



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE
REIMS – CHAMPAGNE – ARDENNE**

Spécialité : Sciences des matériaux

par

Nans PHAM

**Contribution à l'étude des effets liés au transport de
l'hydrogène dans les couches minces et les dispositifs à base
de silicium amorphe et microcristallin**

Soutenue le 5 mai 2009 à l'université de Reims devant le jury composé de :

M. Kacem ZELLAMA	Rapporteur
M. Pere ROURA GRABULOSA	Rapporteur
Mme Sophie VALLON	Examineur
M. Xavier PORTIER	Examineur
M. Joël FAURE	Examineur
M. Pere ROCA i CABARROCAS	Co-directeur
M. Aomar HADJADJ	Directeur

Remerciements

J'ai eu la chance de préparer cette thèse au Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces, au sein de l'Ecole Polytechnique. Je garderai de cette thèse un souvenir vivace, tant dû au travail effectué au laboratoire qu'à la vie étudiante et à l'ambiance en perpétuel changement qui règne sur le plateau.

Je tiens en premier lieu à remercier mes directeurs de thèse : Aomar Hadjadj, sans qui cette aventure n'aurait pu avoir lieu et qui en toutes circonstances a su me soutenir et décrypter mes propos (ce qui n'est pas évident), et Pere Roca i Cabarrocas, pour son positivisme permanent et contagieux, sa capacité à gérer mes écarts de deadline et sa disponibilité, même passées 23 heures.

Je remercie Kacem Zellama et Pere Roura Grabulosa pour avoir pris le temps d'étudier mes travaux et corriger mon manuscrit, ainsi que pour les discussions à propos de l'exodiffusion de l'hydrogène. Je remercie Sophie Vallon, Xavier Portier et Joël Fauré pour avoir pris part au jury d'examen, malgré les délais très courts.

Merci à Fatiha Kail, qui bien qu'en phase de rédaction de manuscrit, m'a appris à me servir de l'exodiffusion, de l'ellipsomètre, du réacteur Caméléon et de la machine à café, en un temps record et dans la bonne humeur.

Je remercie vivement Marc Chatelet et Laurent Philippe, pour m'avoir transmis leur passion du vide poussé et de l'hydrogène, et pour leur aide, leur relecture et leur sens critique. Merci à Enric Garcia-Caurel pour l'ellipsomètre (Berthillon > Amorino), à Pavel Bulkin pour les conseils pratiques et de bon sens, et à Tatiana Novikova pour les simulations de flux.

Ayant travaillé sur un réacteur, et sur du matériel susceptible de tomber en panne en général, je tiens à remercier Jean-Luc Moncel, qui a toujours été compréhensif, Cyril Jadaud, pour avoir géré (et j'en oublie) les mass-flows bouchés, les purges à l'azote, les pompes turbo qui ne prennent pas leurs tours et LE boulon de Caméléon, merci également à Jérôme Charliac, pour les substrats, les produits, et les russes blancs, Olivier « Jacky » Godde et Guillaume Largeau, pour l'ambiance, la finesse et les capteurs de pression. Merci à Eléonor Caristan, à qui mes dispositifs doivent leur étanchéité (10^7 mbar, I did it!), Un grand merci aux technopapes Frédéric Liège et Eric Paillassa, pour le tir de troubles, les cafés et les discussions subtiles et de bon goût. Un énorme merci à Gary Rose, pour trop de choses que je n'ai pas la place de lister ici

Merci à Laurence Corbel et Chantal Geneste, pour m'avoir toujours aidé au maximum en situation de crise, et également dans les situations de non-crise.

Je remercie mes collègues, voisins de bureau, et amis : Roelene Botha (you owe me a book), Ning Ning (pour l'excellente cuisine en Maunoury), Erik Johnson (deep-frying semiconductors is fun), Bicher Haj-Ibrahim, Martin Foldyna (Na zdravi!), Laurent Kroely (ne casse pas tout tout de suite, gardes-en pour plus tard), Jean-Eric Bourrée (la procrastination est morte, vive la procrastination), Yassine Djeridane (pour Paul et Mickey et μ -Si:H:F), Maher Oudwan (ça pèle plus en hiver), Céline Bernon, Quentin Brulin, Dmitri Daineka, Tran-Thuat Nguyen, Laurent Eude (fonce !), Martin Labrune, Ben (stop being french!), Lin-Wei, Mario, Sanjay (one day, we will have a dinner), James, et tous ceux que j'ai oublié, et qui j'espère ne m'en voudront pas trop. Alexei, большое спасибо for everything !

Ma vie dans l'Ecole durant ces quatre ans m'a permis de pratiquer des activités annexes, et pour cela je remercie tout d'abord Alain Truong, qui m'a amené au club Lam Son Vo Dao, Emmanuel, Jean-Charles, ainsi que Liêm, pour leur gentillesse et leur accueil. Merci au Major Müller et à Claire Lemaréchal, qui m'ont permis d'occuper un logement sur l'Ecole, et Fabrice Baronnet qui m'a autorisé à assister aux formations.

Merci infiniment à Patrick Charron, qui m'a fait découvrir le binet FaëriX, l'escrime, et par là même une petite centaine de personnes qu'il serait trop long de citer. Merci aux Faërixiens 2k4, 2k5, 2k6, 2k7, 2k8 sans exception, et Korty, pour cette première rencontre... cosmique.

Je remercie mes parents et mon grand-père pour leur soutien indéfectible, ainsi que ma petite soeur qui m'aide à ne pas rester trop terre-à-terre.

Pour finir, je remercie vivement le Soleil ($\sim 170 \text{ W.m}^{-2}$ incidents), sans qui le domaine de l'énergie photovoltaïque n'aurait pas eu la considération qu'il mérite.

Table des matières

Introduction.....	9
Chapitre I : Généralités et techniques expérimentales.....	13
1. Les matériaux.....	15
1.1. Silicium amorphe et silicium amorphe hydrogéné.....	15
1.2. Du silicium amorphe au silicium microcristallin.....	17
1.3. Le dépôt par PECVD.....	18
1.3.1. Principe d'une décharge radiofréquence.....	19
1.3.2. Chimie du plasma.....	20
2. Les techniques de caractérisation.....	22
2.1. L'ellipsométrie UV-visible.....	22
2.1.1. Principe de l'ellipsométrie.....	22
2.1.2. Modélisation des spectres.....	24
2.1.2.a Le modèle de Tauc-Lorentz.....	24
2.1.2.b Inclusion d'hydrogène atomique.....	25
2.1.2.c Les milieux effectifs.....	25
2.2. Spectrométrie de masse.....	26
2.3. Exodiffusion thermique de l'hydrogène.....	27
2.3.1. Principe et dispositif expérimental de l'exodiffusion.....	28
2.3.2. Mesures d'exodiffusion.....	29
2.3.3. Différentes sources de signal.....	30
2.4. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).....	32
3. Bibliographie.....	33
Chapitre II : Effusion sous éclairnement : le long parcours de l'hydrogène.....	35
1. Introduction.....	37
1.1. L'effet Staëbler-Wronski.....	37
1.2. Le modèle de l'hydrogène collisionnel de Branz.....	38
1.3. Mesure de l'effusion de l'hydrogène hors de a-Si:H sous éclairnement.....	41
2. Etudes préliminaires.....	43
2.1. Estimation des effets thermiques dus à l'éclairnement.....	43
2.2. Estimation de la quantité d'hydrogène susceptible d'effuser.....	45

3.	Améliorations du dispositif expérimental.....	47
3.1.	Améliorations techniques.....	47
3.2.	Modification liées à l'échantillon.....	48
3.2.1.	L'utilisation du deutérium.....	48
3.2.2.	Discrimination de l'espèce diffusante.....	50
3.3.	Résultats après optimisation.....	51
3.3.1.	Mesure in situ de l'effusion sous lumière.....	52
3.3.2.	Mesures ex situ des effets de l'éclairement.....	54
3.3.2.a	Etude par ellipsométrie spectroscopique.....	54
3.3.2.b	Etude par exodiffusion thermique de l'hydrogène.....	57
4.	Conclusion.....	60
5.	Bibliographie.....	62
 Chapitre III : Transition amorphe/microcristallin dans a-Si:H sous un plasma d'hydrogène.		65
1.	Introduction.....	67
2.	Interaction a-Si:H plasma d'hydrogène.....	67
2.1.	Gravure de a-Si:H.....	67
2.2.	Dépôt de $\mu\text{c-Si:H}$ par transport chimique sur a-Si:H de différents dopages.....	68
2.2.1.	Conditions expérimentales.....	69
2.2.2.	Etude par ellipsométrie cinétique.....	70
2.2.3.	Evolution de la tension d'autopolarisation.....	71
2.2.4.	Etude par ellipsométrie spectroscopique.....	72
2.2.5.	Modèle de la couche $\mu\text{c-Si:H}$ à gradient d'indice.....	74
2.2.6.	Cinétique de diffusion de l'hydrogène.....	75
2.2.7.	Cinétique de formation de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$	76
3.	Evolution de l'hydrogène au cours de la cristallisation.....	79
3.1.	Etude ellipsométrique.....	80
3.2.	Modèle optique.....	81
4.	Modèle de diffusion de l'hydrogène.....	84
4.1.	Cinétique de piégeage de l'hydrogène.....	86
4.1.1.	Solution analytique.....	87
4.1.2.	Longueur de diffusion de l'hydrogène.....	88
4.1.3.	Profils de diffusion de l'hydrogène.....	90
4.1.4.	Quantité d'hydrogène piégée.....	91

4.2. Cinétique de réémission de l'hydrogène.....	92
5. Vérification <i>ex situ</i> de l'évolution de l'hydrogène.....	94
6. Conclusion.....	96
7. Bibliographie.....	97
Chapitre IV : Pelage des couches de $\mu\text{c-Si:H:F}$.....	101
1. Introduction.....	103
2. Rôle de l'hydrogène.....	105
3. Interface entre $\mu\text{c-Si:H:F}$ et a-SiN:H.....	106
3.1. Conditions de dépôt.....	107
3.2. Etude par ellipsométrie spectroscopique.....	108
3.3. Mesures d'exodiffusion de l'hydrogène.....	110
3.4. Conséquences du recuit thermique.....	112
3.5. Modèles de croissance des échantillons P et N.....	115
3.6. Bilan sur la modification de l'interface entre $\mu\text{c-Si:H:F}$ et a-SiN:H	119
4. Etude du phénomène de pelage en anneau.....	120
4.1. Conditions de dépôt.....	121
4.2. Mesures d'ellipsométrie spectroscopique.....	121
4.3. Analyse par SIMS.....	122
4.4. Mesure d'exodiffusion de l'hydrogène.....	123
4.5. Observations après recuit.....	126
4.6. Bilan du pelage annulaire.....	129
5. Etude de solutions au problème de pelage.....	129
5.1. Traitement par un plasma d'hydrogène avant le dépôt.....	130
5.1.1. Conditions de dépôt et de traitement au plasma d'hydrogène.....	130
5.1.2. Mesures d'ellipsométrie spectroscopique.....	130
5.1.3. Mesures d'exodiffusion de l'hydrogène.....	131
5.1.4. Bilan du traitement par un plasma d'hydrogène.....	134
5.2. Traitement au plasma d'argon après le dépôt de $\mu\text{c-Si:H:F}$	134
6. Conclusion.....	136
7. Bibliographie.....	137
Bilan et conclusions.....	139
Annexe : Résolution analytique de l'équation de diffusion avec piégeage.....	145

Introduction

Le dépôt de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) par décomposition du silane dans un plasma a été proposé pour la première fois par Chittick *et al.* [1] en 1969. Contrairement au silicium amorphe (a-Si), le matériau obtenu était semi-conducteur. En effet, a-Si compte une densité de défauts (liaisons pendantes) de $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ce qui rend tout dopage et toute utilisation impossible. L'incorporation d'hydrogène dans le matériau passive les liaisons pendantes à hauteur de $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, lui conférant des propriétés semi-conductrices.

Aujourd'hui, a-Si:H est utilisé sous forme de couches minces pour des dispositifs tels que les transistors en couches minces (TFTs) et des cellules solaires. Ce matériau dispose en effet de propriétés optoélectroniques adéquates pour la conversion photovoltaïque, et bien que le rendement d'une cellule solaire basée sur a-Si:H soit plus faible que ce que l'on peut obtenir à base de silicium cristallin (c-Si), a-Si:H possède un avantage majeur : son coût et sa facilité de production. En outre, a-Si:H peut être obtenu par plasma à des températures suffisamment basses pour pouvoir être déposé sur des substrats variés, y compris sur des matériaux organiques (plastique).

Malheureusement, c'est dans les conditions de fonctionnement des cellules solaires que se produit une dégradation des propriétés électroniques de a-Si:H. Cette dégradation photo-induite est le sujet de nombreuses études depuis sa découverte par Staëbler et Wronski en 1977 [2]. Aujourd'hui, il est admis que l'hydrogène joue un rôle majeur dans les mécanismes microscopiques de cette dégradation, mais son rôle exact n'est pas encore déterminé. Dans des travaux précédents, F. Kail [3] a montré, à l'aide d'un dispositif expérimental simple, que l'hydrogène pouvait littéralement sortir d'un échantillon de a-Si:H dans les conditions de dégradation photo-induite. Ce résultat étaye expérimentalement le modèle de H. M. Branz [4], qui requiert que l'hydrogène diffuse sur de longues distances.

Le deuxième chapitre de cette thèse est consacré à la reproduction de la mesure *in situ* de l'effusion de l'hydrogène sous éclairage par spectrométrie de masse. En plus de cette mesure, nous montrons par exodiffusion thermique et par ellipsométrie spectroscopique que l'éclairage redistribue fortement l'hydrogène dans le matériau, et que celui-ci s'en trouve réordonné.

En utilisant le matériel servant à déposer a-Si:H, et en faisant varier les paramètres de dépôt, il est possible d'obtenir un matériau plus ou moins cristallisé. En particulier, on peut obtenir du silicium microcristallin hydrogéné ($\mu\text{c-Si:H}$). Sa stabilité vis-à-vis de l'injection de

porteurs est bien meilleure que celle de a-Si:H [5] de même que sa mobilité, ce qui le rend particulièrement intéressant pour la réalisation de TFT à bas coût.

Cependant, les mécanismes de croissance de $\mu\text{c-Si:H}$ sont complexes, et restent encore mal connus. Il a été montré que l'hydrogène est responsable de la cristallisation en volume de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$ [6]. De plus, dans des travaux précédents F. Kaïl a montré que a-Si:H pouvait être cristallisé par un plasma d'hydrogène, mais uniquement dans des conditions permettant le dépôt de $\mu\text{c-Si:H}$ par transport chimique [3]. Dans notre troisième chapitre, nous étudions le dépôt de $\mu\text{c-Si}$ par transport chimique sur des couches de a-Si:H dopées (p), (n) et intrinsèque exposées à un plasma H_2 par ellipsométrie spectroscopique, et mettons en évidence la particularité de (p) a-Si:H par rapport au dopage type (n) : le bore permet une meilleure diffusion de l'hydrogène et ralentit la gravure, ce qui aboutit à une meilleure cristallisation de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$. Au début de l'exposition au plasma H_2 , de l'hydrogène se retrouve piégé dans a-Si:H. Il a été découvert [3] que, dès la formation de la phase cristalline par transport chimique, cet hydrogène se met à quitter a-Si:H. Nous expliquons cette sortie inattendue de l'hydrogène comme étant causée par l'apparition de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$, qui agirait comme un tampon entre a-Si:H et le plasma. Pour cela, une simulation basée sur un modèle simple de diffusion de l'hydrogène limitée par des pièges a été réalisée.

Le dépôt par PECVD de $\mu\text{c-Si:H}$ par un mélange de $\text{SiF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ permet d'obtenir des couches de silicium microcristallin fluoré ($\mu\text{c-Si:H:F}$) très cristallisées à basse température, ce qui représente un intérêt considérable pour l'industrie des TFTs. Cependant, nous avons observé que les échantillons microcristallins déposés de cette façon ont tendance à se détacher de leur substrat sous certaines conditions, alors que des échantillons déposés avec SiH_4 restent stables. En outre, nous avons constaté une accumulation d'hydrogène à l'interface entre $\mu\text{c-Si:H:F}$ et son substrat, contrairement à $\mu\text{c-Si:H}$. Ainsi, dans le quatrième chapitre, nous étudierons le pelage de couches de $\mu\text{c-Si:H:F}$ en mettant en évidence que l'hydrogène en est effectivement responsable. La croissance de $\mu\text{c-Si:H:F}$ y est là aussi modifiée par le dopage du substrat de a-Si:H, et l'on constatera que la différence de diffusivité de l'hydrogène causée par le dopage de type (p) mène à un recuit chimique plus important, une meilleure cristallisation de la couche, et donc une plus forte accumulation d'hydrogène faiblement lié dans des cavités. Les changements structuraux sont analysés par ellipsométrie spectroscopique, exodiffusion thermique, et microscopie électronique à balayage. À l'aide d'un échantillon de grande taille présentant une inhomogénéité radiale de pelage, nous mettons en évidence la configuration de l'hydrogène dans le matériau qui peut être responsable du pelage, et nous avons tenté de relier cette inhomogénéité radiale à la symétrie

cylindrique de la chambre à plasma. A la fin, nous présentons deux méthodes empiriques de prévention du pelage, et leur effet sur l'accumulation d'hydrogène : un plasma d'hydrogène prolongé sur le substrat, dont l'effet est de modifier la croissance de la couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$ et d'en améliorer l'adhésion, et un plasma d'argon après le dépôt, qui semble provoquer une perte de l'hydrogène faiblement lié contenu dans la couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$.

Bibliographie

- 1 R. C. Chittick, J. H. Alexander and H. S. Sterling and *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 77.
- 2 D.L. Staëbler and G.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) 292.
- 3 F. Kaïl, "*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*", Thèse de doctorat de l'Université de Reims–Champagne–Ardenne (2005).
- 4 H. Branz, *Phys. Rev.* **B 59** (1999) 5498.
- 5 S. Kasouit, P. Roca i Cabarocas, R. Vanderhagen, Y. Bonnassieux, E. Elyaakoubi and I. D. French, *J. Non-Cryst. Solids* **338** (2004) 369.
- 6 B. Kalache, "*Rôle des ions dans les mécanismes de croissance du silicium microcristallin hydrogéné obtenu par voie plasma : application aux dispositifs photovoltaïques*", Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (2003).

Chapitre I

Généralités et techniques expérimentales

1. Les matériaux.....	15
1.1. Silicium amorphe et silicium amorphe hydrogéné.....	15
1.2. Du silicium amorphe au silicium microcristallin.....	17
1.3. Le dépôt par PECVD.....	18
1.3.1. Principe d'une décharge radiofréquence.....	19
1.3.2. Chimie du plasma.....	20
2. Les techniques de caractérisation.....	22
2.1. L'ellipsométrie UV-visible.....	22
2.1.1. Principe de l'ellipsométrie.....	22
2.1.2. Modélisation des spectres.....	24
2.1.2.a Le modèle de Tauc-Lorentz.....	24
2.1.2.b Inclusion d'hydrogène atomique.....	25
2.1.2.c Les milieux effectifs.....	25
2.2. Spectrométrie de masse.....	26
2.3. Exodiffusion thermique de l'hydrogène.....	27
2.3.1. Principe et dispositif expérimental de l'exodiffusion.....	28
2.3.2. Mesures d'exodiffusion.....	29
2.3.3. Différentes sources de signal.....	30
2.4. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).....	32
3. Bibliographie.....	33

1. Les matériaux

1.1. Silicium amorphe et silicium amorphe hydrogéné.

Le silicium cristallin (c-Si) est le matériau de base de la microélectronique, et est aussi très utilisé dans le domaine de la conversion photovoltaïque, de par ses propriétés semi-conductrices, et parce qu'il est aisé de le doper. La structure du silicium cristallin est telle que chaque atome de silicium est lié à quatre autres atomes, formant les sommets d'un tétraèdre régulier. L'inconvénient majeur lié à ce matériau est son coût de fabrication. En effet, son obtention nécessite un processus complexe de purification et d'épitaxie. Ces procédés nécessitent généralement une température très importante pour fondre le silicium. Une fois le monocristal obtenu, la découpe en wafers constitue une perte importante de matériau.

A l'opposé, le silicium amorphe (a-Si) ne présente pas d'ordre à longue portée comme le silicium cristallin, bien que sa structure soit localement semblable [1]. Les atomes de silicium sont toujours liés à quatre de leurs voisins, mais les liaisons n'ont pas une longueur homogène, et les angles entre les liaisons ne sont pas identiques. Il est très facile de produire a-Si par évaporation thermique ou par pulvérisation. Cependant, contrairement au silicium cristallin, a-Si ne dispose pas de propriétés électroniques lui permettant d'être utilisable là où l'est c-Si. En effet, la structure amorphe fait que certaines liaisons Si-Si du matériau sont rompues, que l'on nomme aussi liaisons pendantes (dangling bond). Ces liaisons pendantes sont des défauts qui agissent comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charges. La densité élevée de ces défauts ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) empêche le dopage de a-Si et par là même son utilisation en tant que semi-conducteur.

Si, par un moyen quelconque, on incorpore de l'hydrogène dans la matrice de a-Si, alors cet hydrogène va saturer une partie de ces liaisons pendantes. En faisant passer la densité de ces défauts de 10^{20} cm^{-3} à moins de 10^{16} cm^{-3} , l'hydrogène permet le dopage du matériau et son utilisation en tant que semi-conducteur. On parle alors de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). La figure I.1 montre la densité d'états électroniques en fonction de l'énergie pour c-Si, a-Si et a-Si:H. Dans le cas de c-Si, nous retrouvons l'allure typique d'un semi-conducteur, à savoir que les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction sont délimités par le gap. Pour a-Si, les bandes de valence et de conduction s'étendent à l'intérieur du gap optique (on parle alors de pseudo-gap), en suivant un profil exponentiel. Ces "queues de bande" sont dues aux légères perturbations de l'ordre local [2], à savoir les distorsions dans les angles et les longueurs de liaisons. Au milieu du pseudo-gap, on trouve les défauts localisés et profonds

liés aux liaisons pendantes. Dans le cas de a-Si:H, les distorsions d'angles et de longueurs de liaisons subsistent, mais une grande partie des défauts profonds liés aux liaisons pendantes a été saturée par l'hydrogène.

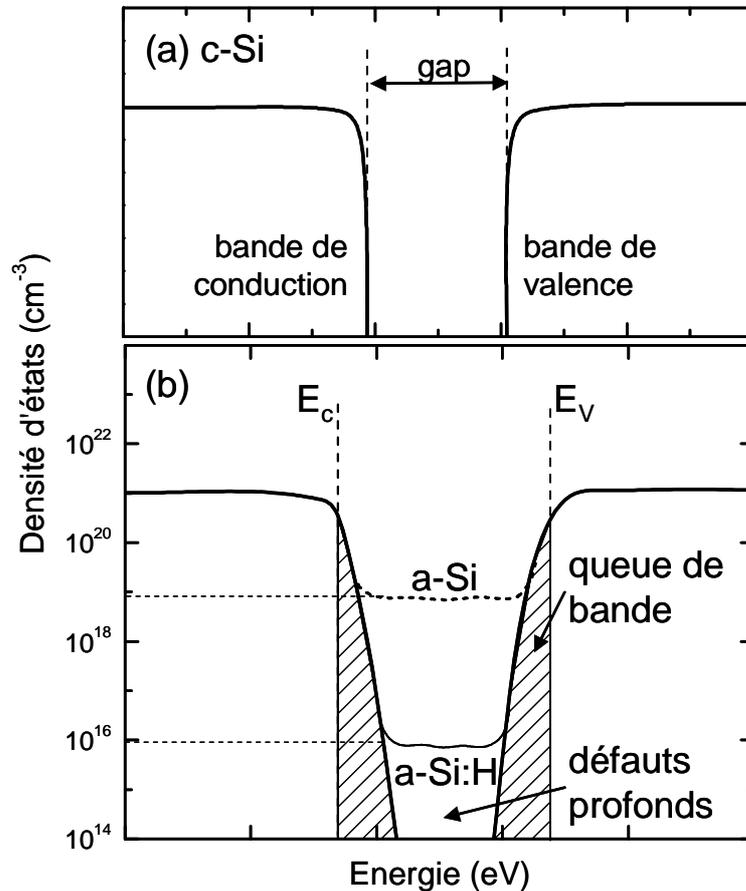


Fig. I.1.1 : Densité d'états en fonction de l'énergie pour (a) c-Si, (b) a-Si et a-Si:H.

L'incorporation de l'hydrogène se fait automatiquement lorsque a-Si:H est obtenu à partir de la décomposition de gaz silane (SiH₄) par plasma [3]. Les températures relativement basses utilisées dans ce procédé [4] autorisent le dépôt sur des substrats variés, y compris des polymères [5] et de grande surface. En terme d'application photovoltaïque, a-Si:H a une capacité d'absorption de la lumière bien supérieure à c-Si, ce qui permet de diminuer l'épaisseur de la couche absorbante, et donc d'économiser de la matière.

Cependant, l'incorporation de l'hydrogène n'a pas que des effets bénéfiques sur les propriétés optoélectroniques du matériau. Cet atome qui est le plus petit qui existe a aussi la fâcheuse tendance à migrer au sein de la matrice de silicium entraînant ainsi la création de nouvelles liaisons pendantes. Aujourd'hui, il est bien admis que l'hydrogène de a-Si:H diffuse sous l'effet de l'éclairement, et que cette diffusion est, directement ou indirectement, responsable de la dégradation des propriétés électroniques de a-Si:H. Cette instabilité des

propriétés de a-Si:H sous éclairage est connue sous le nom d'effet Staebler-Wronski [6]. La réduction de cet effet reste un défi pour l'amélioration du rendement des cellules solaires à base de a-Si:H.

1.2. Du silicium amorphe au silicium microcristallin

Le silicium microcristallin hydrogéné ($\mu\text{c-Si:H}$) se dégrade moins que a-Si:H lors de l'injection de porteurs, ce qui en fait un meilleur candidat pour la réalisation de transistors en couches minces (TFT). Les techniques de dépôt par décomposition chimique à partir d'une phase vapeur (CVD pour chemical vapor deposition) qui permettent d'obtenir a-Si:H peuvent aussi conduire au dépôt de $\mu\text{c-Si:H}$. En effet, dans le cas de la méthode PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition ou dépôt à partir d'une phase vapeur assistée par plasma) que nous allons expliquer un peu plus loin, il est possible d'obtenir $\mu\text{c-Si:H}$ en faisant varier les paramètres du plasma (débits, concentrations et pressions des gaz de la décharge, puissance de la décharge, température du substrat, ...). On obtiendra alors un matériau constitué de grains de silicium cristallin reliés par une phase amorphe. Selon la taille croissante de ces grains, on parle de silicium polymorphe (pm-Si:H), nanocristallin (nc-Si:H), microcristallin ($\mu\text{c-Si:H}$), polycristallin (poly-Si),...

La figure I.2a [7] montre une image de silicium polymorphe (pm-Si:H) obtenue par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM). Le matériau est constitué d'une matrice amorphe dans laquelle on peut voir des grains de c-Si (distingués par leur motif, et entourés en blanc). La taille des grains est de l'ordre de 1-10 nm. La figure I.2b montre le cliché transversal TEM d'une couche de silicium microcristallin hydrogéné ($\mu\text{c-Si:H}$). On distingue facilement une structure colonnaire (ou conique) formée par de multiples grains de c-Si. L'aspect colonnaire de $\mu\text{c-Si:H}$ s'explique par sa croissance, qui débute dans une couche amorphe, dite d'incubation. Cette couche amorphe est visible sur le cliché, et sert de matrice aux cristallites. Les étapes de cristallisation seront abordées plus en détail dans le chapitre IV.

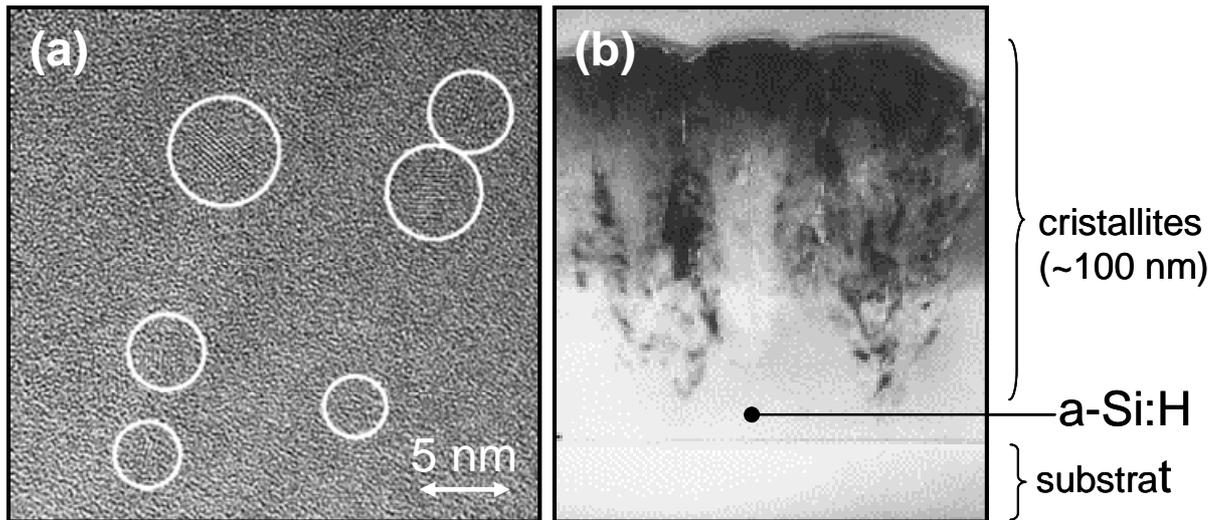


Fig. I.2. : Clichés (a) HRTEM de pm-Si:H et (b) TEM transversal de μc-Si:H.

1.3. Le dépôt par PECVD

Il existe plusieurs méthodes d'obtention des couches minces à base de silicium à partir de la décomposition d'une phase vapeur. Selon le type d'énergie utilisée pour obtenir cette décomposition, on cite les techniques suivantes :

- La décomposition assistée par plasma (PECVD), qui est la méthode la plus utilisée à l'échelle industrielle. La décharge (plasma) est générée soit par une tension continue, soit par une tension alternative. L'utilisation d'une source alternative offre l'avantage d'étendre la technique aux matériaux isolants. La fréquence la plus utilisée est celle adoptée par les industriels : 13,56 MHz, qui permet d'avoir un plasma stable au cours du temps.
- La décomposition par un filament chaud (Hot-Wire CVD). Les gaz réactifs passent par un filament (généralement de tungstène) chauffé à plus de 1000 °C qui provoque la décomposition du gaz et le dépôt des radicaux sur le substrat (plus froid).

Les échantillons étudiés dans cette thèse ont été déposés par la méthode rf-PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), sous une fréquence standard de 13,56 MHz. Il s'agit d'une méthode très utilisée à ce jour pour le dépôt des couches de a-Si:H ou de μc-Si:H. Deux réacteurs PECVD ont été utilisés dans cette étude : le réacteur monochambre Caméléon, pour les mesures *in situ* (ellipsométrie, conductivité, ...) et le réacteur multichambre Arcam plus adapté pour la fabrication des dispositifs (cellules solaires, transistors, ...).

1.3.1. Principe d'une décharge radiofréquence

La figure I.3 représente le schéma de principe de fonctionnement d'un réacteur rf-PECVD à couplage capacitif.

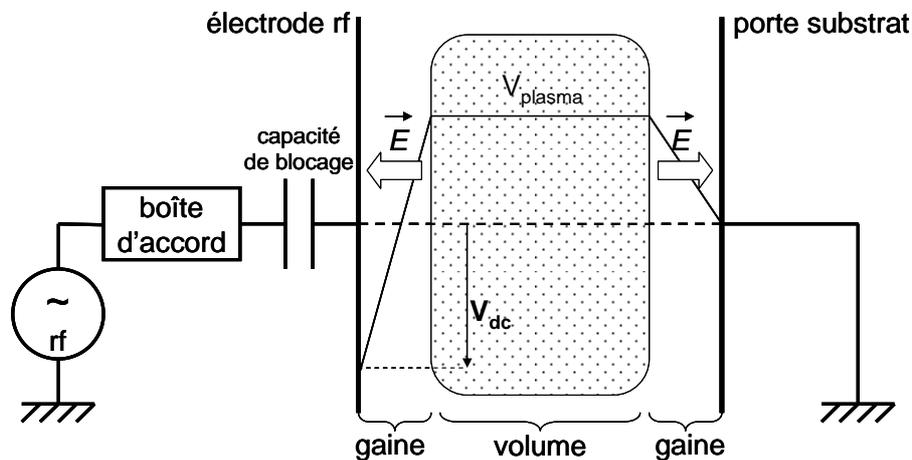


Fig. I.3. : Schéma électrique d'un réacteur rf-PECVD à couplage capacitif.

Le plasma est un gaz ionisé. Les électrons libres suivent les fluctuations du champ électrique, et rentrent en collision avec les molécules de gaz de dépôt, ce qui a pour effet de les ioniser. Au sein du plasma, les électrons ont une vitesse bien plus élevée que les ions : le flux d'électrons parvenant à l'électrode rf et à l'électrode de masse est bien supérieur au flux des ions, et par conséquent le potentiel de l'électrode rf est négatif.

La capacité de blocage se comporte comme un court circuit vis-à-vis de la composante rf du courant induit par le flux d'électrons, et comme un circuit ouvert vis-à-vis de la composante continue. Elle interdit tout écoulement continu du courant vers la masse.

Le plasma obtenu en régime permanent présente un profil de potentiel que l'on peut décomposer en deux parties :

- Le volume du plasma, où le champ électrique est globalement nul, et le potentiel est positif, pour maintenir le plasma en activité en ralentissant la fuite des électrons vers les parois, et en accélérant les ions positifs vers celles-ci.
- Les gaines, de part et d'autre, que l'on peut assimiler à des zones de charge d'espace pour le plasma. Le champ électrique dans les gaines tend là aussi à repousser les électrons, et à accélérer les ions.

1.3.2. Chimie du plasma

Le dépôt de couches minces de matériaux à base de silicium par PECVD suit le schéma de la figure I.4 :

- i) La dissociation des molécules des gaz réactifs (SiH_4 , SiF_4 , H_2) due aux collisions inélastiques avec les électrons du plasma. Cette dissociation donne naissance à des ions (SiH^+ , SiH_2^+ , SiH_3^+) et des radicaux libres (SiH , SiH_2 , SiH_3).
- ii) Par diffusion, les espèces neutres (radicaux) parviennent jusqu'au substrat, de même que les ions positifs qui y sont accélérés par le champ électrique de la gaine. Au sein du plasma, des espèces plus lourdes Si_nH_x sont produites par collision entre les radicaux et les ions.
- iii) A la surface du substrat, les radicaux et les ions positifs s'incorporent et forment la couche mince. Selon les gaz réactifs employés, il peut y avoir un phénomène de gravure, qui consiste en la réémission de molécules stables vers le plasma. Dans notre cas l'hydrogène du plasma interagissant avec la surface de silicium peut donner lieu à la réémission de SiH_4 , Si_2H_6 ...

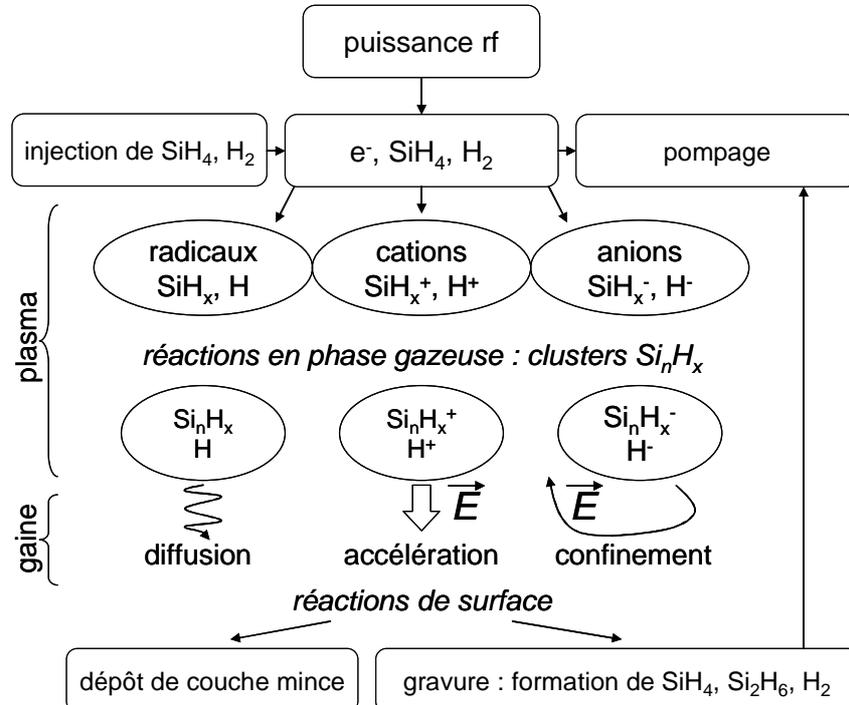


Fig. I.4. : Processus rentrant en jeu lors du dépôt de couches minces de matériaux à base de silicium par PECVD.

Les propriétés des couches minces déposées par PECVD sont très sensibles aux variations dans les conditions de dépôt. Les paramètres importants sont la pression, la

puissance rf, la température du substrat, et les proportions du mélange de gaz. Ainsi, à une température de 230 °C, faible puissance (de l'ordre de 3 W), et faible pression (70 mTorr), avec du silane pur, nous obtenons un a-Si:H dense. Si l'on ajoute H₂ au mélange de gaz, et que l'on augmente la pression (1500 mTorr), on peut obtenir du µc-Si:H.

La figure I.5 montre une photographie du réacteur rf-PECVD Caméléon, et un schéma de fonctionnement. Le système de pompage d'un réacteur rf-PECVD est divisé en deux branches : tout d'abord, le pompage en vide limite (2.10^{-7} mbar), qui permet de désorber les parois de la chambre de dépôt de toute trace d'impuretés. Quand le dépôt doit être effectué, le pompage limite est arrêté et isolé, et on bascule le système sur la ligne de pompage des gaz de dépôts. En effet, ceux-ci sont dangereux (silane, hydrogène, gaz dopants toxiques) et nécessitent une ligne d'évacuation spécifique. Des vannes pneumatiques sont situées à chaque connexion, afin de sécuriser les étapes de pompage et minimiser la possible rétrodiffusion d'huile de pompage dans la chambre de dépôt. La colonne de pompage est visible en (1) sur la photographie. Deux jauges de pression permettent de synchroniser les processus de pompage, et renseignent sur la pression à l'intérieur du réacteur.

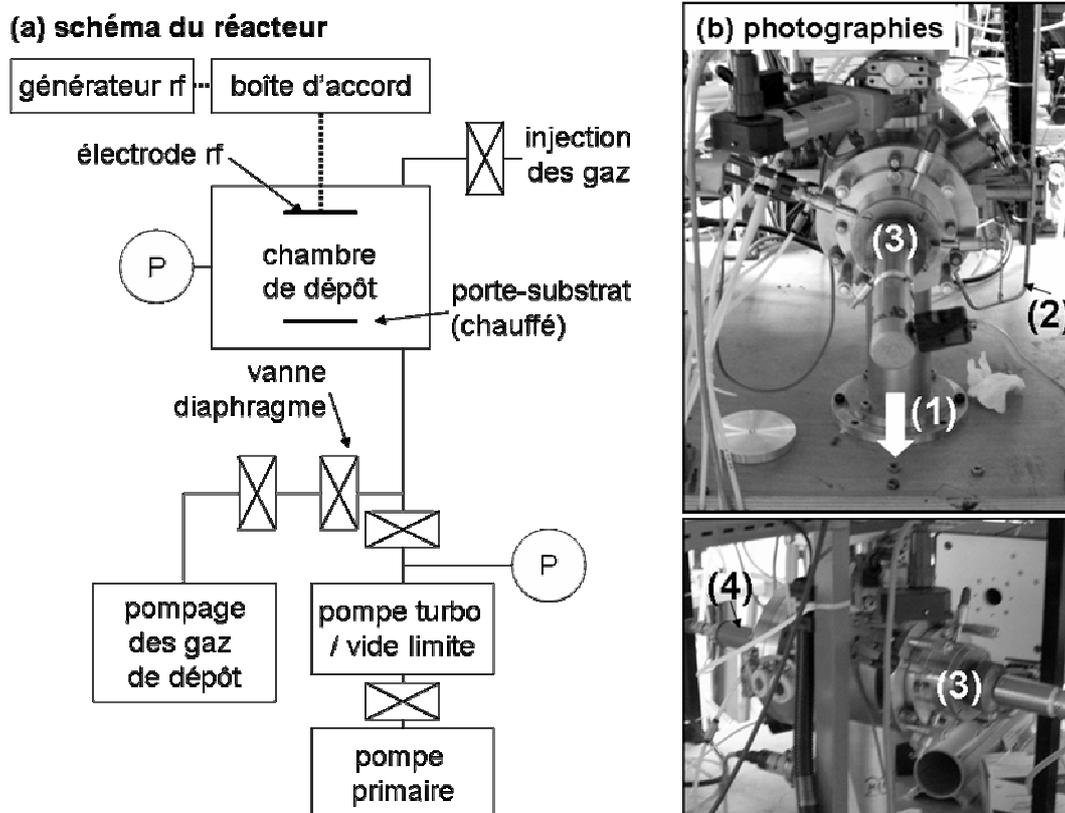


Fig. I.5. : (a) Schéma et (b) photographies du réacteur Caméléon.

Les gaz réactifs sont injectés par une ligne commune située à l'arrière du réacteur visible en (2) sur la photographie. Pour nos dépôts, le porte substrat amovible (3) est habituellement chauffé jusque 230 °C. Une fois que l'injection des gaz a débuté, le plasma est assuré par l'électrode rf (4). Le contrôle de la puissance rf et le couplage capacitif (boîte d'accord) se fait manuellement, tout comme l'injection des gaz.

2. Les techniques de caractérisation

2.1. L'ellipsométrie UV-visible

L'ellipsométrie est une méthode non-destructive d'analyse, basée sur la modification de l'état de polarisation (composantes elliptiques) d'un faisceau lumineux. Cette méthode d'analyse permet, entre autres, d'obtenir les propriétés structurales et optiques des couches minces et des interfaces, aussi elle est utilisée dans plusieurs domaines, allant de la microélectronique [8] à la biologie [9].

2.1.1. Principe de l'ellipsométrie

Généralement, après réflexion sur une surface d'une lumière incidente polarisée linéairement, l'état de polarisation de la lumière devient elliptique. C'est de là que vient le nom d'ellipsométrie. Le principe de fonctionnement d'un ellipsomètre est décrit dans la figure I.6.

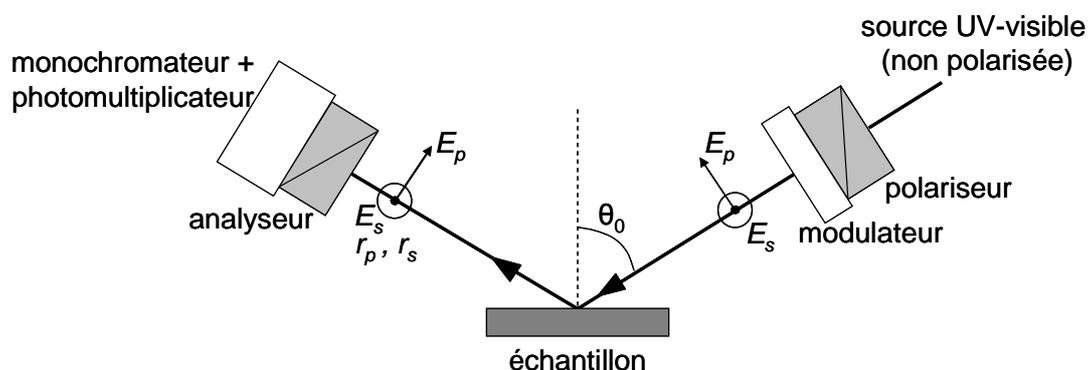


Fig. I.6. : Schéma de principe d'un ellipsométrie UV-visible.

La lumière est issue d'une source UV-visible (lampe Xenon à arc). Elle passe par un polariseur (à +45°), puis par le modulateur photo-élastique, qui introduit un déphasage

modulé à 50 kHz entre les composantes parallèle (E_p) et perpendiculaire (E_s) au plan d'incidence. Après réflexion à la surface de l'échantillon, l'état de polarisation obtenu est analysé par un analyseur orienté à -45° . La lumière réfléchie est ensuite filtrée par un monochromateur et son intensité mesurée par un photomultiplicateur. Ainsi on détermine les deux coefficients de réflexion complexes pour les composantes parallèle (r_p) et perpendiculaire (r_s) du champ électrique.

Plus précisément, on détermine les deux angles ellipsométriques ψ et Δ obtenus par la relation suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) \cdot \exp(i\Delta) \quad (\text{I.1})$$

Le rapport ρ permet d'obtenir la pseudo-fonction diélectrique $\langle \varepsilon(\omega) \rangle$ de l'ensemble de l'échantillon :

$$\langle \varepsilon(\omega) \rangle = \sin^2(\theta_0) \left[1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \tan^2(\theta_0) \right] = \langle \varepsilon_1(\omega) \rangle + i \langle \varepsilon_2(\omega) \rangle \quad (\text{I.2})$$

La pseudo-fonction diélectrique devient la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ du matériau s'il est suffisamment épais pour être considéré comme un milieu semi-infini.

Dans le domaine du photovoltaïque, on s'intéresse particulièrement à la partie imaginaire ε_2 qui traduit l'absorption du matériau. Nous utiliserons systématiquement la représentation $\langle \varepsilon_2 \rangle = f(E)$, où E est l'énergie des photons, car on peut aisément y percevoir les transitions de phase du silicium, ainsi que les variations d'épaisseur, de surface, ou de propriétés optoélectroniques.

La figure I.7 montre la partie imaginaire des fonctions diélectriques de référence $\varepsilon_2 = f(E)$ pour a-Si, c-Si, et le silicium polycristallin à petits et gros grains. On distingue les singularités de c-Si : la première à 3,4 eV (E_1) et la seconde à 4,2 eV (E_2). Le silicium amorphe se caractérise par un pic plus large, centré autour de 3,6 eV. Entre les deux, on peut trouver les petits et gros grains de silicium, utilisés par Jellison *et al.* [10] pour modéliser le silicium polycristallin. On remarque que l'allure du spectre des gros grains rappelle celui de c-Si par la présence des singularités. Le pic E_2 situé à 4,2 eV est présent y compris dans le cas des petits grains (sous forme d'épaulement), et témoigne de la cristallinité d'un matériau.

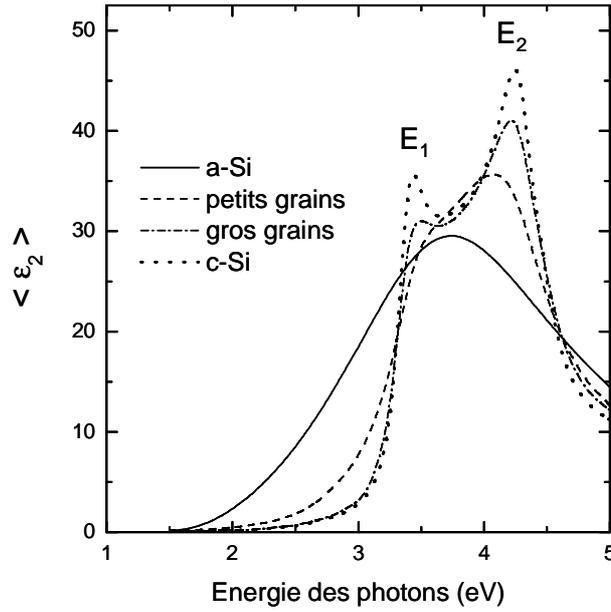


Fig. I.7 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique de référence pour différentes morphologies de silicium.

2.1.2. Modélisation des spectres

2.1.2.a Le modèle de Tauc-Lorentz

Dans le cas de transitions interbandes ($E > E_g$), la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique d'un semi-conducteur amorphe peut être décrite par [11] : (Notons que ε_{2TL} vaut 0 pour $E < E_g$)

$$\varepsilon_{2TL}(E) = \frac{1}{E} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \quad (I.3)$$

où E est l'énergie des photons, E_g le gap optique, E_0 l'énergie de résonance et C la constante d'amortissement attribuée à l'état de désordre dans le matériau amorphe. A est le préfacteur d'amplitude qui reflète la densité du matériau. Ces quatre paramètres seront utilisés lors de l'ajustement des valeurs du modèle pour déterminer les propriétés optoélectroniques des couches minces homogènes.

2.1.2.b Inclusion d'hydrogène atomique

La fonction diélectrique d'une couche de a-Si:H peut être modélisée par une simple loi de dispersion de Tauc-Lorentz. Afin de prendre en compte l'évolution de la quantité d'hydrogène Si-H piégé dans le matériau, on ne peut pas se contenter de considérer l'évolution des paramètres de dispersion A (densité), C (désordre) ou E_g , qui dépend de la quantité d'hydrogène incorporée dans a-Si:H. Afin de tenir compte de la contribution de l'hydrogène lié à la fonction diélectrique du matériau, Mui *et al.* [12] ont supposé que la réponse diélectrique de a-Si:H était déterminée par les quatre types de tétraèdres composant la structure du matériau : Si-Si₄, Si-Si₃-H, Si-Si₂-H₂, et Si-Si-H₃. La fonction diélectrique de chaque type de tétraèdre peut être calculée par une modification de la fonction diélectrique de a-Si:H, que l'on suppose être composée uniquement de tétraèdres Si-Si₄.

2.1.2.c Les milieux effectifs

La phase amorphe d'un matériau semi-conducteur peut être parfaitement modélisée selon une loi de dispersion de Tauc-Lorentz. La présence de différentes phases (amorphe, cristalline, vide, ...) au sein d'un même matériau nécessite le recours à la théorie des milieux effectifs pour déterminer la fonction diélectrique effective ϵ_{eff} de ce matériau ainsi composé. Soit un matériau composé d'une matrice (le milieu hôte) de fonction diélectrique ϵ_h contenant un certain nombre d'inclusions. Soient ϵ_i et f_i respectivement la fonction diélectrique et la fraction volumique de la $i^{\text{ème}}$ phase (inclusion) composant le matériau considéré. Selon la théorie des milieux effectifs, la fonction diélectrique effective ϵ_{eff} du matériau sera donnée par :

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_h}{\epsilon_{eff} + p\epsilon_h} = \sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{\epsilon_i + p\epsilon_h} \quad (\text{I.4})$$

où p est un coefficient d'écrantage dépendant de la géométrie des inclusions.

L'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA) [13] consiste à considérer toutes les composantes de la même façon, sans considérer de milieu hôte. Autrement dit, la matrice est elle-même le milieu effectif. La fonction diélectrique du milieu effectif est donc définie par :

$$\sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_{eff}}{\epsilon_i + p\epsilon_{eff}} = 0 \quad (I.5)$$

L'approximation BEMA permet aisément de modéliser la pseudo-fonction diélectrique d'une couche de matériau complexe comme $\mu\text{-Si:H}$, qui est composée de grains de silicium et de vides, dans une matrice de a-Si:H .

2.2. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique de base très sensible, permettant de déterminer la composition élémentaire de molécules, en différenciant les espèces selon leur masse. Elle est utilisée dans de nombreux domaines de recherche : caractérisation de protéines, analyse des gaz résiduels dans une enceinte, détermination de quantités d'isotopes dans un échantillon...

Dans toutes nos expériences impliquant la spectrométrie de masse, nous utilisons un spectromètre de masse à quadripôle (QMS pour Quadrupolar Mass Spectrometer). Le fonctionnement du QMS requiert que l'enceinte soit sous vide : les ions ont une trajectoire sans collision, le bruit de fond est réduit, le filament de tungstène s'oxyde moins, ce qui augmente sa durée de vie.

Le principe de fonctionnement du QMS est résumé sur la figure I.8. La première partie du QMS est la chambre d'ionisation : il s'agit d'un volume ouvert dans lequel un filament de tungstène chauffé émet des électrons. Ces électrons bombardent les espèces gazeuses présentes, qui deviennent des ions selon la réaction suivante :



Dans les travaux abordés, les mesures d'exodiffusion concerneront l'hydrogène moléculaire, auquel cas :



La section efficace de cette réaction est de 1.020 \AA^2 à une énergie de collision de 71 eV [14-16].

Le faisceau d'ions positifs formé est accéléré et focalisé à l'entrée du filtre quadripolaire par des optiques ioniques. Le filtre quadripolaire consiste en deux paires de barreaux cylindriques. Entre deux barreaux d'une même paire, une tension avec une composante continue et une composante sinusoïdale radiofréquence est appliquée. L'ion se propage dans le filtre en oscillant, et selon le rapport masse/charge de l'ion, cette oscillation peut gagner en amplitude et le faire rentrer en collision avec un barreau. Les paramètres de la tension appliquée entre les barreaux d'une même paire sont déterminés afin de ne laisser passer qu'un type d'ion vers le détecteur.

Les ions parvenant au détecteur peuvent être mesurés avec deux dispositifs : un réceptacle de type Faraday, ou un multiplicateur d'électrons secondaires qui permet d'augmenter le signal d'un facteur 10^3 .

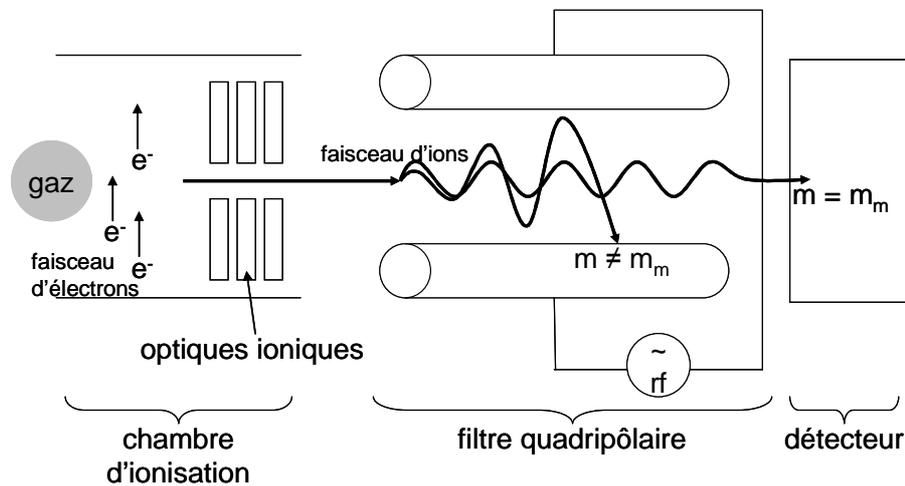


Fig. I.8 : Fonctionnement de la mesure par QMS

2.3. Exodiffusion thermique de l'hydrogène

L'exodiffusion, encore appelée TDS (Thermal Desorption Spectrometry) ou TPD (Temperature Programmed Desorption) est une méthode d'analyse permettant de déterminer les molécules désorbant d'une surface ou couche mince en fonction de la température. Quand l'échantillon est chauffé à une certaine température, l'énergie apportée par la température cause la diffusion puis la désorption des espèces contenues. L'exodiffusion donne par conséquent une information quant à l'énergie de liaison. Les espèces effusantes sont mesurées grâce à un spectromètre de masse : la surface intégrée des pics renseigne sur la quantité totale de l'espèce mesurée.

2.3.1. Principe et dispositif expérimental de l'exodiffusion

Le principe de fonctionnement de la mesure d'exodiffusion est montré sur la figure I.9. Un échantillon est placé dans une étuve, sous vide. Dans le cadre de cette étude, les échantillons sont des couches minces de matériaux à base de silicium, déposés sur des substrats de verre ou de c-Si. Durant le processus d'exodiffusion, l'étuve passe de la température ambiante à 800 °C par une rampe linéaire de 10 °C/min. Au cours de ce recuit, l'hydrogène est libéré progressivement de l'échantillon, et est mesuré sous forme moléculaire par le QMS.

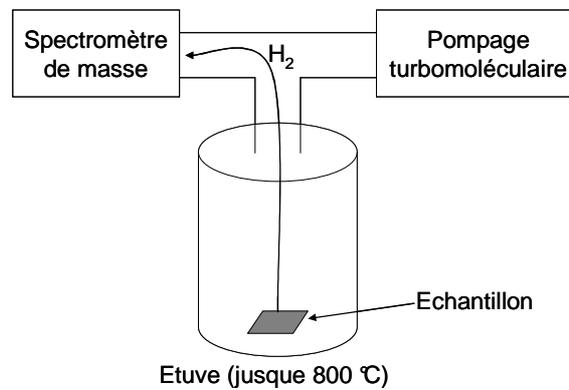


Fig. I.9 : Schéma de principe de l'exodiffusion.

La figure I.10 montre le dispositif utilisé pour nos mesures d'exodiffusion. Sur la gauche on peut voir le QMS (Pfeiffer Vacuum Prisma 80), protégé par une vanne papillon afin d'éviter sa remise à l'air lors des changements d'échantillons. L'opercule de chargement de l'échantillon est une bride aveugle de diamètre 63 mm, sur laquelle est montée une tige d'acier et un creuset de céramique servant de porte-échantillon. L'étuve permet d'atteindre la température maximale de 800 °C. L'évolution de la température est réglable, mais toutes nos mesures sont faites avec une rampe linéaire de 10 °C/min. Sur la droite se trouve le système de pompage, composé d'une pompe turbomoléculaire et d'une pompe primaire à turbine (non visible sur la photographie). En dehors de l'étuve, dont le tube est fait de quartz, les parois de l'enceinte sont en acier.

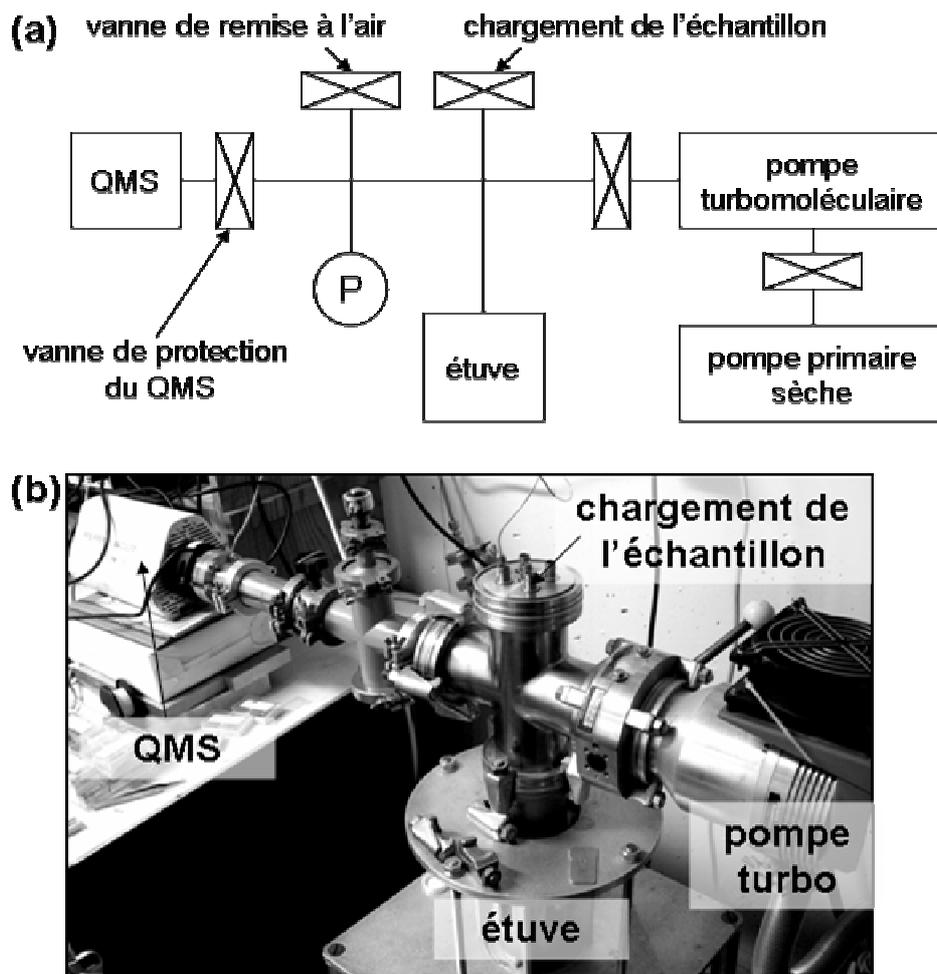


Fig. I.10 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'exodiffusion : (a) Schéma fonctionnel et (b) photographie.

2.3.2. Mesures d'exodiffusion

Les spectres d'exodiffusion sont représentés comme le signal brut du QMS pour une masse donnée, en fonction de la température de recuit. Dans nos travaux, nous étudions particulièrement l'exodiffusion de l'hydrogène. La figure I.11 montre un spectre d'exodiffusion d'hydrogène typique pour une couche de $\mu\text{-Si:H}$ déposée sur du verre. On remarque que le spectre est la superposition de deux éléments, dont la dynamique de désorption est différente : la ligne de base, qui ne dépend que de l'état des surfaces de l'enceinte (indiquée en pointillés sur la figure), et la partie provenant de l'échantillon.

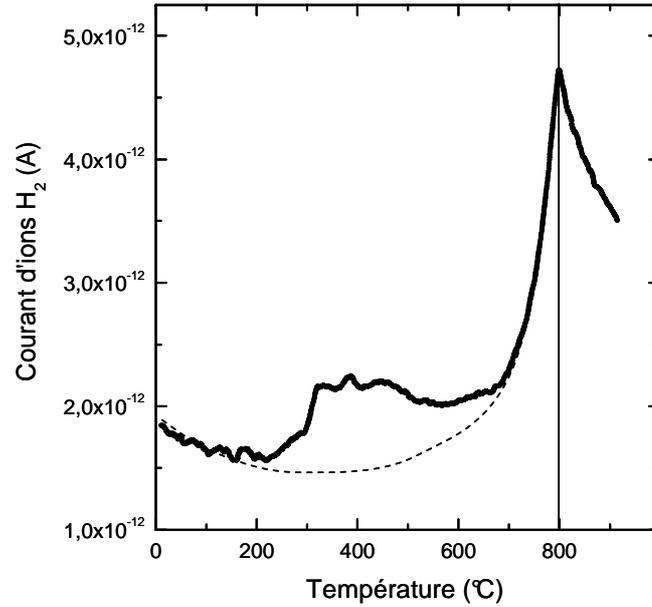


Fig. I.11 : spectre d'exodiffusion de $\mu\text{c-Si:H}$ déposé sur verre.

L'allure de la ligne de base est déterminée par la qualité du vide et la quantité de gaz adsorbé sur les parois de l'enceinte. Deux phénomènes rentrent en compte pour la ligne de base du signal de l'exodiffusion : d'une part l'amélioration du vide résiduel, et donc la diminution de la quantité de gaz adsorbé aux parois, et d'autre part l'augmentation de la température, qui accélère la désorption des gaz adsorbés sur les parois, et les relâche dans l'enceinte. Dans l'exemple de la figure I.11, le signal décroît entre la température ambiante et 200°C : il s'agit ici de la désorption de gaz des parois. A partir de 200 °C, la température fait que les parois d'acier désorbent massivement de l'hydrogène et de l'eau, et le signal augmente en conséquence. A partir de 800 °C (trait plein), on peut voir que le signal décroît de nouveau : la température de l'étuve est stabilisée, et l'on se retrouve dans la situation d'amélioration du vide résiduel observé pour des températures inférieures à 200 °C.

2.3.3. Différentes sources de signal

Le signal peut être extrait facilement de la ligne de base, mais il convient de prendre des précautions concernant sa signification physique. En effet, on a représenté sur la figure I.12 le spectre d'un substrat de verre nu, pour deux espèces : H_2 et H_2O . Au début du spectre, entre la température ambiante et 200 °C, on remarque que les signaux de H_2 et H_2O ont exactement le même comportement. Dans nos conditions d'ionisation, l'énergie des électrons (71 eV) est

capable de fractionner la molécule d'eau, et cette réaction peut éventuellement mener à la reformation d'un ion moléculaire H_2^+ .



La section efficace de cette réaction est de $2,58 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ [14–16], comparé à $\sim 1 \text{ \AA}^2$ pour l'ionisation simple de la molécule d'hydrogène. Ceci signifie qu'il y a 1 chance sur 400 pour que l'hydrogène mesuré provienne en réalité d'une molécule d'eau fractionnée. Ainsi, nous considérerons par la suite que l'hydrogène mesuré à des températures inférieures à $\sim 240 \text{ }^\circ\text{C}$ provient très probablement de l'eau présente à la surface de l'échantillon.

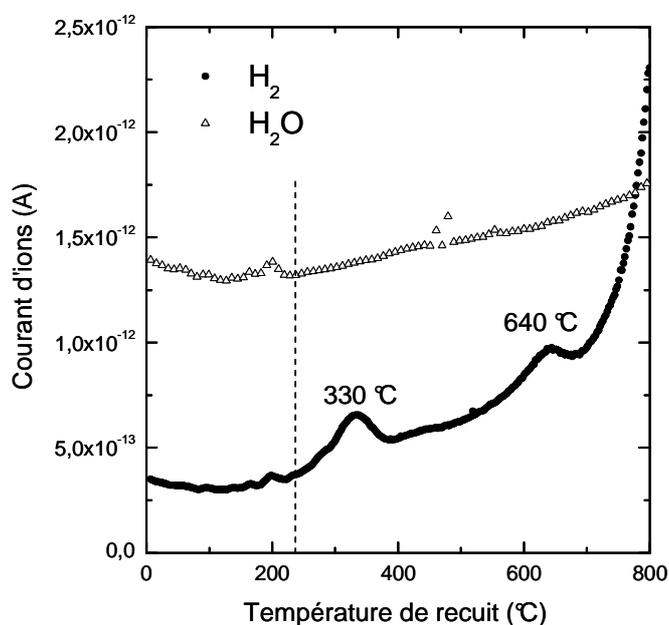


Fig. I.12 : spectre d'exodiffusion d'un substrat de verre nu.

Pour les températures supérieures à $240 \text{ }^\circ\text{C}$, les spectres de H_2O et de H_2 ne suivent plus la même tendance. De plus, on constate pour H_2 deux élévations de signal : la première située à $\sim 330 \text{ }^\circ\text{C}$, qui peut correspondre à l'hydrogène situé aux surfaces du verre et la seconde à $\sim 640 \text{ }^\circ\text{C}$, qui peut correspondre à l'hydrogène piégé plus profondément dans le matériau. Par conséquent, il convient d'être prudent lors de l'interprétation des spectres d'échantillons déposés sur du verre. Dans notre étude de spectres d'exodiffusion, nous nous limiterons à des études comparatives d'échantillons déposés sur un même type de substrat (verre Corning 1737 la plupart du temps, ou c-Si), ce qui nous permet de nous affranchir de la contribution du substrat lors de la comparaison entre deux spectres.

2.4. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

Aussi appelée SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), cette technique permet de déterminer la variation en concentration d'une ou plusieurs espèces. Le SIMS consiste à pulvériser une surface à l'aide d'un faisceau d'ions de quelques keV d'énergie et de quelques μA d'intensité, focalisé sur une surface de quelques dizaines de μm^2 , à collecter, puis à mesurer par spectrométrie de masse les espèces pulvérisées et ionisées provenant de la surface [17]. Seule une petite partie des espèces pulvérisées de cette façon sont effectivement ionisées et donc mesurées.

Les ions atomiques sont caractéristiques des espèces chimiques et jouent un rôle primordial dans l'analyse quantitative. Leur rendement ionique dépend de leur capacité à céder un électron (énergie d'ionisation) ou à en capter (affinité électronique). L'environnement chimique de l'atome a pour effet d'augmenter considérablement son émission ionique [18]. Cet effet d'exaltation est exploité par l'utilisation de gaz ou d'éléments très réactifs tels que l'oxygène ou le césium comme source d'ions primaires. Dans notre étude, du césium Cs^+ est utilisé pour le faisceau sonde, car il favorise l'émission d'ions secondaires négatifs, et est préférable pour l'étude de l'hydrogène.

Le caractère destructif de la pulvérisation permet une analyse en profondeur de l'échantillon. Le balayage du faisceau d'ions primaires sur la surface de l'échantillon permet d'assurer une érosion uniforme et d'éviter les effets du bord du cratère. Une haute résolution en masse et la détection des différents isotopes d'un élément permettent de remédier aux problèmes d'interférence de masse qui peuvent se produire.

Les matériaux isolants ou peu conducteurs soumis au bombardement ionique ont tendance à se charger. Ces charges en surface provoquent la modification du potentiel de départ des ions secondaires et du courant ionique. Une fine couche métallique (généralement de l'or) préalablement déposée sur l'échantillon permet de remédier à ces phénomènes de charges.

3. Bibliographie

- 1 M. Popescu, *J. Phys. IV C4* **6** (1996) 33.
- 2 N.F. Mott, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13** (1980) 5433.
- 3 D. Kaplan, *Physica Scripta* **24** (1981) 396.
- 4 K. Zellama, L. Nedialkova, Y. Bounouth, L. Chahed, M. Benlahsen, A. Zeinert, V. Paret, and M.L. Theye, *J. Non-Cryst. Solids* **198-200** (1996) 81.
- 5 H. Okaniwa, K. Nakatani, M. Asano, K. Suzuki, M. Yano, M. Hirasaka, Y. Hamakawa. *Institute of Electronics and Communication Engineers of Japan, Transactions*, **E66** (1983) 34.
- 6 D.L. Staëbler and G.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) 292.
- 7 C.R. Perrey, S. Thompson, M. Lentzen, U. Kortshagen and C.B. Carter, *J. Non-Cryst. Solids* **343** (2004) 78.
- 8 E. Irene, *Thin Solid Film* **233** (1993) 96.
- 9 H. Arwin, *Thin Solid Films* **313-314** (1998) 764.
- 10 G.E. Jellison Jr, M.F. Chisholm and S.M. Gorbakkin, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 3348.
- 11 G.E. Jellison Jr, *Thin Solid Films* **313-314** (1998) 33.
- 12 K. Mui and F. W. Smith, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 10623.
- 13 D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys.* **24** (1935) 636.
- 14 Y.-K. Kim and M.E. Rudd, *Phys. Rev. A* **50** (1994) 3954.
- 15 W.Hwang, Y.-K. Kim and M.E. Rudd, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 2956.
- 16 Y.-K. Kim and M.E. Rudd, *Comments At. Mol. Phys.* **34** (1999) 293.
- 17 R. Castaing and G. Slodzian, *J. Microscopie* (1962) 1.
- 18 F. Abel, B. Agius, G. Blaise et A. Hubert, dans "Surfaces interfaces et films minces, observation et analyse", Ed. Dunod, Paris (1990).

Chapitre II

Effusion sous éclairement : le long parcours de l'hydrogène

1. Introduction.....	37
1.1. L'effet Staëbler-Wronski.....	37
1.2. Le modèle de l'hydrogène collisionnel de Branz.....	38
1.3. Mesure de l'effusion de l'hydrogène hors de a-Si:H sous éclairement.....	41
2. Etudes préliminaires.....	43
2.1. Estimation des effets thermiques dus à l'éclairement.....	43
2.2. Estimation de la quantité d'hydrogène susceptible d'effuser.....	45
3. Améliorations du dispositif expérimental.....	47
3.1. Améliorations techniques.....	47
3.2. Modification liées à l'échantillon.....	48
3.2.1. L'utilisation du deutérium.....	48
3.2.2. Discrimination de l'espèce diffusante.....	50
3.3. Résultats après optimisation.....	51
3.3.1. Mesure in situ de l'effusion sous lumière.....	52
3.3.2. Mesures ex situ des effets de l'éclairement.....	54
3.3.2.a Etude par ellipsométrie spectroscopique.....	54
3.3.2.b Etude par exodiffusion thermique de l'hydrogène.....	57
4. Conclusion.....	60
5. Bibliographie.....	62

1. Introduction

1.1. L'effet Staëbler-Wronski

Il est possible d'obtenir des couches minces de a-Si:H dont la densité de défauts (liaisons pendantes) est de l'ordre de $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Sous éclairage, cette densité de défauts peut atteindre $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [1]. Ces liaisons pendantes en excès sont métastables, et peuvent être annihilées par un recuit à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant quelques heures. Ces défauts métastables sont la source de la dégradation des propriétés électroniques du matériau sous éclairage, comme l'ont découvert D.L. Staëbler et G.R. Wronski en 1976 [2].

La figure II.1 représente la photoconductivité d'une couche de a-Si:H en fonction du temps, mesurée par Staëbler et Wronski [2].

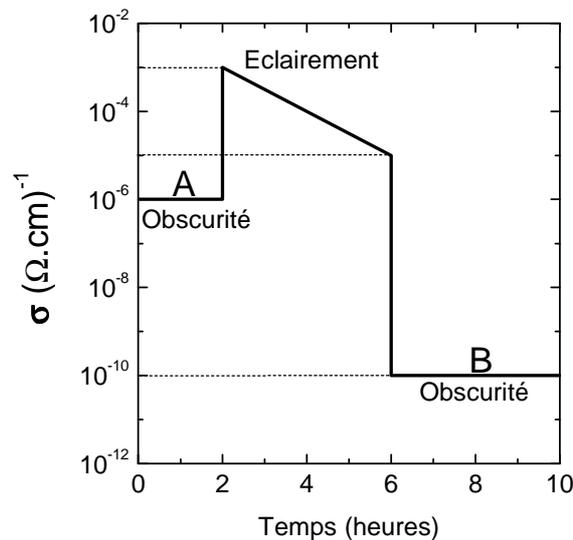


Fig. II.1 : Evolution de la conductivité de a-Si:H en fonction de l'éclairage [2].

Dans l'expérience de Staëbler et Wronski, la conductivité de a-Si:H dans l'obscurité est de $\sim 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Sous éclairage, la photoconductivité passe à $\sim 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, mais décroît de deux décades au bout de 4 heures d'éclairage. Une nouvelle mesure de la conductivité à l'obscurité donne une valeur plus faible $\sim 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ceci montre que les propriétés optoélectroniques de a-Si:H ont été dégradées au cours de l'éclairage.

L'hydrogène permet l'utilisation de a-Si:H en tant que semi-conducteur parce qu'il en passive les liaisons pendantes, mais aujourd'hui, il est aussi largement accepté que H joue un rôle majeur dans la dégradation des propriétés électroniques de a-Si:H. Les études menées

depuis la découverte de cet effet Staëbler-Wronski convergent vers le fait que cette dégradation photo-induite est causée par la formation d'hydrogène mobile, puis sa diffusion dans le matériau sous l'effet de l'éclairement.

En effet, Jackson *et al.* ont montré que la cinétique de recuit des défauts métastables était similaire à la cinétique de diffusion de l'hydrogène, et donc que celui-ci joue un rôle dans la création et la guérison des défauts métastables [3]. Par ailleurs, il a été rapporté que l'hydrogène diffusait plus rapidement sous éclairement [4], et Yamasaki *et al.* ont mesuré par RSE (Résonance de Spin Electronique) un coefficient de diffusion de l'hydrogène atomique de $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sous éclairement, et à température ambiante [5].

Afin de fournir une explication sur la nature microscopique de ce phénomène appelé "Effet Staëbler-Wronski", un important effort de la communauté scientifique a été fourni. En particulier, le modèle de l'hydrogène collisionnel de H. M. Branz parvient à expliquer la cinétique de formation des défauts métastables, mais requiert que l'hydrogène diffuse sur de longues distances.

Dans des travaux précédents, F. Kail [6] a montré que l'hydrogène pouvait effectivement diffuser dans a-Si:H sous éclairement, et quitter la couche, ce qui n'avait jamais été constaté. Ce chapitre traite de l'amélioration du dispositif expérimental en vue de permettre la mesure de l'hydrogène effusant sous lumière. Nous y étudierons les conséquences de l'éclairement sur le contenu en l'hydrogène, et sur la structure du matériau.

1.2. Le modèle de l'hydrogène collisionnel de Branz

La source de la dégradation photo-induite n'a pas été identifiée jusqu'ici, bien qu'une douzaine de modèles aient été publiés. Nous pouvons citer :

- i. Les modèles basés sur la rupture de liaisons Si-Si faibles [7], qui ne font pas intervenir l'hydrogène. Dans ce modèle, deux liaisons pendantes sont créées, et le basculement d'une liaison Si-H adjacente permet de séparer les deux liaisons pendantes (DB : dangling bond) formées, et ainsi les "stabiliser".
- ii. Un modèle plus récent [8], qui suggère que la rupture de la liaison Si-Si faible peut donner naissance à une DB et une liaison flottante (FB : floating bond) mobile, qui va se déplacer sur de courtes distances en formant un Si pentacoordonné instable. Cette FB peut s'annihiler en rentrant en collision avec une DB ou un Si-H, auquel cas l'hydrogène viendra saturer la FB, et laissera une

nouvelle DB, éloignée de la première. L'éloignement requis est de l'ordre de quelques distances interatomiques.

- iii. Le modèle que nous allons tenter d'étayer expérimentalement est le modèle de l'hydrogène collisionnel de Branz [9, 10]. Il est appelé ainsi car afin de stabiliser deux liaisons pendantes, il requiert que deux atomes de H mobiles s'associent en une paire métastable, laissant deux DB résiduelles.

A l'heure actuelle, le modèle de l'hydrogène collisionnel est le plus largement accepté, et a été implémenté en un modèle "unifié" impliquant la formation de complexes dihydrides [11]. L'existence de ces complexes dihydrides est corroborée par des simulations de dynamique moléculaire [4]. La figure II.2 représente schématiquement le processus de formation des DB selon le modèle de l'hydrogène collisionnel comme initialement décrit par H. M. Branz.

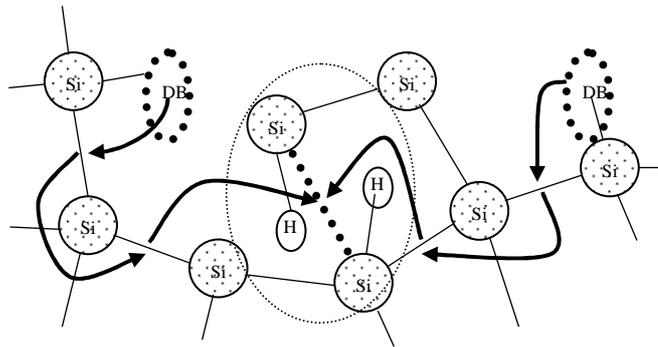
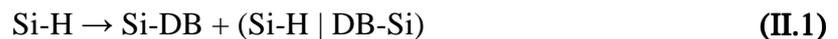


Fig. II.2 : Schéma de principe pour le modèle de l'hydrogène collisionnel.

Lorsqu'un photon incident est absorbé par a-Si:H: il en résulte la formation d'une paire électron-trou (e/h). Cette paire e/h peut soit se recombiner de façon radiative, laissant le réseau inchangé, soit se recombiner sur une liaison Si-H faible et "libérer" un atome d'hydrogène. L'hydrogène mobile est un H centré sur une liaison Si-Si, qui est en réalité un complexe Si-H | DB-Si.



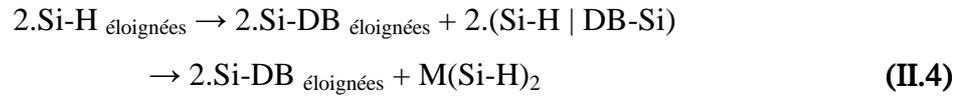
L'hydrogène mobile diffuse rapidement par "sauts" de liaison en liaison dans a-Si:H et peut se faire piéger par une liaison pendante :



Ces deux évènements établissent un régime définissant la densité d'hydrogène mobile. Il existe cependant un second processus de piégeage dans lequel deux H mobiles rentrent en collision. Les liaisons pendantes des deux H mobiles s'annihilent, il reste deux liaisons Si-H très proches, formant un complexe métastable :



Le bilan global de la formation de défauts métastables est donc :

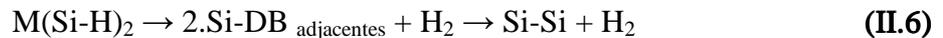


Sous certaines conditions (apport d'énergie lié à un recuit thermique par exemple), $M(Si-H)_2$ peut relâcher un H, qui quitte le complexe métastable. Le H restant retourne à la mobilité :



Ce processus de recuit explique la possibilité de guérir le matériau éclairé, en formant de l'hydrogène mobile à partir de complexes métastables. Cet hydrogène mobile peut retourner saturer les liaisons pendantes (défauts métastables) du matériau.

Il existe un autre cas, plus rare où les deux liaisons Si-H du complexe métastable se rompent, et forment une molécule d'hydrogène :



Le processus de libération de H_2 , bien que rare du point de vue énergétique, rend irréversible les deux liaisons pendantes créées au début du processus, sans en créer de nouvelle.

Dans la description du modèle [10], il est suggéré que la diffusion de l'hydrogène mobile est entretenue par l'énergie apportée par la recombinaison des porteurs de charges photo-induits au niveau du complexe $(Si-H | DB-Si)$, et non par l'excitation thermique. Par ailleurs, les calculs *ab-initio* de Abtew *et al.* [12] suggèrent que les atomes d'hydrogène du complexe dihydride seraient préférentiellement liés à un seul atome de Si, et non deux atomes adjacents comme précisé dans le modèle initial.

1.3. Mesure de l'effusion de l'hydrogène hors de a-Si:H sous éclairage

Lors d'expériences préliminaires, F. Kaïl [6] a mesuré l'effusion de l'hydrogène sous éclairage à l'aide d'un dispositif simple. La figure II.3 montre un schéma du dispositif expérimental utilisé.

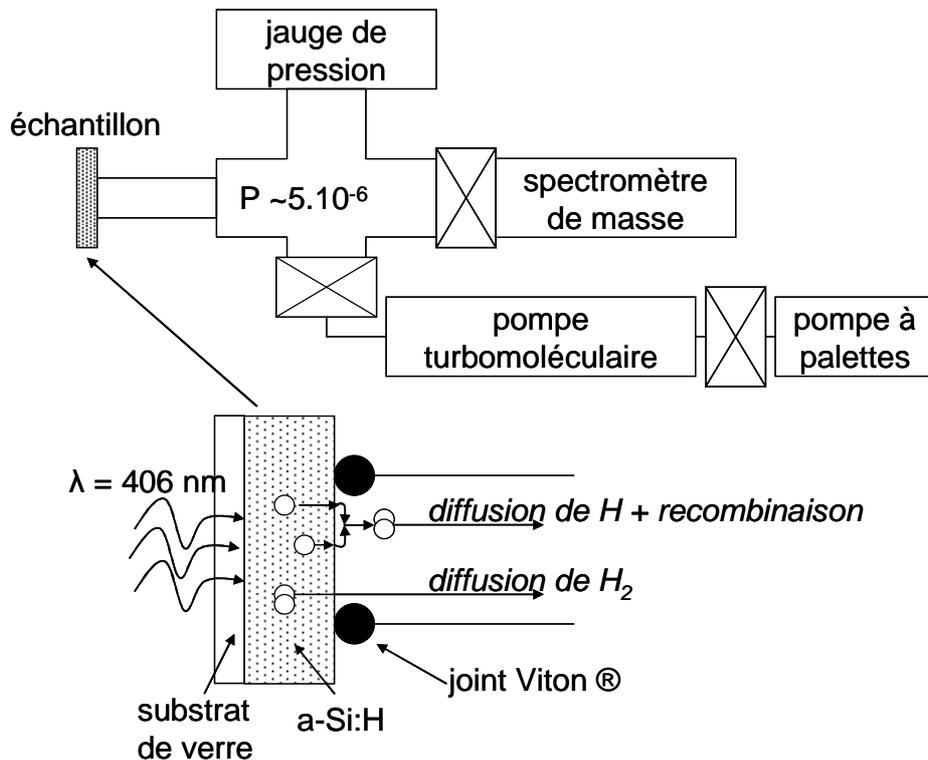


Fig. II.3 : Schéma du dispositif permettant de mesurer l'hydrogène effusant d'une couche de a-Si:H sous éclairage.

Le dispositif expérimental est constitué de tubes d'acier de 40 mm de diamètre, raccordés par des joints de polymère Viton®. L'échantillon est placé contre un joint et le différentiel de pression le maintient fermement en place. En face se trouve le spectromètre de masse, relevant le signal de la masse 2 (hydrogène moléculaire). Une jauge à cathode froide (Penning) permet de mesurer la pression dans la gamme de vide utilisée. L'enceinte est maintenue sous vide grâce à un système de pompage constitué d'une pompe turbomoléculaire supportée par une pompe primaire à palettes. Le vide résiduel après 2 heures de pompage s'élève à $5 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Le principe de l'expérience est le suivant : l'échantillon est plaqué contre le joint Viton®, le côté de la couche de a-Si:H placé sous vide et on l'éclaire à travers le verre. La lumière, en l'occurrence un faisceau issu d'une diode laser de longueur d'onde $\lambda = 406 \text{ nm}$,

est absorbée dans les premiers $\sim 200 \text{ \AA}$ de la couche de a-Si:H, (le substrat de verre est presque totalement transparent à cette longueur d'onde). Cet éclairage provoque une dégradation du matériau, et la diffusion de l'hydrogène que l'on espère détecter.

L'hydrogène détecté peut provenir de deux processus : tout d'abord la diffusion de l'hydrogène sous forme atomique dans la couche de a-Si:H, puis la recombinaison de deux H mobiles au niveau de la surface libre pour donner une molécule, qui effusera vers le spectromètre de masse. Le deuxième processus possible est la formation de H_2 à l'intérieur même de a-Si:H, qui diffusera rapidement sans interagir avec le réseau de a-Si:H.

La figure II.4 montre le signal de H_2 mesuré par le spectromètre de masse en fonction du temps. Les instants d'allumage et d'extinction du laser bleu sont indiqués par des flèches.

On peut diviser le spectre en 3 parties :

- Une période $T_1 = 2,5$ heures pendant laquelle le signal ne varie pas ou peu.
- Une période T_2 caractérisée par la montée du signal et sa stabilisation sur un plateau.
- Une période $T_3 = 1$ heure correspondant à la chute du signal, qui a lieu ~ 15 minutes après l'arrêt du laser.

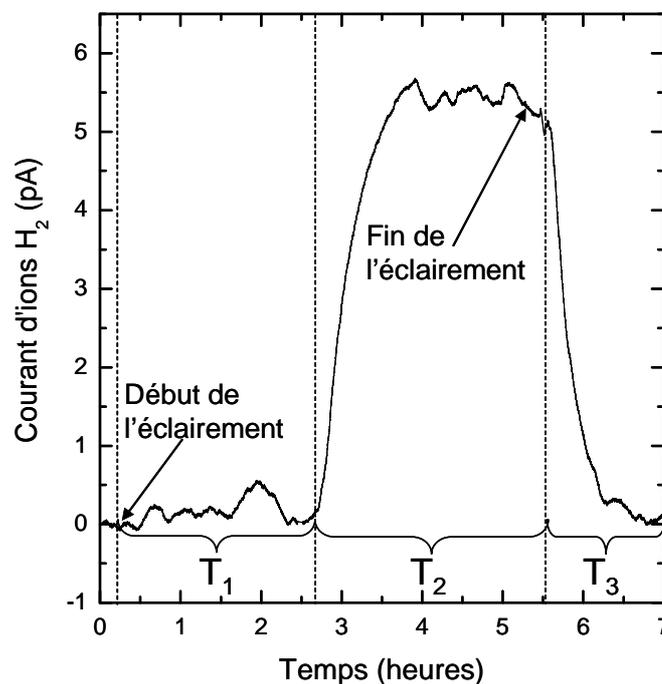


Fig. II.4 : Evolution du signal de H_2 effusant sous éclairage [6].

Cette évolution a été expliquée [6] par la génération de porteurs de charges dans les premiers 200 \AA du matériau, à l'interface entre le verre et a-Si:H durant T_1 . Ces porteurs se

recombinent sur des liaisons Si-H faibles et provoquent la formation d'hydrogène mobile qui se met alors à diffuser dans le matériau. La zone de génération de porteurs s'appauvrit en hydrogène alors que celui-ci se dirige vers la surface libre, pour finalement effuser.

Si l'hydrogène mesuré à la montée du signal provient essentiellement de la zone d'interface verre | a-Si:H, où sont générés les porteurs, nous pouvons déduire un coefficient de diffusion de l'hydrogène $D_H = d^2/T_1 \sim 5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, une valeur en accord avec celles rapportées sur la diffusivité de l'hydrogène [13].

Cette expérience d'effusion de l'hydrogène sous lumière étaye la notion de diffusion sur de très longues distances de l'hydrogène. Néanmoins, ce résultat très enthousiasmant soulève la question de savoir quelle est l'espèce diffusante. En effet, nous pouvons avoir de l'hydrogène atomique qui se déplace par sauts et progressivement atteint la surface libre, où il finit par se recombiner et forme H_2 . L'autre possibilité est qu'il diffuse sous forme moléculaire après s'être recombiné dans a-Si:H, ce qui supporterait l'hypothèse du phénomène rare de rupture des complexes $\text{M}(\text{Si-H})_2$ associé à une génération de défauts irréversibles.

Cependant, ces premières expériences n'ont pas été réalisées dans des conditions expérimentales optimales. En effet, le volume de l'enceinte sous vide était grand ($\sim 4 \text{ l}$), et le spectromètre de masse utilisé était peu sensible aux très faibles variations de pression partielle. De plus, le système de pompage comportait une pompe primaire à palettes fonctionnant avec de l'huile, source d'hydrogène. De plus la vanne de protection du spectromètre se situait sur le chemin d'effusion de l'hydrogène.

2. Etudes préliminaires

2.1. Estimation des effets thermiques dus à l'éclairement

Afin d'écartier l'éventualité d'un effet thermique (effusion de l'hydrogène du matériau due à un échauffement par l'éclairement), nous avons simulé l'élévation de température que provoque l'éclairement par la diode laser. En effet, les expériences d'exodiffusion thermique de l'hydrogène nous montrent que l'hydrogène commence à effuser de a-Si:H à partir d'une température de 300 °C . La simulation consistait en la résolution de l'équation de propagation de la chaleur dans le système substrat + couche de a-Si:H, dans les conditions suivantes :

- Un faisceau laser de forme gaussienne, et donc sur les 3 mm de diamètre du faisceau seulement 2 mm sont "utiles". La puissance du laser est de 20 mW, ce qui sur la surface éclairée, correspond à un flux de 160 mW.cm^{-2} .
- Nous avons négligé les réflexions côté verre, ce qui revient à surestimer l'échauffement
- Nous avons considéré les valeurs des caractéristiques thermo-physiques de la littérature, en négligeant leur dépendance en température (conductivité thermique K , chaleur spécifique C) :
 - a-Si:H : $K_{\text{a-Si:H}} = 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $C_{\text{a-Si:H}} = 750 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
 - verre : $K_{\text{verre}} = 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $C_{\text{verre}} = 800 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Le coefficient d'échange thermique (par rayonnement) à l'interface a-Si:H/vide est de $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et le coefficient d'échange thermique (par convection) à l'interface verre/air de $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Nous avons considéré un coefficient d'absorption du rayonnement indépendant de la température : pour $\lambda = 406 \text{ nm}$, l'absorption se fait sur les premiers $\sim 200 \text{ \AA}$ de la couche de a-Si:H. Les conditions aux limites sont celles d'un bon contact thermique (continuité de la température) à l'interface verre/silicium.

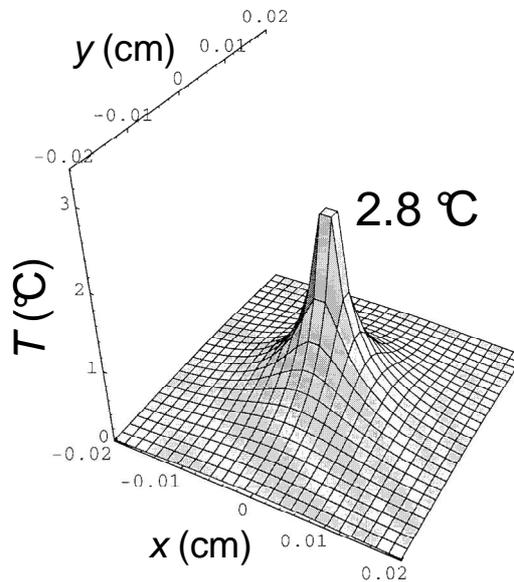


Fig. II.5 : Simulation de l'élévation de la température provoquée par l'éclairement avec la diode laser au niveau de la couche de a-Si:H.

La figure II.5 illustre l'élévation de température à la surface de l'échantillon de a-Si:H éclairé par la diode laser bleue. On constate que même au point d'impact du laser, l'élévation de température ne dépasse pas $4 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui exclut l'effusion de l'hydrogène hors de a-Si:H par

effet thermique. Les résultats des mesures de F. Kaïl ne sont donc pas dus à un échauffement local de la couche de a-Si:H par l'éclairement. Nous utiliserons ce même laser bleu pour la majorité des expériences réalisées par la suite.

2.2. Estimation de la quantité d'hydrogène susceptible d'effuser

Cheong *et al.* [14] ont démontré qu'il est possible de faire sortir de l'hydrogène d'une couche de a-Si:H sous éclairage en lumière visible ($\lambda = 514.5$ nm). En étudiant la migration de l'hydrogène d'une couche de a-Si:H vers du a-WO₃ par spectroscopie Raman, il estime cette quantité à $\sim 10^{-3}$ at. %. Partant de ce résultat, nous allons vérifier qu'il est possible de mesurer cette même quantité d'hydrogène dans notre enceinte sous vide. Le nombre maximum N_H d'atomes d'hydrogène se trouvant dans le volume de l'échantillon concerné par l'éclairement est :

$$N_H = \rho_H \cdot S \cdot e = 2 \cdot 10^{11} \text{ atomes} \quad (\text{II.7})$$

Avec $\rho_H = 5 \cdot 10^{21}$ at.cm⁻³ la densité atomique d'hydrogène dans a-Si:H, S la surface de l'échantillon éclairée par le spot lumineux de 2 mm de diamètre et $e = 1000$ Å l'épaisseur de l'échantillon a-Si:H.

On suppose que l'hydrogène n'effuse pas de façon instantanée, puisqu'il doit tout d'abord diffuser dans le matériau. Si l'on considère le coefficient de diffusion de l'hydrogène de $5 \cdot 10^{-14}$ cm².s⁻¹ estimé à partir de la figure II.4, l'hydrogène généré à l'interface verre/a-Si:H quittera la couche de 1000 Å au bout d'un temps t :

$$t = \frac{e^2}{D_H} = 2 \cdot 10^3 \text{ s} \quad (\text{II.8})$$

Le débit Q_H d'hydrogène quittant a-Si:H vaut alors :

$$Q_H = \frac{N_H}{t} = 5 \cdot 10^7 \text{ molécules.s}^{-1} \quad (\text{II.9})$$

A cette libération d'hydrogène moléculaire dans l'enceinte correspond une élévation de pression partielle ΔP_H de H_2 par unité de temps. Nous utiliserons l'approximation des gaz parfaits, qui est correcte à notre pression totale dans l'enceinte, pour l'estimer.

$$\Delta P_H = Q_H \cdot V \cdot R \cdot T = 2,06 \cdot 10^{-13} \text{ Pa.s}^{-1} = 2 \cdot 10^{-15} \text{ mbar.s}^{-1} \quad (\text{II.10})$$

$V = 1 \text{ l}$ est le volume de l'enceinte et la température $T = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$.

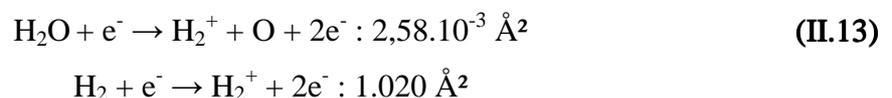
L'élévation de pression partielle d'hydrogène moléculaire dans l'enceinte est au minimum de $2 \cdot 10^{-15} \text{ mbar.s}^{-1}$, ce qui est de l'ordre de grandeur de la sensibilité du spectromètre de masse. Si nos considérations de départ sont bonnes (taux d'hydrogène effusant, coefficient de diffusion de l'hydrogène), alors la mesure est possible, bien que très délicate. Si nous parvenons à réduire au maximum le volume de l'enceinte (1 l), et que nous réduisons au maximum la désorption des parois (jusque $\sim 10^{-10} \text{ mbar.l.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$), alors la contribution des parois est estimée à :

$$\Delta P_{\text{parois}} = \frac{Q_{\text{parois}} \cdot A}{V} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar.s}^{-1} \quad (\text{II.11})$$

Q_{parois} est le taux de dégazage des parois et vaut $\sim 10^{-10} \text{ mbar.l.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, V le volume de l'enceinte vaut 1 l , et A la surface de l'enceinte, vaut $\sim 600 \text{ cm}^2$. Si le gaz désorbé était uniquement de l'hydrogène moléculaire, alors notre rapport signal/bruit (S/N) serait, en limite basse, de :

$$S/N = \frac{\Delta P_H}{\Delta P_{\text{parois}}} \approx 3 \cdot 10^{-8} \quad (\text{II.12})$$

Il existe des matériaux pour lesquels H_2O est le principal gaz désorbant (verres borosilicates, par exemple). Aux paramètres d'ionisation du spectromètre de masse utilisé pour la mesure d'effusion sous lumière, nous avons les sections efficaces (probabilités de mesure) suivantes [15–17].



Par conséquent, H₂O présent sur les parois sera mesuré comme une quantité virtuelle de H₂, à hauteur de 1/500. Ce qui nous donne une limite basse du S/N de $\sim 10^{-5}$. Nous rappelons que, pour obtenir ce résultat, nous avons émis l'hypothèse que seulement 10^{-3} at. % de l'hydrogène pouvait effuser, et que la diffusion de l'hydrogène a lieu avec un coefficient de $5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

3. Améliorations du dispositif expérimental

Les améliorations décrites ci-dessous ont été réalisées progressivement, et non simultanément. Nous avons ici décrit l'ordre dans lequel elles ont été effectuées.

3.1. Améliorations techniques

- i. Nous avons utilisé un spectromètre de masse équipé d'un multiplicateur d'électrons secondaires, ce qui augmente la limite de détection de 10^{-10} mbar à $\sim 10^{-14}$ mbar. Le temps d'intégration est réglé au maximum, c'est-à-dire à 1 s par mesure pour augmenter le rapport S/N, nous devrions ainsi être en mesure de mesurer l'effusion de H si les conditions expérimentales sont optimales.
- ii. L'enceinte en acier a été remplacée par une enceinte en pyrex (verre borosilicate) de volume réduit au minimum. Le pyrex n'est pas sujet aux mécanismes d'adsorption dissociative/désorption recombinative aux parois. De plus, ce matériau est facile à nettoyer, ne se raye pas dans nos conditions de manipulation : les portées de joints sont toujours lisses, et donc étanches. Le taux de désorption des parois du pyrex est de l'ordre de $\sim 3 \cdot 10^{-10} \text{ mbar} \cdot \ell \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ après un pompage de 10 heures, contre $\sim 10^{-9} \text{ mbar} \cdot \ell \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour l'acier que nous utilisons. Ce dégazage décroît théoriquement au bout d'une centaine d'heures pour atteindre sa valeur asymptotique [18]. De plus, l'acier est perméable à l'hydrogène (ce qui nuit au rapport signal/bruit), alors que le pyrex est principalement perméable à l'hélium.
- iii. Le nombre d'éléments composant le dispositif a été réduit au strict minimum, de façon à minimiser les éventuelles fuites apparaissant aux joints. L'enceinte n'est plus composée que du système de pompage, du porte-échantillon, d'une jauge de pression à cathode froide, et du QMS protégé par une vanne.

- iv. La vanne de protection du QMS de type papillon assure une bonne étanchéité, mais occulte toujours environ 30 – 40 % de la conductance. Nous l'avons remplacé par une vanne "guillotina" qui ne diminue pas la conductance lorsqu'elle est ouverte.
- v. Le système de pompage utilisé jusqu'alors était constitué d'une pompe turbomoléculaire soutenue par une pompe primaire à palettes, utilisant des huiles minérales. Ces huiles sont source de pollution quand elles parviennent au filament d'ionisation du QMS, et leur décomposition libère de l'hydrogène atomique, qui en se recombinant produit H₂ et participe au bruit. Un nouveau système de pompage sans huile a été installé, consistant en une pompe turbomoléculaire soutenue par une pompe à membrane.

En parallèle, un essai a été mené dans l'enceinte à ultravide Gamais [19]. Ce système est composé d'un cylindre de 60 cm de diamètre sur 1 m de hauteur, muni de multiples appareils de mesures. L'éclairage est assuré par le laser bleu, au travers de hublots en silice. Le vide est assuré par un pompage ionique, amenant à une pression de $2 \cdot 10^{-8}$ mbar après dégazage. Le spectromètre de masse est situé à 20 cm de l'échantillon, en ligne droite, de façon à pouvoir collecter un éventuel signal. Cependant, nous n'avons pas réussi à obtenir de signal concluant avec cette expérience. Ceci est dû au fait que le volume de l'enceinte est de ~ 300 l (dans ce volume, notre élévation de pression partielle est de $\sim 5 \cdot 10^{-19}$ mbar.s⁻¹), et que les parois en acier, même dégazées, sont perméables à l'hydrogène. Il est correct d'affirmer que l'atmosphère résiduelle dans l'enceinte est principalement constituée d'hydrogène moléculaire, auquel cas le rapport signal / bruit S/N $\sim 10^{-11}$.

3.2. Modification liées à l'échantillon

Outre les modifications liées au dispositif expérimental, nous avons aussi exploré diverses configurations d'échantillon parallèlement aux modifications opérées sur le banc de mesure.

3.2.1. L'utilisation du deutérium

Afin d'identifier la ou les espèces diffusantes, nous avons déposé sur du verre, par PECVD, une couche de a-Si:H:D (par un mélange de SiH₄ + D₂) de ~ 400 Å, recouverte par une couche de a-Si:H de ~ 800 Å. Ainsi, la mesure d'une effusion de D₂ ou de HD signifierait

que le deutérium mesuré a traversé toute la couche de a-Si:H, et donc que nous avons mesuré effectivement le long parcours du deutérium. De plus, l'étude de la diffusion du deutérium permet de s'affranchir du signal de H₂ provenant d'autres sources que de l'échantillon (huile du système de pompage ou eau adsorbée aux parois). Aucun signal n'ayant pu être obtenu grâce à l'éclairage avec la diode laser bleue, nous avons entrepris l'éclairage sous lumière blanche, issue d'une lampe halogène focalisée, délivrant une puissance de $\sim 500 \text{ mW.cm}^{-2}$ sur un spot de $\sim 5 \text{ mm}$ de diamètre. Un spectre obtenu avec un échantillon bicouche éclairé en lumière blanche est présenté sur la figure II.6. Les traits verticaux en pointillés représentent les instants d'allumage et d'extinction de la lumière blanche.

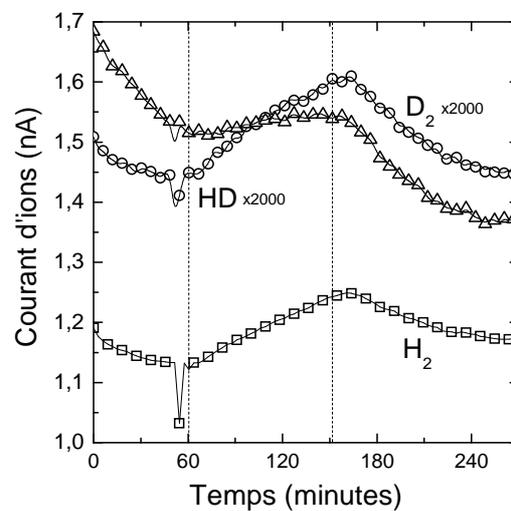


Fig. II.6: Evolution des signaux pour H₂, HD et D₂ lors de l'éclairage en lumière blanche d'un échantillon bicouche a-Si:H:D / a-Si:H.

On constate une élévation des trois signaux (H₂, HD et D₂) immédiatement après allumage de la lampe. De même, les signaux chutent peu après l'arrêt de l'éclairage. Une mesure pour tester la reproductibilité a été effectuée sur un substrat de verre nu, et nous obtenons un résultat similaire : il s'agit bien là d'une désorption des parois de l'enceinte provoquée par la lampe halogène. Celle-ci chauffe beaucoup, de l'ordre de $+ 5 \text{ }^\circ\text{C}$ pour toute la pièce au bout d'une heure de fonctionnement. La comparaison entre les ordres de grandeur du signal de l'hydrogène et celui du deutérium correspond à peu près à la proportion isotopique (D/H $\sim 1/6500$).

Les quantités de deutérium effusantes de a-Si:H sont donc très faibles, plus faibles que H₂, et nous ne sommes pas parvenus à les mesurer. Cette expérience a été réalisée alors que

seules les améliorations techniques i) et ii) avaient été mises en place, et les signaux obtenus sont liés à la désorption des parois due à la lampe halogène.

3.2.2. Discrimination de l'espèce diffusante

Nous avons utilisé des échantillons à deux couches de a-Si:H, l'une dopée (p) et l'autre intrinsèque. L'homojonction formée pouvait favoriser l'effusion de l'hydrogène atomique chargé et ainsi discriminer l'origine de l'hydrogène (H seul ou H₂) mesuré selon l'éclairement utilisé. La figure II.7 montre le schéma de principe de fonctionnement de cette mesure. Le système bi-couche est formé d'une couche (i) a-Si:H de 800 Å recouverte d'une couche (p) a-Si:H de 400 Å.

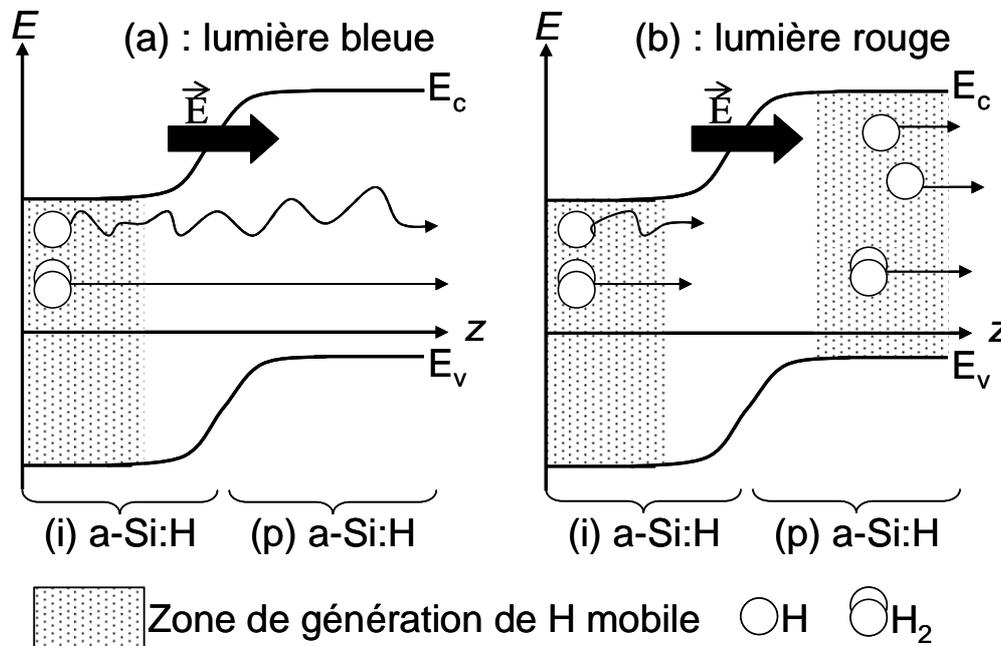


Fig. II.7 : Schéma de principe de l'effusion de l'hydrogène sous éclairage d'une homojonction p/i.

Si l'on éclaire en lumière bleue, l'hydrogène mobile ne sera formé que dans la couche intrinsèque. En effet, à cause de la courbure de bandes entre (i) a-Si:H et (p) a-Si:H, les porteurs photogénérés dans les premiers ~ 200 Å de a-Si:H ne pourront diffuser et se recombiner que dans la couche de (i) a-Si:H. Si l'on éclaire en lumière rouge, alors on génère de l'hydrogène mobile partout, excepté dans la zone de charge d'espace. En effet, la lumière rouge utilisée (laser rouge $\lambda = 632$ nm) est absorbée sur ~ 10 μm dans a-Si:H.

Tout d'abord, nous nous attendons à ce que l'hydrogène effuse plus vite lors de l'éclairement rouge, car il est dans ce cas généré proche de la surface libre. De plus, selon

l'hypothèse de Van de Walle [20], l'hydrogène diffusant dans (p) a-Si:H serait préférentiellement H^+ , et sa diffusion serait donc accélérée par le champ E qui existe à la jonction i/p. Si, lors de l'éclairement en bleu, l'hydrogène effuse aussi vite qu'avec l'éclairement en rouge, alors nous saurons que le mode de diffusion est moléculaire. En effet, les molécules d'hydrogène ne subissent pas les mécanismes de piégeage/dépiégeage dans la couche de a-Si:H, et leur diffusion ne dépend pas du dopage.

Malheureusement, lors de ces expériences, nous n'avons pas non plus obtenu de résultats concluants et reproductibles, car l'éclairement en lumière rouge n'a pas donné de signal. La profondeur d'absorption dans a-Si:H pour $\lambda = 632$ nm est de l'ordre de $10 \mu\text{m}$, ce qui fait que seulement 1% des $\sim 400 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ de la puissance du laser est absorbée. De plus, le dispositif expérimental n'était optimisé qu'au stade iv de 3.1., c'est à dire que le dispositif de pompage reposait encore sur un pompage primaire à palettes, et donc utilisant des huiles qui sont une source de signal d'hydrogène.

3.3. Résultats après optimisation

Cette expérience a été réalisée dans des conditions expérimentales que nous avons cherché à optimiser pour la mesure d'une faible quantité de H_2 . Un échantillon de a-Si:H a été déposé dans le réacteur Caméléon dans les conditions suivantes : puissance RF de 3W, température de dépôt de $230 \text{ }^\circ\text{C}$, débit de silane de 10 sccm et pression totale de 70 mTorr. L'épaisseur de la couche de a-Si:H est estimée à 800 \AA par ellipsométrie. Cet échantillon a été maintenu dans l'obscurité autant que possible, à l'aide de feuilles d'aluminium.

Afin de minimiser la présence de gaz résiduels dans l'enceinte, le temps de pompage avant la première mesure a été de 7 jours. En effet, le coefficient de désorption des composants de l'enceinte peut être drastiquement réduit après un temps de pompage assez long : un pompage de ~ 100 heures diminue le taux de désorption des parois d'un facteur 100 [18]. Deux heures avant le début de la mesure, les parois de pyrex ont été dégazées à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 heure à l'aide de rubans chauffants. Pour assurer la régulation en température de l'expérience et donc la désorption des parois de pyrex, celle-ci s'est déroulée dans une salle suffisamment grande que l'on peut considérer comme isotherme. De plus, la température de la pièce a été maintenue à $(27,0 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ sur toute la durée de l'expérience. Afin d'assurer les meilleures conditions de stabilité thermique, l'éclairement s'est déroulé comme suit : la diode laser est mise en marche et le faisceau est occulté avant le début de la mesure. Après 190 minutes de mesure, soit le temps pour parvenir à un signal de H_2 constant sur le QMS, le

cache est retiré, pour être remis après 300 minutes d'éclairement. La diode laser est arrêtée après la fin de la mesure. Pour l'étude sans éclairage, la diode laser est mise en marche aux mêmes instants, mais le cache n'est pas retiré (on s'affranchit ainsi de l'échauffement provoqué par la diode en fonctionnement).

L'expérience a été renouvelée le lendemain, sans changer d'échantillon, et dans des conditions thermiques exactement identiques (aux mêmes heures d'allumage de laser, et le même soin a été porté à la stabilisation en température) pour l'étude sans éclairage. Le moniteur à tube cathodique de l'ordinateur relié au QMS génère potentiellement des parasites au niveau de l'électronique du QMS, et dégage de la chaleur, aussi nous avons mis le moniteur hors tension pendant la mesure.

3.3.1. Mesure *in situ* de l'effusion sous lumière

La figure II.8a montre le signal de la masse 2 relevé par le spectromètre de masse en fonction du temps, lors des deux mesures. Les instants de début et de fin d'éclairement sont représentés (par des pointillés verticaux). La ligne de base estimée du signal est représentée en pointillés. La figure II.8b montre ce signal une fois extrait de sa ligne de base pour l'échantillon éclairé.

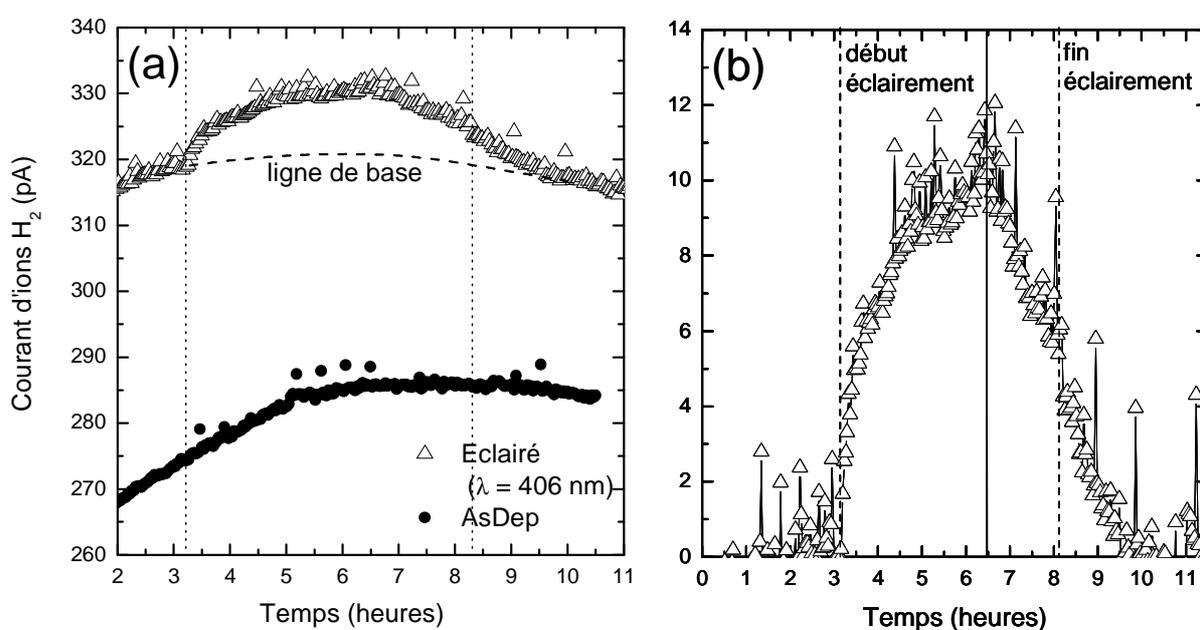


Fig. II.8 : (a) Evolution du signal de H₂ lors de l'éclairement d'une couche de a-Si:H déposé sur verre, sous des conditions optimales. (b) Signal de l'échantillon éclairé une fois extrait de sa ligne de base.

Avant d'analyser les conséquences de cette mesure, assurons-nous que l'hydrogène moléculaire mesuré provient bien de la couche de a-Si:H. La surface de l'échantillon a été dégazée durant le chauffage de l'enceinte et de l'échantillon à 50 °C. Par conséquent, l'élévation de température due à la diode laser bleue (qui est de 4 °C au maximum voir Fig. II.5) ne peut être responsable d'un éventuel dégazage de la surface de l'échantillon durant la mesure. De même, l'élévation de température due au filament d'ionisation du QMS provoque un dégazage continu des parois alentours, et n'est en aucun cas affecté par l'éclairement en lumière bleue. L'éclairement est effectué en retirant un cache opaque qui n'est pas en contact physique avec l'enceinte, par conséquent nous écartons l'hypothèse d'une micro-fuite provoquée par une maladresse, comme celle d'un artefact de mesure provoqué par l'allumage de l'alimentation électrique du laser. Il ne peut donc y avoir d'autre source d'hydrogène dans l'enceinte dont l'activation puisse être corrélée avec l'instant de début d'éclairement. De plus, la chute du signal n'est pas simultanée avec l'arrêt de l'éclairement, ce qui appuie la possibilité que le signal mesuré provienne de l'hydrogène contenu dans a-Si:H. Nous pouvons donc conclure que nous avons mesuré bel et bien de l'hydrogène provenant de la couche de a-Si:H, et que cet hydrogène a effusé suite à l'éclairement avec la diode laser bleue.

Si l'on compare les valeurs du signal des deux mesures, nous constatons que dans le cas non-éclairé, le signal est globalement plus faible. Ceci est dû au fait que cette mesure ait été effectuée 24 heures après la première : le vide résiduel a été amélioré, tout comme l'état des surfaces en pyrex. L'écart entre les lignes de base des deux mesures peut sembler important, par rapport à l'élévation du signal qui pourrait correspondre à H₂ provenant de a-Si:H, mais cet écart ne provient que de l'amélioration du vide résiduel. Cette différence est imperceptible durant la mesure.

L'allure de la ligne de base des deux mesures est la même : l'augmentation du signal de H₂, due à l'échauffement des parois proches du filament d'ionisation, et de la tête (partie supportant le filament d'ionisation) du spectromètre de masse. Cette évolution du signal est observée systématiquement dans des conditions expérimentales analogues. La ligne de base est constituée de l'hydrogène provenant de la vapeur d'eau atmosphérique (fuites) et de l'hydrogène présent sur les parois de l'enceinte.

La pente plus importante constatée pour la mesure sans éclairage s'explique par le fait que lors de la deuxième mesure, aucun dégazage thermique préalable n'a été effectué (car nous voulions conserver l'enceinte exactement dans le même état que la mesure précédente). Cette remontée plus brutale est expliquée par le fait que tant que le spectromètre de masse était éteint entre les deux mesures, la température est redescendue dans l'enceinte, et

l'hydrogène de l'enceinte a pu y être ré-adsorbé. Quand la mesure a repris, cet hydrogène a désorbé, causant une élévation de signal plus importante que lors de la première mesure, où les parois avaient été préalablement dégazées.

Dans le cas de l'échantillon éclairé, on peut distinguer une élévation du signal de H₂ au dessus de la ligne de base, au début de l'éclairement. Cette élévation du signal est quasiment instantanée et le signal amorce sa descente après 210 minutes. Nous émettons une hypothèse pour expliquer ce comportement : dès le début de l'éclairement, des porteurs de charges sont générés dans a-Si:H à l'endroit où le rayonnement est absorbé, soit dans les ~ 200 Å se situant à l'interface entre le verre et a-Si:H, puis diffusent rapidement dans toute la couche. En effet, les porteurs de charges ont une longueur de diffusion dans a-Si:H de ~ 2000 Å [21]. Ces porteurs de charges, en se recombinant sur des liaisons Si-H comme indiqué dans le modèle de l'hydrogène collisionnel, forment de l'hydrogène mobile à l'endroit de leur recombinaison, ce qui inclut tout l'échantillon jusque la surface libre. Cet hydrogène mobile peut diffuser rapidement vers la surface et, après recombinaison avec un autre H au niveau de la surface, désorber sous forme moléculaire. Ceci peut expliquer que l'on mesure de l'hydrogène effusant immédiatement après le début de l'éclairement. C'est une des deux voies possibles pour l'effusion de l'hydrogène en dehors de la couche, l'autre étant la destruction simultanée des deux Si-H d'un complexe métastable et la formation d'une molécule, qui diffusera beaucoup plus rapidement jusque la surface libre.

Alors que l'échantillon est toujours éclairé, (210 minutes après le début de l'éclairement), le signal commence à décroître, pour finalement rejoindre la ligne de base environ 180 minutes après. Cette descente du signal est indépendante de l'arrêt de l'éclairement. Si l'espèce diffusante était H atomique, alors sa diffusion se serait arrêtée avec l'éclairement car il n'aurait plus eu d'énergie pour se libérer une fois piégé sur une liaison pendante. L'hydrogène atomique se recombine donc probablement sous forme de molécules à l'intérieur même de a-Si:H, et non à la surface libre.

3.3.2. Mesures ex situ des effets de l'éclairement

3.3.2.a Etude par ellipsométrie spectroscopique

Afin de confirmer nos conclusions sur les mesures *in situ* d'effusion sous lumière, et afin d'étudier en détail l'effet de l'éclairement en lumière bleue sur la structure de a-Si:H, nous avons réalisé des mesures d'ellipsométrie spectroscopique de la zone éclairée et sur une

portion non éclairée proche de la première. La figure II.9 montre les résultats des mesures d'ellipsométrie spectroscopique effectuées avant et après l'éclairement.

Les spectres d'ellipsométrie ont une allure correspondant à celle de a-Si:H habituellement étudié. On constate cependant que l'éclairement a provoqué une chute de l'amplitude de $\langle \varepsilon_2 \rangle$ entre 3,3 et 5 eV ainsi qu'un déplacement du pic à 3,6 eV vers les basses énergies. La perte d'amplitude peut traduire une augmentation de la porosité et/ou de l'épaisseur de la couche de rugosité. Le décalage vers les basses énergies témoigne d'une diminution du gap optique, probablement liée à une diminution de la quantité d'hydrogène Si-H dans le matériau. Les franges d'interférence entre 1,5 et 2,5 eV sont quasiment superposables, ce qui indique que l'épaisseur du matériau n'a quasiment pas varié avec l'éclairement.

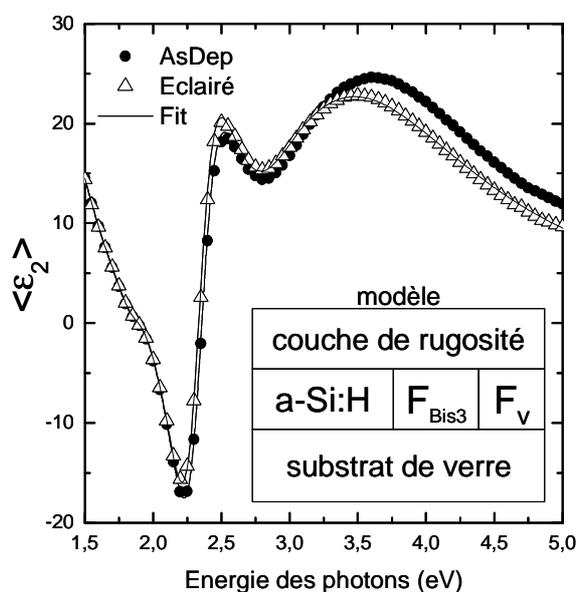


Fig. II.9 : Partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique de a-Si:H non-éclairé ou éclairé pendant 6 heures. Le matériau s'avère être proche de pm-Si:H.

Afin de mettre en évidence la perte d'hydrogène et la formation de porosité due à l'éclairement, la modélisation des spectres d'ellipsométrie s'est déroulée en deux étapes : premièrement, nous avons analysé le spectre de l'échantillon éclairé. Ce premier modèle a été conçu en fixant arbitrairement la fraction de vide dans la couche. La composition de la couche de rugosité a été également fixée à 50 % de a-Si:H + 50 % vide. Les paramètres de la fonction diélectrique (loi de dispersion de Tauc-Lorentz) de a-Si:H et les épaisseurs sont les paramètres d'ajustement. Afin de mettre en évidence la perte d'hydrogène lié pendant l'éclairement, la fraction d'hydrogène (F_H : Si-Si₃-H dans le modèle des tétraèdres) a été fixée

à 0 pour ce modèle. Une fois que nous avons obtenu les paramètres de la fonction diélectrique de a-Si:H, nous les injectons dans le modèle de la portion non éclairée. Celui-ci comporte une fraction de d'hydrogène et de vide variables, de même que l'épaisseur de la couche de rugosité. Si la fraction de vide calculée via ce second modèle est supérieure à 0 (marge d'erreur incluse), nous réajustons le modèle pour l'échantillon éclairé avec une quantité de vide différente.

Nous obtenons les structures représentées sur la figure II.10. La figure II.10a montre la composition de l'échantillon éclairé et la figure II.10b l'échantillon non-éclairé. La structure et la fonction diélectrique de a-Si:H utilisé sont représentées sur la droite de la figure II.10a. Les paramètres soulignés sont fixés, et les paramètres en gras italique sont variables lors de la modélisation.

(a) Eclairé

<u>a-Si:H 50%</u>	<u>F_v 50%</u>	(24.8 ± 0.6) Å (815 ± 3) Å
<u>a-Si:H 98%</u>	<u>F_v 2%</u>	
substrat de verre		

a-Si:H
$E_g = (1.697 \pm 0.006) \text{ eV}$
ϵ^∞ fixé à 1
$A = 210 \pm 3$
$E_0 = (3.58 \pm 0.01) \text{ eV}$
$C = 2.11 \pm 0.02$

(b) AsDep

<u>a-Si:H 50%</u>	<u>F_v 50%</u>	(13.5 ± 0.2) Å 815 Å
<u>a-Si:H (94.0 ± 0.3) %</u>	<u>F_H (5.3 ± 0.3) %</u> ; <u>F_v (0.7 ± 0.6) %</u>	
substrat de verre		

Fig. II.10 : Résultats de la modélisation des spectres d'ellipsométrie de pm-Si:H (a) éclairé pendant 6 heures et (b) non-éclairé.

Nous constatons une évolution de cette couche sous éclairage : la quantité d'hydrogène lié sous forme de tétraèdres Si-Si₃-H diminue, et la fraction de vide augmente. Nous pouvons confirmer ces résultats en laissant libres les paramètres qui prennent en compte les changements dus à l'éclairage par les paramètres de la formule de dispersion de Tauc-Lorentz décrivant a-Si:H. Pour cela, un deuxième modèle a été établi : sur un substrat de verre, nous représentons une couche de volume de a-Si:H homogène, de 815 Å d'épaisseur, et une couche de rugosité comportant 50 % de a-Si:H et 50 % de vide. Nous utilisons le même a-Si:H pour la rugosité et la couche de volume. Les résultats sont montrés dans le tableau II.1.

Sur la gauche on peut voir le modèle utilisé, et sur la droite le tableau regroupant les propriétés du matériau, éclairé ou non-éclairé.

modèle utilisé		paramètres Tauc-Lorentz de pm-Si:H (eV)					
a-Si:H 50 %	vides 50 %	E_g	ϵ^∞	A	E_0	C	
a-Si:H (propriétés variables)		Non-éclairé	1.71	1	213	3.58	2.21
substrat de verre		Eclairé	1.69	1	203	3.58	2.11

Tableau II.1 : Modèle proposé pour confirmer les résultats précédents (à gauche). Résultats de la seconde modélisation et évolution des caractéristiques du matériau sous éclairage (à droite).

Après l'éclairage, on constate :

- Une diminution du gap optique E_g , ce qui peut témoigner d'une perte d'hydrogène lié.
- Une diminution du paramètre A, qui peut être interprétée comme une diminution de la densité, ce qui est cohérent avec la formation de vides.
- Une diminution du paramètre C, que l'on peut interpréter comme une augmentation de l'ordre dans le matériau, ce qui va de pair avec une relaxation de la matrice a-Si:H.

Nous retrouvons ici l'effet déjà observé par F. Kail [6]. Les mesures d'ellipsométrie confirment le fait que de l'hydrogène lié sous forme de Si-Si₃-H a été redistribué, ou a effusé du matériau. Cette redistribution est accompagnée d'une restructuration du matériau, à savoir la diminution de la densité et augmentation de l'ordre. Toutefois, afin de minimiser le nombre de variables d'ajustement, nous n'avons pas identifié l'épaisseur sur laquelle s'est produite la restructuration.

3.3.2.b Etude par exodiffusion thermique de l'hydrogène

Les résultats précédents montrent que de l'hydrogène quitte le matériau, même en très faible quantité, et que celui-ci restructure la couche de a-Si:H en diffusant. Afin d'étudier plus en détail la répartition d'hydrogène dans les couches, nous avons effectué une étude par exodiffusion, sous une rampe de température constante de 10 °C/min. Nous avons effectué une mesure sur la portion éclairée par la diode laser, soit une zone d'environ 4 mm de côté, puis sur une portion de dimensions similaires située à 5 mm de la première. La figure II.11 montre

les spectres d'exodiffusion obtenus pour l'échantillon avant (a) et après (b) éclairage. Pour chaque courbe, une déconvolution en gaussiennes est proposée.

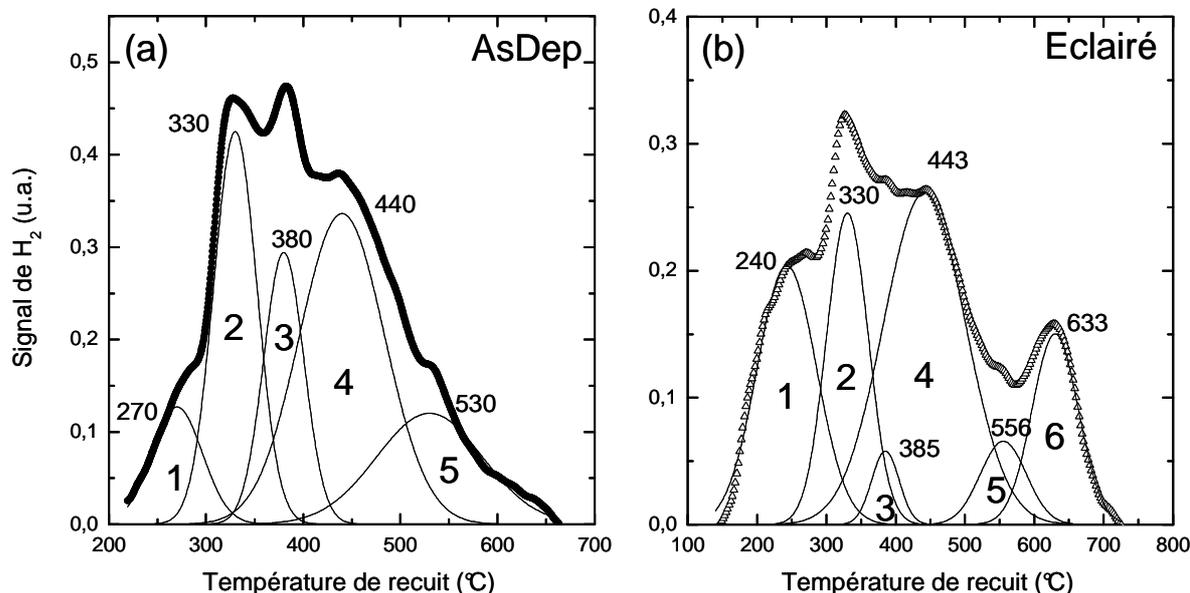


Fig. II.11 : Spectres d'exodiffusion pour a-Si:H non-éclairé (a) et éclairé (b). Les pics de déconvolution en gaussiennes sont représentés en traits pleins.

Les résultats de la déconvolution (position et surfaces des pics) sont présentés dans le tableau II.2 où sont représentées la température et la surface intégrée de chaque pic. Les marges d'erreur pour la position de chaque pic sont de l'ordre de ± 2 °C, et l'erreur faite sur la surface de chaque pic ne dépasse jamais 1 unité.

Pic n°	1 (~250°C)	2 (330°C)	3 (380°C)	4 (440°C)	5 (~530°C)	6 (>600°C)	Total
AsDep	270°C 8	330°C 24	380°C 15	440°C 37	530°C 16	- -	100
Eclairé	240°C 22	330°C 18	385°C 3	443°C 39	556°C 5	633°C 13	100

Tableau II.2 : Résultats de la déconvolution des spectres d'exodiffusion de Fig. II. 11.

Premièrement, on remarque que les surfaces intégrées des deux courbes d'exodiffusion sont identiques, c'est-à-dire que le contenu en hydrogène des deux échantillons est identique, aux erreurs expérimentales près. Ceci confirme le fait que la quantité d'hydrogène pouvant

quitter la couche de a-Si:H est extrêmement faible, quand elle peut être mesurée. Néanmoins, l'allure des deux spectres montre que l'éclairement sous lumière bleue a redistribué l'hydrogène dans la couche de a-Si:H.

L'allure des spectres suggère que le matériau n'a pas une structure totalement homogène. En effet, les spectres d'exodiffusion de a-Si:H que l'on peut relever dans la littérature [22] font état de deux pics : un premier situé à ~ 400 °C correspondant à Si-H situé à la surface de cavités internes, et un second à haute température à ~ 600 °C correspondant à H isolé dans la matrice amorphe. Nous avons une structure plus complexe, qui peut s'expliquer par la présence d'une très faible quantité de cristallites dans a-Si:H. En effet, bien que les conditions de dépôt sont celles de a-Si:H, il est possible de former des cristallites au cours du dépôt.

Le pic n° 1, situé à ~ 250 °C est habituellement attribué à H₂O désorbant de la surface de l'échantillon. En effet, l'échantillon est déposé sur du verre, et nous observons que l'eau adsorbée à la surface du substrat dégaze entre 100 °C et 250 °C. Puisque toutes les faces de l'échantillon (substrat, et surface de la couche de a-Si:H) désorbent, l'augmentation de 8 unités avant éclairage à 22 après l'éclairage semble difficile à justifier par une couche de rugosité plus épaisse. Nous émettons l'hypothèse qu'il s'agit dans ce cas d'hydrogène dont l'effusion est encore plus aisée que celle de Si-H₂ à la surface de vides internes. La littérature atteste de la présence d'hydrogène moléculaire déjà formé dans a-Si:H [23] et pouvant effuser par le biais d'un réseau de vides interconnectés à des températures basses [24].

Le pic n° 2 à 330 °C que nous attribuons à l'effusion à partir de cavités riches en chaînes polymériques (SiH₂)_n [22], perd en amplitude, tout comme le pic n° 3 à 380 °C attribué à l'effusion à partir de Si-H situés à la surface de cavités internes. Cependant, cette attribution a été faite sur la base d'un pic situé à ~ 400 °C, aussi notre pic n° 3 à 380 °C ne provient-il peut-être pas exactement du même processus.

Nous n'avons pas d'indication de la littérature concernant le pic n°4, à 440 °C, et il est tout à fait possible qu'il s'agisse du même processus de désorption que pour le pic n° 3. Une autre possibilité pour ce pic est qu'il soit dû à l'hydrogène piégé à la surface des cristallites. [25, 26].

Enfin, de par l'allure générale du spectre, le pic n° 5 à 530 °C provient vraisemblablement de la rupture de Si-H dans la matrice amorphe. Cependant, Roura *et al.* mesurent le pic correspondant à Si-H à ~ 600 °C [22].

Si nous partons de l'hypothèse que le pic n°1 est lié à l'effusion d'hydrogène qui était préalablement présent sous forme moléculaire, alors la perte d'amplitude des pics n° 2 et 3

signifie que nous avons formé des molécules pendant l'éclairement, en détruisant des liaisons Si-H situés dans des cavités. Ce processus peut être obtenu soit en recombinaison de deux atomes d'hydrogène adjacents et déjà présents à la surface d'une cavité, soit par la diffusion d'un H mobile dans le réseau jusque la surface de la cavité, puis recombinaison avec un H déjà présent.

Le transfert du pic n° 5 vers le pic n° 6 témoigne de la diminution de la quantité d'hydrogène lié dans la matrice amorphe et/ou une restructuration du matériau. Ce phénomène de perte d'hydrogène atomique lié sous forme de Si-Si₃-H a été constaté par ellipsométrie. Cependant, nous ne savons pas exactement à quoi correspond le pic n° 6.

Pour résumer, les mesures d'exodiffusion de l'hydrogène nous apprennent que, en plus des changements relativement importants dans la structure de la couche constatés par ellipsométrie (relaxation, réarrangement, augmentation de l'ordre), l'éclairement a redistribué de façon très significative le contenu de l'hydrogène : l'hydrogène faiblement lié à la surface des cavités a été possiblement converti en hydrogène moléculaire, alors que l'hydrogène contenu dans la matrice amorphe a pu évoluer vers des configurations plus stables.

4. Conclusion

Nous avons étudié *in situ* la diffusion de l'hydrogène dans a-Si:H, sous éclairage bleu. Nous avons réalisé et optimisé un système permettant de mettre en évidence le signal extrêmement faible correspondant à l'hydrogène effusant hors de la couche de a-Si:H. Des conditions expérimentales rigoureuses nous permettent d'exclure les sources d'hydrogène parasites, et de mettre en évidence l'hydrogène ne provenant que de l'échantillon. Les mesures suggèrent que la diffusion de l'hydrogène sous lumière bleue se fait au moins en partie sous forme moléculaire.

Des mesures *ex-situ* permettent de mettre en évidence les conséquences de cette diffusion de l'hydrogène sur le matériau. Les mesures d'ellipsométrie indiquent que le matériau a été relaxé par l'éclairement, et qu'une partie de l'hydrogène Si-H isolé contenu dans a-Si:H a été redistribué vers d'autres configurations plus stables dans le matériau (joints de grains, nanocristaux ?). Ceci est corroboré par les mesures d'exodiffusion thermique de l'hydrogène, qui montrent une redistribution de l'hydrogène : l'hydrogène se trouvant aux surfaces internes des cavités sous forme de Si-H ou de chaînes (Si-H₂)_n pourrait tout à fait avoir été converti en hydrogène moléculaire.

Enfin, nous formulons une hypothèse pour expliquer l'allure du spectre d'effusion sous lumière, et mesuré *in situ* (Fig. II.8) : Shinar et al. [27] suggèrent que la diffusion à longue portée de l'hydrogène atomique est limitée quand la teneur en micro-cavités du matériau dépasse une certaine valeur. Or l'hydrogène contenu sous forme de SiH₂ (pic n° 2 et/ou 3) témoigne de la présence de telles cavités dans l'échantillon. Lors de la restructuration du matériau par l'hydrogène atomique effusant, la formation de cavités, constatée par ellipsométrie, et étayée par exodiffusion, finit par limiter la dégradation, et bloque la diffusion de l'hydrogène atomique. Ceci pourrait expliquer que, lors de la mesure *in situ* (Fig. II.8), le signal de H₂ chute avant la fin de l'éclairement.

Pourtant, l'effusion se poursuit encore 1 heure après la fin de l'éclairement, ce qui indique que l'espèce diffusante n'a pas besoin d'apport d'énergie pour continuer à se mouvoir. Intuitivement, nous pouvons penser qu'il s'agit d'hydrogène moléculaire, car il n'interagit que très peu avec le réseau. Dans ce cas il pourrait s'agir d'hydrogène moléculaire qui se forme à partir des Si-H₂ présents dans les micro-cavités, puis effuse dans le matériau sans être gêné.

Yamasaki [5] propose une alternative en « l'hydrogène libre », dont le coefficient de diffusion est de l'ordre de 10^{-10} cm².s⁻¹. Cet « hydrogène libre » soutient l'hypothèse de la diffusion arrêtée par les micro-cavités de J. Shinar [27]. Cependant, cette hypothèse seule ne parvient pas à expliquer l'effusion d'hydrogène après l'arrêt de l'éclairement.

Le sujet est peu aisé, et les quantités très faibles que nous étudions ne nous permettent pas d'être catégoriques. Aussi émettons les questions suivantes à ce sujet : Si l'hydrogène H₂ mesuré in-situ sous éclairement provient bien de la couche de a-Si:H, quelle est sa provenance ? Si l'hydrogène atomique se recombine à l'intérieur de a-Si:H, au bout de quelle distance parcourue le fait-il ? Est-ce que cet H₂ provient des parois des cavités internes du matériau, ce qui correspondrait au transfert des pics 2 et 3 vers le pic 1 dans la figure II.11. Est-ce l'hydrogène atomique isolé, qui partant du volume de a-Si:H vers la surface libre finirait par se recombinaison puis partir dans l'enceinte sous vide (cette hypothèse est soutenue par le fait que l'effusion ralentit avant l'éclairement) ? A quoi correspond le mode de liaison de l'hydrogène du pic situé à > 600 °C ?

5. Bibliographie

- 1 G. Ganguly, I. Sakata, H. Okushi and A. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 277.
- 2 D.L. Staëbler and G.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) 292.
- 3 W.B. Jackson and J. Kakalios, *Phys. Rev.* **B 37** (1988) 1020.
- 4 T.A. Abtew and D.A. Drabold, *Phys. Rev.* **B 74** (2006) 085201.
- 5 S. Yamasaki, U.K. Das and T. Yasuda, *J. Non-Cryst. Solids* **299-302** (2002) 185.
- 6 F. Kàil, "*Etude in situ par ellipsométrie et spectrométrie de masse du transport de l'hydrogène dans a-Si:H : Cinétique de diffusion et modifications d structure*", Thèse de doctorat de l'Université de Reims–Champagne–Ardenne (2005).
- 7 M. Stutzmann, W.B. Jackson and C.C. Tsai, *Phys. Rev.* **B 32** (1985) 23.
- 8 R. Biswas, B.C. Pan and Y. Ye, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 205502.
- 9 H. Branz, *Solid State Commun.* **105** (1998) 387.
- 10 H. Branz, *Phys. Rev.* **B 59** (1999) 5498.
- 11 N. Kopidakis and E.A. Schiff, *J. Non-Cryst. Solids* **266** (2000) 415.
- 12 T.A. Abtew and D.A. Drabold, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) L1-L6
- 13 A. Fontcuberta i Morra and P. Roca i Cabarrocas, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **35** (2006) 165.
- 14 H.M. Cheong, S.H. Lee, B.P. Nelson, A. Mascarenhas and S.K. Deb, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 2686.
- 15 Y.-K. Kim and M.E. Rudd, *Phys. Rev.* **A 50** (1994) 3954.
- 16 W.Hwang, Y.-K. Kim and M.E. Rudd, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 2956.
- 17 Y.-K. Kim and M.E. Rudd, *Comments At. Mol. Phys.* **34** (1999) 293.
- 18 A. Chambers, R.K. Fitch and B.S. Halliday "*Basic vacuum technology*" Bristol, IOP (1998).
- 19 F. Pradère, M. Benslimane, M. Château, M. Bierry, M. Châtelet, D. Clément, A. Guilbaud, J.C. Jeannot, A. De Martino and H. Vach, *Rev. Sci. Instrum.* **65** (1994) 161.
- 20 C.G. Van de Walle, in: *Hydrogen in semiconductors*, ed. J.I. Pankove and N.M. Johnson (Academic Press, New-York, 1991) p 585.
- 21 O. Saadane, S. Lebib, C Longeaud, P. Roca i Cabarrocas and A. V. Kharchenko, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 9371.
- 22 P. Roura, J. Farjas, C. Rath, J. Serra-Mirales, E. Bertran and P. Roca i Cabarrocas, *Phys. Rev.* **B 73** (2006) 085203.

- 23 T. Su, P.C. Taylor, S. Chen, R.S. Crandall and A.H Mahan, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269** (2000) 195.
- 24 L. Khait, R. Weil, R. Beserman, W. Beyer and H. Wagner, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 9000.
- 25 A. Mahan, W. Beyer, D.L. Williamson, J. Yang and S. Guha, *Philos. Mag. Lett.* **80** (2000) 647.
- 26 B.C. Pan and R. Biswas, *J. Non-Cryst. Solids* **333** (2004) 44.
- 27 J. Shinar, R. Shinar, S. Mitra and J. Y. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2001.

Chapitre III

Transition amorphe/microcristallin dans a-Si:H sous un plasma d'hydrogène

1. Introduction.....	67
2. Interaction a-Si:H plasma d'hydrogène.....	67
2.1. Gravure de a-Si:H.....	67
2.2. Dépôt de $\mu\text{c-Si:H}$ par transport chimique sur a-Si:H de différents dopages.....	68
2.2.1. Conditions expérimentales.....	69
2.2.2. Etude par ellipsométrie cinétique.....	70
2.2.3. Evolution de la tension d'autopolarisation.....	71
2.2.4. Etude par ellipsométrie spectroscopique.....	72
2.2.5. Modèle de la couche $\mu\text{c-Si:H}$ à gradient d'indice.....	74
2.2.6. Cinétique de diffusion de l'hydrogène.....	75
2.2.7. Cinétique de formation de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$	76
3. Evolution de l'hydrogène au cours de la cristallisation.....	79
3.1. Etude ellipsométrique.....	80
3.2. Modèle optique.....	81
4. Modèle de diffusion de l'hydrogène.....	84
4.1. Cinétique de piégeage de l'hydrogène.....	86
4.1.1. Solution analytique.....	87
4.1.2. Longueur de diffusion de l'hydrogène.....	88
4.1.3. Profils de diffusion de l'hydrogène.....	90
4.1.4. Quantité d'hydrogène piégée.....	91
4.2. Cinétique de réémission de l'hydrogène.....	92
5. Vérification <i>ex situ</i> de l'évolution de l'hydrogène.....	94
6. Conclusion.....	96
7. Bibliographie.....	97

1. Introduction

La transformation de a-Si:H en $\mu\text{c-Si:H}$ par l'utilisation d'un plasma d'hydrogène à des températures beaucoup plus basses que la température de cristallisation de a-Si:H a fait l'objet d'un grand nombre de travaux [1–6]. Tous les modèles de croissance de $\mu\text{c-Si:H}$ [2, 7, 8] considèrent le fait que l'hydrogène atomique est un ingrédient indispensable dans l'obtention de $\mu\text{c-Si:H}$ par procédé PECVD. Cependant, son rôle exact dans le processus de croissance de $\mu\text{c-Si:H}$ fait encore l'objet de controverses. Ceci est dû en grande partie à la grande complexité du procédé PECVD : multiplicité des précurseurs à base de Si contribuant à la croissance de $\mu\text{c-Si:H}$, différentes réactions possibles de l'hydrogène avec la matrice de a-Si:H ...

Dans cette étude, nous abordons les effets induits par l'exposition d'une couche a-Si:H à un plasma H_2 . La diffusion de l'hydrogène et les modifications induites sur la structure du matériau sont suivies *in situ* par des mesures d'ellipsométrie cinétique et spectroscopique dans le domaine d'énergie allant du proche UV au proche IR. L'évolution au cours du temps de l'hydrogène incorporé par le plasma dans le matériau est interprété par un modèle unidimensionnel de diffusion de l'hydrogène limité par les pièges.

2. Interaction a-Si:H plasma d'hydrogène

Des études précédentes [9–11] réalisées au laboratoire ont montré que lorsque qu'une couche de a-Si:H est exposée à un plasma d'hydrogène, les modifications provoquées dépendent de l'état de "propreté" du réacteur de dépôt.

2.1. Gravure de a-Si:H

Si la boîte plasma ne comporte aucun dépôt de a-Si:H, le plasma a pour effet la gravure de la couche de a-Si:H. Le processus démarre par une diffusion de l'hydrogène dans a-Si:H pour former une sous-couche riche en hydrogène. La figure III.1 résume la cinétique de gravure. Une sous-couche riche en hydrogène commence à se former dès les premières secondes d'exposition au plasma H_2 . L'épaisseur de cette sous-couche, ainsi que son excès en hydrogène, augmentent pour atteindre un état stationnaire dépendant des conditions du plasma d'hydrogène (puissance RF, pression de H_2 , température) et du dopage de la couche de a-Si:H [9]. La gravure de a-Si:H, qui débute avec l'exposition au plasma, atteint sa vitesse maximale

quand l'état stationnaire de la sous-couche est atteint. La vitesse de gravure dépend des conditions du plasma H_2 et principalement de la température. Cette gravure continue jusqu'à la disparition complète de la couche de a-Si:H.

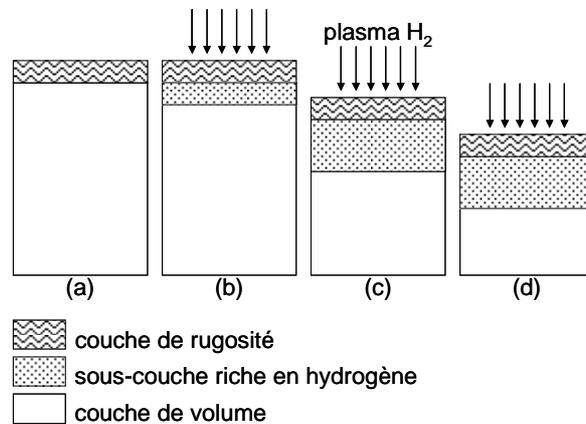


Fig. III.1 : Schéma résumant les effets d'un plasma H_2 sur a-Si:H : (a) couche de a-Si:H après son dépôt ; (b) formation de la sous-couche riche en hydrogène ; (c) la sous-couche riche en H atteint son épaisseur stationnaire et la gravure de a-Si:H débute ; (d) la gravure continue jusqu'à la disparition complète de la couche.

2.2. Dépôt de μc -Si:H par transport chimique sur a-Si:H de différents dopages

Lorsqu'un échantillon de a-Si:H est exposé à un plasma d'hydrogène dans une enceinte dont les parois sont préalablement recouvertes de a-Si:H, on assiste au dépôt d'une couche de μc -Si:H par transport chimique [12, 13]. Les parois du réacteur de dépôt, qui sont à une température plus basse que l'échantillon, sont gravées par l'hydrogène atomique du plasma. Les radicaux issus de cette gravure servent au dépôt de la couche de μc -Si:H. Les processus de gravure des parois et de réémission des radicaux SiH_n dans le plasma d'hydrogène ramène à une situation analogue à une forte dilution de silane dans l'hydrogène.

L'image en coupe par microscopie électronique à transmission (MET) de la figure III.2 est celle d'une couche de a-Si:H de type (p), de 190 nm d'épaisseur, déposée sur un substrat de GaAs et exposée à un plasma H_2 pendant 45 minutes. Cette image confirme la formation d'une couche de 65 nm d'épaisseur de μc -Si:H à la surface de a-Si:H. Le cliché de diffraction électronique de l'échantillon (en haut à gauche) confirme la cristallinité de la couche déposée.

La structure de la couche de μc -Si:H dépend de son épaisseur, mais aussi du substrat sur lequel s'effectue sa croissance. Ainsi, dans le cas d'un substrat de a-Si:H, la croissance de μc -Si:H se fait à partir d'une couche d'incubation pouvant atteindre plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur [14]. Habituellement, la fraction cristalline croît avec l'épaisseur, et la microstructure de la couche n'est pas uniforme le long de l'axe de croissance, ce qui peut

engendrer des effets indésirables sur les propriétés optoélectroniques de $\mu\text{c-Si:H}$. Le rôle exact de l'hydrogène dans le processus de cristallisation reste un sujet de controverse du fait de la grande complexité du procédé PECVD. Afin de réduire l'épaisseur de la couche d'incubation et de mieux contrôler l'uniformité de la cristallinité, certains auteurs ont utilisé un profil de dilution en hydrogène [15–17]. Ils obtiennent ainsi une fraction cristalline élevée accompagnée de bonnes propriétés structurales et électriques.

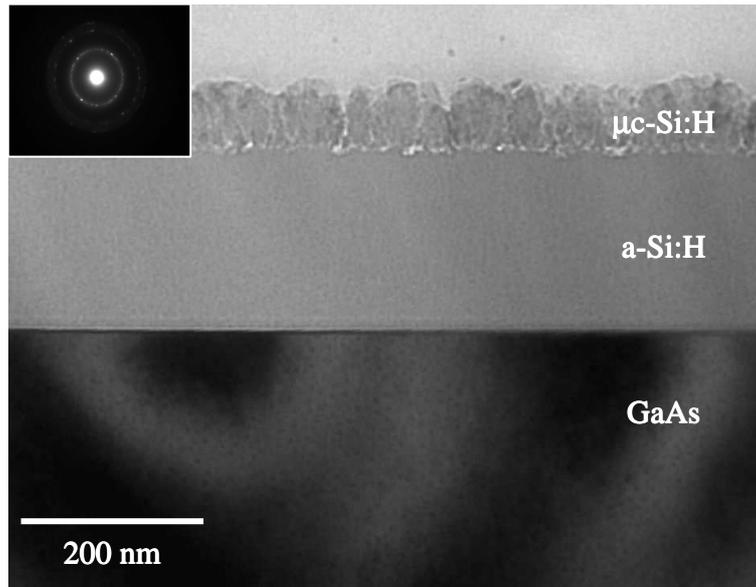


Fig. III.2 : Image en coupe par MET d'une couche de (p) a-Si:H de 190 nm d'épaisseur, déposée sur un substrat de GaAs et exposée à un plasma H_2 pendant 45 minutes. Ce traitement a conduit à la formation d'une couche de 65 nm d'épaisseur de $\mu\text{c-Si:H}$. L'insert montre le cliché de diffraction électronique de la couche microcristalline.

2.2.1. Conditions expérimentales

Le traitement au plasma H_2 est effectué immédiatement après le dépôt, de façon à ce que l'échantillon ne soit pas en contact avec l'atmosphère extérieure. Nous évitons ainsi la formation d'une couche de SiO_2 à la surface de l'échantillon, qui agirait comme une barrière contre la diffusion de atomes d'hydrogène [18]. Les modifications induites par le plasma H_2 sont caractérisées *in situ* par ellipsométrie. Pour l'ellipsométrie cinétique, la mesure est réalisée en temps réel pendant l'exposition au plasma d'hydrogène. Dans le cas des mesures spectroscopiques, le plasma est arrêté pendant le temps de l'acquisition de chaque spectre. Ce temps d'arrêt est de l'ordre de 10 minutes. Afin de garantir les conditions de transport chimique pendant chaque expérience de traitement au plasma d'hydrogène, les parois de la chambre de dépôt sont préalablement recouverts d'une épaisse couche de a-Si:H intrinsèque.

Les conditions de dépôt de l'échantillon et celles du plasma d'hydrogène sont résumées dans le tableau III.1.

	Plasma de dépôt			Plasma H ₂
	a-Si:H	(p) a-Si:H	(n) a-Si:H	
Débit	10 sccm SiH ₄			100 sccm H ₂
Gaz dopant		B(CH ₃) ₃	PH ₃	
Pression totale	70 mTorr	5 mTorr	5 mTorr	1 Torr
Puissance	3 W			30 W
Température	230 °C			230 °C

Tableau III.1 : Conditions de dépôt des échantillons a-Si:H et celles du plasma H₂ auquel ils ont été soumis.

2.2.2. Etude par ellipsométrie cinétique

La trajectoire ellipsométrique est une manière pratique de représenter l'évolution en fonction du temps des parties réelle $\langle \epsilon_1 \rangle$ et imaginaire $\langle \epsilon_2 \rangle$ de la pseudo-fonction diélectrique. La figure III.3 montre cette trajectoire à 4,2 eV durant 30 minutes d'exposition au plasma H₂ de couches a-Si:H de différents dopages. Le temps d'acquisition de chaque point est de 1 s. Deux raisons ont guidé le choix de l'énergie des photons (4,2 eV) à laquelle s'effectuait la mesure : d'une part, la profondeur de pénétration des photons à cette énergie ne dépasse pas une dizaine de nanomètres, ce qui rend notre mesure très sensible aux modifications proches de la surface de l'échantillon. D'autre part, l'épaule, situé à 4,2 eV dans le spectre de $\mu\text{-Si:H}$, rappelle la transition E₂ dans c-Si.

Les trois trajectoires ellipsométriques montrent une évolution en trois étapes : A partir du point de départ ($t = 0$), caractérisant le film de a-Si:H avant son exposition au plasma H₂, la courbe décroît, forme une boucle, puis décroît une deuxième fois. Cependant, alors qu'on note une certaine similitude entre les couches (i) a-Si:H et (n) a-Si:H, la couche (p) a-Si:H se distingue par une boucle très courte. Les temps t_1 et t_2 , correspondant respectivement au bas et au sommet de la boucle, confirment ce constat. En effet $t_1 = 5,50 ; 5,43$ et $3,25$ minutes et $t_2 = 11,20 ; 9,48$ et $6,10$ minutes pour les échantillons de type (i), (n) et (p), respectivement. Une telle décroissance de $\langle \epsilon_2 \rangle_{4,2 \text{ eV}}$ pour $0 < t < t_1$ peut être due soit à une diffusion de l'hydrogène dans la couche de a-Si:H, soit à une rugosification de la surface, voire les deux effets simultanément. Une augmentation de $\langle \epsilon_2 \rangle_{4,2 \text{ eV}}$ pour $t_1 < t < t_2$ peut signifier le contraire (hydrogène sortant de a-Si:H, et/ou atténuation de la rugosité), mais peut également

signifier l'apparition de l'épaule à 4,2 eV, témoin de la formation de cristaux. Pour finir, la seconde décroissance de la courbe peut être due à la gravure de a-Si:H si la réserve de radicaux SiH_n (provenant des parois) assurant le transport chimique commence à s'épuiser.

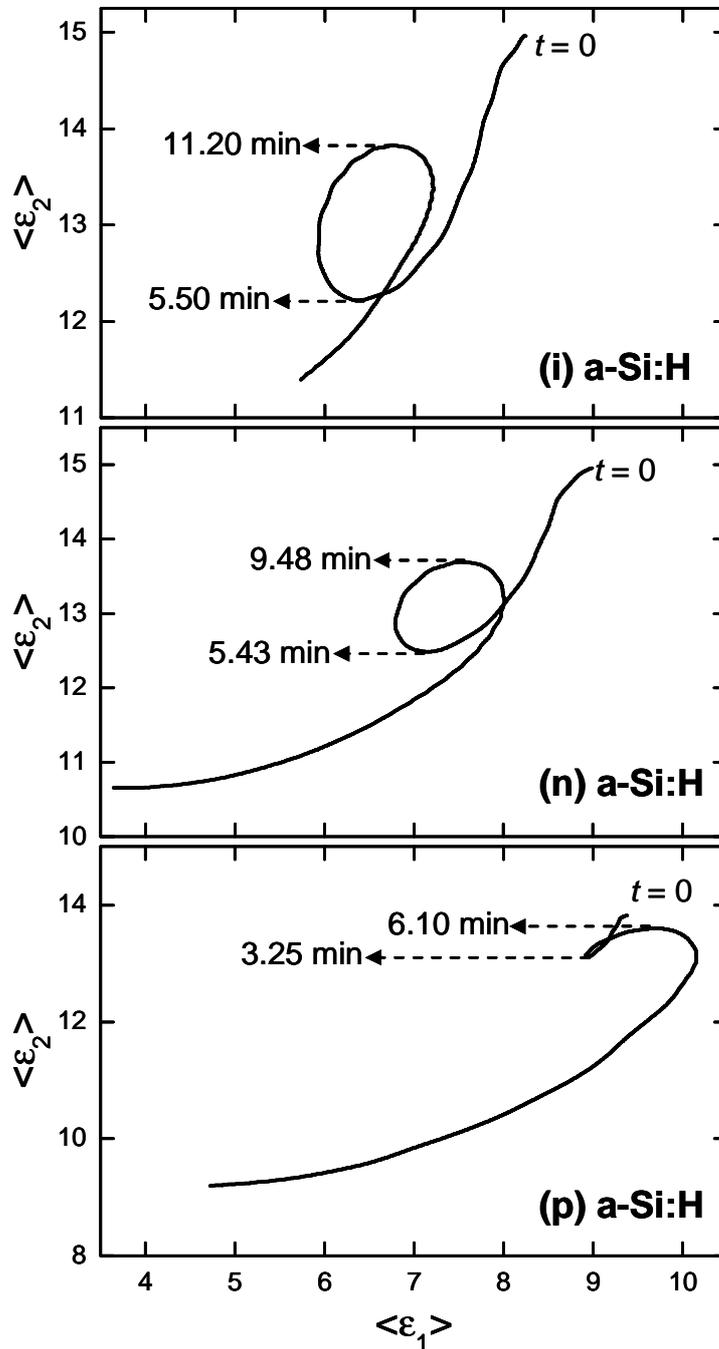


Fig. III.3 : Trajectoires ellipsométriques $\langle \epsilon_2 \rangle = f(\langle \epsilon_1 \rangle)$ à 4,2 eV durant 30 minutes d'exposition au plasma H_2 de couches de a-Si:H de différents dopages. Les flèches indiquent les temps t_1 et t_2 correspondant respectivement aux valeurs minimum et maximum de $\langle \epsilon_2 \rangle_{4,2 \text{ eV}}$.

2.2.3. Evolution de la tension d'autopolarisation

La figure III.4 montre l'évolution de la tension d'auto-polarisation (V_{dc}) au cours de l'exposition au plasma H_2 , pour les trois substrats de a-Si:H. Juste après l'allumage du plasma H_2 , les valeurs de V_{dc} commencent à croître rapidement en valeur absolue. Dans le cas des dopages (i) et (n), au bout d'une minute V_{dc} atteint une valeur de -110 V puis, la tendance s'inverse, tandis que pour l'échantillon de type (p), V_{dc} continue à augmenter en valeur absolue. Cette similitude entre les échantillons (i) et (n), ainsi que la particularité de l'échantillon de type (p) se retrouve donc aussi sur une des propriétés électriques de la décharge.

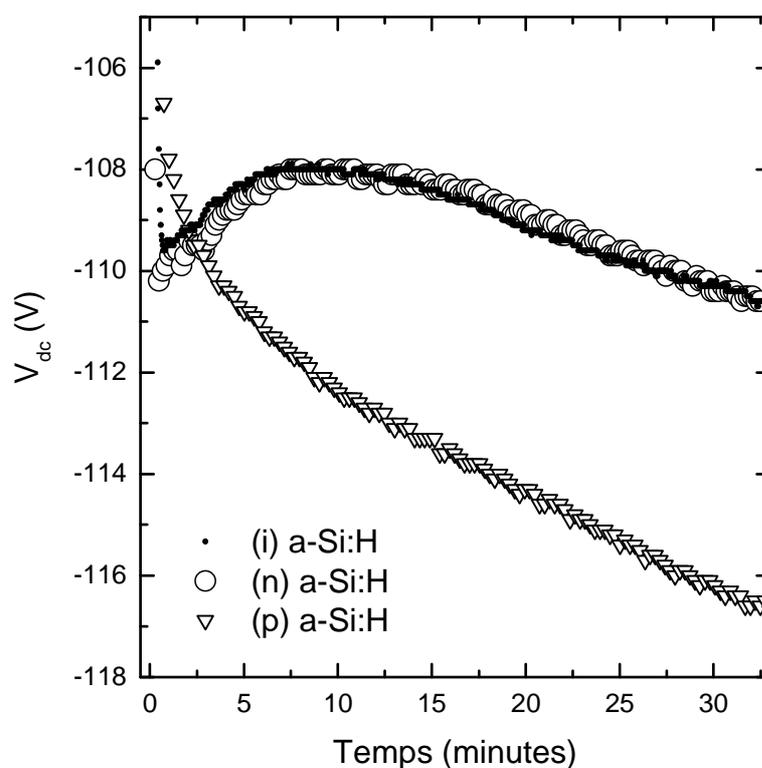


Fig. III.4 : Evolution de la tension d'auto-polarisation (V_{dc}) au cours d'exposition au plasma H_2 pour les trois substrats de a-Si:H.

2.2.4. Etude par ellipsométrie spectroscopique

La grande capacité de l'ellipsométrie à distinguer les phases amorphe et cristalline, y compris à l'échelle d'une couche de nucléation de quelques nanomètres, a fait que cette technique a été largement utilisée pour suivre la transition amorphe/microcristallin [1, 19–22]. Dans cette étude par ellipsométrie spectroscopique, nous avons soumis des couches de a-Si:H de ~ 200 nm d'épaisseur et de différents dopages à un plasma d'hydrogène dans des conditions

de transport chimique. Nous avons suivi *in situ* la transition amorphe/microcristallin par ellipsométrie en nous intéressant plus particulièrement à l'évolution de la couche microcristalline.

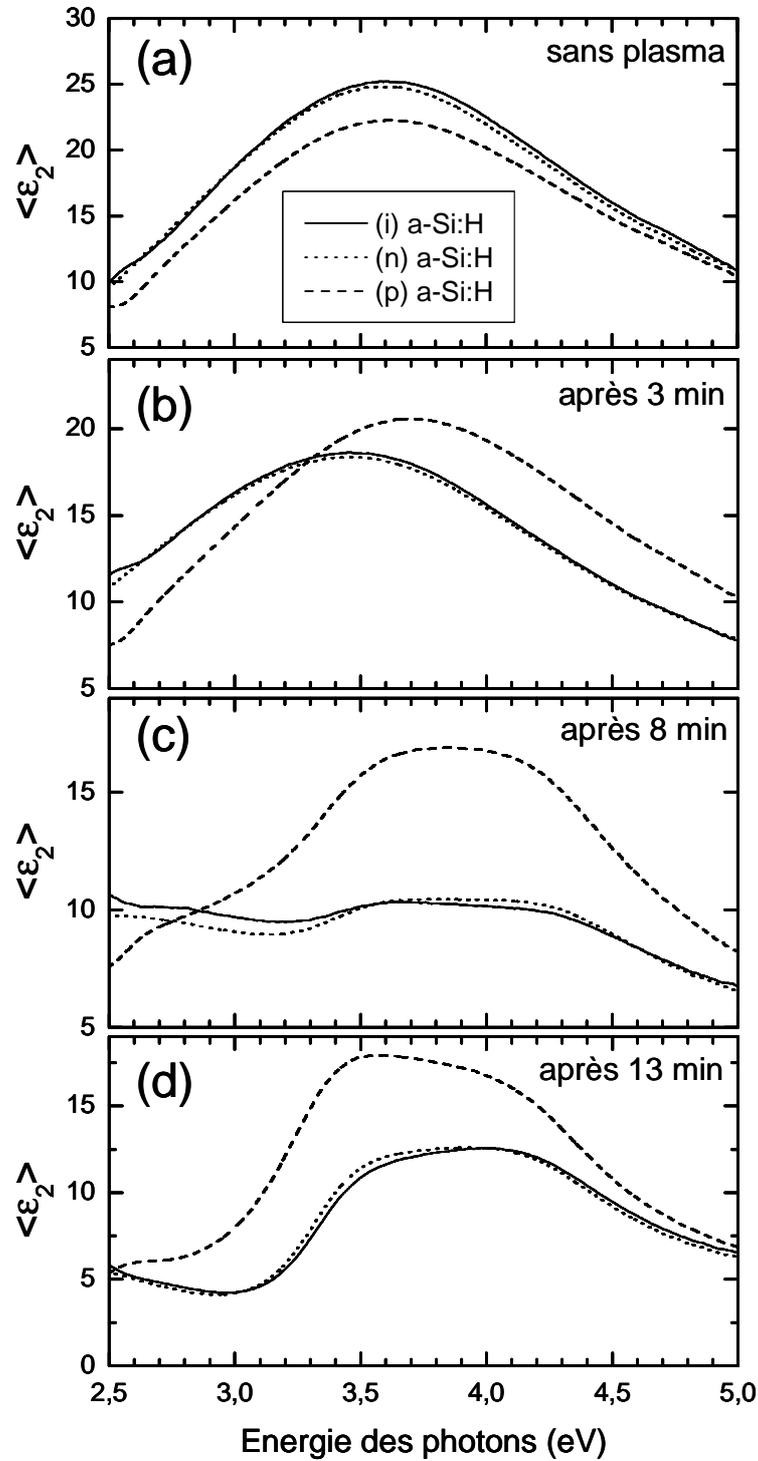


Fig. III.5: Spectres $\langle \epsilon_2 \rangle$ d'échantillons a-Si:H de dopages différents : (a) avant le plasma H_2 ; (b) après 3 min, (c) après 8 min et (d) après 13 min.

La figure III.5 représente les spectres $\langle \epsilon_2 \rangle$ des couches a-Si:H de différents dopages à différents temps d'exposition au plasma H₂. Si l'on compare les trois dopages, on retrouve la similitude entre l'échantillon intrinsèque et celui de type (n) quelle que soit la durée du traitement au plasma H₂. Avant leur exposition au plasma, les spectres $\langle \epsilon_2 \rangle$ des trois échantillons sont ceux d'un silicium amorphe typique, avec un pic large vers 3,6 eV. Son amplitude est légèrement plus faible dans le cas de (p) a-Si:H. En effet, le bore est connu pour affecter la matrice de a-Si:H beaucoup plus que le phosphore. Après 3 minutes de plasma, l'amplitude de $\langle \epsilon_2 \rangle$ décroît pour tous les échantillons. Pour (i) a-Si:H et (n) a-Si:H, cette décroissance est prononcée et s'accompagne d'un déplacement du pic large à 3,6 eV vers les basses énergies. Un léger déplacement vers les hautes énergies est observé pour (p) a-Si:H. Deux effets peuvent produire un tel affaissement du pic de $\langle \epsilon_2 \rangle$: une augmentation de rugosité de surface et/ou une diffusion de l'hydrogène dans le matériau. Dans le premier cas, l'affaissement de $\langle \epsilon_2 \rangle$ est accompagné d'un déplacement du pic vers les basses énergies alors que dans le second cas, c'est vers les hautes énergies que se déplace le pic [23, 24].

Après 8 minutes de plasma, l'allure des spectres $\langle \epsilon_2 \rangle$ change complètement, indiquant la transition amorphe/microcristallin. L'apparition d'un épaulement vers 4,2 eV, qui rappelle le pic E₂ dans le spectre du silicium cristallin, en est la meilleure preuve. Malgré une faible amplitude dans les cas (i) et (n), l'épaulement à 4,2 eV reste bien défini. La couche de (p) a-Si:H se distingue une fois de plus par une amplitude de $\langle \epsilon_2 \rangle$ plus importante, signe d'un matériau $\mu\text{c-Si:H}$ plus dense. Après 13 minutes de traitement au plasma d'hydrogène, l'épaulement à 4,2 eV devient plus prononcé, ce qui indique un meilleur arrangement dans la couche déposée, qui devient plus dense et plus cristallisée.

2.2.5. *Modèle de la couche $\mu\text{c-Si:H}$ à gradient d'indice*

Afin d'analyser les résultats de la figure III.5, nous avons utilisé le modèle optique de la figure III.6. Dans son état initial, l'échantillon est décrit comme une couche de a-Si:H recouverte d'une couche de rugosité, qui est composée de 50 % de matériau identique à celui du volume et 50 % de vide (Fig. III.6a). L'exposition au plasma H₂ va provoquer la formation d'une sous-couche riche en hydrogène, d'épaisseur d_H et d'excès en hydrogène f_H . En plus de cette sous-couche, une couche de $\mu\text{c-Si:H}$ va croître (Fig. III.6b).

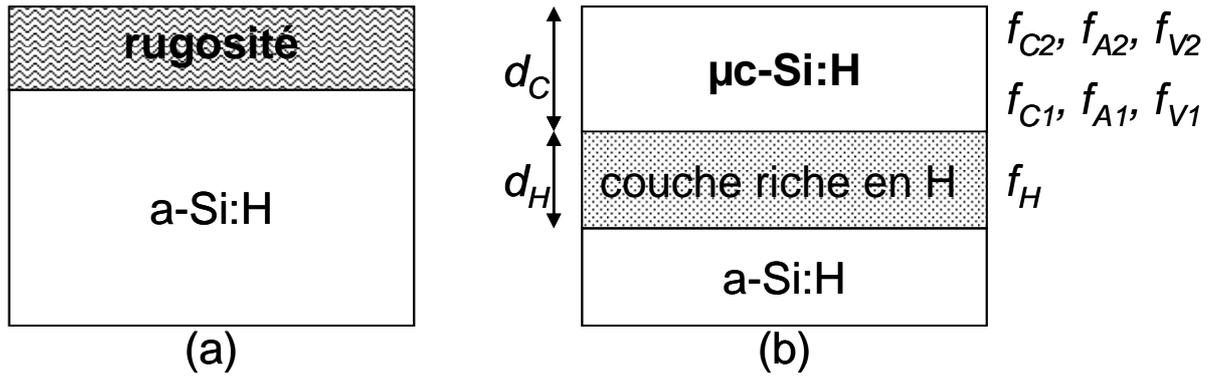


Fig. III.6 : Modèle optique utilisé pour interpréter les mesures d'ellipsométrie (a) avant et (b) pendant le traitement au plasma H_2 .

La couche de $\mu c\text{-Si:H}$ est habituellement elle-même représentée par une couche de volume homogène et une couche superficielle représentant la rugosité de surface. La couche de volume de $\mu c\text{-Si:H}$ est décrite par un mélange de 3 phases : du silicium polycristallin (f_C), du silicium amorphe (f_A) (même loi de dispersion que le matériau initial) et du vide (f_V). Cependant, la structure de la couche microcristalline est plus complexe puisque sa structure n'est, en général, pas homogène dans le sens de l'axe de croissance. Afin de tenir compte de cette complexité, nous allons la représenter par une couche d'épaisseur d_C et dans laquelle les fractions volumiques de silicium polycristallin, de silicium amorphe et de vide varient linéairement de f_{C1} , f_{A1} et f_{V1} , respectivement, sur la face arrière à f_{C2} , f_{A2} et f_{V2} , respectivement, sur la face avant (Fig. III.6b).

2.2.6. Cinétique de diffusion de l'hydrogène

La figure III.7 montre l'évolution au cours du traitement au plasma H_2 de l'épaisseur (d_H) et de l'excès d'hydrogène (f_H) pour les trois types d'échantillons. Ce genre d'évolution a été noté dans d'autres travaux antérieurs [10–13, 25]. Cependant, (p) a-Si:H se distingue par rapport aux deux autres par une croissance brutale de d_H jusqu'à 46 nm dès les premières minutes d'exposition au plasma H_2 , ainsi que par de fortes valeurs de f_H dépassant 40 %. En d'autres termes, le contenu en hydrogène dans la sous-couche riche en hydrogène passe d'un état initial de ~ 16 at. % à près de 22 at. % après l'exposition au plasma. Ces résultats s'accordent parfaitement avec une grande diffusivité de l'hydrogène dans un matériau de type (p). De plus, nous avons déjà mis en évidence l'effusion de l'hydrogène de (p) a-Si:H, une fois que commence la cristallisation [13, 25]. On retrouve cette influence du dopage de type (p) sur la figure III.7 à partir de 8 minutes de plasma, quand d_H et f_H amorcent une légère

décroissance. Nous reviendrons plus en détail sur ce comportement dans la partie III de ce chapitre. Pour les deux autres échantillons, l'hydrogène continue sa diffusion, donnant lieu à une légère augmentation de d_H avec un f_H plus ou moins constant.

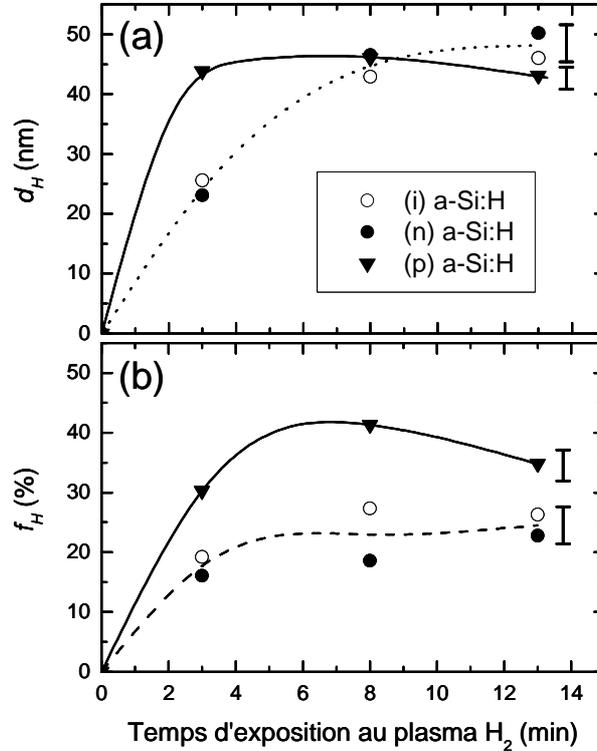


Fig. III.7 : Evolution de (a) l'épaisseur d_H et (b) l'excès en hydrogène f_H de la sous-couche riche en hydrogène pour les échantillons de différents dopages, en fonction du temps d'exposition au plasma H₂. Les segments indiquent la barre d'erreur maximum.

2.2.7. Cinétique de formation de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$

Les quatre paramètres structuraux de la couche $\mu\text{c-Si:H}$ (f_{C1} et f_{V1} à l'interface avec la sous-couche riche en hydrogène f_{C2} et f_{V2} à la surface libre) sont reportés sur la figure III.8 en fonction du temps d'exposition au plasma H₂. Nous avons aussi reporté la quantité de matière (amorphe et polycristalline) Q_{Si} contenue dans la couche $\mu\text{c-Si:H}$ et définie par:

$$Q_{Si} = \int_0^{d_C} (1 - f_V) dx = d_C (1 - \overline{f_V}) \quad (\text{III.1})$$

où $\overline{f_V}$ est la fraction de vide moyenne dans cette couche.

Concernant la partie inférieure de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$, l'allure des spectres de $\langle \epsilon_2 \rangle$ après 3 minutes de plasma H₂ (Fig. III.5b) est principalement celle de a-Si:H. Pourtant une

fraction cristalline de nucléation $f_{CI} \sim 21\%$ (Fig. III.8c), est présente dans (i) a-Si:H et (n) a-Si:H avec une fraction de vide de $\sim 50\%$ dans la couche microcristalline en croissance (Fig. III.8d). Dans le cas de (p) a-Si:H, la fraction cristalline de nucléation demeure encore négligeable et la fraction de vide vaut $\sim 20\%$ dans l'ensemble de la couche en croissance. D'après la figure III.8e, la quantité de Si dans cette couche est plus importante dans le cas de l'échantillon de type (p) (Q_{Si}^p) en comparaison à celle des échantillons intrinsèque et de type (n) ($Q_{Si}^{i,n}$). Après 8 minutes de plasma, une fraction cristalline de $\sim 20\%$ apparaît dans l'échantillon de type (p). Cette nucléation s'accompagne d'une augmentation importante de f_{V2} de 20 à 30 %.

Dans les échantillons (i) et (n), au même moment, f_{V1} croît fortement jusqu'à une valeur de 80 % sans cristallisation supplémentaire. Une porosité aussi importante doit être corrélée avec la valeur de saturation de $f_H \sim 20\%$ présente dans la sous-couche riche en hydrogène à ce moment-là (Fig. III.7b) et une grande vitesse de gravure dans ces deux matériaux. La diminution de f_{V2} jusqu'à 30 % doit être due au dépôt d'une phase amorphe.

L'apparition de nouveaux germes de nucléation et/ou la coalescence des crystallites fait croître f_{CI} jusqu'à 85 % et décroître f_{V1} à $\sim 15\%$ après 13 min de plasma dans l'échantillon de type (p). Nous remarquons que f_{V2} de l'ordre de 30 % dans les trois échantillons peut se traduire par l'augmentation de la rugosité de surface.

Il est intéressant de noter que le rapport $Q_{Si}^{i,n}/Q_{Si}^p$ est supérieur à celui des vitesses de dépôt $r_g^{i,n}/r_g^p$, principalement au début (à $t = 3$ minutes) du plasma H_2 . Par conséquent, le comportement particulier de l'échantillon de type (p) ne peut être attribué uniquement aux effets catalytiques du bore qui exalte la vitesse de dépôt de a-Si:H [26], à supposer que ces effets interviennent aussi pour le dépôt de $\mu\text{-Si:H}$. Il faut aussi signaler l'effet du bore dans la réduction de la vitesse de gravure dans a-Si:H et $\mu\text{-Si:H}$ [27]. En effet, le bore est suspecté d'augmenter la chimisorption de radicaux mobiles à base de Si et empêche ainsi la formation d'espèces volatiles telles que SiH_4 [27]. Les résultats de la figure III.8 montrent clairement que, quelle que soit le temps d'exposition au plasma H_2 , la couche de $\mu\text{-Si:H}$ qui croît sur le substrat de (p) a-Si:H est toujours plus compacte que celle déposée sur (i) a-Si:H et (n) a-Si:H. Cette plus grande densité, et donc résistance à la gravure, semble retarder la nucléation de la couche $\mu\text{-Si:H}$ [28, 29].

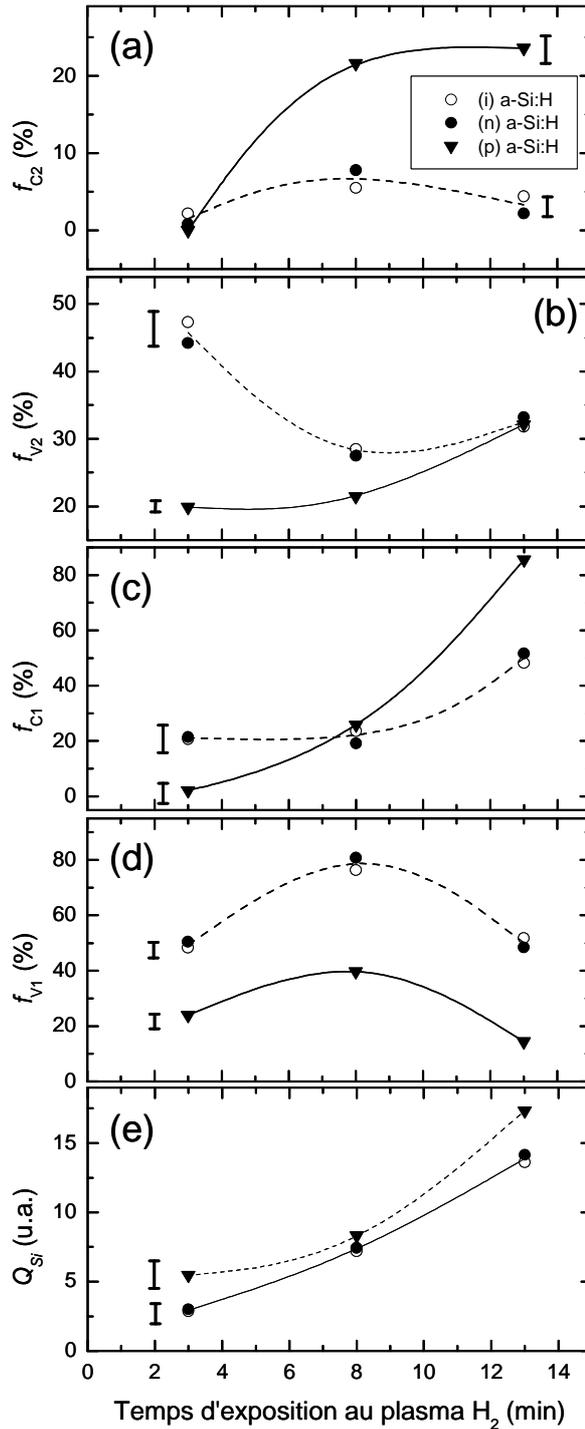


Fig. III.8 : Evolution en fonction du temps d'exposition au plasma H₂ des paramètres structuraux de la couche de μc-Si:H : (a) la fraction cristalline f_{C2} et (b) la fraction de vide f_{V2} du haut de la couche (c) la fraction cristalline f_{C1} et (d) la fraction de vide f_{V1} du bas de la couche, ainsi que (e) la quantité de Si Q_{Si} dans la couche. Les segments indiquent la valeur maximale de la marge d'erreur.

Il est connu que la nucléation se déclenche dans une couche de a-Si:H riche en hydrogène, et que les mécanismes de croissance des cristallites reposent sur l'hydrogène

présent dans la couche de nucléation. La plus forte diffusivité de l'hydrogène dans (p) a-Si:H fait que l'hydrogène y diffuse sur une plus grande profondeur, et met donc du temps pour atteindre une valeur élevée de f_H dans la sous-couche.

Les résultats de cette étude nous permettent de résumer la formation de couches microcristallines selon le schéma suivant :

- i) Diffusion de l'hydrogène sur 40 – 50 nm à l'intérieur substrat a-Si:H. Cette diffusion est plus rapide dans le cas du substrat de type (p) et donne lieu à un excès d'hydrogène atteignant 40 %.
- ii) Une plus grande vitesse de gravure dans le cas des échantillons (i) et (n) produit l'apparition précoce d'une couche de nucléation poreuse. La nucléation est plus tardive dans le substrat de type (p) et se produit dans une couche plus compacte.
- iii) L'effet de l'hydrogène sur les deux faces de la couche de $\mu\text{-Si:H}$ en croissance produit une non-uniformité en fraction cristalline et en vide dans l'axe de croissance. Cette non-uniformité est plus prononcée dans les cas (i) et (n) à cause d'une faible vitesse de dépôt et d'une grande vitesse de gravure. Les effets de réarrangement sur la structure continuent sur la face arrière de la couche de $\mu\text{-Si:H}$, produisant une densification et une meilleure cristallisation dans le cas de (p) a-Si:H. La surface libre de la couche de $\mu\text{-Si:H}$ reste plutôt amorphe alors qu'elle cristallise légèrement dans le cas du substrat de type (p). Ceci est probablement dû au fait que la vitesse de gravure est plus élevée pour les échantillons (i) et (n).

3. Evolution de l'hydrogène au cours de la cristallisation

L'étude précédente a montré la particularité du dopage de type (p) lors de l'exposition au plasma H_2 d'un échantillon a-Si:H. Cette particularité est due en partie au rôle du bore dans les vitesses de gravure et de dépôt, mais aussi à son rôle dans la grande diffusivité de l'hydrogène dans le matériau. Nous avons donc repris une étude plus fine d'une couche de (p) a-Si:H par ellipsométrie spectroscopique. Dans cette étude, l'attention est portée sur l'évolution de l'hydrogène incorporé par le plasma avant et après la transition amorphe/microcristallin. Grâce à un modèle simple et unidimensionnel de diffusion de l'hydrogène limitée par les pièges, nous allons apporter une explication à l'évolution de cette quantité d'hydrogène.

3.1. Etude ellipsométrique

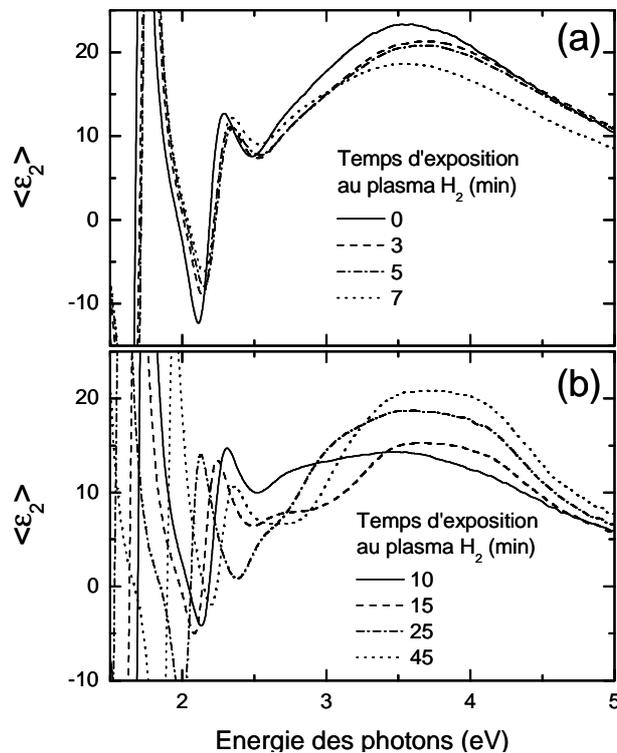


Fig. III.9 : Evolution de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique d'une couche de a-Si:H sous l'effet du plasma H₂ : (a) avant et (b) après la formation de la couche de μc-Si:H.

La figure III.9 montre l'évolution de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \epsilon_2 \rangle$ à différents temps d'exposition au plasma H₂. Juste après le dépôt, le spectre $\langle \epsilon_2 \rangle$ est typique d'un silicium amorphe avec un large pic vers 3,6 eV. Pour des temps d'exposition t tels que $t < 7$ min (Fig. III.9a), un léger déplacement des franges d'interférence vers les basses énergies indique une diminution de l'épaisseur du film due à la gravure par le plasma. De plus, la diffusion de l'hydrogène à travers la couche de a-Si:H produit un affaissement du pic de $\langle \epsilon_2 \rangle$ accompagné d'un léger déplacement vers les hautes énergies. Après 10 minutes de plasma, l'amplitude du pic de $\langle \epsilon_2 \rangle$ atteint sa plus faible valeur, ce qui indique la formation de la couche poreuse qui sert de couche d'incubation pour les cristallites. Au-delà d'un temps d'exposition de 15 min (Fig. III.9b), le spectre de $\langle \epsilon_2 \rangle$ se transforme en celui de μc-Si:H, avec l'apparition d'un épaulement vers 4,2 eV. La croissance d'une couche de μc-Si:H entraîne le déplacement de franges d'interférence vers les basses énergies, cette fois-ci synonyme d'une augmentation de l'épaisseur de l'échantillon. Simultanément, une augmentation du pic de $\langle \epsilon_2 \rangle$ traduit des modifications et des réarrangements dans la couche déposée : celle-ci bascule vers un μc-Si:H plus dense.

3.2. Modèle optique

Les spectres d'ellipsométrie de la figure III.9 ont été analysés en utilisant le modèle optique de la figure III.10. Contrairement au modèle de la figure III.6, et afin de limiter le nombre des paramètres d'ajustement, nous avons considéré une couche microcristalline homogène. Nous rappelons que notre intérêt dans cette étude sera essentiellement porté sur l'étude de l'évolution de l'hydrogène dans la couche pendant le traitement au plasma H_2 . La figure III.11 est un exemple de la qualité des ajustements des spectres expérimentaux par le modèle de la figure III.10.

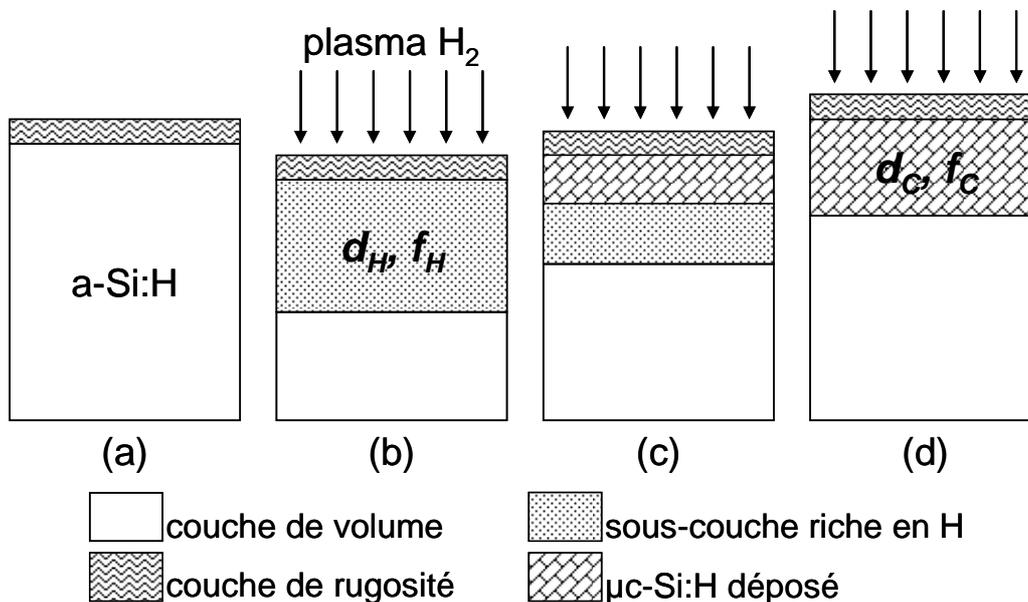


Fig. III.10 : Modèle optique utilisé pour interpréter les spectres ellipsométriques de la figure III.9 : (a) la couche de a-Si:H est constituée d'un couche de volume et d'une rugosité de surface. (b) formation de la sous-couche riche en hydrogène et gravure de a-Si:H. (c) et (d) lorsque le dépôt de μ c-Si:H commence, la sous-couche riche en H commence à disparaître.

Sur la figure III.12 nous avons représenté l'évolution en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène de :

- l'épaisseur totale de la couche (d_{Totale}) ainsi que celle du volume de l'échantillon non affecté par le traitement plasma (d_{Bulk}) (Fig. III.12a),
- l'épaisseur de la sous-couche riche en hydrogène (d_H) et l'excès d'hydrogène incorporé par le plasma (f_H) (Fig. III.12b),
- l'épaisseur de la couche microcristalline déposée (d_C) et sa fraction cristalline (f_C) (Fig. III.12c).

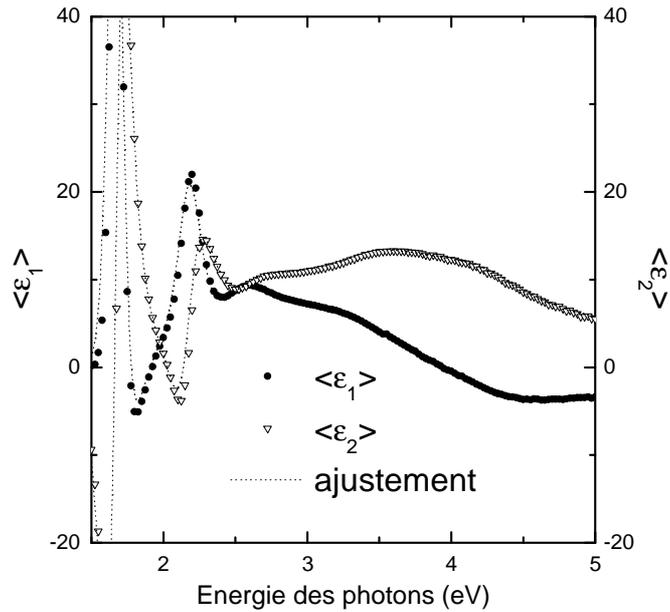


Fig. III.11 : Exemple de la qualité d'ajustement des spectres ellipsométriques à l'aide du modèle optique de la figure III.10.

La figure III.12a montre que pendant les premières minutes d'exposition de a-Si:H au plasma d'hydrogène, l'épaisseur totale (d_{Totale}) et l'épaisseur du volume de la couche (d_{Bulk}) décroissent. Le premier effet traduit une gravure de l'échantillon avec une vitesse moyenne de $\sim 1 \text{ nm.min}^{-1}$, pendant 5 – 6 minutes. Le second effet est à associer à la formation de la sous-couche riche en hydrogène. Au bout d'un temps $T_I = 5 - 6$ minutes, la tendance d'évolution de l'épaisseur totale de l'échantillon s'inverse. Sa croissance est due au dépôt par transport chimique d'une couche de $\mu\text{c-Si:H}$ à une vitesse moyenne de $1,6 \text{ nm.min}^{-1}$.

Les deux paramètres qui caractérisent cette sous-couche, d_H et f_H , montrent une évolution en 3 étapes (Fig. III.12b) :

- i) une augmentation rapide pendant 1 – 2 minutes,
- ii) un plateau jusqu'à $t = 9 - 10$ minutes où $d_H \sim 23 \text{ nm}$ et $f_H \sim 24 \%$,
- iii) une chute abrupte vers 0 au bout de 1 – 2 minutes.

Cette cinétique de formation de la sous-couche riche en hydrogène, ainsi que la valeur de l'excès d'hydrogène en régime stationnaire, ont été déjà observés dans le cas d'une simple gravure de a-Si:H par un plasma d'hydrogène [10, 11]. Dans le cas de (p) a-Si:H, un excès de 24 % d'hydrogène fait passer le contenu d'hydrogène de 16 at.% avant le plasma d'hydrogène à 20 at.% après l'exposition au plasma H_2 .

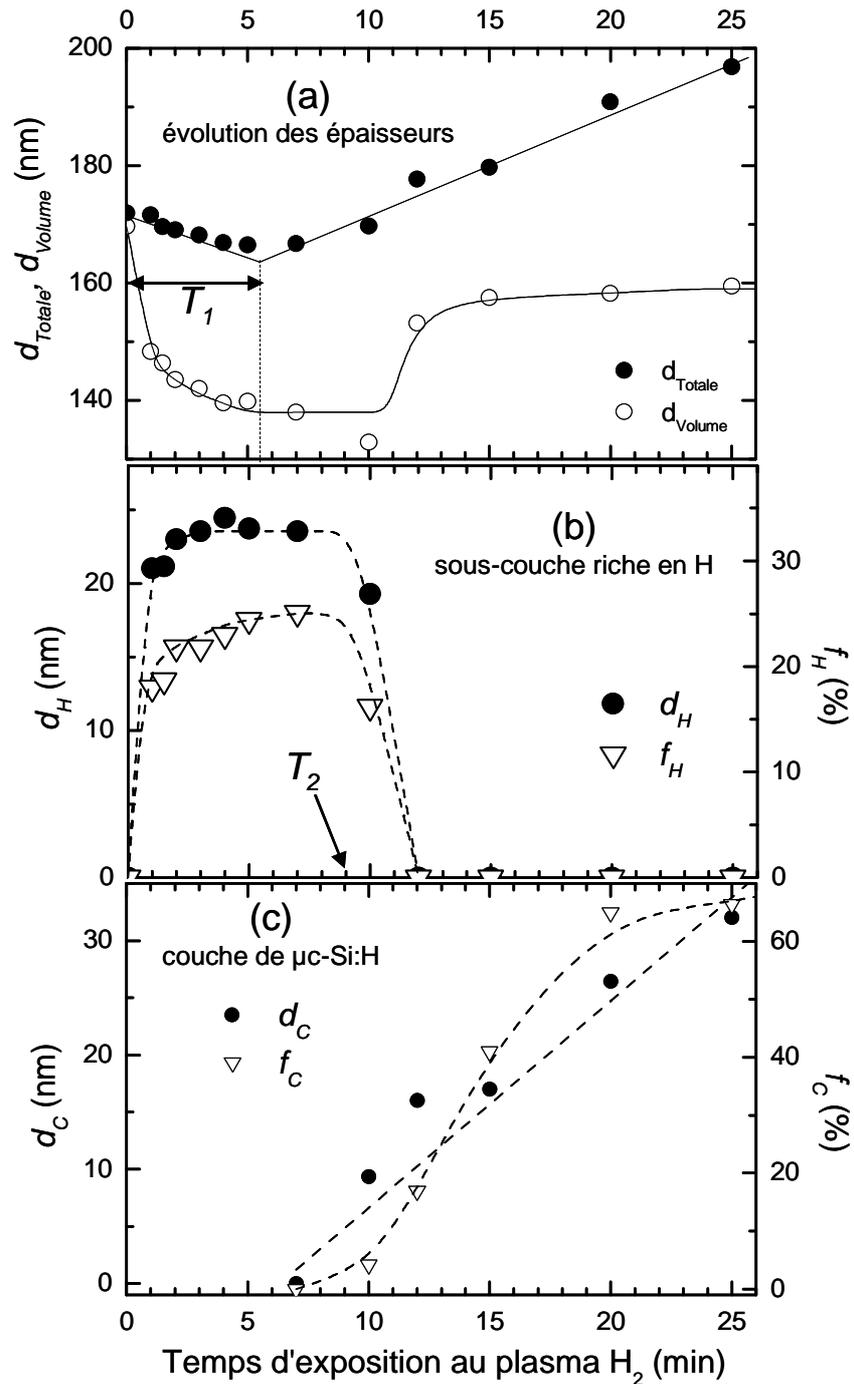


Fig. III.12 : Evolution en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène de : (a) l'épaisseur totale de la couche (d_{Totale}) ainsi que celle du volume de l'échantillon non affecté par le traitement plasma (d_{Volume}), (b) l'épaisseur de la sous-couche riche en hydrogène (d_H) et l'excès d'hydrogène incorporé par le plasma (f_H) et enfin (c) l'épaisseur de la couche microcristalline déposée (d_C) et sa fraction cristalline (f_C). Les flèches indiquent la durée T_1 de gravure et le temps T_2 au bout duquel commence l'effusion de l'hydrogène.

Les deux premières étapes de la cinétique de formation de la sous-couche riche en hydrogène englobent la phase de gravure [30] et le début de la phase de dépôt de $\mu\text{c-Si:H}$ par

transport chimique [31, 32]. Sa disparition, synonyme d'une effusion de l'hydrogène hors de l'échantillon, est en complète contradiction avec la diffusion attendue sous un plasma d'hydrogène maintenu. L'étape de disparition de la sous-couche riche en hydrogène commence avec le dépôt d'une couche $\mu\text{c-Si:H}$ de ~ 25 nm d'épaisseur, contenant 20 – 30 % de fraction cristalline (Fig. III.12c). L'effusion de l'hydrogène de l'échantillon est aussi visible à travers l'augmentation de ~ 20 nm de la couche de volume (d_{Volume}).

Cette relation entre évolution de la quantité d'hydrogène et apparition d'une phase cristalline a déjà été observée par d'autres auteurs. Ainsi, en utilisant des mesures *in-situ* d'ellipsométrie et d'absorption infrarouge, Fujiwara *et al.* ont étudié des couches à partir desquelles se produit la nucléation de $\mu\text{c-Si:H}$, à partir d'un plasma de SiH_4 dilué dans H_2 [33]. Ils ont montré que la formation de $\mu\text{c-Si:H}$ ralentissait l'incorporation de liaisons Si-H et Si-H₂ dans la couche de a-Si:H. En exposant une couche de a-Si:H fraîchement déposée à un plasma d'hydrogène, Katiyar et Abelson ont observé une diminution de la bande d'absorption IR à 2000 cm^{-1} (liaisons Si-H) qui accompagne la formation de $\mu\text{c-Si:H}$ sur la couche de a-Si:H [31]. Dans le modèle de recuit chimique, pour expliquer la transformation de a-Si:H vers $\mu\text{c-Si:H}$ en phase solide, la formation de $\mu\text{c-Si:H}$ est corrélée à l'effusion de l'hydrogène du matériau. L'énergie libérée par la recombinaison de deux atomes H et la formation d'une molécule H_2 sert à augmenter la relaxation du réseau de silicium et la croissance de cristallites. Nos résultats expérimentaux de la figure III.12 indiquent plutôt que l'effusion de l'hydrogène est une conséquence et non la cause de la croissance de $\mu\text{c-Si:H}$. C'est ce que nous allons développer à travers le modèle de diffusion limitée par le piégeage de l'hydrogène qui suit.

4. Modèle de diffusion de l'hydrogène

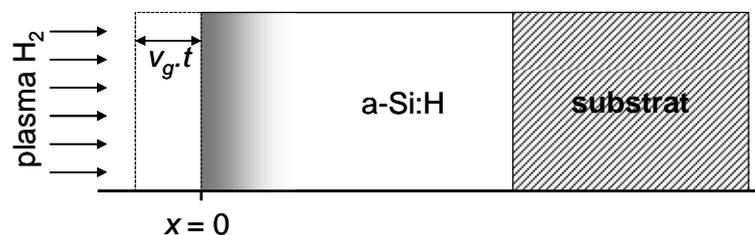


Fig. III.13 : Représentation schématique de la diffusion de l'hydrogène dans a-Si:H et de la gravure (à v_g constante).

Afin d'interpréter les résultats de la figure III.12 sur l'évolution de l'hydrogène dans la couche a-Si:H pendant son exposition au plasma H_2 , nous allons étudier la formation de la

sous-couche riche en hydrogène dans le cadre d'un modèle unidimensionnel à travers un milieu semi-infini ($x \geq 0$), schématiquement représenté sur la figure III.13. L'hydrogène mobile $C_m(x,t)$ peut être immobilisé et relâché par des pièges à hydrogène de densité N_τ . Les fréquences de capture et de réémission sont respectivement α_τ et α_r . La surface de la couche de a-Si:H est fixée à la position $x = 0$ et le substrat à $x \rightarrow \infty$. Une fois le dépôt de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$ commencé, la position $x = 0$ indiquera l'interface $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$.

Si on ne tient pas compte du phénomène de gravure (déplacement de la surface à la vitesse V_g), les concentrations d'hydrogène mobile $C_m(x,t)$ et piégé dans la couche $C_\tau(x,t)$ vérifient le couple d'équations aux dérivées partielles suivant :

$$\frac{\partial C_m(x,t)}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C_m(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial C_\tau(x,t)}{\partial t} \quad (\text{III.2})$$

$$\frac{\partial C_\tau(x,t)}{\partial t} = \alpha_\tau \left[1 - \frac{C_m(0)}{N_\tau} C_\tau(x,t) \right] C_m(x,t) - \alpha_r C_\tau(x,t) \quad (\text{III.3})$$

où les concentrations $C_m(x,t)$ et $C_\tau(x,t)$ sont normalisées par rapport à la concentration d'hydrogène mobile à la surface $C_m(0)$ et D_H représente le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la couche de a-Si:H. La fréquence de piégeage α_τ peut être reliée à la densité de pièges N_τ et leur rayon de capture R_τ par [34]:

$$\alpha_\tau = 4\pi R_\tau D_H N_\tau \quad (\text{III.4})$$

Le modèle comporte certaines limites et simplifications que nous rappelons ici :

- i) Le but du modèle est d'interpréter l'évolution de la sous-couche riche en hydrogène pendant l'exposition au plasma H_2 sans prendre en compte le processus de dépôt de la couche microcristalline.
- ii) Les équations (III.2) et (III.3) concernent l'excès d'hydrogène incorporé dans la couche de a-Si:H sous l'effet du plasma H_2 . L'hydrogène initialement présent dans la couche (~ 16 at.%) n'est pas concerné.
- iii) Bien que des valeurs très élevées de D_H ($> 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ont été rapportées pendant les premiers instants d'exposition au plasma d'hydrogène [18, 35-37], nous allons supposer une valeur constante de D_H durant toute l'exposition au plasma. De plus, nous ne

considérerons pas l'éventuelle dépendance de D_H avec la concentration d'hydrogène [38].

- iv) Nous ne considérerons qu'un seul niveau d'énergie pour les pièges, dont la densité est constante et uniforme N_τ . Nous ne ferons aucune allusion à la nature microscopique des sites de piégeage de l'hydrogène. Ainsi, contrairement à certains modèles de diffusion de l'hydrogène dans (p) a-Si:H [39], nous ne ferons pas de différence entre un atome dopant, qui peut capturer un ou plusieurs atomes d'hydrogène, et les autres types de pièges.
- v) Les équations (III.2) et (III.3) ne tiennent pas compte de l'état de charge de l'hydrogène qui diffuse, bien que des études récentes suggèrent que H serait majoritairement chargé positivement dans (p) a-Si:H [40–43]. Un effet de champ électrique (dû par exemple au champ électrique local à l'hétérojonction $\mu\text{-Si:H/a-Si:H}$) n'est pas à exclure [44].
- vi) Nous allons associer l'excès d'hydrogène dans la sous-couche à la concentration $C_A(x,t)$ d'hydrogène piégé [11]. En effet, seul l'hydrogène lié (et donc piégé) donne une contribution significative à la fonction diélectrique de l'échantillon [18].

4.1. Cinétique de piégeage de l'hydrogène

D'après la figure III.12b, la formation de la sous-couche riche en hydrogène correspond à la phase où le processus de piégeage est prépondérant. Si nous négligeons le terme de réémission dans l'équation (III.3), cette dernière peut être facilement intégrée, et donner l'expression suivante de $C_A(x,t)$:

$$C_A(x,t) = \frac{N_\tau}{C_m(0)} \left[1 - \exp \left(-\alpha_\tau \frac{C_m(0)}{N_\tau} \int_0^t C_m(x,t') dt' \right) \right] \quad (\text{III.5})$$

Afin de trouver une solution analytique de $C_m(x,t)$ dans l'équation (III.2), nous allons abandonner le terme couplé $C_m(x,t) \cdot C_A(x,t)$ de l'équation (III.3). Cette simplification revient à une surestimation de la fréquence de piégeage α_τ .

Au début de l'exposition au plasma d'hydrogène, les conditions initiales pour les équations (III.2) et (III.3) sont : $C_m(x,0) = C_m(0)$ pour $x \leq 0$, $C_m(x,0) = 0$ pour $x > 0$ et $C_A(x,0) = 0$. Comme l'épaisseur de l'échantillon demeure toujours beaucoup plus grande que la

longueur de diffusion L_D de l'hydrogène, nous pouvons considérer les conditions aux limites $C_m(\infty, t) = 0$ et $C_t(\infty, t) = 0$ pour $t \geq 0$. La formation rapide (de l'ordre de la minute) de la sous-couche riche en hydrogène (Fig. III.12b) indique que, dans le terme exponentiel de l'équation (III.5), le facteur en temps prend des valeurs importantes. Ceci voudrait dire que le rapport $C_m(0)/N_\tau$ doit être grand. En effet, dans les conditions dites "normales" d'un plasma d'hydrogène non atténué, le flux d'hydrogène atomique à la surface de l'échantillon est de l'ordre de $10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ [45]. Pour une vitesse de gravure de $1 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, on s'attend à une concentration d'hydrogène mobile à la surface $C_m(0) > 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. De plus, des valeurs aussi importantes que $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ont été expérimentalement mesurées pour la concentration de l'hydrogène en surface [38, 46–49].

Dès la formation des premiers germes microcristallins, les atomes d'hydrogène provenant du plasma seront plutôt impliqués dans la croissance des grains microcristallins et par conséquent, seront de moins en moins nombreux à atteindre l'interface $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$. Ceci pourrait expliquer la corrélation entre l'arrêt de l'incorporation de l'hydrogène dans l'échantillon et croissance par transport chimique de la couche microcristalline [48]. Selon cette hypothèse, une fois que commence la croissance de $\mu\text{c-Si:H}$ à $t = T_1 = 5 \text{ min}$ (Fig. III.12c), de moins en moins d'atomes d'hydrogène vont atteindre l'interface $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$. Au bout d'un certain temps θ , plus aucun atome d'hydrogène n'atteindra l'interface $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$. Ceci peut être exprimé par la condition aux limites suivante :

$$C_m(0, t) = \begin{cases} C_m(0) & t \leq T_1 \\ C_m(0) \exp\left(-\frac{t-T_1}{\theta}\right) & t > T_1 \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

4.1.1. Solution analytique

Avec les différentes approximations précédemment mentionnées et les conditions initiales et aux limites indiquées, une solution analytique à l'équation (III.2) peut être trouvée :

$$C_m(x, t) = \begin{cases} C_m(0) f(x, t, \infty) & t \leq T_1 \\ C_m(0) (f(x, t, \infty) + f(x, t-T_1, \theta) - f(x, t-T_1, \infty)) & t > T_1 \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

avec la fonction $f(x, t, \theta)$ définie par :

$$f(x,t,\theta) = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \left[\exp\left(x \sqrt{\frac{\alpha_\tau - \frac{1}{\theta}}{D_H}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_H t}} + \sqrt{\left(\alpha_\tau - \frac{1}{\theta}\right) t}\right) + \exp\left(-x \sqrt{\frac{\alpha_\tau - \frac{1}{\theta}}{D_H}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_H t}} - \sqrt{\left(\alpha_\tau - \frac{1}{\theta}\right) t}\right) \right] \quad (\text{III.8})$$

4.1.2. Longueur de diffusion de l'hydrogène

Malgré son expression compliquée en apparence (Eqs. (III.5), (III.7) et (III.8)), le profil de $C_i(x)$ montre une décroissance de forme exponentielle comme nous le verrons plus loin. Ce type de comportement a été vérifié expérimentalement par des mesures de SIMS. La figure III.14 montre le profil en profondeur de deutérium mesuré par SIMS, dans une couche de a-Si:H intrinsèque. Cet échantillon a été déposé dans les mêmes conditions que celles de notre (i) a-Si:H (Tableau III.1), sur un substrat de verre recouvert de Cr puis exposé à un plasma de D_2 pendant 15 minutes, dans des conditions analogues à celles mentionnées dans le tableau III.1 pour le plasma H_2 . Après le traitement au plasma D_2 , l'échantillon est recouvert d'une couche de 30 à 40 nm de a-Si:H, étant donné que la mesure SIMS ne donne pas de bonne précision sur les premiers nanomètres étudiés (régime transitoire, contamination de la surface, etc...)

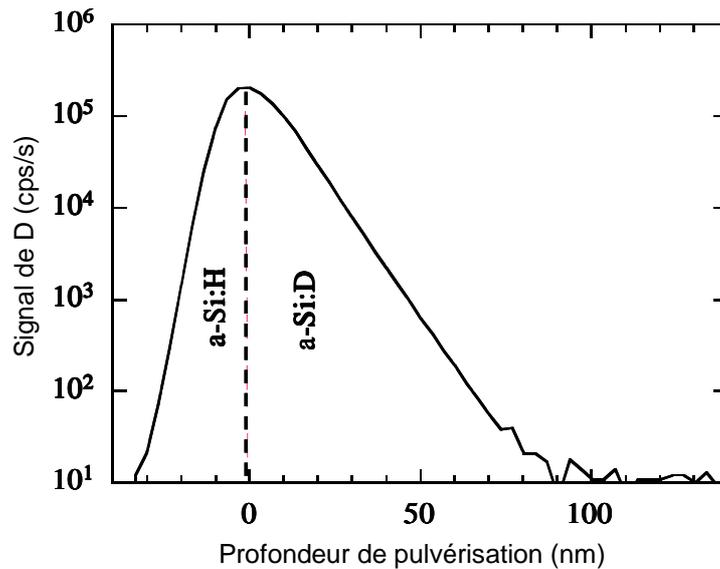


Fig. III.14 : Profil de D mesuré par SIMS dans une couche de a-Si:H intrinsèque déposée sur un substrat de verre recouvert de Cr, et exposée à un plasma D_2 pendant 15 minutes. L'échantillon a été ensuite recouvert d'une couche de 30 à 40 nm de a-Si:H.

La forme exponentielle de $C_{\tau}(x)$ (voir Fig. III.16) nous autorise à définir une longueur effective de diffusion L_D par :

$$\frac{C_{\tau}(L_D, t)}{C_{\tau}(0, t)} = \frac{1}{e} \quad (\text{III.9})$$

L'estimation de cette longueur de diffusion L_D avec l'épaisseur d_H de la sous-couche riche en hydrogène, nous permet de déterminer le coefficient de diffusion D_H ainsi que la fréquence de piégeage α_{τ} . En effet, pour cela il suffit de minimiser la quantité suivante :

$$\sum_j \left[C_{\tau}(d_H, t)_j - \frac{1}{e} \right]^2 \quad (\text{III.10})$$

La sommation j se fait sur les couples de valeurs expérimentales (t, d_H) telles que $t \leq 9$ min (i.e. avant que la sous-couche riche en hydrogène ne commence à disparaître, voir Fig. III.12b).

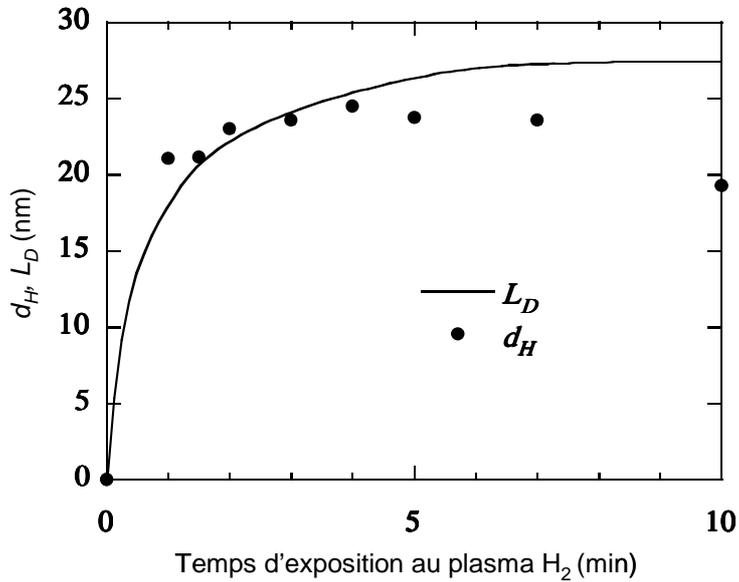


Fig. III.15 : Comparaison, à différents temps d'exposition au plasma H₂, entre l'épaisseur de la sous-couche riche en hydrogène d_H (symboles) et la longueur de diffusion de l'hydrogène L_D (courbe) pour $D_H = 2,09 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $\alpha_{\tau} = 1,35 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.

En prenant $T_1 = 5$ min et $\theta = 1$ min, et en supposant $C_m(0)/N_{\tau} = 10$, l'ajustement des points expérimentaux (t, d_H) sur la figure III.15 nous donne : $D_H = 2,09 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and $\alpha_{\tau} =$

$1,35 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. La valeur trouvée de D_H est en bon accord avec celles généralement rapportées dans le cas d'une diffusion de l'hydrogène à partir d'un plasma [48]. A titre de comparaison, dans le cas de a-Si:H intrinsèque, Kaïl et *al.* ont trouvé des valeurs de D_H qui augmentent de $3,0 \cdot 10^{-14}$ à $2,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et des valeurs de α_τ qui décroissent de $5,5 \cdot 10^{-2}$ à $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, lorsque la température du traitement plasma augmente de 100 à 250 °C [11]. En exposant une couche de a-Si:H intrinsèque sur un substrat à 250 °C à de l'hydrogène atomique généré par un filament chauffé dans H_2 , An *et al.* ont estimé une valeur de α_τ de l'ordre de 10^{-3} s^{-1} [18].

Le rayon de capture R_τ des pièges à hydrogène est une grandeur difficile à déterminer. Comme l'ont fait d'autres auteurs [11, 46], nous allons supposer que sa valeur est de l'ordre de celle d'une liaison pendante $R_\tau \sim 0,2 \text{ nm}$. En utilisant la relation (3) il nous est ainsi possible de déduire une densité de pièges de $N_\tau = 2,57 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Une telle valeur de N_τ est de 2 ordres de grandeur plus élevée que celle obtenue dans le cas de a-Si:H intrinsèque [11]. Par ailleurs, N_τ est supérieure d'environ une décade par rapport à la densité de défauts dans un a-Si:H dopé au bore [51].

4.1.3. Profils de diffusion de l'hydrogène

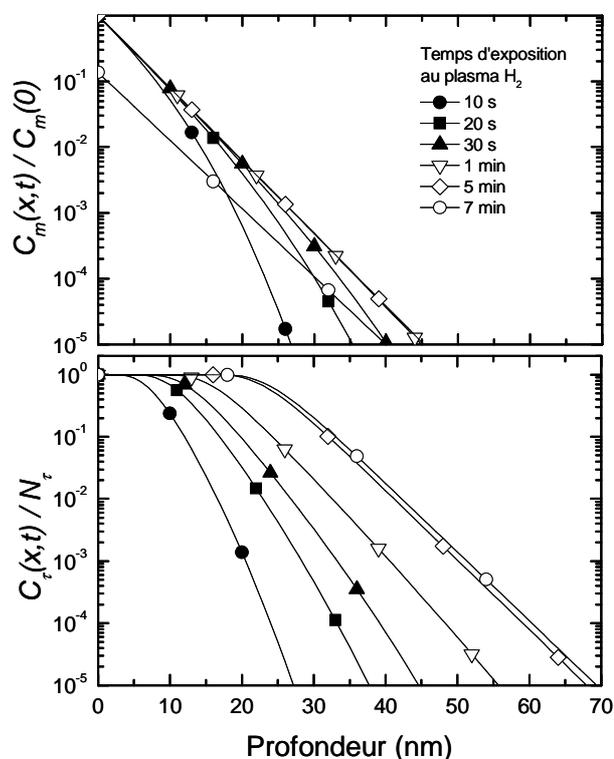


Fig. III.16 : Profils des concentrations $C_m(x)$ et $C_i(x)$ à différents temps d'exposition au plasma H_2 , i.e. pendant la phase de piégeage de l'hydrogène. Les valeurs utilisées pour le calcul sont : $D_H = 2,09 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\alpha_\tau = 1,35 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, $C_m(0)/N_\tau = 10$, $T_l = 5 \text{ min}$ et $\theta = 1 \text{ min}$.

Sur la figure III.16 nous avons représenté les profils de concentration $C_m(x)$ et $C_\tau(x)$ à différents temps calculés en utilisant les valeurs de $D_H = 2,09 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\alpha_\tau = 1,35 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, $C_m(0)/N_\tau = 10$, $T_1 = 5 \text{ min}$ et $\theta = 1 \text{ min}$. Nous retrouvons bien l'allure exponentielle dans les queues des profils. Cette allure exponentielle a été observée par différents auteurs : ainsi, en exposant une couche de a-Si:H à un plasma atténué de deutérium, Santos et Jackson [48] ont observé une décroissance rapide de forme exponentielle dans le profil de deutérium jusqu'à des températures de 275 °C et des temps d'exposition allant jusqu'à 3 heures. Ils ont attribué cette allure à la capture du deutérium par des pièges au voisinage de la surface de la couche. De la même façon, Tulchinsky *et al.* [52] ont interprété l'allure exponentielle du profil d'hydrogène dans échantillon de type (p) à un piégeage multiple de l'hydrogène au voisinage d'un atome de bore dopant.

Avant le début de la croissance de la couche microcristalline ($t < T_1$), aussi bien C_m que C_τ s'étendent augmentent pour tendre vers une saturation. Ce genre de comportement a été aussi rapporté par Kail *et al.* [11], dans des conditions de plasma où seule la gravure de a-Si:H intervient. Cette diffusion rapide est cohérente avec la formation rapide de la sous-couche riche en hydrogène (Fig. III.12b). Au-delà de la phase de gravure, et pendant le dépôt de la couche microcristalline ($t > T_1$), on constate un déficit dans l'hydrogène mobile dans l'échantillon et une invariance du profil d'hydrogène piégé.

4.1.4. Quantité d'hydrogène piégée

La quantité intégrale d'hydrogène mobile (ou piégé) $Q_{m,\tau}$ contenue dans l'ensemble de l'épaisseur de la couche de a-Si:H peut être calculée de la manière suivante :

$$Q_{m,\tau}(t) = \int_0^{\infty} C_{m,\tau}(x, t) dx \quad (\text{III.11})$$

Q_τ est l'excès d'hydrogène dans la sous-couche riche en hydrogène, et est déterminé par ellipsométrie. Par conséquent nous pouvons écrire :

$$Q_\tau(t) = d_H(t) \cdot f_H(t) \quad (\text{III.12})$$

La figure III.17 montre l'évolution du rapport Q_m/Q_τ , déduit des profils d'hydrogène (Fig. III.16), en fonction du temps d'exposition au plasma H_2 . Q_m/Q_τ décroît graduellement pour $t < T_1$, mais la quantité d'hydrogène mobile reste supérieure à celle de l'hydrogène piégé dans la sous-couche. Durant cet intervalle de temps, le processus de capture reste dominant. Pour $t > T_1$, le rapport Q_m/Q_τ chute brutalement. Une telle déplétion en hydrogène mobile marque la fin de la prédominance du processus de capture de l'hydrogène. D'après les figures III.12 et III.17, la disparition de la sous-couche riche en hydrogène s'amorce à des temps d'exposition au plasma supérieurs à 10 minutes, autrement dit lorsque $Q_m/Q_\tau < 0.1$.

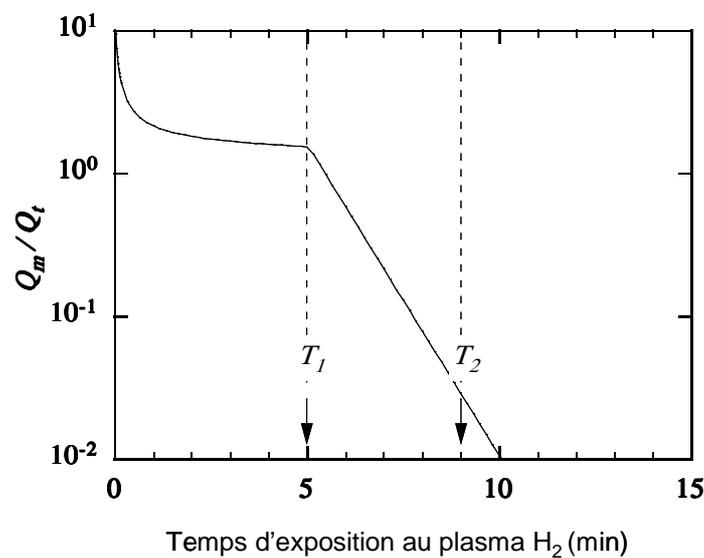


Fig. III.17 : Evolution, du rapport Q_m/Q_τ déterminé à partir des profils de la figure III.16, en fonction du temps d'exposition au plasma H_2 . Les flèches indiquent la fin de la gravure (T_1) et le début de la disparition de la sous-couche riche en hydrogène (T_2).

4.2. Cinétique de réémission de l'hydrogène

Afin d'expliquer l'effusion de l'hydrogène hors de l'échantillon une fois l'apparition de $\mu c\text{-Si:H}$, nous allons faire le parallèle avec ce qui se produit lors de la dissolution d'un gaz dans un liquide. D'après la loi d'Henry [53] la solubilité d'un gaz dans un liquide est directement proportionnelle à la pression de gaz au dessus de la surface du liquide. Les boissons gazeuses offrent un bon exemple de ce phénomène. Elles sont mises en bouteille sous pression pour accroître la dissolution du CO_2 dans la solution. Lorsque la bouteille est décapsulée, la baisse de pression provoque l'effervescence, due à la formation de bulles de CO_2 qui quittent le liquide. La plongée sous-marine donne un autre exemple : lorsque le

plongeur remonte trop rapidement, l'azote dissout dans le sang et les organes forme des bulles, ce qui s'avère mortel.

Si nous supposons que l'hydrogène introduit dans a-Si:H par le plasma H₂ se comporte comme un gaz dissout dans un liquide, la loi de Henry peut nous servir pour interpréter la phase de disparition de la sous-couche riche en hydrogène (Fig. III.12b). En d'autres termes, en présence du plasma d'hydrogène, le potentiel chimique de H augmente et donne lieu à la diffusion de l'hydrogène dans a-Si:H. Dès que la croissance de la couche microcristalline par transport chimique commence, ce processus va consommer la plupart des atomes d'hydrogène provenant du plasma réduisant ainsi graduellement le nombre de ceux qui atteindront l'interface $\mu\text{-Si:H/a-Si:H}$. Par conséquent, la diminution continue de la quantité d'hydrogène mobile va faire baisser le potentiel chimique de l'hydrogène dans a-Si:H. Par analogie avec la dissolution d'un gaz dans un liquide, la pression de H au-dessus de la surface de a-Si:H s'estompe, réduisant ainsi la solubilité de l'hydrogène dans la matrice a-Si:H. D'après la figure III.17, ce processus commence à $t = T_2 = 8 - 9$ min et dure $\delta = 1 - 2$ min. Durant ce laps de temps, la réémission de l'hydrogène des pièges devient prédominante par rapport au processus de capture. Dans ce cas-là, en intégrant l'équation (III.3) on aboutit à :

$$Q_r(t) = Q_r(T_2) \exp[-\alpha_r(t-T_2)] \quad t \geq T_2 \quad (\text{III.13})$$

Le temps caractéristique δ peut être identifié comme étant l'inverse de la fréquence de réémission α_r . Ainsi, une valeur de $\delta = 1 - 2$ min conduit à $\alpha_r = 0,8 \cdot 10^{-2} - 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Dans le cas d'un flux d'hydrogène produit par un filament chaud, An *et al.* ont trouvé une fréquence de réémission de l'hydrogène dans a-Si:H de $\alpha_r < 2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (lorsque le filament chaud est éteint) [18].

Sur la figure III.18 nous avons présenté les valeurs calculées de $Q_r(t)$ avec les valeurs expérimentales de $d_H(t) \times f_H(t)$ à différents instants d'exposition au plasma H₂. Les valeurs expérimentales et calculées ont été normalisées par rapport à $Q_r(t=T_2)$. Les calculs ont été effectués avec, pour la phase de piégeage de H : $D_H = 2,09 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\alpha_r = 1,35 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, $C_m(0)/N_r = 10$, $T_1 = 5$ min et $\theta = 1$ min, et $\alpha_r = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($\delta = 1$ min) et $T_2 = 9$ min pour la phase de réémission. Nous constatons un bon accord entre les valeurs expérimentales et valeurs calculées sur tout l'intervalle de temps étudié.

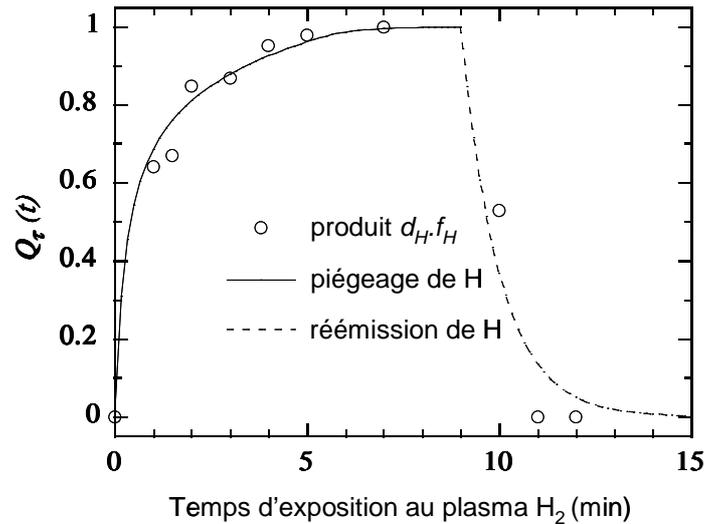


Fig. III.18 : Valeurs expérimentales ($d_H \times f_H$) et calculées (Q_T) de la quantité intégrale d'hydrogène piégé en fonction du temps d'exposition au plasma H_2 . Les calculs sont faits avec les valeurs suivantes : $D_H = 2,09 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\alpha_r = 1,35 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, $C_m(0)/N_r = 10$, $T_1 = 5 \text{ min}$ et $\theta = 1 \text{ min}$ pour le processus de piégeage (courbe continue), et $\alpha_r = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $T_2 = 9 \text{ min}$ et $\delta = 1 \text{ min}$ pour le processus de réémission (courbe discontinue). Les valeurs sont normalisées par rapport à $Q_T(t=T_2)$.

5. Vérification *ex situ* de l'évolution de l'hydrogène

Afin de vérifier cette évolution de l'hydrogène dans a-Si:H apporté par le traitement plasma, nous avons analysé par exodiffusion thermique des échantillons de a-Si:H exposés pendant différents temps à un plasma de deutérium. Les temps choisis sont tels qu'ils se situent bien de part et d'autre de la zone de transition amorphe/microcristallin. Sur la figure III.19 sont présentés les spectres d'exodiffusion du deutérium pour des échantillons exposés pendant 2, 10 et 45 min respectivement.

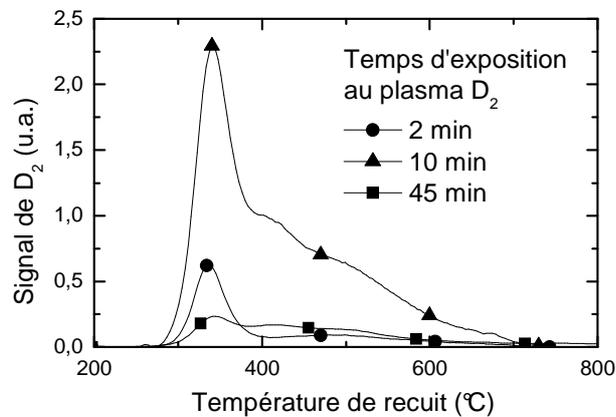


Fig. III.19 : Spectre d'exodiffusion du deutérium pour des couches de a-Si:H exposées à un plasma D_2 pendant 2, 10 and 45 min.

Tous les spectres présentent un pic bien défini vers ~ 350 °C, correspondant à du deutérium sous forme faiblement liée, possiblement sous forme de chaînes polymériques $(\text{Si-D}_2)_n$ [54], un épaulement à ~ 500 °C probablement dû à du deutérium sous forme de Si-D isolé, ainsi qu'un second épaulement à ~ 400 °C qui pourrait être attribué à du deutérium provenant de la rupture de Si-D des joints de grains ou à la surface de cavités internes de la couche de $\mu\text{c-Si:D}$ formée par transport chimique. Bien que la mesure d'exodiffusion fournisse l'information sur la quantité globale de deutérium dans l'échantillon et pas seulement le deutérium lié, les spectres de la figure III.19 étayent les résultats obtenus par ellipsométrie (Fig. III.12b). En effet, l'augmentation de la quantité totale de deutérium entre 2 et 10 minutes correspond à la phase de formation de la sous-couche riche en hydrogène. Son effondrement confirme le fait que le deutérium quitte la couche une fois la couche microcristalline déposée.

Nous ne savons pas quel est le mécanisme exact d'abstraction de l'hydrogène, ni sous quelle forme il parvient à quitter la sous-couche. L'hydrogène peut désorber après la rupture de deux liaisons Si-H et la formation d'une molécule de H_2 . Une abstraction directe, à la surface d'une cavité interne, d'un atome H lié par un autre H mobile, à la manière d'un mécanisme d'Eley-Rideal qui ne présente qu'une faible hauteur de barrière [55], n'est pas à exclure. Les molécules de H_2 pourraient quitter la couche de a-Si:H en diffusant à travers les vides créés dans a-Si:H par le traitement plasma et/ou par les joints de grains dans la couche $\mu\text{c-Si:H}$ formées [6, 56, 57]. Le faible coefficient de collage de H_2 sur Si à des températures modérées [58], favoriserait une rapide diffusion de l'hydrogène vers l'extérieur de l'échantillon.

Des travaux théoriques mettent en avant un certain nombre d'arguments qui plaident pour une participation importante de l'hydrogène moléculaire dans les mesures liées au transport de l'hydrogène dans a-Si:H [59–61], et certains articles accréditent la thèse selon laquelle H_2 est plus mobile que H [62]. Quoi qu'il en soit, la présence d'hydrogène moléculaire dans la matrice de silicium après exposition au plasma d'hydrogène a été démontrée par de nombreux travaux expérimentaux. Dans le cas du silicium cristallin, l'hydrogène moléculaire occupe les cavités produites par l'hydrogénation [63]. Dans le cas du silicium micro- ou nanocristallin, de l'hydrogène moléculaire est détecté dans les surfaces de cavités et au niveau des joints de grains [64]. Par ailleurs, dans les mesures d'effusion thermique de l'hydrogène, le pic d'effusion à basse température (~ 400 °C) dans a-Si:H et $\mu\text{c-Si:H}$ déposés à basse température, est attribué à une diffusion rapide d'hydrogène moléculaire (H_2 , D_2 et HD) [6]. En effet, la présence de ce pic est aussi corrélée à la présence

de vides interconnectés dans les matériaux déposés à basse température. Il ne dépend pas de l'épaisseur de la couche et le processus de désorption n'est donc pas limité par la diffusion.

6. Conclusion

Nous avons exposé des couches de a-Si:H dopées à un plasma d'hydrogène immédiatement après leur dépôt. Nous avons étudié *in situ* l'évolution structurale de ces couches par ellipsométrie spectroscopique au moment de la transition amorphe/microcristallin. Afin d'étudier la croissance complexe de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$, nous l'avons modélisée comme une couche dont les composants varient de façon linéaire selon l'axe de croissance. En comparant l'évolution au cours du temps des paramètres structuraux de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$ fraîchement déposée, nous avons observé le comportement particulier du cas de la croissance sur (p) a-Si:H par rapport aux autres dopages. Malgré une diffusion d'hydrogène plus rapide et plus profonde, ainsi qu'une nucléation plus tardive, nous obtenons une couche de $\mu\text{c-Si:H}$ compacte. Dans le cas de la croissance sur (i) et (n) a-Si:H, la nucléation est plus rapide, mais mène à une couche de $\mu\text{c-Si:H}$ plus fine et plus poreuse. Le comportement particulier de (p) a-Si:H est attribué au bore, qui augmente la vitesse de croissance et l'incorporation de l'hydrogène, et réduit la vitesse de gravure.

Des mesures d'ellipsométrie spectroscopique *in situ* indiquent que l'hydrogène atomique parvenant à la surface de la couche de a-Si:H se comporte différemment avant et après la formation de $\mu\text{c-Si:H}$. Tout d'abord, l'exposition au plasma H_2 augmente la dissolution de H dans a-Si:H, provoquant l'apparition d'une sous couche riche en hydrogène. Une fois que le processus de cristallisation a commencé, l'hydrogène incorporé en excès commence à quitter l'échantillon. Nous avons attribué cette évolution inhabituelle de la quantité d'hydrogène incorporé à la formation de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$. Elle empêcherait graduellement l'hydrogène atomique en provenance du plasma d'atteindre l'interface entre a-Si:H et $\mu\text{c-Si:H}$. Par conséquent, la quantité d'hydrogène "dissoute" dans a-Si:H, initialement augmentée par le plasma H_2 , retrouve sa valeur originelle. Nous avons étayé notre hypothèse sur le fait que l'effusion d'hydrogène excédentaire est une conséquence, et non une cause de la croissance de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$. Pour cela nous avons résolu le système d'équations qui régit les quantités d'hydrogène piégé et mobile dans l'échantillon, en utilisant des approximations raisonnables et des conditions aux limites traduisant l'arrêt de l'incorporation d'hydrogène à partir de l'apparition de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$.

7. Bibliographie

- 1 N. Layadi, P. Roca i Cabarroca, B. Drévillon and I. Solomon, *Phys. Rev.* **B 52** (1995) 5136.
- 2 A. Matsuda, *Thin Solid Films* **337** (1999) 1.
- 3 M. Katiyar and J. R. Abelson, *Mat. Sci. Eng.* **A 304-306** (2001) 349.
- 4 B. Lyka, E. Amanatides and D. Mataras, *J. Non-Cryst. Solids* **352** (2006) 1049.
- 5 J.K. Rath, L.A. Klerk, A. Gordijn and R.E.I. Schropp, *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **90** (2006) 3385.
- 6 W. Beyer, *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **78** (2003) 235.
- 7 I. Solomon, B. Drévillon, H. Shirai and N. Layadi, *J. Non-Cryst. Solids* **164** (1993) 989.
- 8 H. Shirai, D. Das, J. Hamma and I. Shimizu, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 1096.
- 9 Fatiha KAÏL "*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.*", Thèse de doctorat de l'Université de Reims – Champagne - Ardenne (2005).
- 10 A. Fontcuberta i Morral, and P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* **299-302** (2002) 196.
- 11 F. Kail, A. Fonctuberta i Morral, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas and A. Beorchia, *Philos. Mag.* **21** (2004) 595.
- 12 F. Kail, A. Hadjadj and .P. Roca i Cabarrocas, Proceedings of 19th European photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, June 7-11 (2004) FRANCE, Eds. W. Hoffmann, J.-L. Bal , H. Ossenbrink, W. Palz and P. Helm, p. 1367.
- 13 F. Kail, A. Hadjadj and P. Roca i Cabarrocas, *Thin Solid Films* **126-131** (2005) 487.
- 14 P. Roca i Cabarrocas, N. Layadi, T. Heitz, B. Drévillon and I. Solomon, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 3609.
- 15 B. Yan, G. Yie, J. Yang and S. Guha, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 1955.
- 16 J. Gu, M. Zhu, L. Wang, F. Liu, B. Zhou and Y. Zhou, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 093505–1.
- 17 J. Gu, M. Zhu, L. Wang, F. Liu, B. Zhou, K. Ding and G. Li, *Thin Solid Films* **515** (2006) 452.
- 18 I. An, Y.M. Li, C.R. Wronski and R.W. Collins, *Phys. Rev.* **B 38** (1993) 4464.
- 19 P. Roca i Cabarrocas and S. Hamma, *Thin Sold Films* **337** (1999) 23.
- 20 S. Hamma and P. Roca i Cabarrocas, *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **69** (2001) 217.

- 21 J. Koh, H. Fujiwara, Y. Lu, C.R. Wronski and R.W. Collins, *Thin Solid Films* **313–314** (1998) 469.
- 22 H. Fujiwara, M. Kondo and A. Matsuda, *Phys. Rev.* **B 63** (2001) 115306.
- 23 A. Fontcuberta i Morral and P. Roca i Cabarrocas, *Phys. Rev.* **B 69** (2004) 125307–1.
- 24 G. F. Feng, M. Katiyar, J. R. Abelson and N. Maley, *Phys. Rev.* **B 45** (1992) 9103.
- 25 N. Pham, P. Roca i Cabarrocas, A. Hadjadj, A. Beorchia, F. Kail, and L. Chahed, *Philos. Mag.* **88** (2008) 297.
- 26 J. Perrin, Y. Takeda, N. Hirano, Y. Takeuchi and A. Matsuda, *Surf. Sci.* **210** (1989) 114.
- 27 H. N. Wanka and M. B. Scubert, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** (1997) L28.
- 28 A. Hadjadj, N. Pham, P. Roca i Cabarrocas and O. Jbara, *J. Appl. Phys.* **94** (2009) 061909.
- 29 N. Pham, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas, O. Jbara and F. Kail, *Thin Solid Films* (2009) in press.
- 30 J. Jang, S.O. Koh, T.G. Kim and S.C. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2874.
- 31 M. Katiyar and J. R. Abelson, *Mat. Sci. Eng.* **A 304-306** (2001) 349.
- 32 B. Lyka, E. Amanatides and D. Mataras, *J. Non-Cryst. Solids* **352** (2006) 1049.
- 33 H. Fujiwara, Y. Toyoshima, M. Kondo and A. Matsuda, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269** (2000) 38.
- 34 T.R. Waite, *Phys. Rev.* **107** (1957) 463.
- 35 U.K. Das, T. Yasuda and S. Yamasaki, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 2324.
- 36 U.K. Das, T. Yasuda and S. Yamasaki, *Phys. Rev.* **B 63** (2001) 245204.
- 37 S. Yamasaki, U.K. Das and T. Yasuda, *J. Non-Cryst. Solids* **299-302** (2002) 185.
- 38 N.H. Nickel, W.B. Jackson and J. Walker, *Phys. Rev.* **B 53** (1996) 7750.
- 39 A. Saad, O.I. Velichko, Y.P. Shaman, A.V. Mazanik, A.K. Fedotov and V.V. Fedotova, *Nuc. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B 253** (2007) 118.
- 40 H.M. Branz, R. Reedy, R.S. Crandall, H. Mahan, Y. Xu and B.P. Nelson, *J. Non-Cryst. Solids* **299-302** (2002) 191.
- 41 W. Beyer in *Semiconductors and Semimetals*, Edits. R.K. Wierlardon and E.R. Weber, Academic Press, San Diego 1999, Vol 61.
- 42 P.A. Fedders, *Phys. Rev.* **B 66** (2002) 195308-1.
- 43 N.M. Johnson and C. Herring, *Phys. Rev.* **B 38** (1988) 1581.
- 44 A. Fantani, M. Vieira and R. Martins, *Thin Solid Films* **337** (1999) 109.
- 45 T. Novikova, B. Kalache, P. Bulkin, K. Hassouni, W. Morscheidt and P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 3198.

- 46 W.B. Jackson and C.C. Tsai, *Phys. Rev.* **B 45** (1992) 6564.
- 47 N.H. Nickel and I.E. Beckers, *Phys. Rev.* **B 66** (2002) 075211-1.
- 48 P.V. Santos and W.B. Jackson, *Phys. Rev.* **B 46** (1992) 4595.
- 49 S. Darwiche, M. Nikravech, D. Morvan, J. Amouroux and D. Balllutaud, *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **91** (2007) 195.
- 50 S. Veprek, Z. Iqbal and F.A. Sarott, *Phil. Mag.* **B 45** (1982) 137.
- 51 A Hadjadj, P. St'ahel, P. Roca i Cabarrocas, V. Paret, Y. Bounouh and J. C. Martin, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 830.
- 52 D.A. Tulchinsky, J.W. Corbett, J.T. Borenstein and S.J. Pearton, *Phys. Rev.* **B 42** (1990) 11881.
- 53 P.W. Atkins in *General Chemistry*, Ed. W.H. Freeman and Company, Scientific American Books, New York and Oxford (1992).
- 54 P. Roura, J. Farjas; Chandana Rath, J. Serra-Miralles, E. Bertrand, P. Roca i Cabarrocas, *Phys. Rev.* **B 73** (2006) 085203.
- 55 S. Agarwal, A. Takano, M.C.M. van de Sanden, D. Maroudas and E.S. Aydil, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 10805.
- 56 D.K. Biegelsen, R.A. Street, C.C. Tsai, J.C. Knights, *Phys. Rev.* **B 20** (1979) 4839.
- 57 W. Beyer, H. Wagner, H. Mell, *Solid State Commun.* **39** (1981) 375.
- 58 M. Durr and U. Hofer, *Surf. Sci. Reports* **61** (2006) 465.
- 59 P.A. Fedders, *Phys. Rev.* **B 61** (2000) 15797.
- 60 P.A. Fedders, D.J. Leopold, P.H. Chan, R. Borzi and R.E. Norberg, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 401.
- 61 T. Su, S. Chen, P.C. Taylor, R.S. Crandall and A.H. Mahan, *Phys. Rev.* **B 62** (2000) 12849.
- 62 T.A. Abtew, F. Inam and D.A. Drabold, Los Alamos National Laboratory, Preprint Archive, Condensed Matter **1** (2006).
- 63 Y. Ma, R. Job, Y.L. Yuang, W.R. Fahrner, M.F. Beaufort, S. Rousselet and J.T. Horstmann, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 252109-1.
- 64 L. Lusson, P. Elkaim, A. Correia and D. Balllutaud, *J. Physique* **III 5** (1995) 1173.

Chapitre IV
Pelage des couches de $\mu\text{c-Si:H:F}$

1.	Introduction.....	103
2.	Rôle de l'hydrogène.....	105
3.	Interface entre $\mu\text{c-Si:H:F}$ et a-SiN:H.....	106
	3.1. Conditions de dépôt.....	107
	3.2. Etude par ellipsométrie spectroscopique.....	108
	3.3. Mesures d'exodiffusion de l'hydrogène.....	110
	3.4. Conséquences du recuit thermique.....	112
	3.5. Modèles de croissance des échantillons P et N.....	115
	3.6. Bilan sur la modification de l'interface entre $\mu\text{c-Si:H:F}$ et a-SiN:H	119
4.	Etude du phénomène de pelage en anneau.....	120
	4.1. Conditions de dépôt.....	121
	4.2. Mesures d'ellipsométrie spectroscopique.....	121
	4.3. Analyse par SIMS.....	122
	4.4. Mesure d'exodiffusion de l'hydrogène.....	123
	4.5. Observations après recuit.....	126
	4.6. Bilan du pelage annulaire.....	129
5.	Etude de solutions au problème de pelage.....	129
	5.1. Traitement par un plasma d'hydrogène avant le dépôt.....	130
	5.1.1. Conditions de dépôt et de traitement au plasma d'hydrogène.....	130
	5.1.2. Mesures d'ellipsométrie spectroscopique.....	130
	5.1.3. Mesures d'exodiffusion de l'hydrogène.....	131
	5.1.4. Bilan du traitement par un plasma d'hydrogène.....	134
	5.2. Traitement au plasma d'argon après le dépôt de $\mu\text{c-Si:H:F}$	134
6.	Conclusion.....	136
7.	Bibliographie.....	137

1. Introduction

Dans une industrie de l'écran plat en pleine expansion, les transistors en couches minces (TFT) sont l'élément de base. Les TFT sont généralement conçus comme un empilement de couches minces de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) sur une couche de nitrure de silicium hydrogéné (a-SiN:H) utilisé comme isolant de grille. La figure IV.1 montre la structure déposée pour les TFTs bottom-gate.

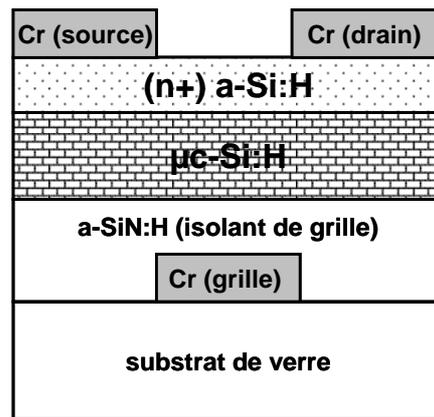


Fig. IV.1 : Structure d'un TFT bottom-gate.

On obtient cette structure en déposant sur un substrat de verre consécutivement des contacts de chrome pour la grille, une couche de a-SiN:H pour former l'isolant de grille (~ 4000 Å), une couche de $\mu\text{c-Si:H}$ pour le canal, puis une couche de a-Si:H dopé avec du phosphore, pour atténuer la courbure de bandes entre $\mu\text{c-Si:H}$ et les contacts métalliques. Enfin, on évapore du chrome pour les contacts source/drain.

Cependant, a-Si:H possède une mauvaise stabilité électrique [1] et une mobilité de porteurs faible, ce qui rend difficile son utilisation dans les circuits de contrôle ou dans les affichages OLED à matrice active. Le silicium microcristallin hydrogéné ($\mu\text{c-Si:H}$) peut être déposé dans les mêmes réacteurs que a-Si:H, mais possède une mobilité de porteurs ~ 100 fois supérieure [2] et est surtout beaucoup plus stable au stress de polarisation [3]. Malheureusement, $\mu\text{c-Si:H}$ rencontre un problème qui ne touche pas a-Si:H : Il arrive que les couches de $\mu\text{c-Si:H}$ pèlent littéralement de leur substrat, et comme tout le dispositif repose sur la bonne adhésion des couches entre elles, il est détruit.

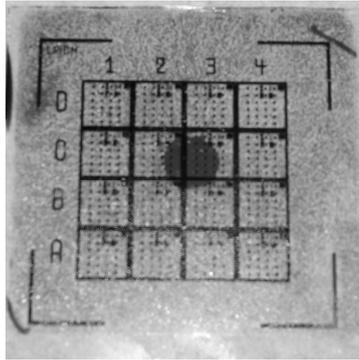


Fig. IV.2 : Photographie d'un échantillon de type TFT bottom-gate ayant totalement délaminé.

La figure IV.2 montre une photographie d'une matrice de TFT de type bottom-gate ayant totalement délaminé, excepté pour un petit disque au centre. On constate que de l'ensemble de la structure TFT, il ne reste sur le substrat que de fines pellicules. Ce phénomène de pelage survient plus particulièrement quand on dépose $\mu\text{-Si:H}$ par PECVD à partir d'un mélange $\text{SiF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ [4]. Nous avons observé son déclenchement lors de l'évaporation de métal pour les contacts source/drain, lors d'un recuit thermique, ou simplement lors de la pose d'une goutte d'eau sur l'échantillon.

L'industrie du SOI (Silicon On Insulator) utilise un phénomène de délamination par l'hydrogène afin de séparer des couches très fines d'un bloc de silicium cristallin. Ce procédé (ou technique SMARTCUT®) est basé sur l'implantation d'hydrogène H^+ à une profondeur donnée dans un wafer de c-Si. Lors de l'étape de recuit, l'hydrogène coalesce sous forme de "platelets" et de microcavités. Il s'y trouve majoritairement sous forme de complexes monohydrides Si-H sur les parois des cavités [5]. Dans des cas d'implantation à haute dose, Aspar *et al.* montrent par TEM que des microfissures de $1 - 5 \mu\text{m}$ apparaissent parallèles à la surface. Après implantation, le wafer de c-Si est recuit à $450 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui provoque l'expansion des microcavités par un mécanisme de maturation d'Ostwald, entraînant la formation de cloques. Aspar *et al.* [6] montrent également par spectroscopie Raman que les cloques contiennent de l'hydrogène moléculaire.

Bien que la technique SMARTCUT® s'applique à la délamination d'une couche de c-Si, il existe un point commun avec le phénomène de délamination observé pour les couches de $\mu\text{-Si:H:F}$ et pm-Si:H : l'hydrogène.

2. Rôle de l'hydrogène

Plusieurs facteurs peuvent, séparément ou d'une façon groupée, provoquer ce phénomène de pelage. Fu *et al.* [7] ont observé la délamination de films de $\mu\text{c-Si:H}$ déposés par PECVD, et l'ont attribué au contraintes résiduelles compressives internes. Il semblerait que les contraintes seules puissent suffire à provoquer la délamination. Cependant, dans l'étude de Fu *et al.* [7], la présence de stress est corrélée directement avec la concentration d'hydrogène : plus celle-ci est élevée, plus le stress compressif est élevé. On se pose également la question de l'état de l'interface entre $\mu\text{c-Si:H}$ et le substrat. En effet, en plus du stress résiduel dans le volume de la couche, une interface défectueuse peut favoriser le pelage. Là aussi, une accumulation de l'hydrogène à cette interface peut affecter l'adhésion de l'ensemble du dispositif à son substrat.

Sur la figure IV.3 nous avons mesuré par SIMS l'hydrogène pour deux échantillons déposés sur un substrat de verre : le premier est constitué de $\mu\text{c-Si:H:F}$, obtenu à partir d'un mélange de $\text{SiF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ puis recouvert d'une couche de a-Si:H , et le second est un échantillon de $\mu\text{c-Si:H}$ simple.

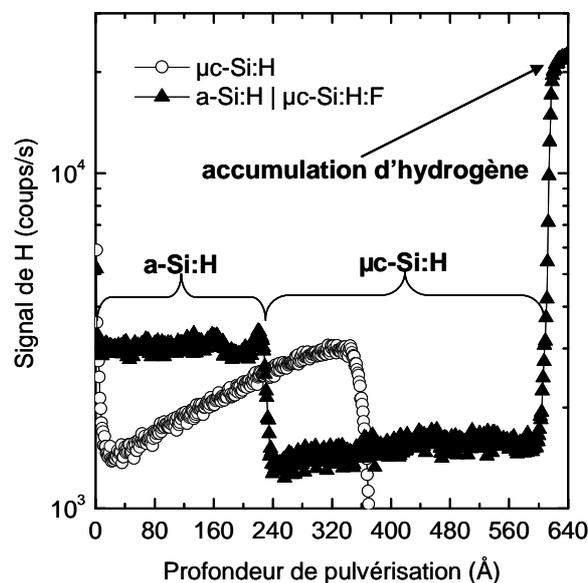


Fig. IV.3 : Profils d'hydrogène atomique obtenus par SIMS pour deux échantillons : $\mu\text{c-Si:H}$ déposé par $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$ sur verre, et $\mu\text{c-Si:H:F}$ déposé avec $\text{SiF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ sur verre, puis recouvert de a-Si:H .

A partir de ces deux spectres nous pouvons faire les remarques suivantes :

- La concentration en hydrogène dans la couche de volume de $\mu\text{c-Si:H:F}$ (notée $[\text{H}]_{\mu\text{c-Si:H:F}}$) est inférieure à celle présente dans $\mu\text{c-Si:H}$ (notée $[\text{H}]_{\mu\text{c-Si:H}}$).

- $[H]_{\mu\text{-Si:H}}$ présente un gradient. $[H]_{\mu\text{-Si:H}}$ vaut $[H]_{\text{a-Si:H}}$ proche du substrat, et vaut $[H]_{\mu\text{-Si:H:F}}$ quand on s'approche de la surface libre.
- A l'interface entre $\mu\text{-Si:H:F}$ et le substrat de verre, l'hydrogène s'accumule, ce qu'on ne voit pas dans le cas de $\mu\text{-Si:H}$.

Rappelons que $\mu\text{-Si:H:F}$ a tendance à peler, et pas $\mu\text{-Si:H}$. La question qui se pose maintenant est de savoir si l'accumulation de l'hydrogène à l'interface avec le substrat est la source de la délamination. Signalons de plus que nous avons noté un phénomène d'accumulation du fluor (non représenté sur Fig. IV.3) à l'endroit de l'accumulation de l'hydrogène, et bien que nous ne puissions exclure le fluor comme participant à la diminution de l'adhésion, notre étude se focalisera sur l'hydrogène. Dans ce qui suit nous allons tenter d'établir le lien entre la répartition de l'hydrogène dans l'échantillon de $\mu\text{-Si:H:F}$ et le phénomène de pelage.

3. Interface entre $\mu\text{-Si:H:F}$ et a-SiN:H

Etant donné que le phénomène de pelage, ou de cloquage, prend sa source à l'interface entre la couche de $\mu\text{-Si:H}$ et le substrat, notre étude portera tout d'abord sur la modification de l'interface entre $\mu\text{-Si:H}$ et une couche de a-SiN:H déposée sur verre. En particulier, l'insertion d'une mince couche de a-Si:H dopé influe sur la quantité d'hydrogène accumulée à l'interface, ainsi que sur la qualité et la structure de $\mu\text{-Si:H:F}$ située au dessus, donc sur les contraintes régnant à l'intérieur de cette couche de $\mu\text{-Si:H:F}$.

Afin de cerner le rôle de l'hydrogène dans la qualité de l'interface entre $\mu\text{-Si:H:F}$ et son substrat, nous avons modifié cette interface. Ainsi, en insérant entre le substrat de a-SiN:H et la couche de $\mu\text{-Si:H:F}$ une mince couche de a-Si:H dopé, nous visons à modifier la diffusion de l'hydrogène durant le dépôt. Nous favorisons la diffusion dans le cas de (p) a-Si:H , et nous la retardons avec (n) a-Si:H : en effet, il est connu que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dépend fortement du dopage [8, 24]. La figure IV.4 montre le coefficient de diffusion de l'hydrogène en fonction du dopage du matériau et de la température obtenu par SIMS par Street *et al.* [24]. A la température de dépôt de nos échantillons, c'est-à-dire 175 °C, nous avons $D_{H(n) \text{ a-Si:H}} \sim 3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_{H(p) \text{ a-Si:H}} \sim 3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Bien que les valeurs de D_H lors d'une diffusion de l'hydrogène sous l'effet d'un plasma soient plus élevées [9], la différence de deux ordres de grandeurs entre $D_{H(n) \text{ a-Si:H}}$ et $D_{H(p) \text{ a-Si:H}}$ reste valable.

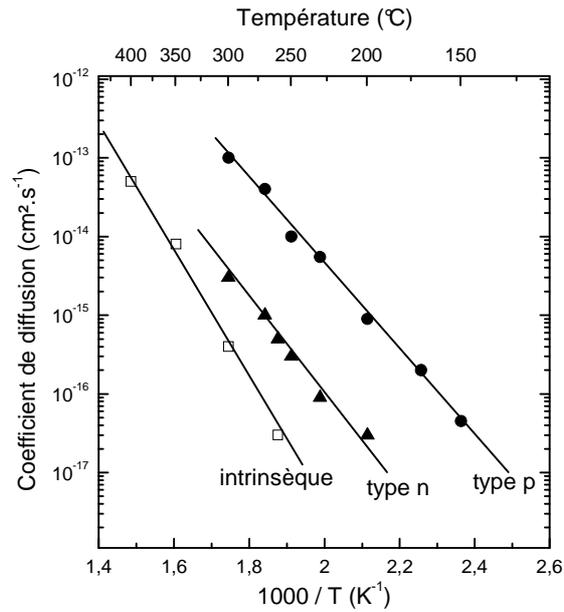


Fig. IV.4 : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans a-Si:H dopé (R. A. Street [25])

3.1. Conditions de dépôt

Les échantillons étudiés ont une structure identique Verre Cg1737 \ a-SiN:H \ (p ou n) a-Si:H \ μ c-Si:H:F et ont été déposés à 175 °C dans le réacteur ARCAM (réacteur PECVD à couplage capacitif, radiofréquence 13.56 MHz). Les conditions de dépôt sont résumées dans le tableau IV.1. On nommera les échantillons par une lettre selon le dopage de leur couche de a-Si:H. Echantillon P (réf. 612057_4) pour celui avec la couche (p) a-Si:H, et échantillon N (réf 612056_4) pour celui avec la couche (n) a-Si:H.

	a-Si:H dopé		μ c-Si:H:F
	(n)	(p)	
Débit			
PH3	2 sccm		
B(CH3)3		1 sccm	
SiH4	50 sccm		
SiF4			3 sccm
H2	100 sccm		4 sccm
Ar			100 sccm
Pression totale	110 mTorr		2400 mTorr
Puissance	1 W		32 W
Température	175 °C		
Epaisseur	50 Å		1200 Å

Tabelau IV.1 : Conditions de dépôt des échantillons Verre Cg1737 \ a-SiN:H \ (p ou n) a-Si:H \ μ c-Si:H:F.

3.2. Etude par ellipsométrie spectroscopique

La structure des couches, et leur composition ont été déterminées après dépôt par ellipsométrie UV-visible, dans le domaine d'énergie de 1,5 – 5 eV. La figure IV.5a montre la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \epsilon_i \rangle$ en fonction de l'énergie des photons pour les échantillons P et N, mesurée immédiatement après dépôt. Les symboles représentent les valeurs expérimentales et les lignes continues représentent les courbes de meilleur ajustement du modèle. La figure IV.5b montre la structure de chaque échantillon déduite des mesures d'ellipsométrie.

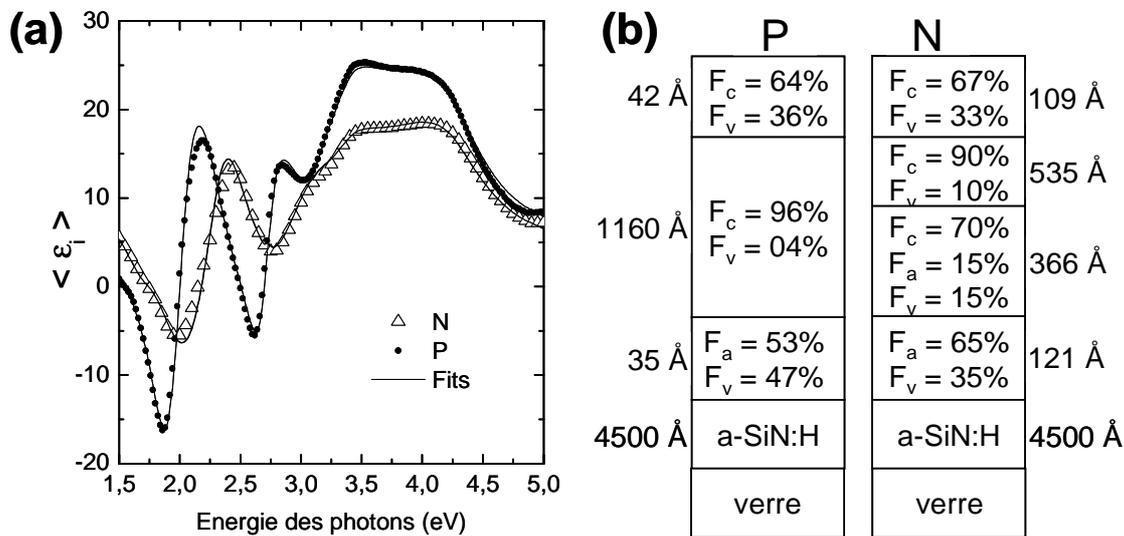


Fig.IV.5 : (a) Partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \epsilon_i \rangle$ pour les échantillons N et P obtenue par ellipsométrie. (b) Résultats des ajustements des spectres correspondants.

Il est important de signaler que, étant donné la structure complexe des échantillons étudiés, nous n'avons pas pu prendre en compte, dans le modèle optique utilisé, la présence (certaine) de l'hydrogène dans les couches constituant l'échantillon. Le taux de porosité, associé à la fraction de vide de certaines couches (amorphe ou microcristalline) peut être interprété comme la présence d'hydrogène sous différentes formes.

Sur un substrat de verre, nous avons une couche de 4500 Å de a-SiN:H. On peut ensuite distinguer une fine couche de a-Si:H dopé, puis une couche de $\mu\text{-Si:H:F}$ d'environ 1200 Å (divisée en deux pour l'échantillon N). Finalement, une couche de rugosité recouvre les deux échantillons.

La première remarque qu'on peut tirer des résultats d'ajustement des spectres d'ellipsométrie est que les couches amorphes déposées entre a-SiN:H et $\mu\text{-Si:H:F}$ présentent

des variations importantes par rapport à la valeur nominale de 50 Å d'épaisseur; (p) a-Si:H étant plus fine qu'initialement prévu (35 Å) alors que (n) a-Si:H est plus épaisse (121 Å).

La seconde remarque concerne la grande porosité de ces couches, indiquée par le taux élevé de vide dans ces couches (47 % pour la couche p et 35 % pour la couche n). Cette grande porosité ne permet pas de mettre en évidence l'accumulation de l'hydrogène atomique. En effet, en présence d'un aussi grand taux de vide, la présence de l'hydrogène sous forme liée est peu probable et sa présence sous forme moléculaire ne peut être détectée d'une façon sensible par l'ellipsométrie [10]. D'ailleurs, afin de mettre en évidence une éventuelle accumulation d'hydrogène à l'interface entre $\mu\text{c-Si:H:F}$ et a-SiN:H, c'est-à-dire à l'intérieur de cette couche de a-Si:H dopé, un modèle incluant une fraction d'hydrogène lié sous forme de Si-H (tétraèdres Si-Si₃-H dans le modèle de Mui *et al.*, voir chapitre I) a été conçu. Cependant, cette fraction converge systématiquement vers 0.

Sur la figure IV.5b, on remarque une différence dans la structure des couches de $\mu\text{c-Si:H:F}$. Les résultats d'ellipsométrie montrent que la couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$ de l'échantillon P est cristallisée de façon homogène, alors que celle de l'échantillon N présente un gradient de cristallinité. Dans le cas de l'échantillon P, cette couche est homogène et fortement cristallisée ($F_c \sim 96\%$), et mesure 1160 Å d'épaisseur. Pour l'échantillon N, cette couche $\mu\text{c-Si:H:F}$ présente un gradient de cristallinité représenté par un empilement de deux couches. Celle du dessous (côté substrat) mesure 366 Å, est cristallisée à 70 %, et contient 30 % de matériau amorphe, alors que la partie du dessus est cristallisée à 90 % et mesure 535 Å.

Comme la concentration d'hydrogène est plus élevée dans le matériau amorphe que le matériau cristallisé [11], on peut associer le gradient de concentration d'hydrogène à l'évolution de la fraction cristalline dans le matériau et faire le parallèle avec les profils SIMS de la figure IV.3. Les résultats d'ellipsométrie montrent pour l'échantillon P une structure complètement cristallisée, semblable à celle de $\mu\text{c-Si:H:F}$ sur verre de la figure IV.3. Dans le cas de l'échantillon N le gradient de cristallinité rappelle la structure de $\mu\text{c-Si:H}$ de la figure IV.3.

On remarque que les couches de rugosité ont une composition similaire, mais une épaisseur différente : $F_c \sim 64\%$ et 42 Å d'épaisseur pour l'échantillon P, et $F_c \sim 67\%$ et 109 Å pour l'échantillon N. Cette différence d'épaisseur peut être expliquée par la structure des couches sous-jacentes : en effet, des mesures de TEM sur des couches de $\mu\text{c-Si:H}$ déposées sur verre obtenues par Kondo *et al.* [12] montrent une couche de rugosité plus fine dans le cas d'un échantillon dont la fraction cristalline est plus élevée.

3.3. Mesures d'exodiffusion de l'hydrogène

Les échantillons ont par la suite été recuits jusque 800 °C pour mesurer la quantité d'hydrogène présente dans l'échantillon. La rampe de température employée pour cela est de 10 °C par minute. Les figures IV.6a et IV.6b montrent l'amplitude du signal de H₂ mesuré par le spectromètre de masse en fonction de la température de recuit, pour les échantillons N et P respectivement. Sur le tableau IV.2 se trouvent les résultats de décomposition des spectres IV.6a et IV.6b en gaussiennes. Pour chaque échantillon, cinq pics ont servi à la décomposition, et on peut voir la température sur laquelle est centré chaque pic, ainsi que sa surface intégrée.

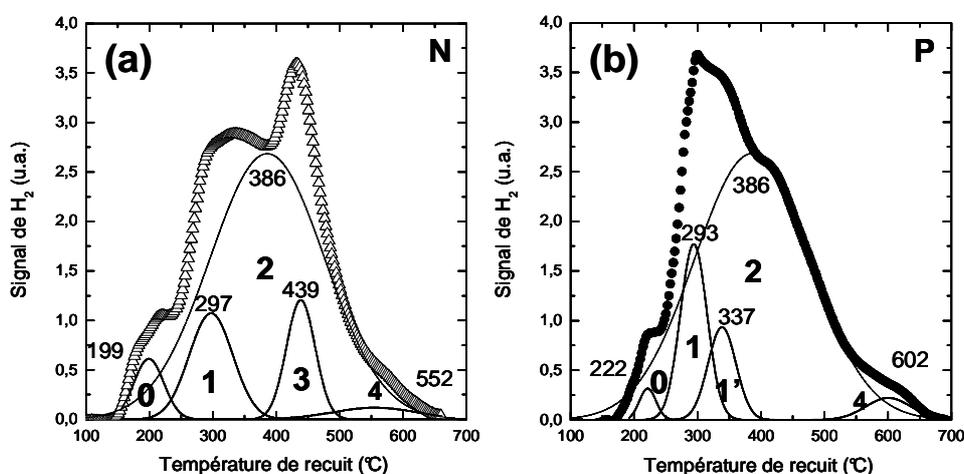


Fig. IV.6 : Spectres d'exodiffusion de l'hydrogène et leur décomposition en gaussiennes pour les échantillons N (a) et P (b).

Pic n°	0 (~200°C)	1 (~300°C)	2 (~400°C)	3 (~450°C)	4 (~600°C)	Total	
N	199°C 35	297°C 92	- -	386°C 820	439°C 68	552°C 19	1034
P	222°C 10	293°C 93	337°C 52	386°C 820	- -	602°C 20	1030

Tab. IV.2 : Résultats de la décomposition des spectres des figures IV.6a et IV.6b.

La surface intégrée des courbes d'exodiffusion est quasiment identique pour les deux échantillons, ce qui signifie que les deux échantillons N et P ont quasiment le même contenu total en hydrogène. De plus, on peut voir que les deux spectres d'exodiffusion possèdent en commun trois pics : un à 200 °C (pic n° 0), un à ~ 300 °C (pic n° 1) et un autre à 386 °C (pic n° 2).

- Le pic n° 0, que l'on attribue généralement à l'hydrogène provenant de H₂O adsorbé à la surface de l'échantillon et du substrat, est situé à ~ 200 °C. Nous pouvons expliquer

la différence de surface de ces deux pics par les possibles différences de conditions expérimentales (temps de dégazage) liées au traitement de l'échantillon avant la mesure et jouant sur la quantité d'eau adsorbée.

- Le pic n° 1, situé à ~ 300 °C, possède une surface intégrée de 92 unités dans le cas de l'échantillon N. Pour l'échantillon P, ce pic n° 1 peut être associé au pic n° 1' situé à 337 °C, ce qui donne une surface totale de 145 unités. D'après Roura *et al.* [13], le pic n° 1 à ~ 300 °C est attribué à H₂ provenant de la désorption de chaînes polymériques (Si-H₂)_n à l'intérieur des cavités internes.
- Le pic n° 2 est situé à 386 °C est le plus large, et possède une surface de 820 unités, pour les deux échantillons. Ce pic qui renferme la majorité de l'hydrogène de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$ est attribué Mahan *et al.* [14] à l'hydrogène lié à la surface des cristallites.
- Le pic n° 3, situé à 439 °C, n'existe que dans le cas de l'échantillon P, et possède une surface de 68 unités. Des doutes subsistent quant au processus donnant lieu au pic n°3 bien que ce dernier puisse provenir du même processus de désorption que le n° 2.
- Le pic n° 4, situé à ~ 600 °C, possède une surface presque identique pour les deux échantillons, et correspond vraisemblablement à l'hydrogène provenant de Si-H dans la matrice a-Si:H. Cependant, il est admis que l'hydrogène effuse jusque 100 °C plus tôt pour (p) a-Si:H comparé à (n) a-Si:H [15], or ici nous observons le contraire.

La différence notable entre ces deux spectres est la présence soit du pic n° 1' soit du pic n° 3. Etant donné leur surface similaire, nous pouvons émettre deux hypothèses pour expliquer cette différence.

- i. L'hydrogène des pics 1 et 3 provient des couches de a-Si:H dopées, et donc il s'agit d'une source d'hydrogène lié essentiellement sous forme Si-H. En effet, Beyer *et al.* [15] ont montré que lors du processus d'exodiffusion, l'hydrogène pouvait sortir de (p) a-Si:H 100 °C plus tôt que pour le matériau de type (n) ou intrinsèque, mais cela ne concerne que la diffusion d'hydrogène atomique. Cette hypothèse n'est pas soutenue par l'ellipsométrie, qui montre une couche amorphe bien plus fine (35 Å) dans le cas P que pour N (121 Å), et donc la quantité d'hydrogène provenant de (n) a-Si:H devrait être plus élevée que celle provenant de (p) a-Si:H. De plus, les résultats obtenus dans la littérature mentionnent des températures de désorption pour a-Si:H de l'ordre de 600 °C.
- ii. L'hydrogène des pics 1 et 3 ne proviennent pas du même processus de désorption. Il est possible que l'hydrogène effusant à 337 °C provienne, comme pour celui à 293 °C, d'hydrogène sous forme (Si-H₂)_n désorbé à l'intérieur des cavités internes. En effet, les

résultats d'ellipsométrie de la figure IV.5 montrent que l'échantillon P comporte une couche de $\mu\text{-Si:H:F}$ très cristallisée, dans laquelle F_v ne représente que $\sim 4\%$, et une couche de (p) a-Si:H avec $F_v \sim 45\%$. Cette couche amorphe très poreuse pourrait être la source de l'hydrogène présent dans le pic 1.

Au delà du changement dans les modes d'incorporation de l'hydrogène, nous constatons que le contenu d'hydrogène total est quasiment identique dans les deux échantillons. Or, aussi bien les résultats d'ellipsométrie (Fig. IV.5) que les profils SIMS (Fig. IV.3) suggèrent que la couche de $\mu\text{-Si:H:F}$ de l'échantillon P, très cristallisée, devrait contenir moins d'hydrogène que la couche de $\mu\text{-Si:H:F}$ de l'échantillon N, qui forme un gradient de fraction cristalline. Dans le même temps, la couche amorphe (p) a-Si:H , quatre fois plus fine que la couche amorphe (n) a-Si:H de l'échantillon N, devrait avoir un contenu d'hydrogène beaucoup plus important pour que le contenu en hydrogène total des deux échantillons soit similaire. Ceci n'exclut pas qu'une partie de cet hydrogène puisse passer dans le substrat a-SiN:H

3.4. Conséquences du recuit thermique

Après recuit pour la mesure d'exodiffusion de l'hydrogène, 10 nm d'or ont été évaporés sur les échantillons afin d'en analyser la surface par microscopie électronique à balayage (FEI-XL 40) avec une énergie d'électrons de 20 keV. La figure IV.7 montre les images MEB obtenues sur chacun des échantillons. Sur l'échantillon N, on aperçoit des fissures dans la couche de a-SiN:H . Il n'y a pas de phénomène de pelage ou de cloquage. Pour l'échantillon P, on constate non seulement la présence des craquelures, mais en plus celle de cloques réparties sur la surface. La taille des cloques s'échelonne de $\sim 10\ \mu\text{m}$ à $\sim 100\ \mu\text{m}$. La plupart de ces cloques étaient présentes à la sortie du four d'exodiffusion, mais certaines sont apparues lors de l'observation sous MEB. Vu l'épaisseur nominale de la couche de a-Si:H ($\sim 50\ \text{\AA}$), il est impossible d'affirmer si les cloques sont apparues à l'interface entre a-SiN:H et a-Si:H ou entre a-Si:H et $\mu\text{-Si:H:F}$.

Nous remarquons sur les images MEB de la figure IV.7 que l'échantillon P montre des signes de pelage sous forme de cloques. Les deux échantillons montrent des fissures, probablement dues aux différences de coefficients de dilatation thermique (β) entre les matériaux constitutifs des échantillons. En effet, nous trouvons dans la littérature les valeurs suivantes pour β :

- Verre (Corning 1737) : $\beta_{\text{Cg1737}} = 3,76 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [16]
- a-SiN:H : $\beta_{\text{a-SiN:H}} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [17]
- a-Si:H : $\beta_{\text{a-Si:H}} \sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- $\mu\text{c-Si:H}$: $\beta_{\mu\text{c-Si:H}} = \sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
- $\mu\text{c-Si:H:F}$: $\beta_{\mu\text{c-Si:H:F}}$ à $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (estimé)

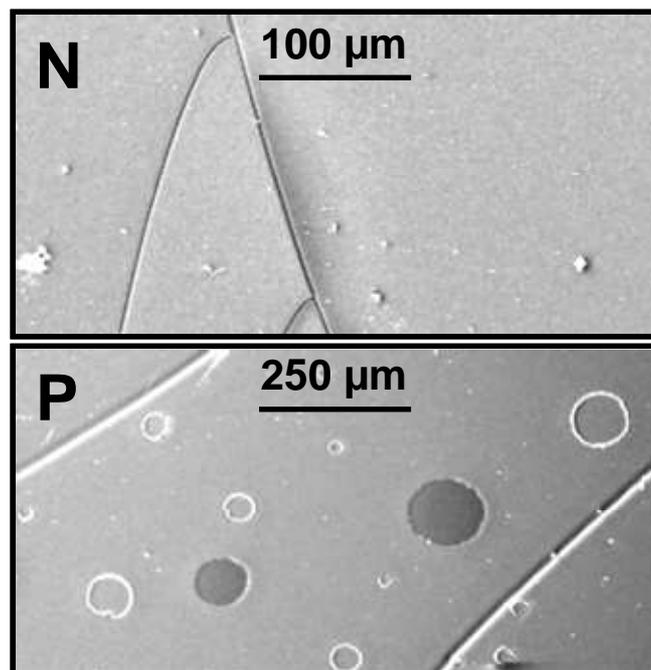


Fig. IV.7 : Images MEB de la surface des échantillons N et P après recuit durant la mesure d'exodiffusion.

Takimoto *et al.* [18] ont mis en évidence la corrélation entre contenu d'hydrogène et coefficient de dilatation thermique dans les matériaux à base de Si (c-Si, a-Si:H, $\mu\text{c-Si:H}$, ...) indépendamment de leur structure cristalline. De plus, ces auteurs ont montré que β varie en sens inverse du contenu d'hydrogène. Ainsi, comme $\mu\text{c-Si:H:F}$ contient moins d'hydrogène que $\mu\text{c-Si:H}$ (environ 5 at. %), on peut donc considérer que son coefficient d'expansion thermique est compris entre celui de $\mu\text{c-Si:H}$ et celui de c-Si.

La figure IV.8 montre les différents mécanismes pouvant expliquer l'allure des échantillons P et N après recuit, observés par MEB (Fig. IV.7).

- Fissures observées sur P et N : Le substrat de verre possède un coefficient d'expansion thermique de $\sim 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, supérieur à celui de a-SiN:H ($\sim 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). Cette différence, et la faible épaisseur de a-SiN:H par rapport à celle du substrat de verre peuvent expliquer les fissures observées (Figs IV.8a et IV.8b). Ces fissures se sont probablement formées durant la phase de montée en température du recuit.

- ii) Cloques observées uniquement sur P : a-Si:H et $\mu\text{c-Si:H:F}$ possèdent un coefficient d'expansion thermique de l'ordre de $1 \text{ à } 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ce coefficient est supérieur à celui de a-SiN:H, ce qui induit un stress compressif dans la couche de a-Si:H au cours de la montée en température, et la formation de cloques.

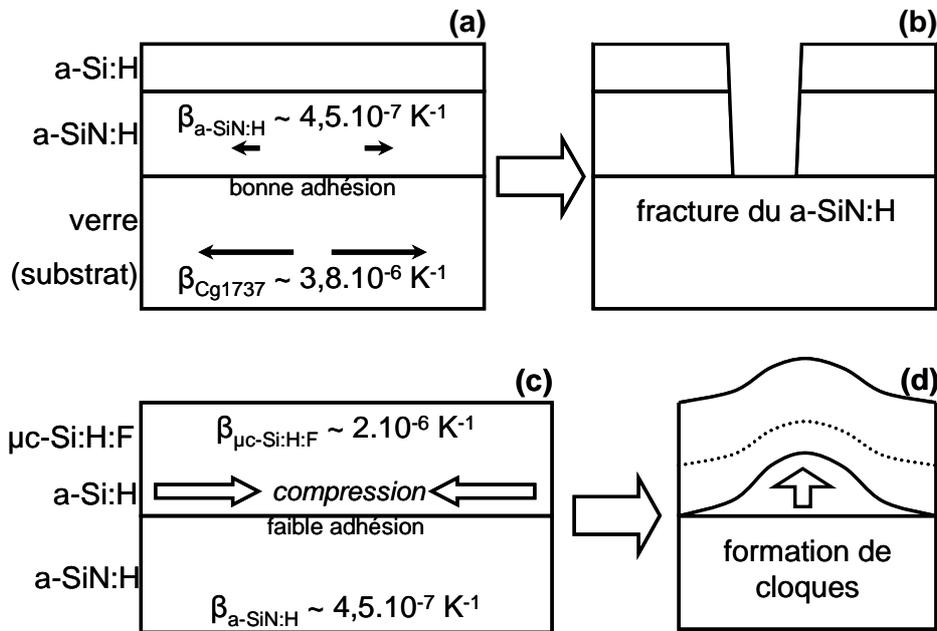


Fig. IV.8 : Interprétation des mécanismes mis en jeu lors du recuit des échantillons P et N, aux interfaces a-Si:H/a-SiN:H et a-SiN:H/verre.

La couche de a-SiN:H est la même pour les échantillons P et N, c'est donc au niveau de la couche de a-Si:H dopé et/ou de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$ que la différence se fait (Figs. IV.8c et IV.8d). Intuitivement, cette couche de a-Si:H est trop fine et poreuse (50 \AA) pour imposer des contraintes, et c'est donc au niveau de la couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$ que les contraintes vont apparaître. Il peut y avoir deux causes pouvant expliquer l'apparition de cloques sur l'échantillon P :

- i. La présence d'un gradient de cristallisation dans la couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$ de l'échantillon N, qui tendrait à améliorer le couplage de contraintes entre la partie cristalline supérieure et le substrat de a-SiN:H.
- ii. La grande porosité de (p) a-Si:H, ainsi que la probable accumulation d'hydrogène Si-H_2 à l'intérieur de cavités. Cet hydrogène coalesce au cours du recuit, et provoque l'apparition de cloques par les seules contraintes de compression de $\mu\text{c-Si:H:F}$ et la faiblesse de l'interface amorphe et très poreuse, moins adhérente. Il n'est pas à exclure que l'hydrogène moléculaire formé s'accumule sous pression dans les cloques.

L'insertion d'une couche de (n) a-Si:H prévient donc le pelage de la couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$. Les mesures d'ellipsométrie spectroscopique indiquent que l'ajout de cette couche de a-Si:H modifie totalement la structure de $\mu\text{c-Si:H:F}$ qui croît par-dessus, bien que celle-ci ait été déposée exactement sous les mêmes conditions pour les deux échantillons [19].

3.5. Modèles de croissance des échantillons P et N

Les résultats d'ellipsométrie (Fig. IV.5) montrent clairement que l'effet de la nature du dopage sur la croissance de $\mu\text{c-Si:H:F}$ est très important. Bien que le rôle exact de l'hydrogène dans la croissance du silicium microcristallin soit encore sujet à discussion, il est généralement admis que la croissance du $\mu\text{c-Si:H}$ est liée à l'hydrogène dans deux mécanismes : la formation de la couche d'incubation, et le recuit chimique menant à la cristallisation en volume. S. Hamma *et al.* [20] ont montré que la croissance du $\mu\text{c-Si:H}$ comportait quatre étapes : incubation, nucléation des cristallites, croissance des cristaux, et état stationnaire. Dans une étude de croissance des couches microcristallines en alternant une phase de dépôt de a-Si:H avec une phase d'exposition au plasma d'hydrogène (procédé LBL), Roca *et al.* [21] détaillent la cinétique de la phase d'incubation comme suit : L'hydrogène en provenance du plasma diffuse dans la couche amorphe, la rend poreuse et s'y accumule. Otake [22] et Yamasaki [23] ont montré que l'hydrogène pouvait diffuser rapidement à l'intérieur de la couche amorphe sur plusieurs dizaines de nanomètres pendant la phase d'incubation, et ainsi rendre le matériau poreux et l'enrichir en hydrogène. Robertson [24] montre dans un modèle thermodynamique que la cristallisation au sein de la couche d'incubation se produit quand la quantité d'hydrogène dans a-Si:H dépasse un seuil critique. Le matériau amorphe sur-hydrogéné possédant une plus forte énergie basculerait alors vers un état microcristallin, plus stable. Pendant la phase de nucléation, les cristallites se forment dans la couche de nucléation, ce qui requiert un réseau de silicium faiblement lié, ou fragilisé afin de permettre la transition entre la phase amorphe et la phase cristalline. La croissance des cristallites se fait aux dépens de la phase amorphe, puisqu'elle la consomme. Dans le modèle de recuit chimique, l'hydrogène atomique diffuse dans le réseau amorphe et se combine avec un autre H mobile. Cette diffusion provoque la restructuration du matériau, ainsi que l'effusion d'hydrogène moléculaire hors de la couche en croissance.

Dans le cas de $\mu\text{c-Si:H:F}$ obtenu par un mélange $\text{SiH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$, le modèle de croissance de Y. Djeridane [4] suggère qu'une phase amorphe est déposée, en même temps qu'elle est gravée par l'hydrogène atomique du plasma. Les processus de dépôt de la phase

amorphe et sa gravure rentrent en concurrence. La cristallisation de la phase amorphe restante dans le volume est activée par le transfert de l'énergie cinétique des ions Ar vers l'hydrogène présent dans la couche, qui diffuse et amorce un mécanisme de recuit chimique.

Or la différence principale concernant l'hydrogène dans (n) ou (p) a-Si:H est son coefficient de diffusion. Street *et al.* [25] ont déterminé qu'à la température de dépôt (175 °C), le coefficient de diffusion dans (p) a-Si:H est 100 fois supérieur à celui de (n) a-Si:H. En adaptant le modèle de croissance de Y. Djeridane et le dopage de la couche de a-Si:H, nous pouvons proposer un modèle de croissance de $\mu\text{c-Si:H:F}$ sur (p ou n) a-Si:H en fonction du dopage.

Sur la figure IV.9 nous proposons un schéma des étapes de la croissance de la couche microcristalline sur (n) a-Si:H.

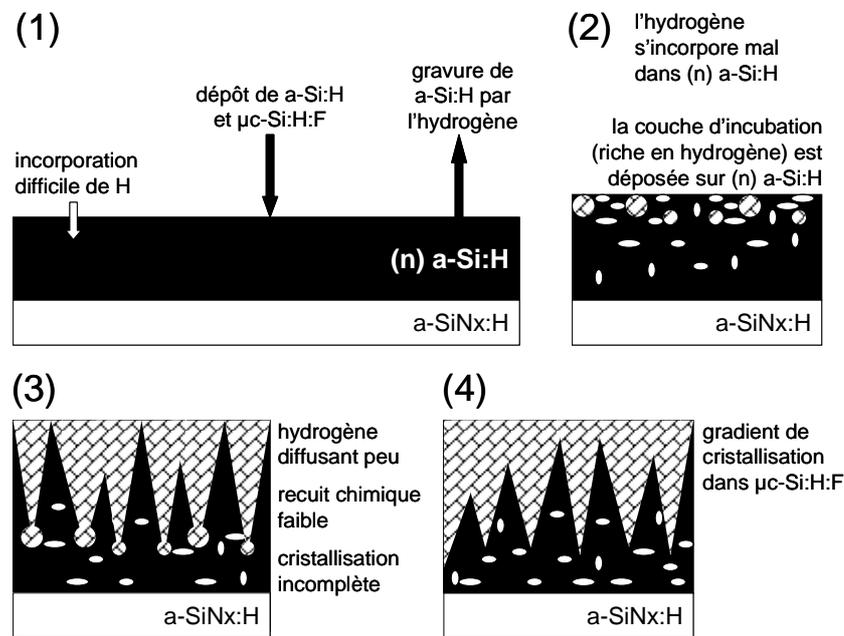


Fig. IV.9 : Etapes de croissance de $\mu\text{c-Si:H:F}$ dans le cas de l'échantillon N

A l'étape (1), le dépôt de $\mu\text{c-Si:H:F}$ débute, et l'hydrogène du plasma s'incorpore *peu* dans le matériau, vu le faible coefficient de diffusion de l'hydrogène (Fig. IV.4). L'hydrogène a également un effet de gravure sur la phase amorphe plus important sur (n) a-Si:H que sur (p) a-Si:H [26]). Cet effet de gravure est concurrencé par le dépôt de la phase amorphe, riche en hydrogène décrit par l'étape (2). La couche déposée va très rapidement devenir la couche d'incubation. En effet, l'hydrogène ne pouvant diffuser rapidement à l'intérieur de (n) a-Si:H, il reste dans la couche amorphe fraîchement déposée et atteint assez vite la concentration critique pour débiter la nucléation. A l'étape (3), la nucléation débute. Les ions Ar du plasma communiquent leur énergie à l'hydrogène présent, qui amorce la cristallisation en volume

selon un procédé de recuit chimique. La cristallisation en volume n'est pas totale, car la croissance des colonnes est limitée par la diffusion de l'hydrogène dans le matériau amorphe de type (n). En effet, pendant le dépôt, du phosphore contenu dans la couche (n) a-Si:H est gravé puis redéposé, de telle sorte que la couche de nucléation soit vraisemblablement dopée (n).

Nous avons au final en (4) un échantillon comportant une couche amorphe plus épaisse que d'origine, car incluant le substrat (n) a-Si:H initial, et la part de la couche d'incubation déposée au dessus qui n'a pas été cristallisée. La croissance des cristallites n'étant pas totale, nous avons une structure colonnaire, et donc un gradient de cristallisation suivant la forme des colonnes.

La figure IV.10 montre les étapes de croissance de la couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$ sur (p) a-Si:H.

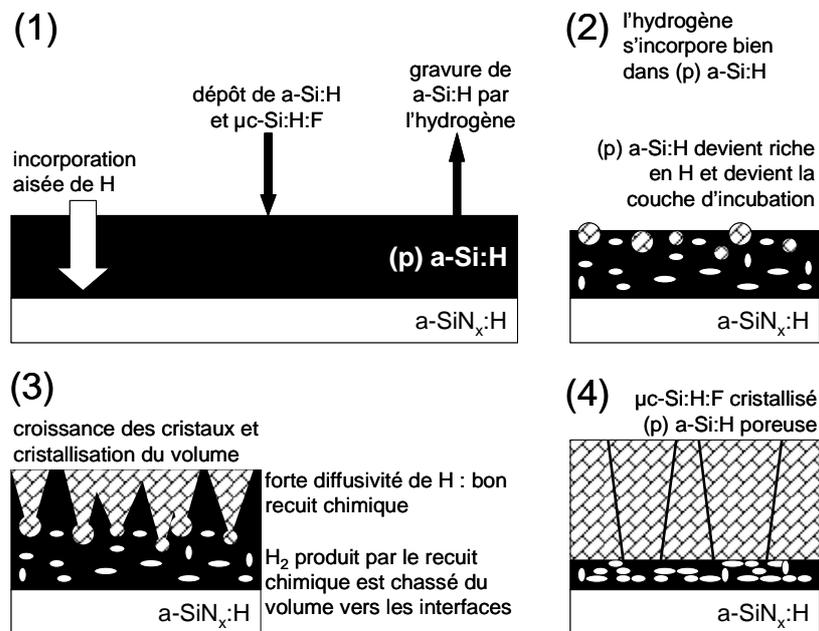


Fig. IV.10 : Etapes de croissance de $\mu\text{c-Si:H:F}$ dans le cas de l'échantillon P

L'étape (1) est similaire à celle de l'échantillon N. Par contre, la diffusion de l'hydrogène à l'intérieur du matériau est plus élevée (Fig. IV.4) et la vitesse de gravure de la phase amorphe par l'hydrogène est plus faible [26]). Au cours de l'étape (2), une couche amorphe se dépose à la surface de (p) a-Si:H, mais l'hydrogène qu'elle contient migre facilement à l'intérieur de la couche (p) a-Si:H. En conséquence de quoi la couche déposée s'appauvrit en hydrogène, tandis que celui-ci diffuse à l'intérieur de (p) a-Si:H, et le rend poreux. Il en résulte que la couche d'incubation se forme à l'intérieur même de la couche de (p) a-Si:H. L'étape (3) montre la phase de cristallisation une fois que la densité d'hydrogène

critique est atteinte dans la couche d'incubation. La croissance latérale des cristallites est aidée par la forte diffusivité de l'hydrogène, qui favorise le recuit chimique. Finalement (4), de la couche de (p) a-Si:H, il reste une fine couche amorphe, et très poreuse. Les cavités de cette couche sont probablement riches en H₂ qui est le sous-produit du recuit chimique ayant eu lieu dans le volume de $\mu\text{c-Si:H:F}$. (p) a-Si:H a ici servi d'"éponge" pour H₂.

Bien que le matériau ne soit pas $\mu\text{c-Si:H:F}$ mais $\mu\text{c-Si:H}$ préparé par dilution de SiH₄ dans H₂ et déposé par PECVD sur verre, il est intéressant de faire un parallèle avec les résultats de Kondo *et al.* [12]. En effet en faisant varier la dilution en hydrogène, les auteurs obtiennent des structures similaires à celles de l'étape (4) des figures. IV.9 et IV.10. Sur la figure IV.11a, on peut voir une image en coupe de microscopie électronique par transmission d'une couche $\mu\text{c-Si:H}$ déposée sur verre avec un ratio de gaz $R = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4] = 17$ (gauche) et 20 (droite) respectivement. On peut immédiatement comparer l'échantillon déposé avec $R = 17$ à notre échantillon N :

- L'épaisseur de la couche de nucléation (amorphe) est élevée.
- Les cristallites ont une forme conique, et par conséquent la fraction cristalline suit un gradient dans la couche de volume microcristalline.
- La couche de rugosité est épaisse.

De même, on peut comparer le dépôt de $\mu\text{c-Si:H:F}$ sur un substrat de type (p) (échantillon P) à une plus forte dilution en hydrogène ($R = 20$) dans le cas de $\mu\text{c-Si:H}$:

- La couche de nucléation résiduelle est là aussi plus fine que pour $R = 17$. Mais l'importante porosité de cette couche dans l'échantillon P n'est pas observée pour $R = 20$.
- La couche de volume est mieux cristallisée.
- La couche de rugosité est plus fine que pour $R = 17$.

L'auteur explique les différences d'épaisseur au niveau de la couche de nucléation par l'accumulation de complexes Si-H par diffusion d'hydrogène atomique provoquant la rupture de liaisons Si-Si dans la couche d'incubation. Ce phénomène serait plus important avec un flux d'hydrogène plus élevé [27]. Cependant, nos résultats indiquent qu'une augmentation de la diffusivité de l'hydrogène au niveau du substrat aboutit au même résultat.

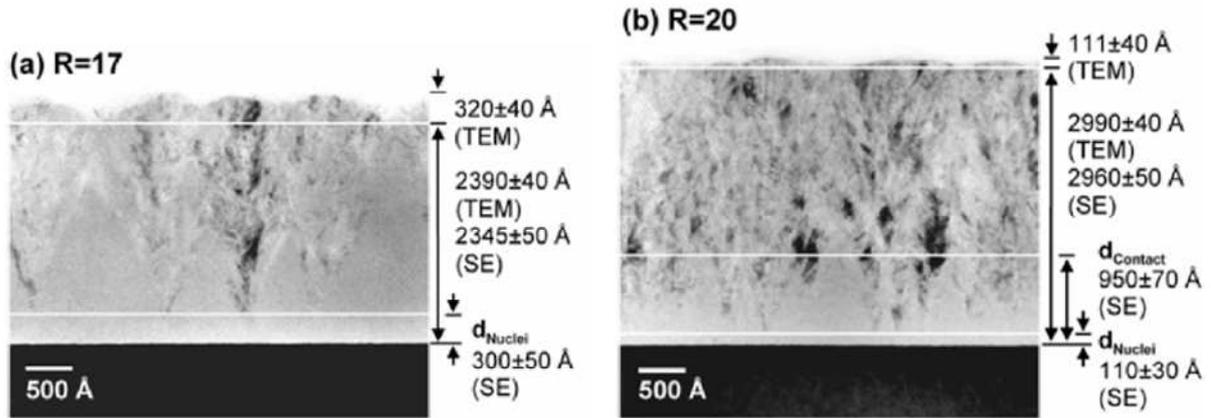


Fig. IV.11 : Images TEM obtenues sur $\mu\text{c-Si:H}$ sur verre déposé avec des dilutions d'hydrogène différentes ($R = \text{H}_2/\text{SiH}_4$) [12].

3.6. Bilan sur la modification de l'interface entre $\mu\text{c-Si:H:F}$ et a-SiN:H

Nous avons abordé une première méthode pour pallier le pelage d'une couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$ déposée sur un substrat a-SiN:H , qui consiste à insérer une fine couche dopée de a-Si:H entre ces deux matériaux. Le type de dopage de cette couche a-Si:H influe sur la structure de $\mu\text{c-Si:H:F}$ et seul le dopage de type (n) prévient le pelage de l'ensemble. Deux mécanismes impliquant la diffusivité de l'hydrogène sont responsables des différences observées : la formation de la couche de nucléation dans/sur a-Si:H dopé, et le recuit chimique subséquent dans $\mu\text{c-Si:H:F}$:

- Il en résulte que dans le cas de l'échantillon P, la couche de (p) a-Si:H est très fine car consommée par le recuit chimique, et poreuse car ayant servi de couche d'incubation, et probablement remplie de H_2 suite au recuit chimique important au sein de la couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$.
- Du fait que la diffusivité de H est moins importante dans (n) a-Si:H , la couche amorphe de l'échantillon N est plus épaisse, et moins poreuse. La couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$ n'est pas totalement cristallisée, à cause du recuit chimique moindre.

Ces différences structurelles font que l'échantillon P présente des cloques alors que l'échantillon N ne délamine pas. Cela peut être dû à plusieurs facteurs :

- i. Les contraintes plus importantes dans $\mu\text{c-Si:H:F}$ intégralement cristallisé sur (p) a-Si:H , alors que (n) a-Si:H provoque un gradient de fraction cristalline dans $\mu\text{c-Si:H:F}$.
- ii. La couche de (p) a-Si:H , située à l'interface entre $\mu\text{c-Si:H:F}$ et a-SiN:H est plus poreuse, et donc plus fragile que (n) a-Si:H .

- iii. Lors du recuit, de l'hydrogène coalesce et s'accumule possiblement sous forme moléculaire, ce qui peut provoquer l'apparition de cloques.

Nous avons abordé cette étude en mettant l'hydrogène au centre du problème de pelage, mais nous ne connaissons pas avec précision les mécanismes de la délamination elle-même : surpression de H_2 moléculaires dans les cloques et/ou contraintes aux interfaces et/ou faible adhésion, etc...

4. Etude du phénomène de pelage en anneau

Nous avons observé que sur certains échantillons de type TFT bottom-gate, le phénomène de pelage se produit de façon annulaire : il est délimité par un cercle ; la partie centrale de l'échantillon reste stable, alors que la couronne extérieure est totalement délaminée. La figure IV.12 montre trois échantillons ayant pelé suivant une figure d'anneaux. On voit sur les photographies IV.12a et IV.12b des échantillons TFT de type bottom-gate. La photographie IV.12c montre un échantillon de pm-Si:H obtenu par procédé LBL sur verre. Dans ce cas, le pelage était spontané.

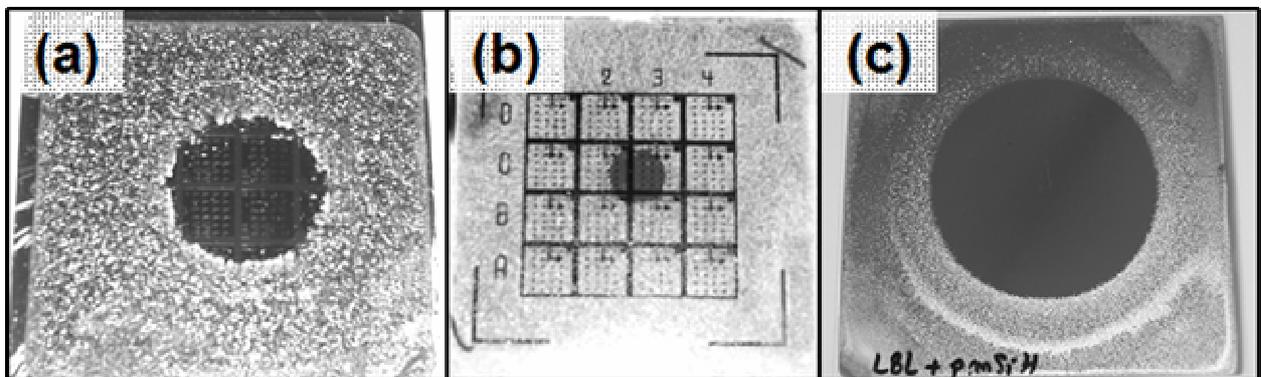


Fig. IV.12 : (a) et (b) TFT de type bottom-gate après évaporation de molybdène. (c) pm-Si:H pelant spontanément.

Les réacteurs de dépôt par PECVD utilisés pour ces échantillons possèdent tous une boîte à plasma de symétrie cylindrique, et par conséquent il est tout à fait possible que cette forme de pelage traduise la symétrie radiale dans la phase plasma. C'est ce que nous allons tenter de montrer dans cette partie, où nous allons analyser selon un rayon, un échantillon de structure TFT bottom-gate afin de corrélérer une possible inhomogénéité radiale au pelage annulaire

4.1. Conditions de dépôt

L'échantillon étudié est un empilement d'une structure similaire à un TFT bottom-gate déposé sur un substrat de c-Si de 3 pouces (7.5 cm) de diamètre, dans un réacteur rf-PECVD standard à 13,56 MHz. La structure est c-Si \ a-SiN:H \ μ c-Si:H \ pm-Si:H \ (n) a-Si:H. Les conditions de dépôt sont résumées dans le tableau IV.3.

	μ c-Si:H	pm-Si:H	(n) a-Si:H
SiH4	3 sccm	12 sccm	50 sccm
H2	200 sccm	200 sccm	100 sccm
PH3			2 sccm
Pression totale	3000 mTorr	2430 mTorr	110 mTorr
Puissance	32 W	1 W	1 W
Température	175 °C		
Temps de dépôt	120 min	7 min	13 min

Tableau IV.3 : Conditions de dépôt du TFT bottom-gate c-Si \ a-SiN:H \ μ c-Si:H \ pm-Si:H \ (n) a-Si:H.

L'échantillon est ensuite fragmenté afin de pouvoir effectuer les analyses en fonction de la distance au centre.

4.2. Mesures d'ellipsométrie spectroscopique

Une mesure d'ellipsométrie UV-visible dans la gamme de 1,5 eV – 5 eV est effectuée au centre, puis pour des distances au centre de $d = 1$ cm, $d = 2$ cm et $d = 3$ cm. La figure IV.13a montre le spectre de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique obtenue par ellipsométrie pour ces différents points.

On remarque que les spectres sont très similaires, voire superposables, notamment dans la partie allant de 3 eV à 5 eV, ce qui témoigne de la bonne homogénéité radiale de la structure de l'échantillon. Une légère variation dans les franges d'interférences indique que le dépôt est sensiblement plus épais sur les bords qu'au centre. Le modèle utilisé est représenté sur la figure IV.13b : sur un substrat de c-Si recouvert de 2700 Å de a-SiN:H, on a une couche de μ c-Si:H cristallisée à 83 % mesurant 530 Å d'épaisseur. La couche se situant au dessus regroupe ce que l'on suppose être pm-Si:H et (n) a-Si:H. En effet, afin de simplifier le modèle et de réduire le nombre de paramètres, nous avons regroupé ces deux couches en une seule de 700 Å d'épaisseur. A la surface, la couche de rugosité mesure 30 Å. Là encore, la structure complexe du système et le nombre élevé de couches rendent hasardeux l'ajout explicite d'un excès d'hydrogène dans ce modèle optique. Par ailleurs, la présence d'hydrogène sous forme

de H₂ a très peu d'effet sur la fonction diélectrique du matériau, ce qui le rend transparent à cette technique. Cependant, l'ellipsométrie peut détecter les vides susceptibles de contenir H₂.

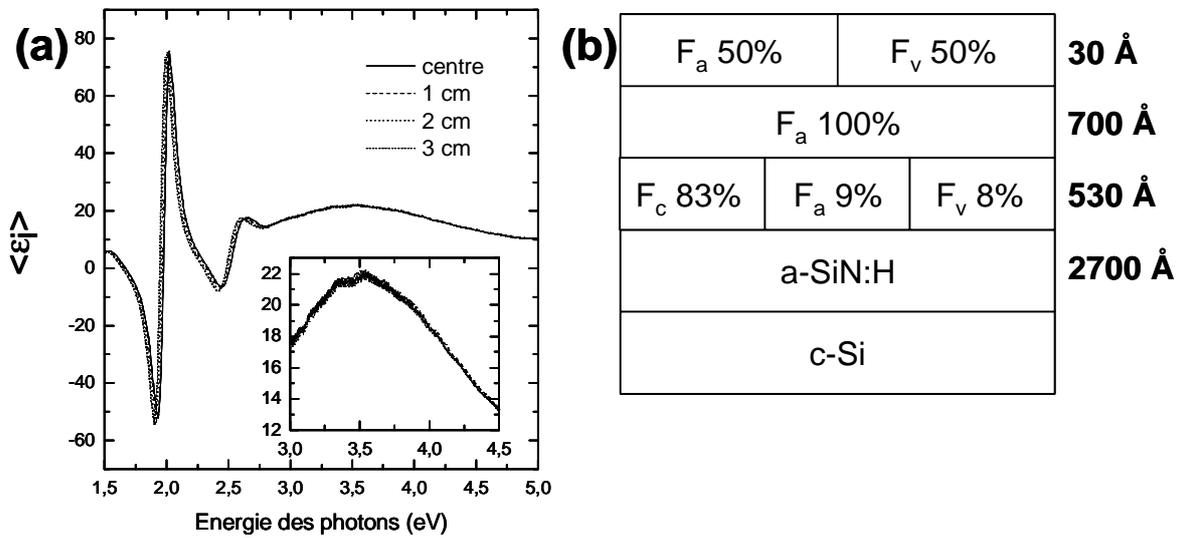


Fig. IV.13 : (a) Partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \epsilon_i \rangle$ obtenue par ellipsométrie pour les distances au centre indiquées. (b) Modèle de la structure.

4.3. Analyse par SIMS

Sur des points de l'échantillon correspondant à $d = 0$ cm, $d = 1.5$ cm et $d = 3$ cm, nous avons effectué une mesure de SIMS en utilisant un faisceau de Cs⁺ pour la pulvérisation. La figure IV.14 montre le profil en profondeur de l'hydrogène. Le profil est divisé en plusieurs parties, chacune correspond à une couche du TFT. A partir de la surface, et en allant vers le substrat, nous pouvons voir :

- La couche de (n) a-Si:H qui mesure ~ 450 Å
- La couche de pm-Si:H de ~ 250 Å (supposée), dans laquelle on observe un gradient de concentration d'hydrogène (décroissant jusqu'à l'interface entre pm-Si:H et μ c-Si:H).
- La couche de μ c-Si:H épaisse de ~ 550 Å, qui présente un gradient de concentration d'hydrogène croissant jusqu'à l'interface entre μ c-Si:H et a-SiN:H.
- On remarque une accumulation d'hydrogène que vers 1250 Å de profondeur à l'interface entre μ c-Si:H et a-SiN:H.

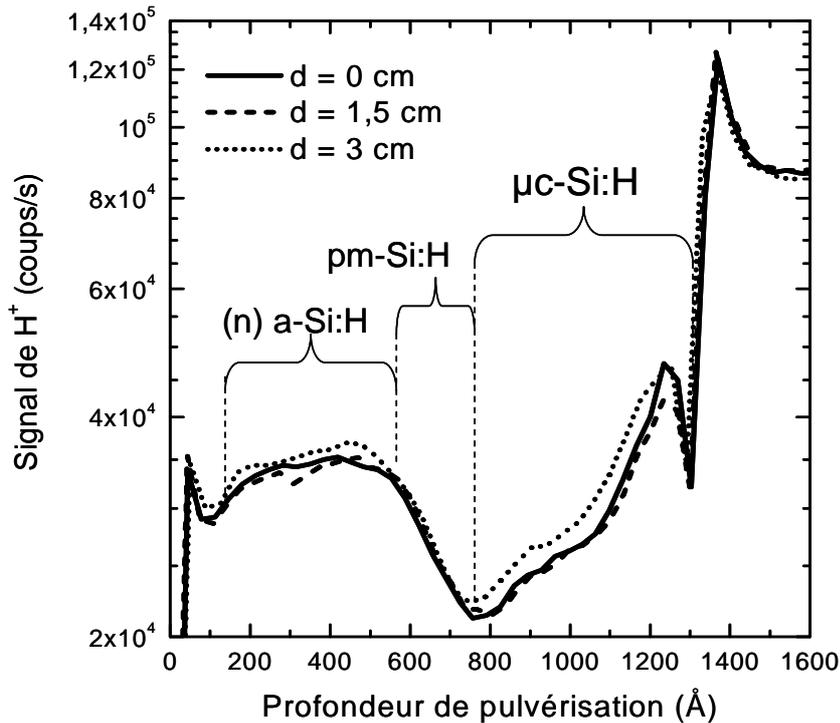


Fig. IV.14 : Profils SIMS d'hydrogène pour les distances au centre indiquées.

Pour l'instant, ni les mesures de SIMS, ni les résultats d'ellipsométrie ne nous permettent de détecter une inhomogénéité au niveau de la structure de l'échantillon ou de la répartition du contenu d'hydrogène, qui seraient à l'origine du pelage annulaire.

4.4. Mesure d'exodiffusion de l'hydrogène

Une mesure d'exodiffusion est effectuée sur des fragments d'environ 5 mm de côté entourant les points correspondants à $d = 0$, $d = 1$ cm, $d = 2$ cm et $d = 3$ cm. La rampe de température utilisée pour l'exodiffusion est constante et vaut $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{minute}^{-1}$. Les figures IV.15a et IV.15b montrent le signal de la masse 2 obtenu avec le spectromètre de masse en fonction de la température de recuit en mettant respectivement en évidence le spectre obtenu à $d = 0$ cm (a) et $d = 1$ cm, $d = 2$ cm et $d = 3$ cm (b).

Les spectres d'exodiffusion suscitent les remarques suivantes :

- Dans la région comprise entre $50 \text{ }^\circ\text{C}$ et $200 \text{ }^\circ\text{C}$, on remarque des pics, qui indiquent une libération brutale d'hydrogène dans l'enceinte, et signalent la présence de cloques ayant délaminé. Ces pics apparaissent en grande quantité pour des températures $< 200 \text{ }^\circ\text{C}$ pour $d = 2$ cm et $d = 3$ cm. L'éclatement de ces bulles ne semble pas dépendre de la température, et on peut supposer qu'il peut avoir lieu à température ambiante, sous vide.

- La répartition de l'hydrogène à $d = 0$ cm est très différente de celle du reste de l'échantillon, avec un pic de forte amplitude situé à ~ 450 °C.

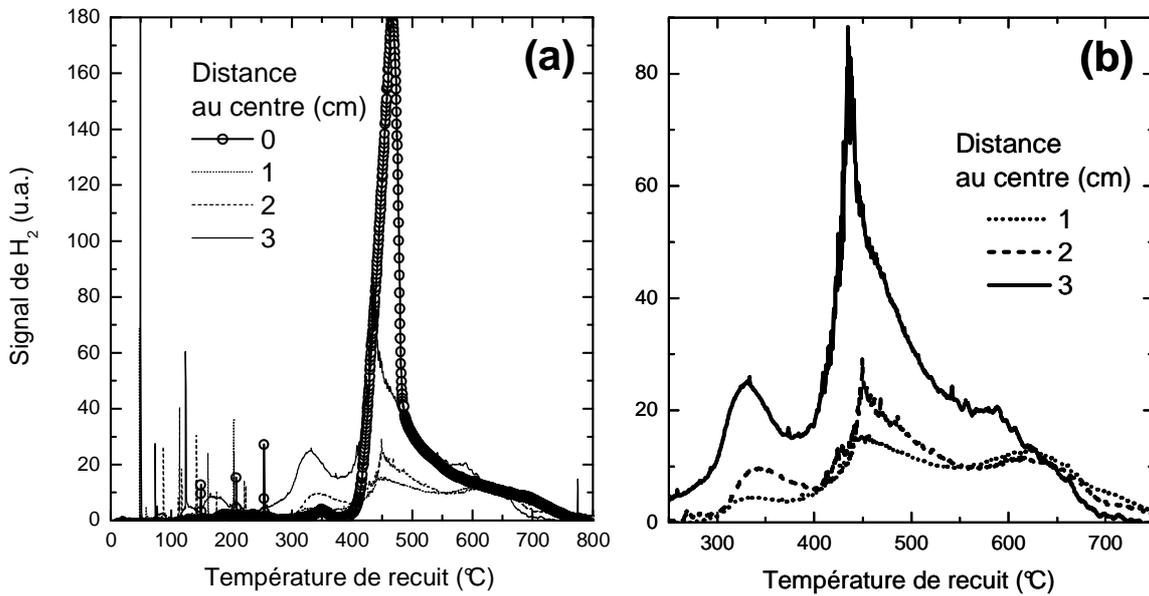


Fig. IV.15 : (a) : Spectres d'exodiffusion d'hydrogène pour les distances au centre indiquées, effectuées avec une rampe de température de 10 °C.minute⁻¹. (b) : L'accent est mis sur les mesures à $d = 1$ cm, 2 cm et 3 cm.

La figure IV.15b montre ces mêmes spectres, entre 250 °C et 750 °C, en mettant en évidence les spectres pour $d = 1$ cm, $d = 2$ cm et $d = 3$ cm. De ces trois spectres on remarque que l'allure générale est la même : un pic situé à ~ 350 °C, un large groupe à ~ 450 °C, puis un groupe d'amplitude plus faible à ~ 630 °C. Afin de mieux étudier la structure de ces spectres, nous les avons déconvolué.

La figure IV.16 montre la décomposition en cinq gaussiennes des spectres d'exodiffusion. Les résultats de la décomposition sont regroupés dans le tableau IV.4.

On remarque que la position du pic n°1 reste autour de 350 °C pour tous les spectres obtenus. Nous assignons typiquement cette température à la formation de H₂ à partir de (Si-H₂)_n à l'intérieur de vides interconnectés. La surface de ce pic croît de 140 unités à $d = 0$ cm jusque 1910 à $d = 3$ cm. Le pic n°2 regroupe les pics trouvés autour de 450 °C et concernent Si-H à la surface des nanocristaux. La surface totale (la somme des deux composantes) de ce pic chute brutalement de 5920 pour $d = 0$ cm à 1130 pour $d = 1$ cm, puis augmente à nouveau à 1300 pour $d = 2$ cm et 4535 pour $d = 3$ cm. Nous ne parvenons pas à expliquer cette variation. Le pic n°3 est attribué à l'hydrogène effusant autour de 510 °C. Ce pic est absent dans le cas de $d = 3$ cm. Le pic n°4 (565 °C) n'existe que dans le cas de $d = 3$ cm. Le pic n°5, attribué à l'effusion de H à partir de Si-H isolés (~ 600 °C), est présent pour

toutes les portions étudiées, et on pourrait intuitivement considérer que le pic n°4 pour $d = 3$ cm regroupe les pics n°3 et n°5. Le pic n°5, situé à 730 °C, possède une surface faible comparée aux autres.

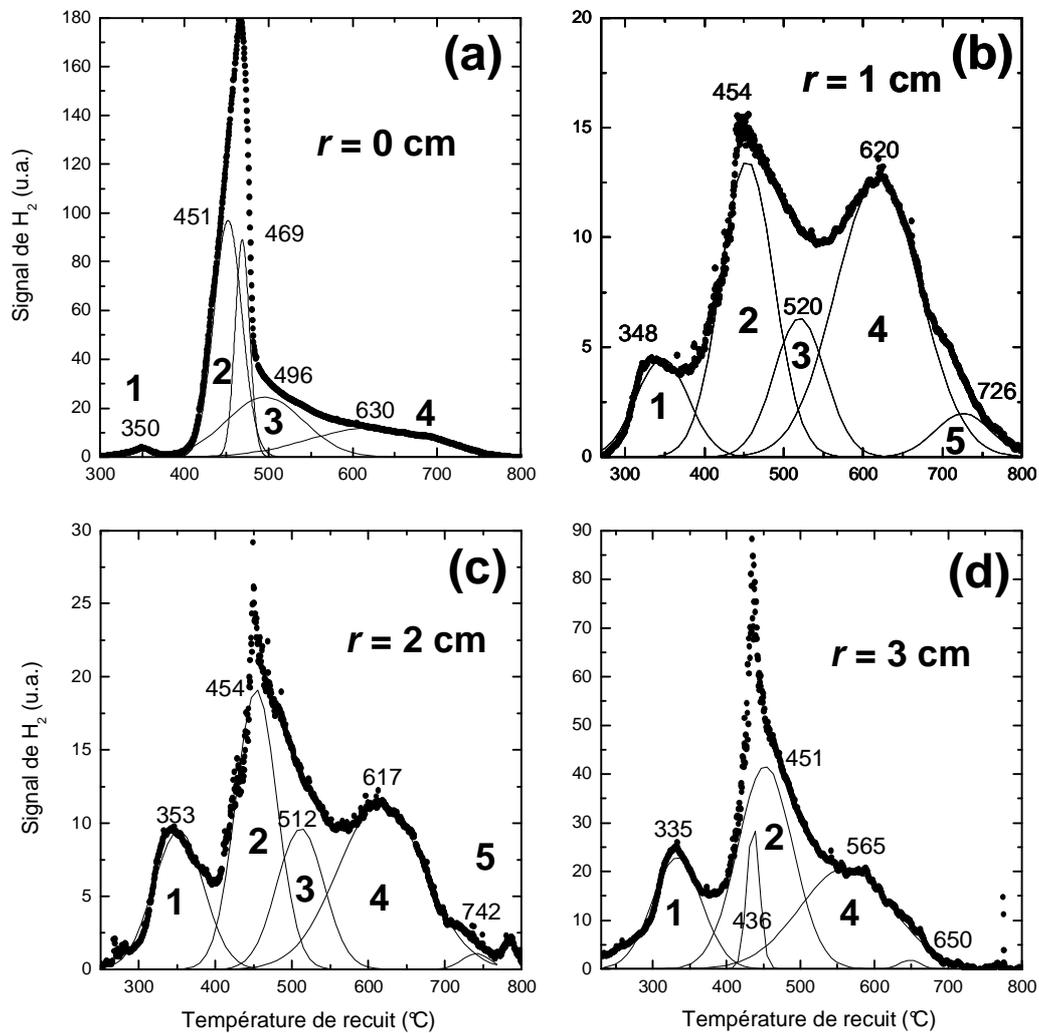


Fig. IV.16 : (a), (b), (c) et (d) décomposition des spectres d'exodiffusion pour les différentes distances au centre.

Pic n°	1 (~350°C)	2 (~450°C)		3 (~510°C)	4 (~620°C)	5 (~730°C)	Total
r = 0 cm	350°C 140	451°C 4020	469°C 1900	496°C 2790	630°C 2170	- -	11020
r = 1 cm	348°C 370	454°C 1130	- -	520°C 510	620°C 1680	726°C 170	3860
r = 2 cm	353°C 770	454°C 1300	- -	512°C 740	617°C 1600	742°C 50	4460
r = 3 cm	335°C 1910	436°C 645	451°C 3890	565°C 3260		- -	9705

Tableau IV.4 : Résultats de la décomposition des courbes de la figure IV.16.

Nous signalons que, sur la figure IV.15a, nous observons des pics d'hydrogène à des températures inférieures à 200 °C, ce qui correspond à l'éclatement de bulles d'hydrogène. Il est parfaitement possible que ces cloques éclatent dès la mise sous vide, c'est à dire avant la mesure. Par conséquent la surface intégrée des spectres n'est pas exactement représentative du contenu total de l'hydrogène de la portion d'échantillon étudiée.

Les mesures d'exodiffusion (Figs. IV.15 et IV.16) montrent une inhomogénéité radiale que ne montrent ni les mesures de SIMS ni celles d'ellipsométrie. L'exodiffusion mesure, au cours du recuit, l'hydrogène moléculaire parvenant au spectromètre de masse. Or, durant l'effusion, l'hydrogène est soit déjà sous forme moléculaire, soit sous forme atomique et s'apparie au niveau d'une surface pour former une molécule. La mesure d'exodiffusion ne discrimine donc pas le type (atomique ou moléculaire) d'hydrogène effusant, puisqu'il finira nécessairement mesuré en tant que H₂. En revanche, l'ellipsométrie spectroscopique n'est pas sensible à l'hydrogène moléculaire comme elle l'est avec l'hydrogène lié au réseau (modèle des tétraèdres). H₂ a très peu d'effet sur la fonction diélectrique du matériau, ce qui le rend transparent à cette technique. Cependant, l'ellipsométrie peut détecter les vides susceptibles de contenir H₂.

Enfin, rappelons que l'analyse SIMS consiste en la pulvérisation d'une surface d'environ 100 µm de côté par un bombardement d'ions Cs⁺ et à récolter et à analyser par un spectromètre de masse les particules pulvérisées et ionisées. Si une cavité remplie de H₂ vient à être « ouverte » par le bombardement, les molécules effuseront dans l'enceinte sous vide à grande vitesse, et ne seront pas ionisées par Cs⁺. Il est donc techniquement impossible de mesurer l'hydrogène contenu dans les cavités par SIMS.

Nous notons cependant un problème majeur : ni l'analyse SIMS, ni l'ellipsométrie spectroscopique ne montrent de variation marquée au niveau de Si-H. Pourtant, les mesures d'exodiffusion témoignent d'une grande inhomogénéité des mécanismes de désorption, qui ne concernent pas que de l'hydrogène sous sa forme moléculaire.

4.5. Observations après recuit

La photographie de la figure IV.17 montre une portion correspondant à un rayon de l'échantillon étudié après recuit.

Le recuit a provoqué l'apparition de bulles, comme dans la section IV.4 (traitant de la modification de l'interface entre µc-Si:H et a-SiN:H). La répartition des bulles à la surface de l'échantillon n'est pas homogène. On peut remarquer que la densité de bulles est quasiment

nulle au centre, et croît au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre. Nous retrouvons ici une forme de pelage en anneau, bien que la surface non délaminée ne soit pas délimitée de façon nette. Le pelage se produit plus sur le pourtour, et laisse une zone centrale sans délamination.

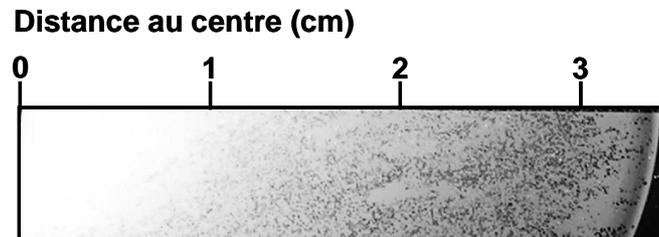


Fig. IV.17 : Photographie d'une portion de l'échantillon étudié après le recuit jusque 800 °C. On peut voir une zone centrale sans cloque, et un gradient de cloques à partir de $d = 1$ cm.

Malgré l'apparente homogénéité radiale de structure constatée par ellipsométrie (Fig.IV.13), et de concentration d'hydrogène constatée par SIMS (Fig.IV.14), les mesures d'exodiffusion de l'hydrogène révèlent que la distribution et la quantité totale d'hydrogène sont totalement différentes entre le centre et le reste de l'échantillon. Les résultats de la décomposition des spectres d'exodiffusion (Fig. IV.16e) montrent que la quantité d'hydrogène correspondant à un pic donné varie en fonction de la distance au centre. Seul l'hydrogène correspondant au pic n°1 à ~ 350 °C, augmente en quantité quand on s'éloigne du centre de l'échantillon. Ce pic correspond d'après Roura *et al.* [13] à une accumulation de complexes Si-H₂ à l'intérieur de cavités, qui pourraient donc être responsables du pelage lors du recuit, où la rupture de ces complexes mènerait à la désorption de H₂.

Comment pouvons nous obtenir une telle inhomogénéité de distribution de l'hydrogène ? Nous pouvons d'ores et déjà exclure un effet d'inhomogénéité thermique. En effet, les échantillons sont déposés sur des substrats dont l'épaisseur varie entre 300 et 500 μm pour le c-Si, et jusque 1 mm pour le verre. Cette faible épaisseur fait que nous pouvons les considérer comme thermiquement minces et homogènes du point de vue de l'élément chauffant du réacteur. De plus, nous observons sur la figure IV.18 ci dessous le même phénomène de pelage annulaire sur des substrats d'acier de 500 μm d'épaisseur, bons conducteurs thermiques et pour lesquels on peut considérer que la température est homogène.

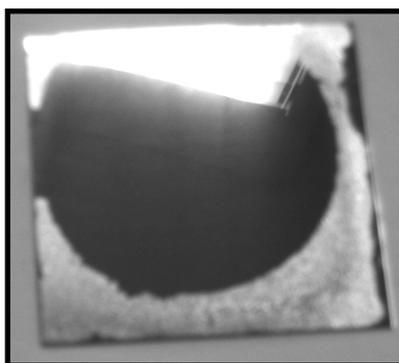


Fig. IV.18 : Photographie d'un échantillon de $\mu\text{c-Si:H}$ déposé sur un substrat d'acier de $500\ \mu\text{m}$.

Afin de faire le lien avec une possible inhomogénéité au sein du plasma, une simulation du flux d'hydrogène parvenant à la surface de l'échantillon exposé à un plasma d'hydrogène a été effectuée [27]. La figure IV.19 montre le flux d'hydrogène parvenant à la surface de l'échantillon, pendant un plasma d'hydrogène, en fonction du rayon.

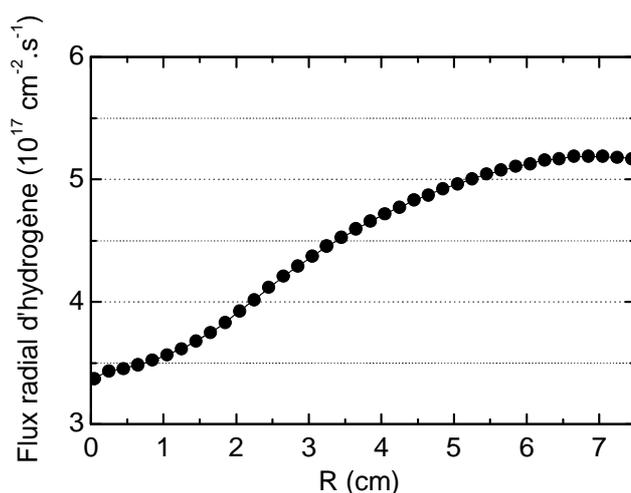


Fig. IV.19 : Simulation de la répartition radiale du flux d'hydrogène atomique parvenant à la surface de l'échantillon lors d'un plasma d'hydrogène.

Le réacteur est un réacteur rf-PECVD standard à $13,56\ \text{MHz}$, et la pression est de $1500\ \text{mTorr}$. Le flux d'hydrogène est de $5.2\ 10^{17}\ \text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ sur la périphérie ($r = 7\ \text{cm}$) de la boîte à plasma, puis descend à $4.5\ 10^{17}\ \text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $r = 3.5\ \text{cm}$ et jusqu'à environ $3.4\ 10^{17}\ \text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ au centre.

Le plasma est radialement inhomogène, ce qui est dû à la modification du champ électrique à proximité des parois de la boîte à plasma. Pourtant, attribuer la plus forte concentration d'hydrogène moléculaire à la présence d'un flux d'hydrogène supérieur est prématuré. En effet, le flux radial d'hydrogène est de l'ordre de $10^{17}\ \text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, et le nombre d'atomes de silicium à la surface de l'échantillon est de l'ordre de $10^{14}\ \text{cm}^{-2}$. On en déduit

simplement que le flux d'hydrogène est bien trop important pour qu'une quelconque inhomogénéité puisse avoir un effet sur l'incorporation d'hydrogène à l'intérieur de l'échantillon. Par ailleurs, cette simulation est basée sur un plasma d'hydrogène seul, et non un mélange de $\text{SiH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ comme utilisé pour les dépôts. Cependant, la distribution du flux d'hydrogène est due à la forme cylindrique de la boîte à plasma. Il existe ainsi certainement un effet de même symétrie au sein du plasma de dépôt des couches de $\mu\text{c-Si:H}$.

La géométrie cylindrique de la boîte à plasma permet d'expliquer la forme de disque de la zone centrale intacte des échantillons délaminants, mais le mécanisme exact provoquant la délamination reste inconnu. De plus, lors du dépôt, de multiples espèces sont contenues dans le plasma, et toutes réagissent à l'inhomogénéité de champ électrique. Nous suspectons l'accumulation d'hydrogène moléculaire d'être responsable du pelage, mais il est possible que d'autres espèces, dont le fluor et l'oxygène, rentrent en jeu dans le pelage de nos TFTs bottom-gate.

4.6. Bilan du pelage annulaire

Bien que les mesures d'ellipsométrie et de SIMS n'aient pas révélé de différence de structure ou de contenu d'hydrogène, les mesures d'exodiffusion, qui renseignent sur tout l'hydrogène de l'échantillon, montrent de l'hydrogène faiblement lié sous forme de Si-H_2 s'accumulant là où le pelage est le plus important. Il existe assurément un lien entre la géométrie annulaire du pelage et la symétrie cylindrique du plasma de dépôt. Nous avons tenté de faire le lien entre cette accumulation d'hydrogène moléculaire avec une distribution radiale du flux radial d'hydrogène qui pourrait exister au sein du plasma de dépôt comme c'est le cas dans un plasma d'hydrogène seul.

5. Etude de solutions au problème de pelage.

La délamination des couches minces est un facteur limitant l'utilisation du silicium microcristallin. Nous étudions cette délamination comme étant un effet direct de l'accumulation de l'hydrogène à l'interface entre $\mu\text{c-Si:H}$ et la strate inférieure, allié à un stress compressif dans $\mu\text{c-Si:H:F}$. Dans cette partie, nous présentons quelques méthodes empiriques basées sur un traitement par un plasma effectué avant ou juste après le dépôt, et utilisant le même équipement. Ces méthodes ont été testées afin de prévenir le pelage.

5.1. Traitement par un plasma d'hydrogène avant le dépôt

Nous avons remarqué que si l'on soumettait le substrat de a-SiN:H à un plasma d'hydrogène, avant le dépôt de la couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$, l'adhésion pouvait être améliorée.

5.1.1. Conditions de dépôt et de traitement au plasma d'hydrogène

Les couches de $\mu\text{c-Si:H:F}$ ont été déposées sur un substrat de 4600 Å de a-SiN:H après un plasma de H_2 de 20 s (échantillon G1) ou 120 s (échantillon G2) sous une pression de 1500 mTorr.

5.1.2. Mesures d'ellipsométrie spectroscopique

Les échantillons ont été analysés tout d'abord par ellipsométrie spectroscopique afin d'en déterminer la structure. La figure IV.20a montre les spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique des échantillons. Les résultats d'ajustement des mesures d'ellipsométrie (Figs. IV.20b et IV.20c) montrent une structure similaire et majoritairement cristallisée pour les deux échantillons. Dans le premier cas (20 s de plasma H_2), la couche de volume comporte une fraction cristalline de 98 %. La couche d'interface de 65 Å pourrait correspondre à la couche de rugosité à la surface de a-SiN:H avant le dépôt et/ou aggravé par le traitement au plasma d'hydrogène. Il s'agit de la zone où débute la croissance de $\mu\text{c-Si:H:F}$ sur a-SiN:H.

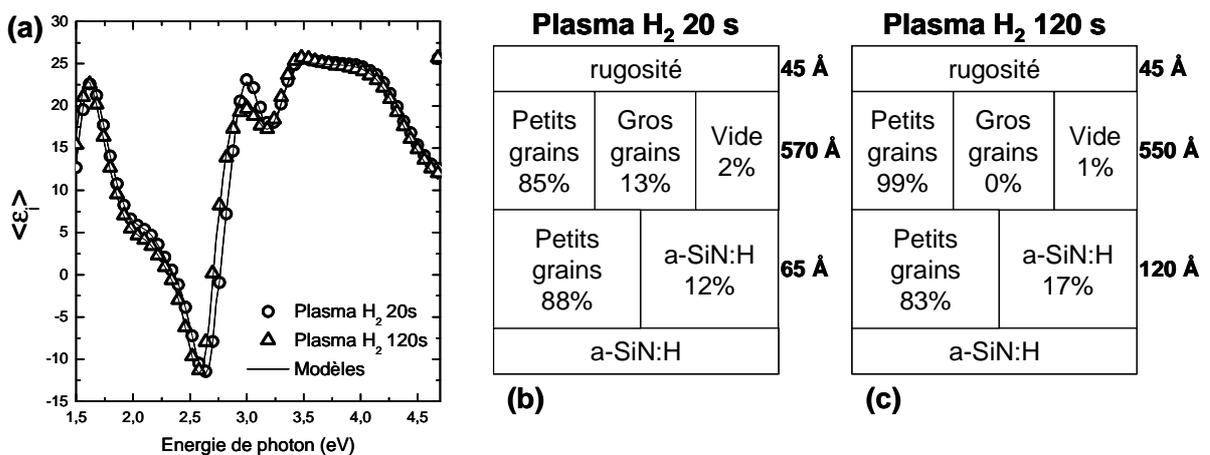


Fig. IV.20 : Echantillons G1 et G2 : (a) mesures d'ellipsométrie ; et (b) et (c) résultats

Dans le second cas (120 s de plasma H₂), la couche de volume, bien qu'également très cristallisée (99 %) ne comporte pas de gros grains. La couche d'interface mesure 120 Å d'épaisseur, et contient 17 % de a-SiN:H, ce qui indique que la rugosité de a-SiN:H avant le dépôt de $\mu\text{c-Si:H:F}$ était bien plus prononcée. Ceci peut être interprété comme une rugosification de la surface de a-Si N:H par une durée plus importante du traitement au plasma d'hydrogène. Cette augmentation de l'amplitude du relief à l'interface peut avoir deux effets : d'une part l'augmentation de la surface de contact, et donc de l'adhésion entre les deux strates, et d'autre part une atténuation des contraintes d'interface liées à la différence de structure entre a-SiN:H et $\mu\text{c-Si:H:F}$. On peut comparer cet effet à augmenter la profondeur des fondations lors de la construction d'un bâtiment, il en résulterait un meilleur "ancrage" de $\mu\text{c-Si:H:F}$, et ainsi une plus grande épaisseur sur laquelle les contraintes d'interfaces pourront s'atténuer.

Les résultats d'ellipsométrie montrent un autre phénomène intéressant : la présence d'une faible fraction (13 %) de gros grains quand l'échantillon est traité pendant 20 s au plasma H₂, qui disparaît si le plasma d'hydrogène est de 120 s. Comme les gros grains doivent générer plus de stress compressif à l'intérieur du matériau, leur présence pourrait justifier les cloques observées.

5.1.3. Mesures d'exodiffusion de l'hydrogène

Les échantillons ont été analysés par exodiffusion avec une rampe de température constante de 10°C.minute⁻¹. La figure IV.21 montre les mesures d'exodiffusion pour les deux échantillons (G1 et G2). Le signal normalisé de l'hydrogène moléculaire est représenté en fonction de la température de recuit.

On remarque tout d'abord les nombreux pics entre 300 °C et 550 °C sur le spectre de l'échantillon G1 et qui caractérisent l'éclatement de bulles d'hydrogène qui sont pratiquement absents dans le cas de G2. La figure IV.22 présente la décomposition des spectres d'exodiffusion obtenues pour les échantillons G1 (débarrassé de ses pics dus aux bulles) et G2. Les gaussiennes issues de la décomposition sont représentées en traits pleins. Les données issues de la décomposition (position des pics et surface des gaussiennes) sont placées dans le tableau IV.5 en dessous.

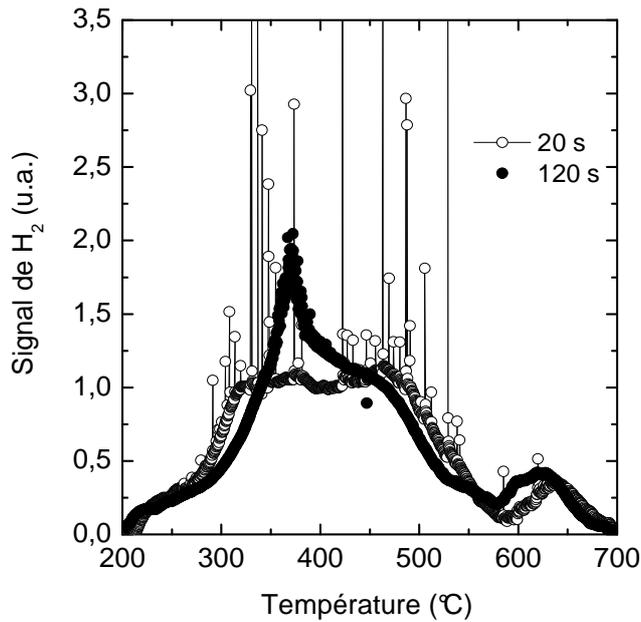


Fig. IV.21 : Mesures d'exodiffusion pour les échantillons G1 (20 s) et G2 (120 s).

Nous remarquons tout d'abord que les deux courbes obtenues possèdent une surface intégrée similaire (292 unités pour G1 et 302 unités pour G2), ce qui signifie que la quantité d'hydrogène contenue dans les deux échantillons est approximativement la même. Ces courbes sont déconvoluées en 3 pics. Dans le cas de G1 un pic n° 0 à 241 °C a été ajouté.

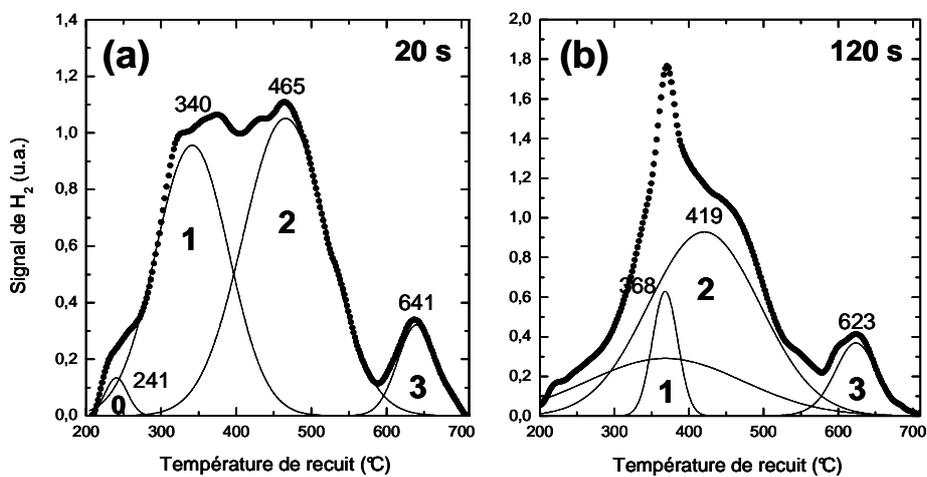


Fig. IV.22 Décomposition des courbes d'exodiffusion (a) et (b).

Pic n°	0 (~240°C)	1 (~350°C)	2 (~450°C)	3 (~630°C)	Total
20 s	241°C 5	340°C 117	465°C 149	641°C 21	292
120 s	- -	368°C 26 + 76 = 102	419°C 174	623°C 26	302

Tableau. IV.5 : Résultats de la décomposition des courbes de la Fig. IV.22.

Dans le cas de G1 (20 s), le pic n° 1 est situé à 340 °C et le pic n° 2 à 465 °C. Pour G2 (120 s), le pic n° 1 se situe à 368 °C et le n° 2 à 419 °C. On remarque également un décalage du pic n°3 vers les basses températures (de 641 °C vers 623 °C). Dans le cas de G2 (120 s), les bandes se regroupent autour de 400 °C, ce que l'on peut interpréter comme une évolution de la structure du matériau. En effet, les mesures ellipsométriques sur G2 montrent une structure de volume plus homogène et différente de G1. On observe également pour G2 une diminution de la quantité d'hydrogène effusant dans le pic n°1, et une augmentation de celle du pic n°2. Or nous avons vu précédemment que l'hydrogène effusant à ~ 350 °C (soit le pic n°1 ici) provenait de Si-H₂ dans des cavités, et était probablement responsable du phénomène de pelage. Nous pouvons supposer que, à une température avoisinant les 300 °C et suivant un mécanisme analogue à SMARTCUT®, l'hydrogène présent sous forme de Si-H₂ dans les cavités coalesce, forme des cloques, et s'y accumule. Cet hydrogène accumulé peut ensuite donner lieu aux éclatements de cloques observés sur toute la gamme de températures, et non uniquement à 350 °C.

Un rôle direct d'un plasma d'hydrogène prolongé serait d'impacter la surface de a-SiN:H de façon suffisamment importante pour en augmenter la couche de rugosité, laquelle permet à $\mu\text{c-Si:H:F}$ lors de son dépôt de mieux accrocher à son substrat. Cette modification du substrat de a-SiN:H pourrait accroître le nombre de sites de germination et leur répartition d'une façon homogène sur toute la surface du substrat. Cette modification du substrat entraînerait une modification de la phase d'incubation et de nucléation, et donc la structure de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$. C'est ce qu'on observe dans le cas de G2 avec la croissance d'un nombre plus important et uniforme de petits cristaux.

La présence de gros grains est synonyme traduit une plus grande facilité de croissance latérale des cristallites. Or la croissance des cristaux dans $\mu\text{c-Si:H:F}$ implique un recuit chimique dépendant de l'hydrogène présent dans le matériau. On suppose que le mécanisme de recuit chimique, qui a lieu durant le dépôt de $\mu\text{c-Si:H:F}$, favorise la diffusion de l'hydrogène hors de la couche de volume de $\mu\text{c-Si:H:F}$ et le « chasse » vers ses interfaces. Ceci permet entre autres l'accumulation de l'hydrogène à l'interface entre $\mu\text{c-Si:H:F}$ et son substrat. Des cristaux plus gros signifient que le recuit chimique a été davantage efficace, et donc que la quantité d'hydrogène impliquée dans ce recuit chimique est supérieure même si les conditions de plasma pour le dépôt de la couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$ sont strictement identiques pour les deux échantillons. La meilleure croissance des cristallites dans le cas de G1 est possiblement un marqueur de l'accumulation de l'hydrogène à l'interface entre a-SiN:H et $\mu\text{c-Si:H:F}$.

5.1.4. Bilan du traitement par un plasma d'hydrogène

Le traitement du substrat a-SiN:H avec un plasma d'hydrogène pendant 120 s prévient la formation de cloques. L'étude par ellipsométrie montre des effets du plasma d'hydrogène prolongé sur l'interface entre a-SiN:H et $\mu\text{c-Si:H:F}$ et la structure de $\mu\text{c-Si:H:F}$. Ces effets ont pour conséquence une meilleure relaxation et une amélioration de l'adhésion de la couche sur son substrat. Les mesures d'exodiffusion de l'hydrogène révèlent que la quantité d'hydrogène Si-H_2 faiblement lié présente dans les cavités de l'échantillon est inférieure à celle d'un échantillon traité au plasma d'hydrogène pendant 20 s.

5.2. Traitement au plasma d'argon après le dépôt de $\mu\text{c-Si:H:F}$

Le plasma d'argon fait partie des différents traitements plasma souvent utilisés pour rendre active la surface d'un polymère et améliorer l'adhésion sur cette surface [28] ou à densifier un matériau [29]. Le plasma d'argon a aussi été utilisé pour modifier le contenu d'hydrogène dans la couche d'incubation, lors de la croissance de $\mu\text{c-Si:H}$ sur un substrat de a-Si:H [30]. Dans cette étude préliminaire sur le système $\mu\text{c-Si:H:F}$ sur a-SiN:H, nous avons déposé deux échantillons similaires afin d'étudier l'effet d'un plasma d'argon après dépôt de la couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$. La structure des échantillons est Verre \ a-SiN:H \ $\mu\text{c-Si:H:F}$, et la couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$ est épaisse de $\sim 950 \text{ \AA}$. Le plasma d'argon a duré 25 minutes. Nous constatons que l'échantillon exposé au plasma reste stable après le recuit de l'exodiffusion, alors que l'autre est totalement délaminé.

La figure IV.23 montre la quantité d'hydrogène mesurée par exodiffusion en fonction de la température de recuit, pour les deux échantillons étudiés. Les deux courbes sont déconvoluées en 4 gaussiennes. Les résultats de la décomposition (position des pics et surface des gaussiennes) sont placés dans le tableau IV.6.

La surface intégrée de la courbe est plus faible dans le cas de l'échantillon exposé au plasma, ce qui signifie que le plasma a eu pour conséquence une effusion de l'hydrogène contenu dans $\mu\text{c-Si:H:F}$ ainsi qu'une densification de la couche. Plus particulièrement, la "perte" en hydrogène se produit en grande partie au niveau des pics 1 à 330 °C (perte de 35 %) et 1' à 380 °C (perte de 88 %), ce dernier disparaissant presque totalement. Nous attribuons cet hydrogène effusant à basses températures (entre 300 °C et 400 °C) à Si-H_2 désorbant des cavités internes.

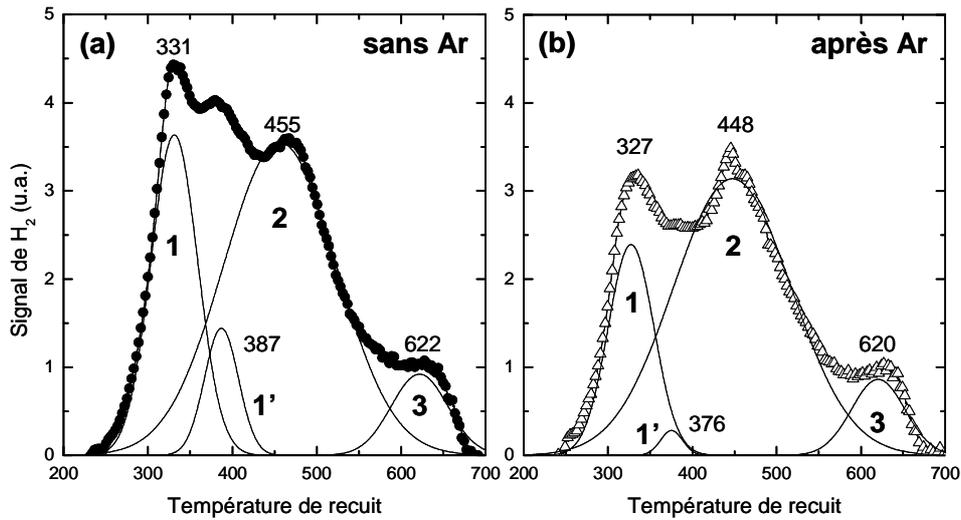


Fig. IV.23 : Spectres d'exodiffusion de deux échantillons de $\mu\text{c-Si:H:F}$ (950 Å) déposés sur a-SiN:H. (a) après dépôt et (b) après exposition à 25 minutes de plasma d'argon.

Pic n°	1 (~330°C)	1' (~380°C)	2 (~450°C)	3 (~620°C)	Total
sans Ar	331°C 252	387°C 72	455°C 594	622°C 76	994
après Ar	327°C 163	376°C 9	448°C 550	620°C 68	790

Tableau IV.6 : Résultats de la décomposition des courbes de la figure IV.23.

Dans ce cas précis, l'effet du plasma d'argon pourrait être d'extraire de l'hydrogène moléculaire contenu dans la fraction du vide du matériau, or nous avons vu précédemment dans l'étude de l'interface entre a-SiN:H et $\mu\text{c-Si:H:F}$ que l'accumulation de molécules d'hydrogène à cette interface accompagnait le pelage de la couche. Les mécanismes en sont, pour l'instant, inconnus.

6. Conclusion

Nous avons tenté de démontrer dans cette étude le rôle de l'hydrogène dans le pelage des couches de $\mu\text{c-Si:H:F}$ et des dispositifs à base de ce matériau. Afin d'agir sur une probable accumulation de l'hydrogène à l'interface entre la couche microcristalline et son substrat, nous avons d'abord menée une étude de l'interface $\mu\text{c-Si:H:F/a-SiN:H}$ en y intercalant une mince couche de a-Si:H dopé. Nous avons constaté que le dopage change la façon dont la couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$ est déposée, en amplifiant -dans le cas de (p) a-Si:H- ou en restreignant -dans le cas de (n) a-Si:H- le recuit chimique. Cette modification d'interface empêche le pelage dans le cas d'une couche (n) a-Si:H. Nous avons essayé d'apporter une

explication à la forme de pelage annulaire observée lors de la délamination des échantillons. La quantité d'hydrogène sous forme de complexes Si-H₂ (faiblement lié) piégé dans les cavités de l'échantillon suit une répartition radiale, et nous l'avons donc corrélée au pelage de l'échantillon. Bien que les causes exactes de cette répartition radiale de l'accumulation d'hydrogène restent inconnues, nous avons fait le parallèle avec la répartition radiale du flux d'hydrogène découlant de la symétrie cylindrique de la chambre de dépôt.

Enfin, nous avons expérimenté deux solutions pour pallier le problème de pelage. Un plasma d'hydrogène effectué sur a-SiN:H avant le dépôt de $\mu\text{c-Si:H:F}$ améliore l'adhésion, et affecte le dépôt de $\mu\text{c-Si:H:F}$ en limitant le recuit chimique. Un plasma d'argon effectué après dépôt qui élimine une partie de l'hydrogène en densifiant la couche, et modifie la structure en diminuant la quantité de gros grains dans le matériau.

L'hydrogène joue indiscutablement un rôle prépondérant dans le phénomène de délamination qui altère les couches de $\mu\text{c-Si:H:F}$ et les dispositifs à base de ce matériau. En perspective, des mesures de contraintes restent nécessaires pour approfondir cette étude et mieux cerner la corrélation entre hydrogène et contraintes dans ces systèmes.

7. Bibliographie

- 1 R. B. Wehrspohn, S. C. Deane, I. D. French and M. J. Powell, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269** (2000) 459.
- 2 A. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz and U. Graf, *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **78** (2003) 469.
- 3 I-C. Cheng and S. Wagner, *Thin Solid Films* **427** (2003) 56.
- 4 Y. Djeridane, "*Synthèse de nanocristaux par plasma froid et leur rôle dans la croissance de couches minces de silicium microcristallin : Application aux transistors*", Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (2008).
- 5 B. Aspar, C. Lagahe, H. Moriceau, A. Soubie, M. Bruel, A. J. Auberton-Hervé, T. Barge and C. Maleville, *MRS Proc.* **510** (1998) 381.
- 6 B. Aspar, H. Moriceau, E. Jalaguier, C. Lagahe, A. Soubie, B. Biasse, A. M. Papon, A. Claverie, J. Grisolia, G. Benassayag, F. Letertre, O. Rayssac, T. Barge, C. Maleville and B. Ghyselen, *J. Electron. Mat.* **30** (2001) 834.
- 7 Y.Q. Fu, J.K. Luo, S.B. Milne, A.J. Flewitt and W.I. Milne, *Mat. Sci. Eng. B* **124-125** (2005) 132.
- 8 W. Beyer, *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **78** (2003) 235.
- 9 P.V. Santos and W.B. Jackson, *Phys. Rev.* **B 46** (1992) 4595.
- 10 I. An, Y.M. Li, C.R. Wronski and R.W. Collins, *Phys. Rev.* **B 38** (1993) 4464.
- 11 J. Kochka, T. Mates, P. Fojtik, M. Ledinsky, K. Luterova, H. Stuchlikova, J. Stuchlik, I. Pelant, A. Fejfar and M. Ito, *J. Non-Cryst. Solids* **338-340** (2004) 287.
- 12 M. Kondo, H. Fujiwara and A. Matsuda, *Thin Solid Films* **430** (2003) 130.
- 13 P. Roura, J. Farjas; Chandana Rath, J. Serra-Miralles, E. Bertrand and P. Roca i Cabarrocas, *Phys. Rev.* **B 73** (2006) 085203.
- 14 A.H. Mahan, W. Beyer, D.L. Williamson, J. Yang and S. Guha, *Philos. Mag. Lett.* **80** (2000) 647.
- 15 W. Beyer, H. Wagner and H. Mell, *Solid State Com.* **39** (1981) 375.
- 16 Données constructeur / verrier Corning.
- 17 A. Kwatera, *Ceram. Int.* **15** (1989) 65.
- 18 K. Takimoto, A. Fukuta, Y. Yanamoto, N. Yoshida, T. Itoh, and S. Nonomura, *J. Non-Cryst. Solids* **299-302** (2002) 314.
- 19 N. Pham, Y. Djeridane, A. Abramov, A. Hadjadj and P. Roca i Cabarrocas, *Mat. Sci. Eng. B* **159-160** (2009) 27.

- 20 S. Hamma and P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 7282.
- 21 P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral, B. Kalache and S. Kasouit, *Sol. State Phenom.* **93** (2003) 257.
- 22 M. Otobe and S. Oda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L-1388.
- 23 S. Yamasaki, U.K. Das and T. Yasuda, *J. Non-Cryst. Solids* **299-302** (2002) 185.
- 24 J. Robertson, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 731.
- 25 R.A. Street, J. Kakalios, C.C. Tsai and T.M. Hayes, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 1316.
- 26 H.N. Wanka and M.B. Scubert, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** (1997) L28.
- 27 T. Akasaka and I. Shimizu, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 3441.
- 28 T. Novikova, B. Kalache, P. Bulkin, K. Hassouni, and P. Roca i Cabarrocas, *56th Gaseous Electronic Conference October 21-24, 2003 San Francisco, California.*
- 29 D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, *Nuc. Inst. Met. Phys. Res. B* **208** (2003) 281.
- 30 C.H. Jan ; T. Scherban ; Y. Zhou ; A. Schafer ; B.R. Schroeder (Intel Corporation, USA). U.S. Pat. Appl. Publ. (2004).
- 31 H. Fujiwara, Y. Toyoshima, M. Kondo and A. Matsuda, *J. Non-Cryst. Solids* **38** (2000) 266.

Bilan et conclusions

Cette thèse a été consacrée à l'étude de phénomènes liés à la diffusion de l'hydrogène, sous forme moléculaire ou atomique, dans a-Si:H et $\mu\text{c-Si:H}$.

L'effet Staëbler-Wronski est le nom donné à la formation de défauts métastables dans a-Si:H sous éclairage. C'est un problème majeur dans l'industrie de l'énergie photovoltaïque, car il diminue, entre autres, le rendement des cellules solaires basées sur le silicium amorphe hydrogéné. Trente ans après la découverte de ce phénomène, il est généralement admis que cette dégradation est directement liée à la diffusion de l'hydrogène à l'intérieur du matériau pendant l'éclairage. De nombreux modèles expliquant les mécanismes microscopiques pouvant mener à cette dégradation ont été formulés, dont le modèle de l'hydrogène collisionnel de H. M. Branz. Une partie des travaux de F. Kail Kail ont été dédiés à ce sujet, et il a été montré par un dispositif expérimental simple que l'hydrogène pouvait effectivement sortir d'une couche de silicium amorphe hydrogéné sous vide et soumise à un éclairage en lumière visible. Dans cette thèse, nous avons amélioré le dispositif expérimental initial afin de confirmer la mesure de l'hydrogène effusant du silicium amorphe hydrogéné. Nous montrons ainsi qu'il est possible de mesurer par spectrométrie de masse de l'hydrogène effusant d'une couche de a-Si:H éclairé. De plus, nos résultats suggèrent que l'hydrogène effusant de cette façon a certainement diffusé dans le matériau sous forme de molécules, et donc que la recombinaison a eu lieu à l'intérieur de a-Si:H. De plus, bien que la quantité d'hydrogène effusée hors de l'échantillon soit minime, nos mesures d'exodiffusion thermique montrent que l'éclairage modifie considérablement la distribution de l'hydrogène contenu dans le matériau. Ces mesures sont corroborées par des mesures d'ellipsométrie spectroscopique, qui indiquent que le matériau a été réordonné. Cependant, la mesure d'effusion sous lumière n'a pu être reproduite que deux fois, et des questions subsistent : Par quel mécanisme l'hydrogène (H ou H₂) restructure-t-il le matériau ? Après quelle distance parcourue H se recombine-t-il en H₂ ? Sur quelle épaisseur se produit la restructuration du matériau ? Quelle est la répartition en profondeur de la dégradation et de la redistribution de l'hydrogène ? L'éclairage transforme une partie de H isolé (effusant à 530 °C) en hydrogène effusant à haute température (630 °C) : Quelle pourrait être cette configuration ?

L'observation de l'hydrogène effusant sous lumière est particulièrement délicate, et la question de la reproductibilité est toujours d'actualité. Afin d'en apprendre plus sur l'effet

Staëbler-Wronski, des techniques moins complexes à mettre en oeuvre sont préférables, comme l'exodiffusion thermique, qui parvient à mettre en évidence les changements de configurations de l'hydrogène de façon fiable.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié par ellipsométrie spectroscopique la cinétique de cristallisation par transport chimique de couches de silicium amorphe hydrogéné dopé et intrinsèque. Dans des travaux précédents, F. Kail a étudié par ellipsométrie spectroscopique le rôle de l'hydrogène dans le dépôt et la croissance du silicium microcristallin hydrogéné sur un substrat de a-Si:H. Nous avons étudié le mécanisme de formation de la couche microcristalline, et avons confirmé le caractère particulier de (p) a-Si:H par rapport à (i) et (n) a-Si:H. En effet, pour (p) a-Si:H la cristallisation intervient pour des temps d'exposition au plasma plus longs, et de façon plus importante. Nous concluons que cette différence est due au bore, qui ralentit la gravure, et favorise la diffusion de l'hydrogène nécessaire au recuit chimique. Une seconde étude a porté sur le comportement de l'hydrogène lors du dépôt de $\mu\text{c-Si:H}$ sur une couche de (p) a-Si:H par transport chimique.

Dans des études précédentes, F. Kail a constaté que lors de l'exposition au plasma, l'hydrogène est tout d'abord incorporé dans une couche située sous la surface de l'échantillon, puis en sort dès le début de la croissance de $\mu\text{c-Si:H}$. Afin d'expliquer cette évolution, un modèle de diffusion limitée par des pièges a été conçu. Les hypothèses de départ reposent sur la solubilité de l'hydrogène dans la sous-couche riche en hydrogène. L'apparition de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$ isole la sous-couche de la source d'hydrogène atomique qu'est le plasma. Par conséquent, l'hydrogène présent dans la sous-couche sort par la surface libre, c'est à dire au travers de la couche de $\mu\text{c-Si:H}$. Nous concluons sur le fait que la sortie de l'hydrogène que nous observons, malgré l'apparente opposition aux lois de diffusion, est une conséquence, et non la cause, de l'apparition de la couche microcristalline.

Dans une troisième partie, nous avons étudié par ellipsométrie, exodiffusion thermique et microscopie à balayage électronique les phénomènes de pelage se produisant sur des couches de $\mu\text{c-Si:H:F}$ utilisées dans la réalisation de transistors à effet de champ. Il a été constaté que le silicium microcristallin déposé avec un mélange de $\text{SiF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ présentait une cristallisation presque totale et homogène. Cependant, ces couches déposées ont tendance à peler, c'est à dire se séparer de leur substrat. Nous observons que le pelage se produit à l'interface entre la couche de $\mu\text{c-Si:H:F}$ et le substrat. Ainsi, nous avons analysé la structure, ainsi que la distribution de l'hydrogène dans des échantillons conçus comme un empilement

de $\mu\text{-Si:H:F}$ sur une fine couche de a-Si:H dopé, déposée sur a-SiN:H . Nous observons, comme dans la partie précédente traitant du dépôt de $\mu\text{-Si:H}$ par transport chimique, que la cristallisation de $\mu\text{-Si:H:F}$ est meilleure sur (p) a-Si:H , ce qui amène cette couche de $\mu\text{-Si:H:F}$ à délaminer durant un recuit thermique. Nous concluons que la différence de cristallisation est vraisemblablement due au dopage au bore, qui favorise la diffusion de l'hydrogène durant le processus de recuit chimique. D'autre part, nous suggérons que le pelage de la couche est dû en partie à une plus grande quantité d'hydrogène contenue dans des cavités situées dans la couche de (p) a-Si:H , ou à l'interface entre a-SiN:H et (p) a-Si:H , mais aussi aux contraintes inhérentes à un matériau plus cristallisé. La liaison entre diffusion de l'hydrogène et pelage est faite en rappelant que l'hydrogène moléculaire est un sous-produit du recuit chimique.

Afin de comprendre les raisons de cette accumulation d'hydrogène faiblement lié à l'intérieur de cavités, nous avons étudié un échantillon de grande taille, dont le pelage présentait une inhomogénéité radiale. Cette étude étaye nos résultats précédents : le pelage est vraisemblablement causé par l'accumulation d'hydrogène soit moléculaire, soit faiblement lié à l'intérieur des cavités. Nous avons émis l'hypothèse que l'inhomogénéité radiale provenait du plasma, et possiblement de la quantité d'hydrogène incorporé pendant le dépôt. A ce sujet, plusieurs questions restent en suspens : quel est le mécanisme exact de formation des cloques : est-ce la surpression de l'hydrogène qui pousse le matériau à se relaxer localement en formant une cloque ? S'agit-il d'un mécanisme similaire à la méthode Smartcut®, où l'hydrogène coalesce durant le recuit et s'accumule dans des cloques déjà formées ?

Pour finir, une étude a été menée sur des procédés permettant de supprimer cet effet de pelage. Nous y avons mis en évidence qu'un plasma H_2 prolongé sur le substrat avant le dépôt de $\mu\text{-Si:H:F}$ modifiait la répartition de l'hydrogène dans la future couche de $\mu\text{-Si:H}$, et prévenait le pelage. Les résultats d'ellipsométrie indiquent une moins bonne cristallisation, ce qui suggère que le processus de recuit chimique lors de la croissance de $\mu\text{-Si:H:F}$ est plus faible, et par là même que moins d'hydrogène moléculaire est produit et accumulé. Les résultats d'ellipsométrie nous apprennent que l'interface entre a-SiN:H et $\mu\text{-Si:H:F}$ est plus accidentée dans le cas du plasma prolongé, et nous émettons l'hypothèse que ce relief plus important favorise l'adhésion. Ces observations ne parviennent cependant pas à expliquer comment le plasma d'hydrogène peut modifier la croissance de la couche qui est déposée au dessus.

Nous avons également étudié l'effet d'un plasma d'argon après le dépôt de $\mu\text{-Si:H:F}$, qui lui aussi réduit, voire supprime le pelage. L'effet constaté ici est direct, puisque de

l'hydrogène moléculaire ou faiblement lié, cause du pelage, quitte littéralement le matériau sous l'effet du plasma d'argon.

Publications et communications en relation avec la thèse

Hydrogen related metastability in a-Si:H thin films. Experimental evidence for long range effect.

European Materials Research Symposium, EMRS Spring Meeting, Nice (France) May 29–June 2 (2006).

N. Pham, F. Kaïl, A. Hadjadj L. Chahed and P. Roca i Cabarrocas.

Hydrogen evolution during deposition of microcrystalline silicon by chemical transport
Philos. Mag. **88** (2008) 297–311

N. Pham , P. Roca i Cabarrocas , Aomar Hadjadj , Adrien Beorchia , F. Kaïl , L. Chahed.

Role of hydrogen in the peeling of hydrogenated microcrystalline silicon films.
Mat. Sci. Eng. B **159-160** (2009) 27-29.

N. Pham, Y. Djeridane, A. Abramov, A. Hadjadj and P. Roca i Cabarrocas.

Effect of doping on the amorphous to microcrystalline transition in hydrogenated amorphous silicon under hydrogen plasma treatment.

Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 061909

A. Hadjadj, N. Pham, P. Roca i Cabarrocas, and O. Jbara.

Interpretation of the hydrogen evolution during deposition of microcrystalline silicon by chemical transport.

Thin Solid Films, Article in Press

N. Pham, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas, O. Jbara and F. Kaïl.

Annexe

Résolution analytique de l'équation de diffusion avec piégeage

Les concentrations d'hydrogène mobile C_m et piégé C_τ (normalisées par rapport à $C_m(0)$) obéissent au système d'équations couplées aux dérivées partielles suivant :

$$\frac{\partial C_m(x, t)}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C_m(x, t)}{\partial x^2} - \frac{\partial C_\tau(x, t)}{\partial t} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{\partial C_\tau(x, t)}{\partial t} = \alpha_\tau \left[1 - \frac{C_m(0)}{N_\tau} C_\tau(x, t) \right] C_m(x, t) - \alpha_r C_\tau(x, t) \quad (\text{A.2})$$

α_τ (α_r) est la fréquence de piégeage (réémission), N_τ la concentration des pièges et $C_m(0)$ la concentration d'hydrogène libre à la surface de l'échantillon.

Dans le cas où la capture (α_τ) est négligeable par rapport à la réémission et que $\alpha(0)$ est petit devant N_τ , l'équation (A.1) devient :

$$\frac{\partial C_m(x, t)}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C_m(x, t)}{\partial x^2} - \alpha_r C_m(x, t) \quad (\text{A.3})$$

Le tableau A.1 donne quelques propriétés de la transformation de Laplace ainsi que les transformées inverses de quelques fonctions que nous aurons à traiter.

Avant de résoudre l'équation (A.3) aux dérivées partielles, cherchons la transformée inverse de la fonction F suivante :

$$F(x, \sigma, K) = \frac{1}{\sigma + K} \exp\left(-x \sqrt{\frac{\sigma + \alpha_\tau}{a^2}}\right) \quad (\text{A.4})$$

En remarquant que :

$$\frac{1}{\sigma+K} = \frac{1}{a^2} \frac{1}{\frac{\sigma+K}{a^2}} = \frac{1}{2a^2} \frac{1}{\sqrt{\frac{\alpha_\tau - K}{a^2}}} \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{\sigma+\alpha_\tau}{a^2}} - \sqrt{\frac{\alpha_\tau - K}{a^2}}} - \frac{1}{\sqrt{\frac{\sigma+\alpha_\tau}{a^2}} + \sqrt{\frac{\alpha_\tau - K}{a^2}}} \right) \quad (\text{A.5})$$

On peut écrire $F(x, \sigma, K)$ sous la forme :

$$F(x, \sigma, K) = \frac{1}{2a^2} \frac{1}{\sqrt{\frac{\alpha_\tau - K}{a^2}}} [F^-(x, \sigma, K) - F^+(x, \sigma, K)] \quad (\text{A.6})$$

Fonction	Transformée de Laplace
$f(t)$	$F(\sigma) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \exp(-\sigma t) f(t) dt$
$\begin{cases} 1 & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}$	$\frac{1}{\sigma}$
$Af(t)$	$AF(\sigma)$
$f_1(t) + f_2(t)$	$F_1(\sigma) + F_2(\sigma)$
$\frac{\partial f(t)}{\partial t}$	$\sigma F(\sigma) - f(0)$
$\exp(\sigma_0 t) f(t)$	$F(\sigma - \sigma_0)$
$\begin{cases} f(t-t_0) & t \geq t_0 \\ 0 & t < t_0 \end{cases}$	$\exp(-\sigma t_0) F(\sigma)$
$\frac{a}{\sqrt{\pi t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a^2 t}\right) -$ $h a^2 \exp(h x + a^2 h^2 t) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2a\sqrt{t}} + a h\sqrt{t}\right)$	$\frac{\exp(-qx)}{q+h}$ avec $q = \sqrt{\frac{\sigma}{a^2}}$ et $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-u^2) du$

Tableau A.1

Avec:

$$F^{\pm}(x, \sigma, K) = \frac{1}{\sqrt{\frac{\sigma + \alpha_{\tau}}{a^2} \pm \sqrt{\frac{\alpha_{\tau} - K}{a^2}}} \exp\left(-x \sqrt{\frac{\sigma + \alpha_{\tau}}{a^2}}\right) \quad (\text{A.7})$$

Si on pose :

$$q = \sqrt{\frac{\sigma}{a^2}} \text{ et } h = \sqrt{\frac{\alpha_{\tau} - K}{a^2}} \quad (\text{A.8})$$

et d'après le tableau A.1, la transformée de Laplace inverse de $F^{\pm}(x, \sigma, K)$ est :

$$f^{\pm}(x, t, K^{-1}) = \exp(-\alpha_{\tau} t) \left[\frac{a}{\sqrt{\pi t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a^2 t}\right) \mp \sqrt{\frac{\alpha_{\tau} - K}{a^2}} a^2 \cdot \exp\left(\pm x \sqrt{\frac{\alpha_{\tau} - K}{a^2}} + (\alpha_{\tau} - K)t\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2a\sqrt{t}} \pm a \sqrt{\frac{(\alpha_{\tau} - K)t}{a^2}}\right) \right] \quad (\text{A.9})$$

Par conséquent, la transformée de Laplace inverse de $F(x, \sigma, K)$ sera :

$$f(x, \sigma, K) = \frac{1}{2} \exp(-Kt) \left[\exp\left(-x \sqrt{\frac{\alpha_{\tau} - K}{a^2}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2a\sqrt{t}} - a \sqrt{\frac{(\alpha_{\tau} - K)t}{a^2}}\right) + \exp\left(x \sqrt{\frac{\alpha_{\tau} - K}{a^2}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2a\sqrt{t}} + a \sqrt{\frac{(\alpha_{\tau} - K)t}{a^2}}\right) \right] \quad (\text{A.10})$$

Revenons maintenant à l'équation (3) et appliquons lui la transformée de Laplace :

$$\frac{\partial^2 C_m(x, \sigma)}{\partial x^2} = \left(\frac{\sigma + \alpha_{\tau}}{D_H}\right) C_m(x, \sigma) \quad (\text{A.11})$$

Cherchons des solutions à cette équation aux dérivées partielles du 2nd ordre de la forme :

$$C_m(x, \sigma) = C_m(0, \sigma) \exp(kx) \quad (\text{A.12})$$

qui vérifient les condition aux limites et initiales suivantes:

$$\begin{aligned} C_m(\infty, t) = 0 &\Rightarrow C_m(\infty, \sigma) = 0 \\ C_m(x, 0) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

En remplaçant (A.12) dans (A.11) et en tenant compte de la condition initiale, on arrive à :

$$k = \pm \sqrt{\frac{\sigma + a_\tau}{D_H}} \quad (\text{A.13})$$

La condition aux limites (A.13) impose que seule la solution négative soit acceptable. La solution de (A.11) sera donc :

$$C_m(x, \sigma) = C_m(0, \sigma) \exp\left(-x \sqrt{\frac{\sigma + a_\tau}{D_H}}\right) \quad (\text{A.15})$$

La deuxième condition aux limites qui concerne la surface libre de l'échantillon est :

$$C_m(0, t) = \begin{cases} C_1(0, t) = C_m(0) & t \leq T_I \\ C_2(0, t) = C_m(0) \exp\left(-\frac{t - T_I}{\theta}\right) & t > T_I \end{cases} \quad (\text{A.16})$$

1°/ Durant la première phase ($t \leq T_I$) on pose $c_m C_m(x, t) = c_I C_1(x, t)(x, t)$, avec :

$$\begin{aligned} C_1(0, t) &= C_m(0) \Rightarrow \\ C_1(0, \sigma) &= \frac{C_m(0)}{\sigma} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

L'expression (A.15) devient alors:

$$C_1(x, \sigma) = \frac{C_m(0)}{\sigma} \exp\left(-x \sqrt{\frac{\sigma + a_\tau}{D_H}}\right) \quad (\text{A.18})$$

En comparant (A.18) à (A.4) on arrive à:

$$C_1(x, \sigma) = C_m(0) F(x, \sigma, K = 0) \quad (\text{A.19})$$

avec :

$$\begin{cases} h = \sqrt{\frac{\alpha_\tau}{D_H}} \\ a = \sqrt{D_H} \end{cases} \quad (\text{A.20})$$

Par conséquent et d'après (A.10):

$$C_1(x, t) = C_m(0) f(x, t, \infty) \quad (\text{A.21})$$

2°/ Durant la seconde phase ($t > T_I$) correspond à $c_m C_m(x, t) = c_2 C_2(x, t, t)$:

$$C_2(x, t) = C_m(0) \exp\left(-\frac{t-T_I}{\theta}\right) \quad (\text{A.22})$$

Si on introduit la fonction $g(t)$ suivante:

$$g(t, T_I, \theta) = \begin{cases} 0 & t < T_I \\ \exp\left(-\frac{t-T_I}{\theta}\right) - 1 & t \geq T_I \end{cases} \quad (\text{A.23})$$

dont la transformée de Laplace est :

$$G(\sigma) = \exp(-T_I \sigma) \left(\frac{1}{\sigma + \frac{1}{\theta}} - \frac{1}{\sigma} \right) \quad (\text{A.24})$$

La condition initiale (A.22) peut alors s'écrire sous la forme :

$$C_2(0, t) = C_m(0) [1 + g(t)] \quad (\text{A.25})$$

D'après les propriétés énoncées dans le tableau A.1, la transformée de Laplace de (25) est :

$$C_2(0, \sigma) = C_m(0) \left[\frac{1}{\sigma} + G(\sigma) \right] = C_m(0) \left[\frac{1}{\sigma} + \exp(-T_I \sigma) \left(\frac{1}{\sigma + \frac{1}{\theta}} - \frac{1}{\sigma} \right) \right] \quad (\text{A.26})$$

Et par conséquent :

$$C_2(x, \sigma) = \frac{C_m(0)}{\sigma} \exp\left(-x \sqrt{\frac{\sigma + \alpha_\tau}{D_H}}\right) - \frac{C_m(0)}{\sigma} \exp(-T_I \sigma) \exp\left(-x \sqrt{\frac{\sigma + \alpha_\tau}{D_H}}\right) + \frac{C_m(0)}{\sigma + \frac{1}{\theta}} \exp(-T_I \sigma) \exp\left(-x \sqrt{\frac{\sigma + \alpha_\tau}{D_H}}\right) \quad (\text{A.27})$$

D'après (A.4) :

$$C_2(x, t) = C_m(0) [f(x, t, \infty) - f(x, t - T_I, \infty) + f(x, t - T_I, \theta)] \quad (\text{A.28})$$

avec :

$$f(x, t, \theta) = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \left[\exp\left(x \sqrt{\frac{\alpha_\tau - \frac{1}{\theta}}{D_H}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_H t}} + \sqrt{\left(\alpha_\tau - \frac{1}{\theta}\right)t}\right) + \exp\left(-x \sqrt{\frac{\alpha_\tau - \frac{1}{\theta}}{D_H}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_H t}} - \sqrt{\left(\alpha_\tau - \frac{1}{\theta}\right)t}\right) \right] \quad (\text{A.29})$$

On peut regrouper les deux solutions (A.21) et (A.28) en écrivant :

$$C_m(x, t) = \begin{cases} C_m(0) f(x, t, \infty) & t \leq T_I \\ C_m(0) [f(x, t, \infty) - f(x, t - T_I, \infty) + f(x, t - T_I, \theta)] & t > T_I \end{cases} \quad (\text{A.30})$$