B. Jackson, Phys. Rev. B 46, 4595 (1992).
- [23] D. A. Tulchinsky, J. W. Corbett, J. T. Borenstein and S. J. Pearton, Phys. Rev. B 42, 11881 (1990).
- [24] S. Yamasaki, U. K. Das, and T. Yasuda, J. Non-Cryst. Solids, 299-302, 185 (2002).
- [25] T.R. Waite, Phys. Rev. 107, 463 (1957).
- [26] W. B. Jackson and C. C. Tsai, Phys. Rev. **B** 45, 6564 (1992).
- [27] R. A. Street, C. C. Tsai, J. Kakalios, and W. B. Jackson, Phil. Mag. B 56, 305 (1987).
- [28] I. An, Y. M. Li, C. R. Wronski, and R. W. Collins, Phys. Rev. B 48, 4464 (1993).
- [29] U. K. Das, T. Yasuda, and S. Yamasaki, Phys. Rev. Lett. 85, 2324(2001), Phys. Rev. B 63, 245204 (2000).
- [30] J. P. Kleider, C. Longeaud and P. Roca i Cabarrocas, J. Appl. Phys. 72, 4727 (1992); J.
 Non-Cryst. Solids, 164-166, 403 (1993).
- [31] C. G. Van de Walle, J. Non-Cryst. Solids, 227-230, 111 (1998).
- [32] W. B. Jackson, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 1, 562 (1996).
- [33] K. Zellama, P. Germain, S. Squelard, B. Bourdon, J. Fontenille and R. Danielou, Phys. Rev. B 23, 6648 (1981).
- [34] C. G. Van de Walle, Phys. Rev. **B** 49, 4579 (1994).
- [35] S. B. Zhang and W. B. Jackson, Phys. Rev. B43, 121420 (1991).
- [36] J. Pérrin, «Physico-Chimie d'un plasma Multipolaire de silane et Processus de déposition du silicium amorphe Hydrogéné», Thèse de doctorat d'état, Université de Paris VII (1983).
- [37] E. A. G. Hamers, A. Fontcuberta i Morral, C. Niikura, R. Brenot, and P. Roca i Cabarrocas, J. Appl. Phys. 88, 3674 (2000).
- [38] T. Novikova, B. Kalache, P. Bulkin, K. Hassouni, W. Morscheidt and P. Roca i Cabarrocas, J. Appl. Phys. 93, 3198 (2003).
- [39] B. Kalache, «Rôle des ions dans les mécanismes de croissance du silicium microcristallin obtenu par voie plasma: Application aux dispositifs photovoltaïques» Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (2003).

- [40] H. M. Branz, R. Reedy, R. S. Crandall, H. Mahan, Y. Xu, B. P. Nelson, J. Non-Cryst. Solids 299-302, 191 (2002).
- [41] H. Fujiwara, M. Kondo, and A. Matsuda, Appl. Phys. Lett. 82, 1227 (2003).
- [42] J. D. Holbech, B. B. Neilsen, R. Jones, P. Sitch, and S. Oberg, Phys. Rev. Lett. 71, 875 (1993).
- [43] M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, Phys. Rev. B 16, 3556 (1977).
- [44] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford, and N. Maley, Phys. Rev. B 45, 13367 (1992).
- [45] S. Sriraman, S. Agarwal, E. S. Aydil and D. Maroudas, Nature 418, 62 (2002).
- [46] A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids **59**, 767 (1983).
- [47] A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solid. 338, 1 (2004).

Chapitre IV

Le rôle de l'hydrogène dans l'obtention du silicium microcristallin

IV-1. Introduction	101
IV-2. Effets d'un plasma d'hydrogène dans le cas de parois couvertes de a	- Si:H 102
IV-2.1 Dépôt de silicium microcristallin par transport chimique	
IV-2.2. Transport chimique et dilution hydrogène	103
IV-2.3. Modèle optique pour le dépôt par transport chimique	106
IV-2.4. Analyse par microscopie électronique en transmission	107
IV-2.5 Etude in situ par ellipsomètrie	
IV-2.6 Cinétique de dépôt de µc-Si:H par transport chimique	110
IV-3.Effets d'un plasma de deutérium sur des couches de silicium amorph	i e 113
IV-3.1 Etude in-situ par ellipsométrie	114
IV-3.3 Mesures d'exodiffusion	119
IV-3.4 Etude par spectroscopie infrarouge	
IV-4. Synthèse et conclusion	125
Références	
IV-1. Introduction

Nous avons montré dans le chapitre III que l'exposition d'une couche de a-Si:H à un plasma d'hydrogène (dans le cas où les parois du réacteur sont propres) ne provoque que la gravure de la couche. Le fait de modifier les conditions de cette exposition (pression, puissance RF, température du substrat, dopage de la couche, nature du substrat, ...) ne change que la cinétique de cette gravure (vitesse de gravure, épaisseur de la sous-couche riche en hydrogène, ...). Or dans un article récent, Aydil et ses collaborateurs ^[1] affirment que l'exposition d'une couche de a-Si:H à un plasma d'hydrogène (ou de deutérium) pouvait provoquer sa cristallisation. Ces chercheurs fondent leur conclusion sur les résultats de simulations par dynamique moléculaire, qu'ils appuient par des mesures in-situ de spectroscopie IR, sans préciser les conditions de propreté de la chambre de dépôt dans laquelle leurs expériences ont été réalisées.

Bien que la nécessité de la présence de l'hydrogène dans la croissance du silicium microcristallin soit incontestée, la nature et les mécanismes d'interaction avec le réseau menant à la transition de phase amorphe/cristallin restent peu compris. Les modèles de croissance proposés actuellement se basent sur l'interaction de l'hydrogène et des radicaux de silane menant à la transition de phase amorphe/cristallin. Ces modèles sont classés en deux catégories selon qu'ils se basent sur des réactions de surface ou de volume. Parmi les modèles de réactions de surface on peut citer :

i) le modèle d'équilibre chimique partiel proposé par Veprek ^[2], basé sur un processus de dépôt par transport chimique. Dans ce modèle, la croissance microcristalline est considérée comme le résultat d'un équilibre chimique entre la croissance à partir des radicaux du silane et la gravure par l'hydrogène atomique.

ii) Les modèles de gravure sélective ^[3,4,5,6] qui décrivent la croissance microcristalline à partir de la gravure de la phase amorphe où les atomes d'hydrogène attaquent préférentiellement la phase désordonnée riche en liaisons Si–Si faibles.

Dans le modèle de réaction de volume ou de recuit chimique ^[7], les réactions de cristallisation sont associées à des réactions de volume induites par l'hydrogène atomique qui diffuse dans la couche. L'énergie responsable du réarrangement du réseau provient de la recombinaison de l'hydrogène qui est une réaction exothermique, d'où le terme "recuit chimique" ^[8]. Les modèles de réactions de surface comme les modèles de réactions de volume s'accordent sur le fait que la croissance microcristalline est conditionnée par un flux d'hydrogène atomique qui est essentiel pour initier la transition de phase amorphe-microcristallin ^[9,10,11,12].

Dans ce chapitre nous allons aborder les effets de l'exposition d'une couche de a-Si:H à un plasma d'hydrogène dans le cas où les parois du réacteur sont préalablement recouvertes de a-Si:H.

IV-2. Effets d'un plasma d'hydrogène dans le cas de parois couvertes de a-Si:H

IV-2.1 Dépôt de silicium microcristallin par transport chimique

C'est Veprek ^[13] qui le premier a mis en évidence le transport chimique dans le cas du silicium. Ce procédé, schématiquement décrit dans la figure IV-1, repose sur les variations relatives des cinétiques de gravure et de dépôt en fonction de la température. Ainsi si l'on crée un gradient de température $(T_1 - T_2)$ important entre deux zones de la chambre de dépôt du réacteur par exemple le substrat (zone chaude T_1) et les parois (zone froide T_2), l'hydrogène atomique du plasma va graver le dépôt sur la zone froide et le composé volatile va être transporté par écoulement et diffusion vers la zone chaude. Un dépôt par PECVD va se former sur le substrat. Au cours de l'exposition du a-Si:H à un plasma d'hydrogène, il y a une compétition entre gravure et dépôt si les parois du réacteurs sont couvertes de a-Si:H. Dans le chapitre III nous avons montré que la vitesse de gravure de a-Si:H décrôît fortement lorsque la température passe de 100 à 250 °C. La vitesse de dépôt par PECVD, quant à elle, augmente avec la température.

Sous l'effet du plasma, l'hydrogène est dissocié selon la réaction:

$$e + H_2 \rightarrow 2H + e$$

L'hydrogène atomique induit une réaction de gravure par hydrogénation successive (SiH_n) des atomes de silicium des parois:

$$\mathrm{Si}$$
 +4 H \rightarrow SiH_4

Le produit volatile formé (SiH₄) peut être dissocié dans le plasma en radicaux (par exemple SiH₃)

$$e + SiH_4 \rightarrow SiH_3 + H + e$$

ce qui conduit à un redépôt

$$\equiv$$
Si+SiH₃ $\rightarrow \equiv$ Si-SiH₃ + H₂



Figure IV-1. Principe du dépôt par transport chimique lors d'un plasma d'hydrogène

Avant d'entamer l'étude in-situ par ellipsométrie et de procéder à l'analyse des résultats, nous allons nous intéresser au processus de dépôt de μ c-Si:H par transport chimique et démontrer que l'hydrogène grave le silicium des parois froides pour le déposer sur le substrat de verre ou de a-Si:H porté à 230 °C. A cet effet nous allons combiner des mesures d'ellipsométrie et de spectroscopie Raman.

IV-2.2. Transport chimique et dilution hydrogène

Nous avons soumis, pendant 1 heure, un substrat de verre (nu), porté à un température de 230 °C, à un plasma d'hydrogène (pression 1 Torr, puissance RF 30 W) dans un réacteur dont les parois sont froides et couvertes de a-Si:H. La figure IV-2 montre les spectres d'ellipsométrie (a) et Raman (b) de la couche déposée.



Figure IV-2: Couche de μ c-Si:H déposée par transport chimique sur un substrat de verre. A gauche: partie imaginaire de la pseudo fonction diélectrique $\langle \epsilon_2 \rangle$. A droite: spectre Raman.

Le spectre Raman présente un pic assez fin à 520 cm⁻¹ caractéristique du silicium microcristallin. L'absence d'un pic large à 480 cm⁻¹ caractéristique de la phase amorphe indique une forte cristallinité de la couche. L'épaulement à 4.2 eV dans le spectre de $\langle \epsilon_2 \rangle$ est la signature incontestable de la nature microcristalline du dépôt. L'analyse de ce spectre par le modèle optique décrit paragraphe suivant révèle qu'une heure de transport chimique a conduit à la formation d'une couche de 515 Å de μ c-Si:H ayant une fraction cristalline de 94 % à une vitesse de dépôt moyenne de 0.14 Å/s.

La vitesse de dépôt par transport chimique dépend de la nature du substrat. En effet, l'expérience précédente de dépôt par transport chimique a été refaite dans les mêmes conditions mais avec une couche de a-Si:H de type p déposée sur verre. La figure IV-3 montre le spectre Raman et la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique après 50 minutes de traitement au plasma d'hydrogène dans les conditions de transport chimique. Le spectre Raman, en plus du pic à 520 cm⁻¹ de la phase cristalline, présente aussi un large pic à 480 cm⁻¹ correspondant à la couche de a-Si:H substrat. L'analyse du spectre d'ellipsométrie de l'échantillon montre que la couche déposée par transport chimique est de 660 Å et contient 94 % de fraction cristalline. La vitesse de dépôt moyenne par transport chimique sur du a-Si:H est de 0.22 Å/s, elle est 1.5 fois plus grande que celle obtenue sur un substrat de verre. Cette dépendance entre substrat et vitesse de dépôt par transport chimique pourrait être due à divers

paramètres tels que le coefficient de collage des radicaux, la mobilité de surface, la couverture en hydrogène en surface, ...



Figure IV-3: (a): Dépôt d'une couche de μc-Si:H par transport chimique sur du a-Si:H,
(b): Spectre Raman,
(c): Partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique <ε₂>,
(d): Résultats des mesures d'ellipsométrie.

Les différentes caractérisations que nous avons effectuées confirment la nature microcristalline du matériau déposé par transport chimique. Dans le cas du dépôt de μ c-Si:H, les flux des radicaux Si_xH_y et de l'hydrogène atomique sont, en général, les deux paramètres déterminants. Dans le cas du dépôt par transport chimique, ces quantités dépendent du plasma d'hydrogène et de l'état des parois de la chambre de dépôt (source de radicaux). Dans nos conditions de travail, la température des parois de ~ 100 °C fixerait une vitesse de gravure de ~ 0.6 Å/min, d'après nos résultats du chapitre III. Afin d'estimer la quantité de radicaux issus de la gravure introduits dans le plasma sous forme de SiH₄, nous avons refait l'expérience précédente (exposition d'un substrat de a-Si:H à un plasma d'hydrogène) mais dans un

réacteur avec des parois propres (conditions de gravure) et nous avons ajouté progressivement une très faible quantité de silane SiH₄ (~ 5 mTorr) au plasma d'hydrogène. Nous avons obtenu une couche de μ c-Si:H identique à celle obtenue par transport chimique. Nos conditions de dépôt par transport chimique seraient donc identiques à une dilution silane-hydrogène de moins de 1 % ^[14].

IV-2.3. Modèle optique pour le cas du dépôt par transport chimique

Nous allons reprendre ici le modèle optique développé pour la gravure du a-Si:H (voir la figure III-3) et l'adapter au cas du dépôt par transport chimique en rajoutant la formation d'une couche microcristalline comme indiqué ci dessus.

a) Couche de a-Si:H de départ



Rugosité de surfaceCouche de volume

b) Plasma H₂: Avant transport chimique



Sous couche riche en hydrogène

c) Transport chimique





Figure IV-4: Schéma descriptif du model optique dans le cas du transport chimique

La figure IV-4 représente le schéma descriptif du modèle optique utilisé pour interpréter les mesures d'ellipsométrie. Les premières étapes d'interaction du plasma d'hydrogène avec l'échantillon de a-Si:H (formation de la sous-couche riche en hydrogène) sont les mêmes que celles déjà évoquées dans le cas de parois propres (gravure, chapitre III). Une quatrième couche (μ c-Si:H) rend compte de la croissance de μ c-Si:H par transport chimique.

Dans le cadre du modèle des milieux effectifs ^[15], la fonction diélectrique de la couche de μ c-Si:H déposée par transport chimique est une combinaison linéaire, pondérée par les concentrations, des fonctions diélectriques de ses trois constituants : la phase amorphe (même fonction diélectrique que la couche de volume), les cristallites (silicium microcristallin petits grains de Jellison ^[16]) et le vide.

IV-2.4. Analyse par microscopie électronique en transmission

Afin de valider le modèle optique à quatre couches dans le cas du transport chimique et de vérifier si la couche microcristalline est déposée uniquement par transport chimique où s'il s'agit d'une cristallisation du a-Si:H de départ, nous avons analysé des échantillons par microscopie électronique en transmission (MET).

Une couche de 1900 Å de a-Si:H a été déposée sur un substrat de GaAs et exposée à un plasma d'H₂ pendant 45 min. Les mesures d'ellipsométrie indiquent qu'une couche de 530 Å de μ c-Si:H, contenant 80 % de fraction cristalline et 20 % de vide, a été ainsi déposée par transport chimique. Le choix de GaAs comme substrat est dicté par la nécessité d'un bon contraste pour les mesures de MET. La couche est ensuite couverte de résine (araldite) pour préparer une vue en coupe. La figure IV-5 montre les images obtenues par microscopie électronique en transmission et les clichés de diffraction.

Comme prévu, on trouve bien une zone microcristalline en surface du dépôt amorphe (figure IV-5 a). Les épaisseurs reportées sur l'image en champ sombre (figure IV-5 b), donnent 183 nm pour la couche de a-Si:H et 65 nm pour la couche de μ c-Si:H. Les clichés de diffraction (figure IV-5 c) confirment la présence de cristallites dans la zone μ c-Si:H. L'interface μ c-Si:H/a-Si:H est une couche de 10 à 15 nm d'épaisseur où se trouvent des petites cavités qui peuvent être dues à de l'hydrogène en interstitiel ou à la porosité (figure IV-5 d). Ce type de structure a déjà été observée dans le cas du dépôt de silicium microcristallin sur a-Si:H ^[17]. Cette couche pourrait correspondre à ce qui reste de la sous-couche riche en hydrogène (modèle optique, figure IV-4).



Figure IV-5: (a et b) Images MET en coupe d'une couche de 190 nm de a-Si:H déposée sur un substrat de GaAs et exposée pendant 45 min à un plasma d'hydrogène. On distingue clairement la formation d'une couche de 65 nm de μc-Si:H déposée par transport chimique.
(c) Clichés de diffraction électronique
(d) Image centréé sur l'interface μc-Si:H/a-Si:H (couche μc-Si poreuse)

IV-2.5 Etude in situ par ellipsomètrie

Nous avons utilisé des couches de a-Si:H dopées au bore et déposées sur un substrat de verre. Les condition de dépôt et du plasma d'hydrogène sont les mêmes que celles du chapitre III-2. Les changements du matériau induits par le plasma ont été étudiés in-situ par ellipsométrie. La figure IV-6 montre l'évolution de la partie imaginaire de la pseudo fonction diélectrique $<\varepsilon_2>$ d'une couche de a-Si:H dopée au bore au cours de son exposition au plasma d'hydrogène dans un réacteur avec des parois couvertes de a-Si:H. Le spectre d'ellipsométrie de l'échantillon avant traitement est note par as-dep.



Figure IV-6 : Evolution de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique <ε₂> de a-Si:H dopé au bore à différents stades d'exposition au plasma d'hydrogène dans un réacteur avec des parois couvertes de silicium.

Pour des temps d'exposition entre (as-dep) et 10 minutes (figures IV-6 a et b), on observe un affaissement du pic de $\langle \epsilon_2 \rangle$, sans modification notable dans la zone des franges d'interférence. Nous avons montré dans le chapitre précédent qu'un tel comportement était dû à l'incorporation de l'hydrogène provoquant une augmentation de la porosité sans changement significatif de l'épaisseur totale de l'échantillon. A partir de t = 10 minutes d'exposition au plasma d'hydrogène (figure IV-6 c et d) on constate un changement important sur la partie hautes énergies du spectre correspondant à l'apparition de phase cristalline. Ceci est accompagné d'un déplacement des franges d'interférence vers les basses énergies, ce qui

indique un accroissement de l'épaisseur totale de la couche. Nous commençons donc à déposer du μ c-Si:H. Notons tout de même qu'entre 10 et 12 minutes de plasma d'hydrogène, bien que la transition amorphe-microcristallin commence à apparaître sur le spectre de $\langle \epsilon_2 \rangle$, l'épaisseur de l'échantillon n' augmente pas beaucoup (~5 nm). Les germes des cristallites se formeraient donc dans le matériau de départ comme le montrent les images de TEM (figure IV-5 d). Au-delà de t = 12 minutes d'exposition l'amplitude de $\langle \epsilon_2 \rangle$ augmente au fur et à mesure que l'on dépose du μ c-Si:H plus dense et plus cristallisé.

IV-2.6. *Cinétique de dépôt de µc-Si:H par transport chimique*

L'exploitation des mesures d'ellipsométrie (figure IV-6) à l'aide du modèle optique précédemment détaillé, nous permet d'étudier la cinétique de formation de la couche de μ c-Si:H déposée par transport chimique. La figure IV-7 montre l'évolution de l'épaisseur des différentes couches formant l'échantillon (couche en volume, sous-couche riche en hydrogène et couche microcristalline) en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène. L'épaisseur de la couche de μ c-Si:H déposée par transport chimique est obtenue en soustrayant de l'épaisseur totale après traitement l'épaisseur initiale de l'échantillon. Le fait que l'épaisseur de la couche microcristalline obtenue par le modèle optique soit plus grande que l'épaisseur déposée par transport chimique suggère que l'on a cristallisé le matériau de départ sur une épaisseur donnée par la différence entre l'épaisseur de la couche microcristalline et celle déposée par transport chimique, c'est-à-dire, une dizaine de nm.

Les résultats présentés sur la figure IV-7 montrent que pendant les 30 premières secondes d'exposition au plasma d'hydrogène une sous-couche riche en hydrogène de 800 Å se forme aux dépens de la couche de volume. L'excès d'hydrogène dans la sous-couche atteint 25 % à l'état stationnaire (figure IV-8). L'épaisseur totale de la couche reste quasiment constante durant les 10 premières minutes de plasma d'hydrogène. Elle ne commence à croître que quand la cristallisation démarre (t \geq 10 minutes).

Comme mentionné précédemment, en faisant la différence entre l'épaisseur totale de l'échantillon après exposition au plasma d'hydrogène et son épaisseur initiale, nous pouvons déterminer la part de µc-Si:H apportée par le transport chimique. En procédant ainsi nous mettons en évidence que les germes de la cristallisation sont formés dans une épaisseur de

100 Å à 150 Å de la couche de a-Si:H de départ. L'épaisseur de cette couche est compatible avec celle de la couche très poreuse à l'interface μ c-Si:H/a-Si:H observée par MET (figure IV-7 d). Elle pourrait aussi représenter une partie de la sous-couche riche en hydrogène avant sa cristallisation.

Un résultat surprenant qui apparaît dans la Figure IV.7 est la disparition de la sous-couche au bout de ~ 20 minutes de plasma d'hydrogène. Tout se passe comme si, au-delà de ce temps d'exposition au plasma d'hydrogène, le substrat de départ n'avait pas été modifié. Nous reviendrons sur ce résultat par la suite.



Figure IV-7: Evolution de la structure de l'échantillon (épaisseurs de la couche de volume, de la sous-couche, de la couche déposée par transport chimique ainsi que l'épaisseur totale) en fonction du temps de l'exposition au plasma de H₂.

La figure IV-8 montre l'évolution de l'excès en hydrogène dans la sous-couche et de la fraction cristalline dans la couche déposée par transport chimique en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène. L'excès d'hydrogène dans la sous-couche augmente

rapidement; il passe de 12 % pendant les premières 30 secondes à 25 % après 10 minutes de plasma. L'apparition de la couche microcristalline à t = 10 minutes coïncide avec un maximum d'excès d'hydrogène dans la sous-couche. La fraction cristalline dans la couche μ c-Si:H atteint un palier de 94 % après 25 minutes de plasma, au même moment où l'excès d'hydrogène dans la sous-couche revient à sa valeur de départ.



Figure IV-8: Evolution de la composition de la sous-couche riche en hydrogène et de la couche de μ c-Si:H en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène.

On peut résumer la cinétique de cristallisation d'une couche a-Si:H dopée au bore sous l'effet d'un plasma d'hydrogène dans le cas d'un transport chimique par les étapes suivantes :

1- L'hydrogène diffuse rapidement à travers une épaisseur de 800 Å pendant les 30 premières secondes.

2- Formation d'une sous-couche riche en hydrogène (~ 25 % d'excès en hydrogène).

3- Les premiers germes de cristallites apparaissent dans une épaisseur superficielle de

100 à 150 Å de la couche de a-Si:H de départ qui sert de couche d'incubation.

4- Croissance d'une couche de μ c-Si:H par transport chimique.

5- La sous-couche se vide de l'excès d'hydrogène lorsque la cristallisation atteint son état stationnaire avec de 94 % de fraction cristalline.

Cette étude de l'interaction d'un plasma d'hydrogène avec le a-Si:H, dans des conditions de transport chimique, montre encore une fois que le plasma d'hydrogène n'induit pas de cristallisation de la couche de départ (exception faite d'une fine couche d'une dizaine de nm). Ceci contraste avec les études de croissance du uc-Si:H qui ont mis en évidence que l'hydrogène pouvait cristalliser sur des profondeurs allant au-delà de 60 nm^[18]. Pourquoi n'observons nous pas cela dans notre cas ? D'autre part, cette étude a permis de mettre en évidence de nouveaux aspects en ce qui concerne la croissance de µc-Si:H. En particulier nous avons observé que l'hydrogène rentre dans la couche de a-Si:H de départ pendant les premières minutes d'exposition au plasma d'hydrogène puis il ressort de l'échantillon à partir de 12 minutes d'exposition au plasma (début de formation d'une couche microcrystalline). Cette surprenante exodiffusion de l'hydrogène de l'échantillon pendant la cristallisation constitue un des résultats les plus importants mis en évidence par cette étude. Aucun modèle de croissance de µc-Si:H n'évoque ce genre de processus. On ne peut pas mettre en cause le modèle optique utilisé puisque sa validation est faite par TEM. Afin de confirmer et d'affiner les résultats précédents qui découlent essentiellement des mesures in-situ d'ellipsométrie, nous avons utilisé une panoplie de caractérisation ex-situ. Par ailleurs, pour distinguer l'hydrogène initialement existant dans la couche de a-Si:H de l'hydrogène introduit par exposition au plasma, nous avons remplacé le plasma d'hydrogène par un plasma de deutérium.

IV-3. Effets d'un plasma de deutérium sur des couches de silicium amorphe

Nous avons étudié les changements induits par un plasma de deutérium sur des couches de a-Si:H de type p en combinant des mesures in-situ d'ellipsométrie et des mesures ex-situ de spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS), d'absorption infrarouge et d'exodiffusion. Les échantillons de a-Si:H dopés au bore, de ~ 170 nm d'épaisseur, sont déposés sur des substrats de silicium monocristallin recouverts d'une couche de 500 Å de chrome. Immédiatement après le dépôt, ces couches sont exposées au plasma de deutérium (pression 1 Torr, puissance RF 30 W) pendant une durée variant de 1 à 45 minutes. Une couche tampon de 300 Å de a-Si:H intrinsèque est déposée après chaque traitement, afin de prévenir toute oxydation et de réduire les effets de surface lors des mesures de SIMS.

IV-3.1. Etude in-situ par ellipsomètrie

Les résultats des mesures in-situ d'ellipsométrie montrent les mêmes tendances que celles observées avec un plasma d'hydrogène. Elles sont interprétées dans le cadre du modèle optique de la figure IV-4. La figure IV-9 montre l'évolution, en fonction du temps d'exposition au plasma de deutérium, de l'épaisseur de la couche de volume et de la sous-couche riche en deutérium (figure IV-9 a), ainsi que le contenu en deutérium dans la sous-couche et la fraction cristalline dans la couche microcristalline déposée par transport chimique (figure IV-9 b).

Après 2 min d'exposition au plasma de deutérium, une sous-couche deutérée de 800 Å est formée aux dépens de la couche de volume, avec un excès deutérium de 20%. De 8 à 20 minutes, la fraction cristalline augmente de 10 à 61 %. Lorsque la couche μ c-Si:H déposée par transport chimique atteint un état stationnaire ~ 61 %, l'épaisseur de la sous-couche et son contenu en deutérium diminuent. Comme dans le cas avec le plasma d'hydrogène (figure IV-7), le deutérium augmente (diffuse) dans la couche pendant les premiers instants d'exposition, ensuite il diminue avec le dépôt de la couche de μ c-Si:H. On note que dans le cas d'un plasma de deutérium, la fraction cristalline est faible et l'excès en deutérium ne retombe pas à zéro. On peut se demander si ce résultat est lié à une anomalie du modèle optique ou à un effet d'efficacité de cristallisation du deutérium.



Figure IV-9: Evolution en fonction du temps d'exposition au plasma de deutérium:
(a) de l'épaisseur de la couche de volume et de la sous-couche,
(b) du contenu en deutérium de la sous-couche et de la fraction cristalline dans la couche déposée par transport chimique

IV-3.2. Eude par spectrométrie de masse d'ions secondaire (SIMS)

Afin de confirmer l'évolution de l'excès en hydrogène (augmentation et diminution) dans la sous-couche, nous avons analysé par SIMS les profils en profondeur de Si, B, C, O, H et D. Le carbone et le bore proviennent du gaz dopant utilisé, le tri-méthyle bore (B(CH₃)₃). La figure IV-10 montre les profils de ces 6 éléments dans une couche de a-Si:H de type p après 20 minutes d'exposition au plasma de deutérium. On y distingue:

- la couche tampon de a-Si:H intrinsèque d'environ ~300 Å repérable par l'absence de bore,
- la couche de μc-Si:H déposée par transport chimique qui se distingue par la décroissance du profil de bore,
- la couche de a-Si:H deutérée,
- la couche de chrome,
- et le substrat de silicium cristallin.



Figure IV-10: Profils en profondeur de Si, C, B, O, H et D dans un échantillon de a-Si:H dopé au bore et exposé pendant 20 minutes à un plasma de deutérium.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons aux éléments Si, B, H et D. Comme préalablement mentionné, les couches de a-Si:H exposées au plasma de deutérium pendant des temps de 1 à 45 minutes ont des épaisseurs comparables. Nous adjoindrons à ces résultats ceux obtenus sur une couche plus épaisse (~3000 Å au départ) exposée pendant 50 minutes au plasma de deutérium. Les résultats seront toujours comparés à ceux obtenus sur un échantillon de référence préparé dans les mêmes conditions mais non exposé au plasma de deutérium.

La figure IV-11 montre les profils de Si mesurés sur nos échantillons. Loin des interfaces, la densité de silicium dans nos couches est de l'ordre de 4 10^{22} atomes/cm³. Les profils de la figure indiquent que les couches de a-Si:H (p) de départ sont identiques, en accord avec les mesures d'ellipsométrie. L'interface a-Si:H/Cr se distingue par un pic du signal Si. L'absence de ce pic dans le cas de la couche exposée pendant 45 minutes est due au fait que le substrat de silicium monocristallin n'a pas été recouvert de Cr.



Figure IV-11: Profils en profondeur de Si dans les couches de a–Si:H exposées au plasma de deutérium.

La figure IV-12 montre les profils de deutérium après différents temps d'exposition au plasma de deutérium. L'origine de l'axe des abscisses correspond à l'interface entre la couche de a-Si:H et la couche tampon (pour des temps de traitement précédant le transport chimique) ou entre la couche tampon et la couche déposée par transport chimique. Sur chaque profil, un pic de deutérium apparaît à la surface de la couche et à l'interface avec le chrome. Ce phénomène peut correspondre à une accumulation du deutérium, ou à un effet d'exaltation dû à la présence d'un autre élément, ou encore à un changement de la matrice (a-SiH/Cr ou a-Si:H/µc-Si:H). L'interprétation d'un tel phénomène reste délicate. Cependant le plus important à noter est l'évolution du pic de deutérium à la surface de l'échantillon en fonction du temps d'exposition. De 1 à 20 minutes d'exposition au plasma de deutérium (figure IV-12 a), la longueur de diffusion du deutérium augmente graduellement. De 20 à 50 minutes d'exposition au plasma de deutérium (figure IV-12 b), on observe clairement une retrodiffusion du deutérium vers la surface; son contenu dans la couche diminue d'un facteur 15. Ces résultats confirment bien l'exodiffusion de l'hydrogène, mise en évidence par ellipsométrie (figures IV-7 et IV-8), qui coïncide avec la formation de la couche microcristalline.



Figure IV-12: *Profils en profondeur de deutérium dans des couches de a-Si:H après différents temps d'exposition au plasma de deutérium.*

Afin de quantifier le contenu en deutérium dans nos couches, nous avons calculé l'aire A_D sous les profils de SIMS de la Figure IV-12. Les résultats sont reportés dans la figure IV-13. En fonction du temps d'exposition au plasma de deutérium, on note d'abord une augmentation de la quantité de deutérium entre de 1 et 20 minutes, avant de diminuer pour des temps d'exposition plus longs. La décroissance du deutérium entre 20 et 50 minutes d'exposition correspond à un état stationnaire de la couche de μ c-S:H déposée par transport chimique. Cette évolution est analogue à celle observée par les mesures d'ellipsométrie (figure IV-9).



Figure IV-13: Evolution du contenu en deutérium dans la couche de a-Si:H en fonction du temps d'exposition au plasma de deutérium.

La figure IV-14 montre les profils d'hydrogène à différents temps d'exposition au plasma de deutérium. Pour des raisons de clarté, nous n'avons représenté que quelques profils et nous avons fait coïncider les profils à l'interface a-Si:H/Cr. La figure IV-14 montre une décroissance du contenu en hydrogène dans toute la couche, même à l'interface avec le chrome. Ceci indique que l'exposition au plasma de deutérium provoque une migration de l'hydrogène existant initialement dans la couche vers la surface où il s'accumule avant de quitter la couche. L'accumulation d'hydrogène à la surface est mise en évidence par le pic à ~200 Å dont l'intensité est maximale pour un temps d'exposition au plasma de 10 minutes.



Figure IV-14: Profils d'hydrogène après différents temps d'exposition au plasma de deutérium.

La figure IV-15 montre le changement de la teneur en bore des échantillons suite à leur exposition au plasma de deutérium. Comme pour l'hydrogène, le contenu en bore diminue en fonction du temps d'exposition. On observe également un gradient de concentration du bore dans la couche en allant de l'interface avec le chrome vers la surface. Cette diffusion du bore vers la surface pourrait être une conséquence de celle de l'hydrogène (ou du deutérium).



Figure IV-15: Profils de bore après différents temps d'exposition au plasma de deutérium.

En conclusion, les résultats obtenus par SIMS confirment ceux de l'ellipsométrie in-situ sur la formation de la sous-couche riche en hydrogène (ou deutérium) ainsi que la sortie de l'hydrogène lors de la cristallisation. De plus, les résultats du SIMS révèlent que même l'hydrogène (initialement présent dans la couche) et le bore sont affectés par le plasma d'hydrogène (ou de deutérium).

Pour en savoir plus sur le mouvement de l'hydrogène et du deutérium lors de la croissance du microcristallin par transport chimique, nous avons réalisé sur la même série d'échantillons des mesures d'exodiffusion.

IV-3.3. Mesures d'exodiffusion

La figure IV-16 montre un spectre d'exodiffusion typique d'une couche de a-Si:H de type p déposée sur un substrat de silicium cristallin recouvert de 500 Å de Cr. Le spectre peut se décomposer en deux bandes (gaussiennes) principales. Un pic vers 370 °C qui correspond à l'hydrogène faiblement lié au silicium (SiH₂, SiH₃,). Le deuxième pic centré à 450 °C est attribué à l'hydrogène formant des liaisons Si-H stables, il représente ~ 75 % de l'hydrogène de la couche. Un petit pic à 650 °C peut être attribué à l'hydrogène piégé dans le chrome. A partir des mesures d'analyse par détection des atomes de recul (ERDA), nous avons déterminé

un contenu en hydrogène total de 16 %, ce qui nous permet d'estimer le contenu de l'hydrogène fortement lié à 12 %.



Figure IV-16: Spectre d'exodiffusion de l'hydrogène d'une couche a-Si:H de type p déposée à 230 °C sur un substrat de silicium cristallin recouvert de chrome.

La figure IV-17 montre le spectre d'exodiffusion du deutérium de deux couches de silicium amorphe hydrogéné de type p exposées pendant 2 et 10 minutes, respectivement, à un plasma de deutérium. Le spectre de l'échantillon exposé 2 minutes présente un pic prononcé vers 350 °C et un épaulement à 500 °C. Celui de l'échantillon exposé 10 minutes au plasma deutérium présente en plus un deuxième épaulement à ~ 400 °C. La décomposition en gaussiennes du spectre permet de déterminer les positions des bandes: 337 °C et 473 °C pour le premier et 339 °C, 390 °C et 483 °C pour le second. En s'appuyant sur les travaux réalisés par Beyer et al. ^[19] sur le a-Si:D de type p préparé par PECVD, le pic à basse température (< 400 °C) est attribué au deutérium faiblement lié (SiD₂, SiD₃) et le pic à haute température (~ 500 °C ont été observés dans le silicium monocristallin soumis à une deutération par plasma et ont été attribués à la présence d'atomes de deutérium en interstitiel dans le cristal ^[20] pour le pic à 500 °C. En effet, il a été montré que si l'on enlève la couche superficielle par attaque chimique, seul le pic à 500 °C subsiste. En ce qui concerne nos échantillons si le pic à

337 °C peut être interprété dans les mêmes termes que pour le silicium monocristallin, c'està-dire associé au deutérium piégé dans la sous-couche, le pic à 500 °C est vraisemblablement dû au deutérium piégé en interstitiel. La bande centrée à 390 °C, observée sur l'échantillon exposé 10 minutes au plasma de deutérium, peut être attribuée au deutérium dans les joints de grain des cristallites de la couche de silicium microcristallin déposée par transport chimique.



Figure IV-17. Spectre d'exodiffusion du deutérium de couches de a-Si:H de type p exposées pendant 2 et 10 minutes, respectivement, à un plasma de deutérium.

La figure IV-18 montre les spectres d'exodiffusion de l'hydrogène des couches de silicium amorphe hydrogéné de type p exposées à un plasma de deutérium pendant 2, 10, 20 et 45 minutes. Le pic centré à 380 °C et l'épaulement vers 500 °C sont communs à tous les échantillons. En fonction du temps d'exposition au plasma de deutérium, l'amplitude des spectres diminue indiquant que l'hydrogène quitte la couche, comme nous l'avons vu par les mesures de SIMS.

La figure IV-19 montre les spectres d'exodiffusion du deutérium des couches de silicium amorphe hydrogéné de type P exposées à un plasma de D₂. Comme c'était le cas pour l'hydrogène, le pic centré à 350 °C et l'épaulement vers 500 °C sont communs à tous les échantillons. Un second épaulement du spectre apparaît vers 400 °C à partir de 8 minutes de plasma de deutérium, au moment où le dépôt de μ -Si:H par transport chimique commence.

Entre 2 et 20 minutes d'exposition, l'amplitude des spectres augmente signifiant une augmentation du contenu en deutérium introduit par le plasma de D_2 . Le pic à 500 °C associé au deutérium fortement lié est multiplié par 10. Mais à partir de 20 minutes le contenu en deutérium décroît, en accord avec les mesures de SIMS.



Figure IV-18: Spectres d'exodiffusion de l'hydrogène de couches de a-Si:H dopées au bore après exposition à un plasma de deutérium.



Figure IV-19: Spectres d'exodiffusion du deutérium de couches de a-Si:H dopées au bore après exposition à un plasma de deutérium.

La figure IV-20 montre l'évolution de l'aire sous les spectres d'exodiffusion de hydrogène $(A_{H exodiffusion})$ et du deutérium $(A_{D exodiffusion})$ en fonction du temps d'exposition au plasma de deutérium. Cette aire est proportionnelle au contenu d'hydrogène ou de deutérium dans la couche. Entre 0 et 20 minutes d'exposition le contenu en deutérium augmente, alors que celui en hydrogène diminue de ~ 50 %. Lorsque la couche microcristalline déposée par transport chimique atteint son état stationnaire (t > 20 minutes), le deutérium exodiffuse de la couche. Ces résultats sont en excellent accord avec ceux obtenus par ellipsométrie et par SIMS.



Figure IV-20: Evolution, en fonction du temps d'exposition au plasma de deutérium, du contenu en hydrogène et en deutérium de couches de a-Si:H dopées au bore.

IV-3.4. Etude par spectroscopie infrarouge.

Nous avons aussi analysé nos échantillons par des mesures d'absorption IR afin de déceler d'éventuels effets sur les configurations de l'hydrogène après exposition au plasma de deutérium. Les mesures de spectroscopie IR permettent aussi d'étudier l'évolution du contenu en hydrogène et en deutérium en fonction du temps de traitement. La figure IV-21 montre l'évolution du spectre d'absorption (α) entre 500 et 800 cm⁻¹ et 1800 et 2300 cm⁻¹ à différents temps d'exposition au plasma de deutérium. Rappelons que les modes de vibration situés entre 630 et 650 cm⁻¹ sont communs à l'hydrogène et au deutérium. Il sera donc difficile de les distinguer dans ce domaine de fréquence. D'autant plus que, d'après nos mesures en exodiffusion, le contenu en hydrogène (~ 16 % d'après les mesures d'ERDA) est ~10 fois supérieur à celui du deutérium (~ 2 %). Les modes à 1400-1500 cm⁻¹ sont propres aux liaisons Si-D. Malheureusement ces modes ne sont pas détectables dans nos échantillons,

probablement à cause du faible contenu en deutérium dans les couches. La bande à 2000 cm⁻¹ est caractéristique de l'hydrogène. Elle correspond à l'hydrogène fortement lié sous forme de liaison monohydrure Si-H.





L'intensité intégrée d'une bande est proportionnelle à la concentration d'hydrogène atomique lié. La figure IV-21 montre que les bandes à 630-650 cm⁻¹ et à 2000 cm⁻¹ se réduisent en fonction du temps d'exposition au plasma de deutérium, indiquant une diminution du contenu d'hydrogène. L'évolution de la bande à 2000 cm⁻¹ indique que cette perte d'hydrogène concerne bien tout le volume de l'échantillon.

Pour comparer le contenu en hydrogène et en deutérium, nous avons calculé l'aire sous le spectre infrarouge de la bande à 640 cm⁻¹ ($A_{H IR}$) et celle du profil de SIMS ($A_{H SIMS}$ et $A_{D SIMS}$). Ceci permet d'estimer qualitativement leur contenu dans la couche.

L'évolution du contenu en hydrogène et deutérium en fonction du temps d'exposition au plasma, déterminée par les différentes méthodes, est représentée dans la figure IV-22. On observe un excellent accord entre le contenu en deutérium déterminé par SIMS (A_{D SIMS}) et l'excès en deutérium déterminé par ellipsométrie (figure IV-22 a). Dans les deux cas on voit que dès les premières minutes d'exposition au plasma, lors de la formation d'une couche deutérée, le contenu en deutérium augmente et atteint son maximum à ~20 minutes. Il décroît fortement au-delà de ce temps de traitement. De même, les mesures du contenu en hydrogène par SIMS et IR (FigureIV-22b) montrent que dès les premières minutes d'exposition au

plasma de deutérium, le contenu en hydrogène de la couche diminue. Cela pourrait être, en partie, attribué à une substitution de l'hydrogène par le deutérium.



Figure IV-22: Evolution du contenu en deutérium (a) et en hydrogène (b) dans une couche de a-Si:H de type p lors de son exposition au plasma de deutérium.

IV-4. Synthèse et conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la croissance du silicium microcristallin dans le but de montrer que l'hydrogène seul ne peut pas cristalliser le silicium amorphe à basse température. En combinant différentes techniques de cara ctérisation in-situ et ex-situ nous avons mis en évidence les points suivants:

- 1- Le traitement d'une couche de a-Si:H par un plasma d'hydrogène (ou de deutérium), dans le cas de parois recouvertes d'une couche épaisse de a-Si:H, conduit au dépôt d'une couche de μc-Si:H par transport chimique.
- 2- Une diffusion très rapide de l'hydrogène qui forme une sous-couche gorgée d'hydrogène de ~ 800 Å d'épaisseur.
- 3- La cristallisation de 100 à 150 Å de la couche de a-Si:H de départ, dans laquelle les germes de la cristallisation se forment.
- 4- Une surprenante retrodiffusion de l'hydrogène dès que la fraction cristalline de la couche déposée par transport chimique atteint sa valeur stationnaire.
- 5- Cette retrodiffusion de l'hydrogène affecte aussi la distribution du bore dans le matériau.

Pour terminer, nous insistons sur le fait qu'il est impossible de cristalliser une couche de a-Si:H par un traitement au plasma d'hydrogène en absence de radicaux SiH_x, et devrions donc conclure que l'hydrogène à lui seul ne peut pas cristalliser le silicium amorphe. Mais alors pourquoi il est essentiel dans la croissance du silicium microcristallin ? Autrement dit, pourquoi lors du dépôt de μ c-Si:H l'hydrogène peut cristalliser en profondeur la couche en cours de croissance, comme cela a été montré dans le thèse de B. Kalache ^[21].

Les réponses à ces questions doivent être cherchées dans le comportement anormal de l'hydrogène dans la couche de a-Si:H exposé au plasma. La sortie de l'hydrogène dès qu'une couche microcristalline apparaît n'est pas compatible avec un simple processus de diffusion, puisque la concentration en hydrogène est toujours maximum dans le plasma. Pour expliquer la sortie de l'hydrogène nous proposons d'attribuer cet effet à la dérive de l'hydrogène sous l'effet d'un champ électrique dû à l'hétérojonction a-Si:H/µc-Si:H tel qu'il est schématiquement représenté sur la figure IV-23. Le champ électrique à l'interface draine les atomes d'hydrogène chargés positivement dans la couche de a-Si:H dopée vers la couche de silicium microcristallin. Ainsi l'interface µc-Si:H/a-Si:H constitue une barrière qui empêche l'hydrogène de diffuser dans la couche amorphe. En effet, si l'hydrogène n'atteint plus la couche amorphe de départ dès qu'une phase cristalline apparaît, alors on peut comprendre qu'il ne puisse pas cristalliser le matériau



Figure IV-23: Représentation schématique de l'effet du champ électrique induit par la formation d'une hétérojonction a-Si:H/µc-Si:H sur la diffusion de l'hydrogène.

Pour vérifier cette hypothèse, i.e. que c'est la différence de gap entre le a-Si:H et le µc-Si:H qui contrôle l'incorporation de l'hydrogène, nous avons exposée à un plasma de deutérium, des systèmes bicouche du type a-Si:H/µc-Si:H et µc-Si:H/a-Si:H, que nous avons caractérisé par des mesures de SIMS. Le dépôt du a-Si:H et µc-Si:H et leur exposition au plasma de deutérium ont été effectués dans le réacteur ARCAM, équipé de chambres séparées afin d'éviter la contamination des couches par le deutérium. Après l'exposition au plasma de deutérium une couche tampon de a-Si:H est déposée par dessus. La figure V-24 montre les profils de deutérium dans les bicouches a-Si:H/µc-Si:H et µc-Si:H/a-Si:H exposées pendant 15 minutes au plasma de deutérium. Dans le cas de la bicouche a-Si:H/µc-Si:H (fig.V-24 a), on observe une zone déutérée ~ 1000 Å à la surface de la couche de *a*-Si:H, suivie d'une zone où le niveau du deutérium devient très faible, mais qui augmente lorsqu'on atteint la couche μ c-Si:H. Dans le cas de la bicouche μ c-Si:H/a-Si:H (fig.V-24 b), nous observons une forte accumulation de deutérium dans la couche de µc-Si:H uniquement, avec une transition abrupte à l'interface entre les deux matériaux, c'est-à-dire, la diffusion du deutérium vers le a-Si:H est inhibée. A nouveau, ces résultats peuvent s'expliquer par l'existence d'un champ électrique dû à la différence de gap entre le silicium amorphe et le silicium microcristallin.



Figure IV-24: Profils de deutérium dans les bticouches de a-Si:H/µc-Si:H et µc-Si:H/a-Si:H exposées 15 minutes au plasma de deutérium.

D'autre part, notre interprétation est aussi cohérente avec les résultats obtenus par Branz et ses collaborateurs ^[22]. Ils ont montré que le champ électrique inévitablement présent à l'interface de la couche intrinsèque et les couches dopées adjacentes dans une structure p-i-n peut affecter le mouvement de l'hydrogène dans la couche i. Ce résultat explique aussi pourquoi sous éclairement l'hydrogène s'accumule sur les joints de grains des cristallites dans le silicium polymorphe (chapitre II).

Références

- [1] S. Sriraman, S. Agarwal, E. S. Aydil, and D. Maroudas, Nature **418**, 62 (2002).
- [2] S. Veprek, Mat. Res. Soc. Symp. 164, 39 (1990).
- [3] C. C. Tsai, G. B. Anderson, R. Thompson, and W. Wacker, J. Non-Cryst. Solids 114, 151 (1989).
- [4] B. Drévillon, I. Solomon, and M. Fang, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 283, 455 (1993).
- [5] M. Otobe, M. Kimura and S. Oda, Jpn. J. Appl. **33**, 4442 (1994).
- [6] A. Matsuda, Thin Solid Films, **337**, 1, (1999).
- [7] I. Shimizu, J-I. Hanna, and H. Shirai, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 164 195 (1990)..
- [8] W. Beyer, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 664, A13.1.1 (2001).
- [9] M. Birkholz, B. Selle, W. Fuhs, S. Christiansen, H. P. Strunk, and R. Reich, Phys. Rev. B 64, 085402 (2001).
- [10] P. Roca i Cabarrocas, N. Layadi, B. Drévillon and I. Solomon, J. Non-Cryst. Solids 198-200, 871 (1996).
- [11] P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, A. Hadjadj, J. Bertomeu, and J. Andreu, Appl. Phys. Lett. 69, 529 (1996).
- [12] C. Godet, N. Layadi, and P. Roca i Cabarrocas Appl. Phys. Lett. 66, 3146 (1995)
- [13] S.Veprek, et al., J. Phys. C 14 (1968).
- [14] E. Vallat-Sauvain, U. Kroll, J. Meier, A. Shah, and J. Pohl, J. Appl. Phys. 87, 3137 (2000).
- [15] D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys.Leipzig 24 (1935).
- [16] G. E. Jellison, Jr M. F. Chisholm and S .M. Gorbatkin, Appl. Phys. Lett. 62, 3348 (1993).
- [17] A. Fontcuberta i Morral and P. Roca i Cabarrocas Thin. Solid. Films, **383**, 161 (2001).
- [18] B. Kalache, A. I. Kosarev, R. Vanderhaghen, and P. Roca i Cabarrocas, J. Appl. Phys.93, 1262 (2003).
- [19] W. Beyer, Physica B **170**, 105 (1991).

- [20] D. Ballutaud, P. de Mierry, J.C. Pesant, R. Rizk, A. Boutry-Forveille et M. Auccouturier, Mat. Sc. Forum. 83-87, 45 (1992).
- [21] B. Kalache «Rôle des ions dans les mécanismes de croissance du silicium microcristallin obtenu par voie plasma: Application aux dispositifs photovoltaïques» Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (2003).
- [22] H. M. Branz, R. Reedy, R. S. Crandall, H. Mahan, Y. Xu and B. P. Nelson J. Non-Cryst. Solids, 299- 302, 191(2002).

Chapitre V

Bilan, conclusions et perspectives

Cette thèse a été consacrée à l'étude du transport de l'hydrogène dans le silicium amorphe hydrogèné par des techniques in-situ telles que l'ellipsométrie UV-visible et la spectrométrie de masse. Les résultats des mesures in-situ ont été étayés et complétés par des caractérisations ex-situ telles que l'exodiffusion, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie de masse des ions secondaires.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la diffusion de l'hydrogène sous l'effet de la lumière. La métastabilité du a-Si:H, connue sous le nom d'effet Staebler-Wronski reste toujours un problème pour l'application de ce matériau dans les dispositifs. En effet, la recombinaison des paires électron trou produites sous éclairement par exemple peut induire la rupture de liaisons Si-Si faibles et par conséquent à l'augmentation de la densité de défauts dans la bande interdite du semi-conducteur. Trente ans après la découverte de ce phénomène et malgré beaucoup de modèles, les mécanismes sous-jacents restent controversés. Parmi les modèles proposés, la discussion se fait entre ceux qui font intervenir l'hydrogène dans le processus de formation de liaisons brisées, et ceux qui ne le considèrent pas. Dans le chapitre Il nous avons présenté un dispositif original qui nous a permis de démontrer que l'hydrogène diffuse sur des grandes distances lorsqu'un échantillon de silicium amorphe est exposé à la lumière. Nous pouvons donc affirmer que l'hydrogène est bel et bien impliqué dans l'effet Staebler-Wronski et que son effet ne se limite pas aux atomes voisins de la liaison brisée, mais qu'il diffuse sur des grandes distances ($> 0.3 \,\mu$ m). Cette étude, réalisée sur des couches de silicium amorphe intrinsèque, dopé au bore et de silicium polymorphe, nous a aussi permis de montrer que la structure et le dopage du matériau jouent un rôle très important sur la diffusion de l'hydrogène. Ainsi, nous avons observé une diffusion plus rapide dans les couches dopées au bore et dans le silicium polymorphe par rapport au a-Si:H intrinsèque. D'autre part, les mesures d'exodiffusion ont montré que la présence de nano-cristaux dans la matrice du pm-Si:H a pour conséquence le piégeage de l'hydrogène mobile aux joints de grains.

Dans un deuxième temps nous avons étudié l'interaction de l'hydrogène, apporté par un plasma, avec une couche de a-Si:H. Cette étude est fondamentale pour comprendre les

mécanismes de croissance du a-Si:H, pm-Si:H et du silicium microcristallin. En effet, l'hydrogène est toujours présent lors du dépôt de ces matériaux par plasma. En particulier, il est admis que l'hydrogène est l'ingrédient essentiel dans la croissance du μ c-Si:H et certains auteurs ont même proposé que l'hydrogène seul peut cristalliser une couche de a-Si:H. Les études précédentes réalisées au laboratoire n'ont jamais montré un tel effet et nous nous sommes donc attachés à répondre cette question : est-ce que l'hydrogène peut cristalliser une couche de a-Si:H ?

Pour y répondre, nous avons exposé des couches de a-Si:H intrinsèque ou dopé à des plasmas d'hydrogène sous différentes conditions de puissance, de pression et de température.

Dans le chapitre III cette étude est faite dans le cas ou les parois du réacteur sont "propres", c'est-à-dire, seulement recouvertes du film de a-Si:H suite au dépôt de la couche du matériau à étudier. En effet, pour éviter l'oxydation de la couche nous avons procédé à l'exposition au plasma d'hydrogène immédiatement après le dépôt et donc les parois du réacteur sont recouvertes du même matériau que le substrat qu'on étudie. Dans ces conditions nous n'avons jamais observé la cristallisation, mais seulement la gravure du silicium amorphe de départ, qu'il soit intrinsèque ou dopé. Nous pouvons donc répondre à la question posé par la négative: l'hydrogène seul ne cristallise pas le a-Si:H.

D'autre part, en variant la température, la pression et la puissance RF du plasma d'hydrogène nous avons pu montrer que le processus de gravure démarre par la formation d'une souscouche poreuse riche en hydrogène. L'évolution de l'épaisseur et du contenu en hydrogène de la sous-couche a été analysée à partir d'un modèle optique permettant d'ajuster les spectres d'ellipsometrie in-situ. Ce modèle a été validé par des mesures ex-situ telles que l'exodifusion de l'hydrogène, l'IR, RBS et ERDA. A partir de l'évolution de l'épaisseur de la sous-couche en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène - pendant la phase initiale de formation de cette sous-couche – nous avons déterminé le coefficient de diffusion de l'hydrogène, sa dépendance avec la température de traitement et avec le dopage du matériau. Ainsi, nous avons pu montrer que le coefficient de diffusion est environ dix fois plus grand dans le a-Si:H dopé au bore que dans le a-Si:H intrinsèque ou de type n.

La vitesse de gravure est corrélée à l'épaisseur de la sous-couche et son excès en hydrogène : plus elle est fine et riche en hydrogène plus la vitesse de gravure est importante. L'augmentation de l'énergie des ions, la diminution de la température du substrat et le dopage de type n conduisent à une faible épaisseur de sous-couche et donc à une forte vitesse de gravure. Notre conclusion à propos de la cristallisation du a-Si:H par l'hydrogène est sans appel: l'hydrogène seul ne cristallise pas le a-Si:H. Mais alors pourquoi l'hydrogène est nécessaire à la croissance du silicium microcristallin? Quelle est la différence entre l'exposition d'une couche de a-Si:H à un plasma d'hydrogène et la croissance d'une couche de μ c-Si:H dans un plasma constitué de ~ 1% de silane dans l'hydrogène?

Dans le chapitre IV nous avons donc repris les études sur l'exposition d'une couche de a-Si:H à un plasma d'hydrogène, mais cette fois-ci avec les parois du réacteur recouvertes d'une épaisse couche ($\geq 1 \mu m$) de a-Si:H. Ceci revient à se placer dans des conditions d'un plasma de silane fortement dilué dans l'hydrogène, connu aussi sous le nom de transport chimique. Dans ce cas, les études in-situ par ellipsométrie montrent le dépôt d'une couche de µc-Si:H sur le substrat de a-Si:H au bout d'un certain temps d'exposition au plasma d'hydrogène, la phase initiale d'exposition au plasma conduisant à la formation d'une sous-couche poreuse, comme dans le chapitre précédent. L'étude de l'évolution de l'épaisseur de la couche en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène nous permet de conclure que, même dans des conditions de transport chimique, le plasma d'hydrogène ne cristallise qu'une dizaine de nanomètres du a-Si:H de départ. Ce que nous avons aussi vérifié cela par des mesures de microscopie électronique en transmission. La question de la cristallisation en profondeur dans le cas du dépôt de silicium microcristallin reste donc ouverte. Mais l'analyse détaillée des mesures d'ellipsométrie a révélé un autre résultat pour le moins surprenant. En effet, nous avons observé que l'excès en hydrogène et l'épaisseur de la sous-couche diminuent dès le début de la croissance du silicium microcristallin par transport chimique et disparaissent des lors que l'épaisseur de la couche de µc-Si:H atteint ~ 30 nm. Comment interpréter ce résultat ? Est-ce bien un phénomène physique ou un simple problème de fiabilité du modèle optique utilisé pour analyser les spectres d'ellipsométrie? Nous avons donc repris les études in-situ sur une couche de a-Si:H dopée au bore, mais cette fois-ci en utilisant un plasma de deutérium afin de pouvoir distinguer par SIMS le deutérium qui rentre dans la couche de l'hydrogène initialement présent. Les résultats des mesures ex-situ corroborent ceux des mesures d'ellipsométrie in-situ, à savoir: le deutérium rentre dans la couche pendant la phase de formation de la sous-couche et sort une fois que la fraction cristalline dans la couche de µc-Si:H atteint un état stationnaire. Ceci est accompagné par la sortie de l'hydrogène présent dans le a-Si:H de départ, ce que nous avons pu vérifier aussi par des mesures d'infrarouge et d'exodiffusion. Pour expliquer de cet effet nous avons proposé un modèle basé sur l'effet du champs électrique du à la formation de l'hétérojonction a-Si:H/µc-Si:H. Le champ électrique à l'interface serait responsable de l'exodiffusion du deutérium, malgré la présence d'un plasma de deutérium.

Ces résultats nous permettent aussi de comprendre pourquoi l'hydrogène peut modifier en profondeur la fraction cristalline d'une couche de μ c-Si:H lors de son dépôt mais ne parvient pas à cristalliser une couche de a-Si:H. En effet, la formation d'une hétérojonction qui non seulement empêche la rentrée de l'hydrogène dans le a-Si:H, mais en réduit aussi son contenu, serait à la base de l'impossibilité de cristalliser une couche de a-Si:H.

L'analyse des mesures de SIMS a aussi révélé que non seulement l'hydrogène et le deutérium rentrent et sortent de l'échantillon, mais que ce processus est aussi accompagné de l'exodiffusion du bore, tandis que les autres éléments comme l'oxygène et le carbone ne sont pas affectés.

Cette thèse apporte une nouvelle approche à l'étude de l'effet Staebler-Wronski et des processus d'interaction de l'hydrogène avec les couches minces de a-Si:H. Les mesures in-situ, que ce soit pour l'étude de la diffusion de l'hydrogène sous éclairement ou lors de l'interaction d'un plasma d'hydrogène avec une couche de a-Si:H ont permis de répondre à des questions fondamentales concernant l'effet Staebler-Wronski et la croissance du silicium microcristallin. Nous avons montré que le dopage et l'existence d'un champ électrique peuvent modifier complètement la diffusion de l'hydrogène et par ce biais la métastabilité du matériau. En effet, si on pense au dépôt d'une cellule solaire, on peut anticiper que déposer une structure PIN ou NIP ne sera pas du tout pareil par rapport à la diffusion de l'hydrogène et par conséquent la qualité des cellules produites. Les résultats obtenus au cours de cette thèse constituent des éléments de base pour une meilleure compréhension des processus de croissance de couches minces et dispositifs à base de silicium amorphe, polymorphe et microcristallin.

A l'issue de cette thèse, deux points essentiels méritent d'être développé :

- D'un point de vue expérimental, l'étude en temps réel de la diffusion de l'hydrogène sous illumination sera plus significative en quantifiant d'hydrogène qui désorbé. Ceci sera l'un des objectifs de travail de thèse de Nans Pham. D'un point de vue fondamental, la réversibilité de l'effet Staebler - Wronski reste à vérifier. D'un point de vue dispositif, contrôler le contenu en hydrogène dans les couches minces de silicium et une étude plus performante à différentes longueurs d'onde et intensités d'éclairement permettra de déterminer de nouvelles alternatives pour améliorer la stabilité du matériau et par conséquent des cellules solaires.

- Les résultats obtenus sur le rôle d'un champ électrique sur la diffusion pendant la croissance du microcristallin peuvent être complétés par une étude de la diffusion de l'hydrogène dans des hétérostructures (HIT), une thématique qui intéresse le laboratoire actuellement, de même que la fabrication des cellules tandem.
PUBLICATIONS DANS DES REVUES

- Experimental evidence for extended hydrogen diffusion in silicon thin films during light-soaking Journal of Non-Crystalline Solids, submitted for publication
 F. Kail, S. Samira, A. Abramov, A. Hadjadj and P. Roca Cabarrocas
- Thermally induces structural transformations on polymorphous silicon. Journal of Materials Research accepted for publication
 Rath, J. Farjas, F. Kail, P. Roura, P. Roca i Cabarrocas E. Bertran
- Hydrogen diffusion and crystallization induced a structural change in boron doped hydrogenated amorphous silicon films. Materials Research, Society. Symposium, 864, E9.27 (2005)
 F. Kail, A. Hadjadj and P. Roca Cabarrocas
- 4. Hydrogen diffusion induced crystallisation in P, I and N hydrogenated amorphous silicon films Thin Solid Films, 487, 126-131(2005),
 F. Kail, A. Hadjadj and P. Roca Cabarrocas
- Hydrogen plasma etching of a-Si:H. A study by a combination of spectroscopic ellipsometry and trap-limited diffusion. Philosophical Magazine B, 84, 595 (2004).
 F. Kail, A. Fonctuberta I Morral, A. Hadjadj and P. Roca Cabarrocas
- 6. Helium versus hydrogen dilution in the optimization of polymorphous silicon solar cells Journal of Non-Crystalline Solids, Volumes 338-340, 668 (2004).
 S. Tchakarov, Debajyoti Das, O. Saadane, A. V. Karchenko, V. Suendo, <u>F. Kail</u>, and P. Roca i Cabarrocas

COMMUNICATIONS LORS DES CONFERENCES

- 1. 21st International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, 2005, Lisbon, Portugal.
- 2. Materials Research Society, Spring Meeting 2005, San Francisco CA. USA.
- 3. International Conference on Polycrystalline Semiconductors POLYSE 2004. Potsdam, Germany
- 4. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2004, Paris, France
- 5. 2nd meeting of Plasmas processes to elaborate a Micro and Nanostructures 2004, Grenoble, France.
- 6. 1st International Meeting on Applied Physics 2003, Badajoz, Spain.
- 7. 20th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors. 2003, SP, Brazil
- 8. 2nd aSiNet Workshop on Thin Silicon, 2003, Lisbon, Portugal.

Annexes

Annexe 1

Spectrométrie de masse

1- Principe

La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de déterminer des structures moléculaires.

Le spectromètre de masse est souvent couplé avec un système de chromatographie en phase gazeuse. Cette association d'une méthode séparative et d'une méthode d'identification, permet d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces. Le principe de la spectrométrie de masse est le suivant :

Un composé introduit dans le spectromètre de masse est ionisé par bombardement électronique. L'ion ainsi obtenu, appelé ion moléculaire, permet la détermination de la masse molaire du composé.

Il peut y avoir des ruptures de liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire, formant ainsi des ions fragments caractéristiques puisque cette dissociation éventuelle ne se fait pas au hasard mais selon des mécanismes bien déterminés.

Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur.

L'ensemble de ces ions fragments constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la structure moléculaire.

2- Instrumentation

Un spectromètre de masse est constitué des parties suivantes :

La source d'ions dans laquelle les molécules sont ionisées après bombardement électronique. Il existe plusieurs méthodes d'ionisation, le choix de celle-ci est directement lié à la nature de l'échantillon et au type d'analyse souhaitée.

L'analyseur qui réalise le tri des ions fragments en fonction du rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique.

Un détecteur qui collecte les ions fragments et amplifie le signal associé aux ions.

Un ensemble informatique de traitement des données qui permet de transformer les informations reçues par le détecteur en spectre de masse.

L'appareil doit être sous vide, il permet d'avoir un meilleur parcours des ions pour les raisons suivantes :

- permet d'avoir les trajectoires des ions libres de toute collision
- réduit les réactions ions / molécule et les interférences dues au bruit de fond
- évite les décharges électriques
- allonge la durée de vie du filament, et du photomultiplicateur
- augmente la sensibilité

Il existe différentes sortes de spectromètres, mais tous utilisent en gros le même principe expliqué ci-dessous: magnétique, quadripôle, temps de vol, à source plasma, Haute température,... etc.

Dans notre étude, nous avons utilisé un spectromètre de masse quadripolaire qui réalise le tri des ions fragments par l'application d'un champ électrique seul.

3 - Spectromètre de masse quadripolaire «Prisma™ 80»

Domine de masse à analyser 1-80 u.m.a. Détecteur du type cage de Faraday, limite de détection $< 10^{-12}$ A.



Figure A1-1: Schéma descriptif du spectromètre de masse"Prisma 80".

La figure A1-1 montre le schéma qui décrit les parties constitutives du spectromètre de masse utilisé dans notre travail. Il est constitué de:

Source d'ions

La formation des ions a lieu dans une chambre d'ionisation faisant partie d'une unité appelée «source d'ions». Plusieurs méthodes sont utilisées pour passer de l'échantillon initialement neutre à un échantillon ionique en phase gazeuse.

Source à impact électronique :

Cette source est constituée par la chambre d'ionisation (volume = 1 cm^3) traversée par un faisceau d'électrons fourni par un filament chauffé. Le courant de chauffage utilisé est de 3.5 Ampère. A l'intérieur de la chambre se trouve une petite plaque appelée repousseur (R). Le filament incandescent émet des électrons qui traversent la chambre d'ionisation. Ces électrons

bombardent les molécules à l'état de gazeux, qui entrent dans la source. Les molécules se brisent en fragments, parmi les quels on trouve des ions positifs qui formeront le spectre caractéristique de la molécule étudiée.

La plupart des molécules sont ionisées par un bombardement de l'ordre de 10 à 12 eV.

$$M + e^{-} \rightarrow M^{o^+} + 2e^{-}$$
 M^{o^+} ion moléculaire.

Si on augmente l'énergie des électrons incidents, l'excédent d'énergie interne provoque la cassure d'un certain nombre de liaisons chimiques :

$$AB + e^{-} \rightarrow A^{+} + B^{\circ} + 2e^{-}$$
 A^{+} ion fragment

Les électrons sont recueillis sur le collecteur (C) qui mesure le courant d'électrons émis par le filament (2 mA). Deux petits aimants placés de part et d'autre de la source donnent une trajectoire hélicoïdale à ce flux d'électrons, ce qui augmente la probabilité des collisions et donc le rendement d'ionisation.

Le repousseur est porté à un potentiel positif faible, et chasse les ions de la source. Les ions sont ensuite accélérés grâce à l'existence d'un gradient de potentiel, et focalisés grâce à une optique ionique constituée de 3 électrodes de sorte que le faisceau soit étroit, intense et bien focalisé à l'entrée de l'analyseur.

Analyseur quadripolaire :

Le tri des ions fragments se fait par l'application d'un champ électrique seul. Un filtre quadripolaire est constitue par un assemblage de quatre électrodes. Le potentiel appliqué aux électrodes est de la forme :

$$\phi_0 = \mathbf{U} + \mathbf{V}_0 \cos \omega \mathbf{t}$$

ou U est l'amplitude d'une tension continue et V₀ l'amplitude d'une tension sinusoïdale à haute fréquence. Les ions adoptent des trajectoires stables dans la direction Z en exécutant des oscillations autour de cet axe d'amplitude faible et des trajectoires instables avec l'amplitude des oscillations augmente exponentielement. Les ions transmis par le filtre ont m₁ < m < m₂. Les masses m₁ et m₂ correspondent à deux points définissant la zone de stabilité sur la droite de fonctionnement du filtre

Détecteur

Le détecteur est une cage de Faraday à collecteur simple. Les ions séparés par l'analyseur arrivent au collecteur. La détection des ions consiste en la mise en évidence du signal ionique à l'interaction avec un convertisseur sensible à l'impact des ions.

Le courant d'ions qui apparaît au collecteur est proportionnel au nombre de charges élémentaires par ion et au nombre d'ions. Des programmes de traitement de données et d'identification moléculaire permettent de déterminer les composants.

Ensemble informatique de traitement des données appelé "Talk Star" qui permet de transformer les informations reçues par le détecteur en spectre de masse. Il permet d'avoir des acquisitions en termes de courant d'ions ou des pressions partielles. Il est aussi muni d'un système qui permet d'utiliser le spectromètre de masse pour la détection des fuites.

Annexe 2

Expérience d'exodiffusion de l'hydrogène

L'expérience de l'exodiffusion de l'hydrogène, ou d'effusion thermique de l'hydrogène, consiste à chauffer progressivement l'échantillon dans une enceinte sous vide jusqu'à l'effusion complète de l'hydrogène (vers 700 °C). L'hydrogène exodiffusé est mesuré à l'aide d'un spectromètre de masse. La figure A2-1 montre le schéma du dispositif expérimental utilisé au laboratoire. Les spectres d'exodiffusion d'hydrogène représentent l'évolution de la pression partielle de l'hydrogène dans l'enceinte en fonction de la température.



Figure A2-1. Schéma de l'expérience d'exodiffusion de l'hydrogène.

L'effusion de l'hydrogène implique deux processus:

1- La rupture des liaisons de l'hydrogène avec le silicium, chaque type de liaison étant caractérisé par une énergie bien définie, ce qui permet de détecter la présence d'espèces avec différentes énergies de liaison. On distingue en général entre l'hydrogène faiblement lié WBH (weakly bonded hydrogen) qui effuse à des basses températures (<

400°C) et l'hydrogène fortement lié TBH (Tightly Bonded Hydrogen) effusant à hautes température (> 400°C).

2- Le transport de l'hydrogène vers l'extérieur de la couche qui est contrôlé par sa diffusion à travers l'échantillon. La diffusion thermiquement activée est décrite par une loi d'Arrhenius du type:

 $D = D_0 \exp\left(-E_a/kT\right)$

Quand la température croît, les liaisons hydrogène-silicium se cassent et l'hydrogène libéré diffuse hors de la couche. La diffusion de l'hydrogène dépend de la structure du matériau et de son dopage. Sur la figure A2-2 (a) sont représentés les spectres d'exodiffusion de l'hydrogène des couches de silicium amorphe, polymorphe et microcristallin qui montrent que de l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice de silicium dépend de la structure du matériau. La figure A-2-2 (b) montre l'effet du dopage.



Figure A2-2. a) Spectres d'exodiffusion de l'hydrogène des couches de silicium amorphe (a-Si:H), polymorphe(pm-Si:H) et microcristallin (μc-Si:H).
(b) Spectres d'exodiffusion de l'hydrogène des couches de a-Si:H intrinsèque et dopées (p et n).

Le contenu en hydrogène du matériau est obtenu à partir de la mesure de la surface du spectre d'effusion (S_{pectre}), qui est proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène. Pour

un échantillon dont la surface est S_e et l'épaisseur d, le contenu en hydrogène par cm³ est $C_H = A$ (S _{spectre})/ (d. S_e), où A est déterminé par rapport à un échantillon de référence dont la concentration est connue (mesurée par ERDA par exemple).

Ainsi, les mesures d'exodiffusion de l'hydrogène permettent de donner des informations sur le mode d'incorporation de l'hydrogène et de mesurer son contenu.