

Sommaire

Remerciments

Liste des tableaux

Liste des figures

Table des matières

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Aspect généraux

I.1. Le silicium cristallin..... 3

I.2. Le silicium amorphe hydrogéné..... 3

 I.2.1. Le rôle clé de l'hydrogène dans le silicium amorphe..... 5

I.3 Le silicium microcristallin $\mu\text{c-Si:H}$ 8

I.4 Propriétés optiques du c-Si, a-Si:H et $\mu\text{c-si:H}$ 8

 I.4.1 Propriétés optiques du c-Si..... 8

 I.4.2 Propriétés optiques du silicium amorphe a-Si:H :..... 9

 I.4.3 Propriétés optiques du silicium microcristallin $\mu\text{c-Si:H}$ 9

I.5. Mécanisme de croissance..... 10

I.6. Fonction diélectrique complexe des semi-conducteurs cristallins et amorphes..... 12

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Technique de dépôt 16

 II.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)..... 16

 II. 1.1.1 Principe et différents types de pulvérisation..... 17

 II.1.1.1.a Historique et applications..... 17

 II. 1.1.1.b Principe de pulvérisation cathodique..... 17

Sommaire

II.1.1.2. Mécanismes de La pulvérisation cathodique.....	19
II.1.1.2.a Pulvérisations cathodique en régime continu.....	19
II.1.1.2.b La pulvérisations cathodique radiofréquence.....	19
II. 1.1.2.c Pulvérisations en mode magnétron.....	20
II.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	22
II.2 Techniques de caractérisations.....	22
II. 2.1. La transmission optique.....	22
II.2.1.a Traitement des spectres de transmission optique	22
II.2.1.b Méthode de Swanepoel.....	23
II.2.2 Diffraction des rayons X.....	28
II.2.2.a Loi de Bragg.....	30
Chapitre III : Résultats et discussions :	
III.1. Conditions de dépôt.....	34
III.2. Vitesse de dépôt.....	34
III.3. Mesure de diffraction des rayons X.....	36
III.4. Propriétés optiques.....	39
Conclusion	45
Références bibliographiques.....	46

Introduction générale

L'étude des semi-conducteurs à base de silicium a toujours été en étroite relation avec le développement de la technologie des dispositifs électroniques ou photovoltaïques.

Cependant les recherches ont toujours revêtu un double intérêt, pratique et théorique, permettant d'une part d'étudier les systèmes désordonnés, et d'autre part de déboucher sur la fabrication de nouveaux matériaux ou de dispositifs utilisables en microélectronique ou en conversion photovoltaïque.

En effet, le silicium abonde sur notre planète, sa teneur dans la croûte terrestre est estimée à 27% en masse, ce qui le classe au second rang, après l'oxygène (O_2). Toutefois, l'obtention du silicium monocristallin s'est avérée très coûteuse et pour pallier à ce inconvénient technico-économique de nouveaux axes de recherches ne cessent de se développer afin de réaliser de nouveaux matériaux à base de silicium, comme le silicium amorphe hydrogéné ($a\text{-Si:H}$) et le silicium micro/ nanocristallin hydrogéné ($\mu\text{/nc-Si:H}$).

Le silicium déposé en couches minces, sous forme nanocristalline, a connu un regain d'intérêt depuis le début des années 90 ; grâce à ses caractéristiques importantes qui sont, la grande échelle d'intégration et les faibles coûts de production. Aujourd'hui, une véritable industrie du silicium micro/nanocristallin et de ses alliages est en place.

Sur le plan fondamental, le silicium micro/nanocristallin appartient à une autre famille de matériaux différente de celles de l'amorphe et du cristallin. Le $\mu\text{/nc-Si:H}$ est en effet un matériau hétérogène composé de petites cristallites, dans une matrice amorphe; cette hétérogénéité confère au matériau des propriétés particulières [1], ouvrant la voie à de nouvelles activités de recherche. La première publication relative au dépôt du silicium microcristallin date d'il y a 47 ans [2], mais les mécanismes de croissances de ce matériau sont encore l'objet de controverse. Si l'hydrogène est en effet reconnu comme élément déterminant dans sa formation, son rôle spécifique dans la nucléation des cristallites de même que la zone (surface ou volume) où se déroule cette nucléation est aujourd'hui un sujet à débat. D'autre part, l'hétérogénéité du $\mu\text{/nc-Si:H}$ conduit à une grande dispersion de ses propriétés.

L'objectif de ce travail porte sur l'étude du silicium hydrogéné nanocristallin $\mu\text{/nc-Si:H}$ déposé par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence (RF) à basses températures ($T_s = 100^\circ\text{C}$). L'accent sera mis sur l'effet de la pression de l'hydrogène et la pression d'argon, et sur la microstructure de notre matériau. Aussi, nous aborderons une étude des

propriétés structurale et optiques de notre matériau et donc d'avoir accès aux principaux éléments caractérisant la transition amorphe/ nanocristallin.

Nous avons partagé cette étude en 3 chapitres. Dans le premier nous avons rappelé quelques propriétés structurales et optiques du c-Si et a-Si :H , μ c-Si :H.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons la technique de dépôt et Les techniques de caractérisation.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation et l'analyse des résultats expérimentaux obtenus.

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des propriétés structurales et optiques du silicium dans toutes ces formes.

I.1. Le silicium cristallin

Dans le silicium cristallin les atomes sont arrangés selon la structure diamant avec une distance inter-atomique $d=2,35$ Å (fig. I.1). La liaison entre les atomes les plus proches est de caractère covalent de type $3sp^3$. à ce type de liaison correspondent des états électroniques, qui sont couplés entre eux dans le potentiel périodique dans le cristal, conduisant à des bandes d'énergie permises et interdites pour les électrons [3].

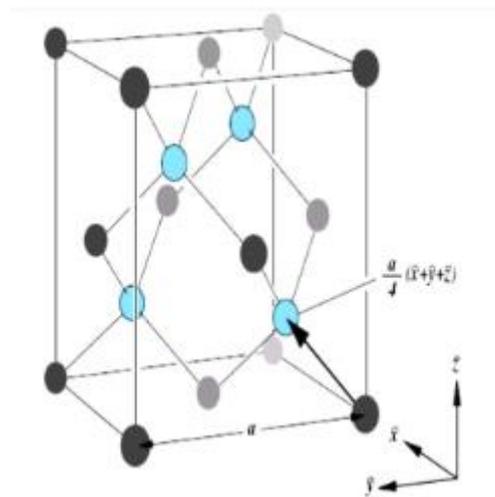


Figure. I.1 : Maille cubique conventionnelle de la structure diamant.

La bande interdite, appelée «gap» séparant la bande permise inférieure, appelée bande de valence (BV) et pleine au zéro absolu, de la bande permise au dessus, appelée bande de conduction (BC) et vide au zéro absolu, est égale à $E_g = 1,12$ eV à la température ambiante. Comme le minimum de la bande de conduction est repéré à un autre point dans la zone de Brillouin que le maximum de la bande de valence, on parle d'un gap indirect.

L'importance du gap, E_g , détermine l'échange des porteurs de charge entre les différentes bandes d'énergie et ainsi les propriétés électroniques du semi-conducteur [4].

I.2. Le silicium amorphe hydrogéné

A la différence des atomes du réseau cristallin qui occupent une position périodique (longueur des liaisons de $2,37$ Å, angle de liaison de $109^{\circ}28'$). Le silicium amorphe présente

de faibles distorsions des longueurs et d'angle de liaison, qui ont pour conséquence d'éliminer l'ordre après quelques distances atomiques (Au-delà du deuxième proche voisin, l'arrangement des atomes dans le silicium amorphe (a-Si) n'est plus régulier). De plus, le réseau amorphe contient aussi des défauts qui se présentent sous la forme d'atomes de silicium n'étant liés que par 3 liaisons covalentes à leurs plus proches voisins (certaines liaisons Si-Si du matériau sont rompues tel qu'indiqué sur la fig I.2.b) la quatrième liaison non satisfaite constituée d'un électron célibataire est dénommée «liaison pendante» (dangling bond). En effet, ces liaisons pendantes sont des défauts qui agissent comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charges. La concentration de liaisons pendantes dans le silicium amorphe non hydrogéné est de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm⁻³.

En d'autre terme, le silicium amorphe (a-Si) ne présente pas d'ordre à longue portée comme le silicium cristallin, bien que sa structure soit localement semblable [5]. Les atomes de silicium sont toujours liés à quatre de leurs voisins, mais les liaisons n'ont pas une longueur homogène.

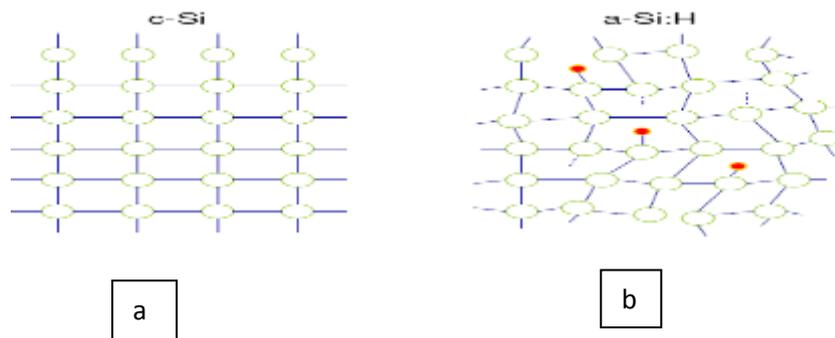


Figure. I.2 : vue schématique de l'arrangement atomique dans la structure :(a)cristalline, (b) amorphe hydrogéné.

Cependant, contrairement au silicium cristallin, le silicium amorphe (a-Si) ne dispose pas de propriétés électroniques lui permettant d'être utilisable là où l'est le silicium cristallin.

Le désordre dans ce type de matériau engendre des queues de bandes de conduction et de valence dans la densité d'états du matériau (Fig. I.3). Ces défauts créent des états dans le milieu du gap qui rendent le dopage inefficace et donc ce matériau inutilisable pour des applications en microélectronique.

Heureusement, ces liaisons pendantes peuvent être passivées par l'hydrogène atomique ce qui permet de réduire la densité de défauts à 10^{15} - 10^{19} cm^{-3} et de redonner au matériau ses propriétés semi-conducteur .

La figure I.3 montrent la densité d'états électroniques en fonction de l'énergie pour c-Si, a-Si et a-Si: H et les niveaux d'énergies du silicium amorphe a-Si : H, respectivement [6]

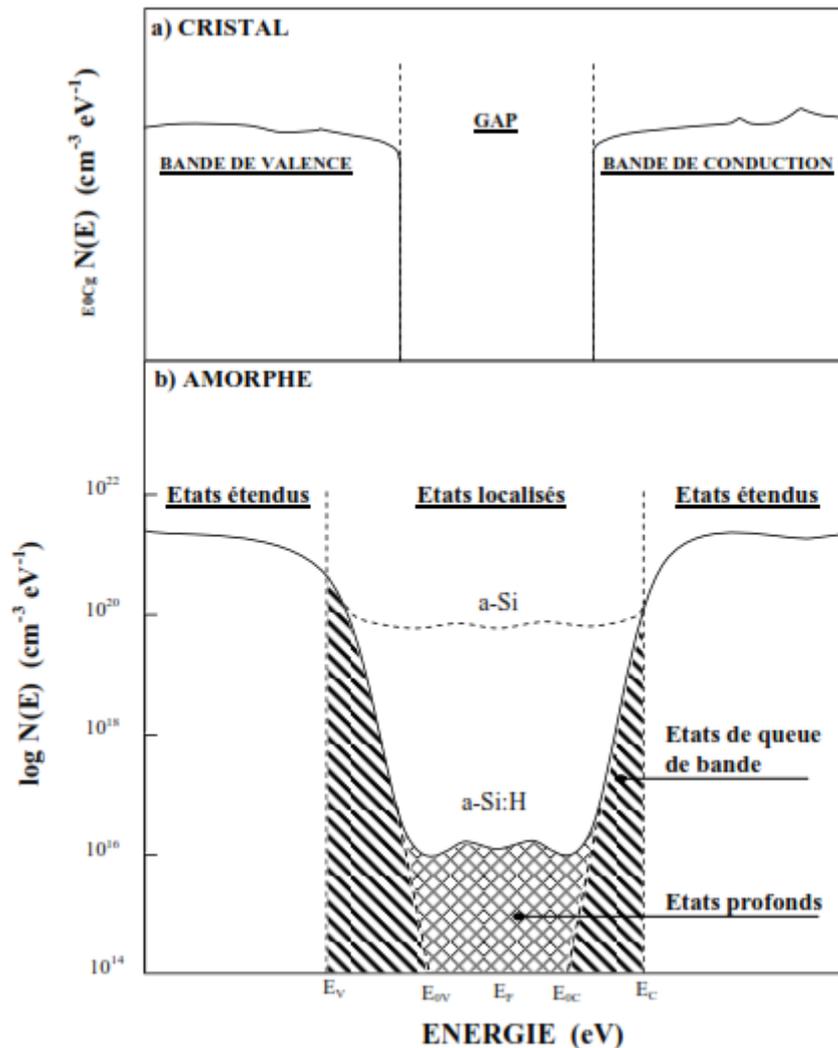


Figure.I.3 :Distribution de densité d'états dans la structure cristalline (a) et la structure amorphe (b).

I.2.1.Le role clé de l' hydrogène dans le silicium amorphe

Comparativement au silicium cristallin qui contient une densité d'états dans la bande interdite de l'ordre de $10^{10}/\text{cm}^3$, le silicium amorphe pur, a-Si, contient une densité d'états dans la bande interdite de l'ordre de 10^{19} - $10^{20}/\text{cm}^3$.

De tels défauts jouent le rôle de pièges pour les porteurs et par conséquent altèrent les propriétés électroniques de ce matériau.

Pour obtenir du silicium amorphe d'une qualité électronique meilleur il faudrait réduire cette densité d'état en passivant le plus grand nombre possible de défauts, qui sont principalement des liaisons brisées.

L'hydrogène est l'un des candidats le mieux adapté pour accomplir cette tâche, car il peut saturer ces liaisons brisées. L'hydrogène incorporé dans le matériau a-Si conduit à la diminution de la densité d'états dans la bande interdite de $10^{19}/\text{cm}^3$ à $10^{15}/\text{cm}^3$, et un tel matériau devient plus facile à doper que le a-Si pur [7].

De même que l'incorporation de l'hydrogène induit la diminution de la densité d'états dans le pseudo-gap, la densité d'états localisés dans les queues de bandes, due au désordre, et aux liaisons tendues ou distordues (distance inter atomique plus longue ou angle de liaison anormal), s'en trouve également diminuée. En effet, l'hydrogène relaxe la matrice amorphe, en réduisant les distorsions des angles, ce qui est en bon accord avec les résultats de la F.D.R obtenus pour des échantillons de a-Si post-hydrogénés qui révèlent que l'hydrogène, altère la forme des pics. Ces résultats sont interprétés comme étant dus à une relaxation du voisinage immédiat du site Si-H résultant de la diminution des contraintes locales [8-9]. Cependant, les effets de l'hydrogénation restent difficiles à comprendre [10].

L'hydrogène non lié joue aussi un rôle important dans la relaxation de la matrice amorphe. Il a été établi, expérimentalement, qu'il existe des "microcavités" de la taille d'environ d'une centaine d'atomes de Si (atomes manquants) occupées par de l'hydrogène moléculaire [11-12].

Il existe également dans le a-Si:H des hétérogénéités consistant en une structure biphasique, l'une composée d'îlots à quelques pour cent d'hydrogène (3%) principalement sous forme de liaison Si-H, et l'autre de zone dite "tissu" où les atomes d'hydrogène peuvent occuper différents types de sites autres que celui de la liaison Si-H isolée. Tapissant les surfaces de ces microcavités, des liaisons pendantes peuvent se reconstruire en contractant des liaisons éventuellement faibles ; celles-ci vont alors donner lieu à des états liants et anti-liants participant aux queues de bandes.

L'hydrogène joue aussi un rôle crucial dans certains mécanismes microscopiques observés dans la a-Si:H, en particulier dans la métastabilité photo induite et thermique. La dégradation des propriétés électroniques induite par ces deux phénomènes est en effet généralement attribuée à la mobilité de l'hydrogène lié avec cependant une différence

fondamentale dans le rôle qu'il peut jouer. Dans le premier cas, l'hydrogène est supposé venir se fixer sur l'une des liaisons pendantes créées sous illumination grâce à l'énergie de recombinaison des paires électron trou photo excitées, ce qui empêche leur reconstruction lorsque cesse l'illumination [13]. Dans le deuxième cas, il diffuse de façon dispersive d'un site à l'autre et casse les liaisons distordues Si-Si ; les liaisons pendantes ainsi créées seront stabilisées ensuite par l'hydrogène [14], ce qui explique la métastabilité à basses températures lorsque celui-ci ne peut plus diffuser.

L'éclairement intense et prolongé ou l'exposition à une irradiation d'ions, d'électrons ou de rayons X, du a-Si:H peut présenter certains effets métastables 'effet *Stabler-Wronski*' [15-16] Il a été observé que la photoconductivité décroît d'un facteur de l'ordre de 10 durant l'éclairement. Après éclairement la conductivité sous obscurité décroît d'environ 5 ordres de grandeur par rapport à celle mesurée avant l'éclairement (voir figure I-4).

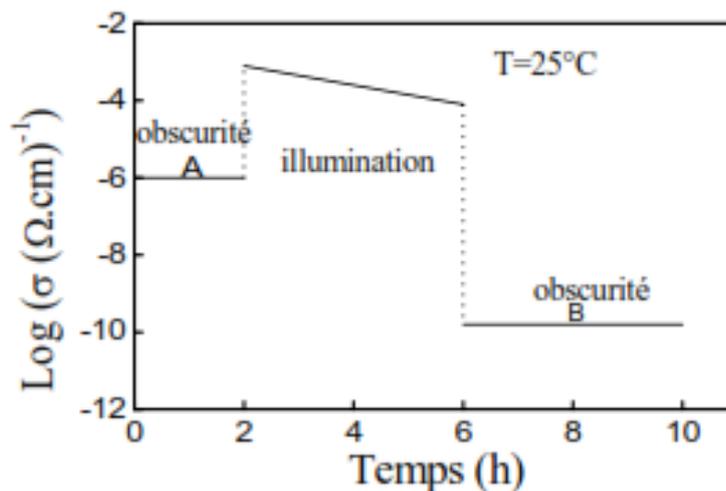


Figure I-4 : Décroissance de la conductivité en fonction du temps d'illumination.

Cet effet peut être '*guéri*' par un recuit thermique, mais il reste le majeur inconvénient quant à l'efficacité opérationnelle des cellules solaires. Plusieurs modèles ont vu le jour afin d'expliquer ce phénomène, parmi lesquels celui basé sur la rupture des liaisons faibles Si-Si par photoexcitation [17], donnant ainsi naissance à deux liaisons pendantes métastables supplémentaires. Un atome d'hydrogène provenant d'un site Si-H proche, s'intercale entre les deux nouvelles liaisons brisées.

Un autre modèle à été proposé par Adler [18], suggère que la diffusion de l'hydrogène ainsi que la rupture de la liaison faible Si-Si ne jouent pas de rôle dans le processus. Ce modèle suppose un changement dans la charge ou dans les états d'hybridation des liaisons pendantes.

I.3 Le silicium microcristallin $\mu\text{c-Si}$:

Le silicium microcristallin a été introduit, dans les années 1990, par l'Institut de Micro Technologie de Neuchâtel. Il est déposé par des méthodes similaires de dissociation de SiH_4 assistées par plasma (PECVD) ou par résistance chauffante [19].

Le silicium microcristallin a une structure colonnaire. Il est composé de cristallites de diamètre de 10 à 20 nm qui peuvent également s'agglomérer en structure allongée conique [20]. Ce matériau hétérogène est constitué de trois composantes : en plus des deux phases amorphe et cristallin [21] la présence des joints de grains riches en porosité.

Les propriétés optoélectroniques du silicium microcristallin dépendent fortement de la fraction cristalline. Le microcristallin ($\mu\text{c-Si:H}$) possède un gap indirect et présente donc un coefficient d'absorption 10 fois plus faible que celui du a-Si :H dans le visible, mais son faible gap de mobilité (1.4 eV) permet d'absorber une plus grande partie du spectre solaire. Une épaisseur de 2 à 4 microns est ainsi nécessaire pour absorber la lumière incidente.

La figure I.5 montre la dénomination des différents types de silicium recensés dans la littérature en fonction de leur longueur de cohérence, directement reliée à la taille des grains.

Le monocristal s'applique à un matériau entièrement constitué d'un seul cristal ; le multicristallin contient plusieurs grains d'orientations diverses de l'ordre du millimètre. La taille des grains du polycristallin variant d'environ de 10 nm à 10 microns. Enfin, le microcristallin a une taille de grains variant de 2 à 100 nm, on voit que l'appellation silicium microcristallin est un abus de langage, puisque les cristallites sont de taille nanométrique.

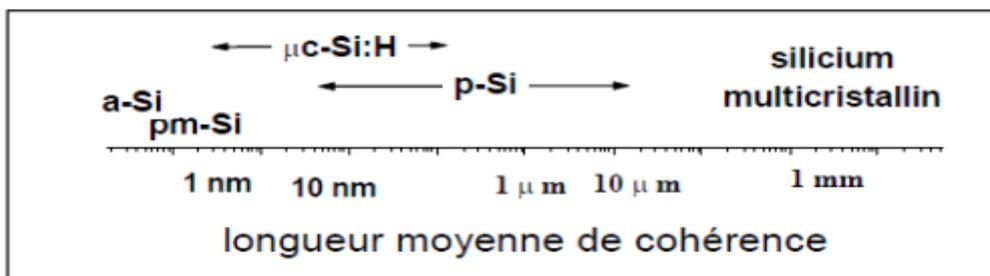


Figure.I.5. Classification des matériaux de silicium.

I.4 Propriétés optiques du c-Si, a-Si :H et $\mu\text{-si :H}$

I.4.1 Propriétés optiques du c-Si

Le c-Si possède un gap de 1.12 eV à température ambiante et à pression atmosphérique. C'est un semi-conducteur à gap indirect. Le minimum énergétique de la bande de conduction ne se trouve pas au même moment \vec{k} que le maximum de la bande de valence (c-à-d le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace de \vec{k}). Pour des transitions directes d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, les énergies des photons doivent être beaucoup plus grandes que celles de la bande interdite E_g .

Les transitions optiques peuvent également se produire à des énergies plus faibles par un processus à deux étapes faisant intervenir non seulement est que l'absorption optique est réduite de manière significative dans le domaine du visible.

I.4.2 Propriétés optiques du silicium amorphe a-Si :H

Puisque dans le silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) la conservation de la qualité de mouvement \mathbf{k} n'est plus conférée lors des transitions électroniques [22], le matériau se comporte comme un semi-conducteur « quasi-direct ». Il présente une probabilité d'absorption lumineuse beaucoup plus importante dans le visible (énergie des photons supérieure à 1.8 eV) que le c-Si.

Ainsi, pour des films de silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H), des épaisseurs de 500 nm environ sont suffisantes pour absorber de manière efficace des ondes lumineuses de longueur d'onde λ de 600 nm. Pour des énergies inférieures à 1.8 eV, l'absorption dans le silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) est déterminée par la densité des états localisés (états superficiels) et des liaisons pendantes (défauts profonds) du matériau.

I.4.3 Propriétés optiques du silicium microcristallin $\mu\text{-Si :H}$

Le spectre d'absorption optique présenté sur la figure I.6, montre un coefficient d'absorption supérieur pour le $\mu\text{-Si :H}$ que pour le c-Si, dans le domaine du visible (c-à-d. pour des énergies supérieures à 1.8 eV. Cet effet peut être expliqué par l'absorption lumineuse des régions amorphes du matériau et par le phénomène de diffusion de la lumière au sein du $\mu\text{-Si :H}$ [23-24]. Entre 1.1 eV et 1.6 eV, le $\mu\text{-Si :H}$ présente un coefficient d'absorption voisin de celui du c-Si, Ainsi, son absorption est supérieure dans le rouge et

l'infrarouge comparé au cas de l'a-Si :H. Dans la zone d'absorption de la bande interdite (c-à-d. pour des énergies inférieures à 1.1eV), le coefficient d'absorption du $\mu\text{c-Si:H}$ dépasse largement celui du c-Si et est légèrement plus élevé que celui de a-Si :H. Ceci résulte de la présence des bandes localisées (aux joints des grains) et des défauts profonds, similaires à ceux trouvés dans le a-Si :H [25].

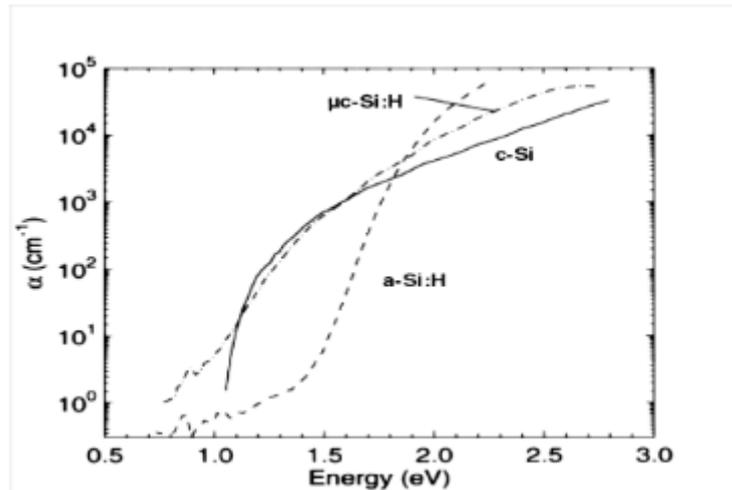


Figure. I.6 : Coefficient d'absorption α du silicium cristallin (c-Si), du silicium amorphe hydrogéné (a-Si : H) et du silicium microcristallin hydrogéné ($\mu\text{c-Si:H}$).

I.4. Mécanisme de croissance

Comme on l'a signalé, le silicium microcristallin est en général hétérogène constitué de trois phases : il contient des cristallites enveloppées dans une matrice amorphe, avec de l'hydrogène plus faiblement lié sur les joints de grains et des microcavités. Au-delà de cette morphologie à l'échelle de l'épaisseur de la couche, les cristallites exhibent toute une faune de configurations caractéristiques qui dépendent sensiblement des paramètres de dépôt, à savoir la dilution du silane dans l'hydrogène. Un tour d'horizon de ces configurations est donné par Vallat-Sauvain et al [26]. OÙ des échantillons de $\mu\text{c-Si:H}$ sur lesquels ont été prises des images de TEM (Transmission Electron Microscopy) ont été déposés sous différentes dilutions. Elles ont conduit à la schématisation de la figure I.7 . Aux faibles dilutions, la couche consiste en une interface amorphe contenant des petites cristallites de formes isotropes et non connectées. Au fur et à mesure qu'on augmente la dilution, le matériau tend vers une structure colonnaire caractérisée par des cristallites de formes coniques qui traduisent une croissance latérale.

Une compréhension du mécanisme de croissance de ce matériau est importante pour contrôler plus précisément les propriétés structurales et optoélectroniques de celui-ci.

Le processus de croissance du $\mu\text{-Si:H}$ se fait dans conditions hors-équilibres thermodynamique, dans les mêmes types de réacteurs que le dépôt du silicium amorphe. Une différence notable est qu'il fait intervenir l'hydrogène atomique. Ainsi, plusieurs modèles ont été proposés et discutés pour la croissance de couches de $\mu\text{-Si:H}$ déposées par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Tous ces modèles font contribuer à la fois des radicaux SiH_X qui fournissent la matière et de l'hydrogène atomique dont le rôle spécifique au niveau microscopique reste encore controversé. Cependant, il existe trois rôles possibles des atomes d'hydrogène qui ont été proposés pour expliquer la croissance du $\mu\text{-Si:H}$. Dans le premier modèle Veprèk et al [27] ont indiqué que les atomes d'hydrogène agissent comme un «dépôt» pour former des espèces volatiles et réalisent une condition d'équilibre thermique entre le dépôt et le dépôt de la surface de couche en croissance. Le deuxième modèle a été proposé par Matsuda [28]. Il suggère que le flux de l'hydrogène fait augmenter le taux de recouvrement de la surface par l'hydrogène, ce qui active le coefficient de diffusion des radicaux SiH_3 , leur permettant de coller sur des sites favorables à la croissance de la phase cristalline. Dans un dernier modèle, les atomes d'hydrogène diffusent à l'intérieur de la zone de croissance d'environ plusieurs dizaines de nm, où ils transforment la phase amorphe en une phase cristalline. L'énergie responsable du réarrangement du réseau est imputée à la recombinaison, qui est une réaction exothermique communément dénommée «recuit thermique» [29].

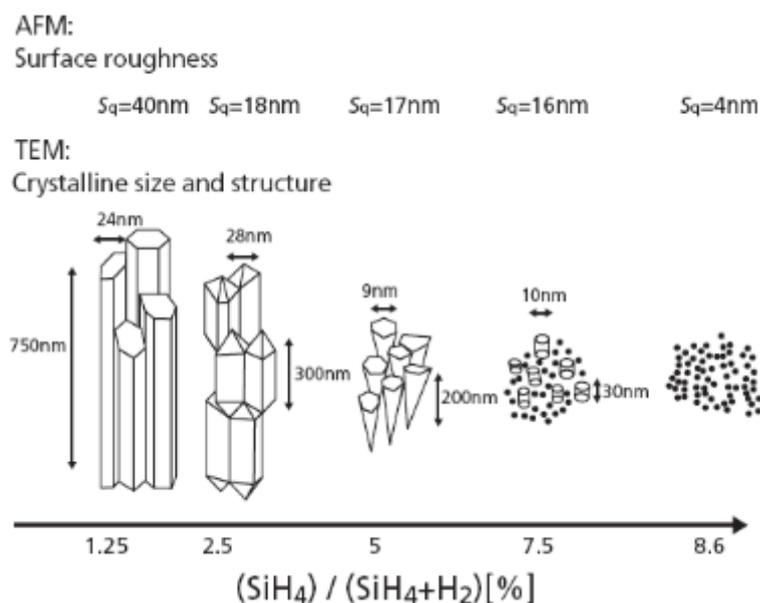


Figure I.7 : Taille et forme des grains, et rugosité de surface pour des couches microcristallines déposées avec différentes dilutions de silane dans l'hydrogène.

Toutefois, si la nécessité de l'hydrogène atomique dans la croissance du $\mu\text{c-Si:H}$ est incontestée, la nature et le type des mécanismes d'interaction avec le réseau à la transition de phase amorphe / cristal, et rendant compte de la dynamique de croissance restent toujours sujet à débat.

Une étude in-situ [30,31] par ellipsométrie a identifié clairement les phases de croissance à partir de l'évolution de la composition lors du dépôt d'une couche de silicium microcristalline. Ce dépôt a été réalisé par la technique LBL (layer by layer) qui consiste à alterner un plasma de silane correspondant au dépôt d'une couche amorphe, et un plasma d'hydrogène. La figure I-8 représente l'évolution de la composition d'une couche de silicium microcristalline en fonction de l'épaisseur et du temps correspondant [32]. Il a été établi que la croissance du silicium n'est pas un processus linéaire en fonction du temps, mais procède selon quatre phases distinctes :

- incubation : où le matériau déposé est amorphe et devient de plus en plus poreux, traduisant en fait l'augmentation du contenu en hydrogène de la couche.
- nucléation : une fois la couche plus poreuse (25%-30% vide) et riche d'hydrogène est formée, la nucléation des cristallites prend place.
- croissance : après la phase nucléation, la fraction cristalline continue à augmenter au détriment de la phase amorphe et du vide.
- état stationnaire : l'état stationnaire est atteint lorsque la composition n'évolue plus.

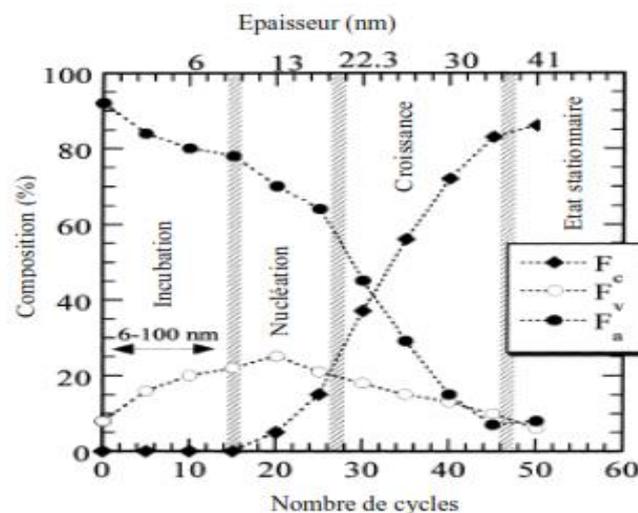


Figure. I.8 : Evolution de la composition d'une couche de silicium microcristalline déposée par LBL [32].

I. 5. Fonction diélectrique complexe des semi-conducteurs cristallins et amorphes :

Du point de vue optique, la réponse d'un échantillon a une onde électromagnétique excitatrice de fréquence ω est donnée indifféremment soit par sa fonction diélectrique complexe $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ soit par son indice de réfraction $\tilde{n} = n + ik$. La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega) = 2nk$ est directement liée à l'absorption optique, la partie réelle

$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2$ à la polarisation du milieu, $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ ne sont pas indépendantes mais sont reliées par les relations de dispersions [33] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{I.1}$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \omega P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{I.2}$$

Des relations de dispersion similaires existent entre n et k où entre l'amplitude de l'onde réfléchi et la phase à la réflexion.

La détermination de la constante diélectrique d'un solide pose le problème à N corps. En effet, il faut tenir compte non seulement des interactions entre les électrons et les ions du réseau mais également des interactions entre électrons. Plusieurs modèles simplifiés ont été proposés pour l'étude de la fonction diélectrique, dont le plus utilisé est le modèle à un électron. Dans le cadre de ce modèle, les électrons sont traités individuellement et en considère leur interaction avec le champ résultant de l'interaction avec toutes les autres particules du système. On considère dans ce cas l'Hamiltonien d'un seul électron dans le champ électromagnétique, ce qui permet l'écriture de l'expression de la constante diélectrique, directement en fonction des états électroniques stationnaires du solide. Ainsi, la partie imaginaire de la fonction diélectrique prend la forme générale :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{cste}{\omega^2} \sum_{V,C} |P_{V,C}|^2 \delta(E_C - E_V - \hbar\omega) \quad \text{I.3}$$

où E_V et E_C représentent l'énergie des états initiaux et finaux, respectivement. La somme est effectuée sur tous les états initiaux occupés $|V\rangle$ (de valence) et les états finaux vide $|C\rangle$ (de conduction) séparés par l'énergie du photon $\hbar\omega$; P_{vc} est l'élément de matrice du moment entre les états $|V\rangle$ et $|C\rangle$, la fonction δ exprime la conservation de l'énergie au cours des transitions.

Pour les cristallins la symétrie de translation du réseau conduit à des fonctions d'ondes électroniques de type onde de Bloch et par conséquent à la conservation du vecteur

d'ondes \vec{k} dans les transitions optiques. L'expression de $\varepsilon_2(\omega)$, exprimant la conservation de l'énergie et du vecteur d'onde, est obtenue en sommant sur tous les états possibles de la première zone de Brillouin :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \int \frac{2}{(2\pi)^2} |P_{VC}(\vec{k})|^2 \delta(E_C - E_V - \hbar\omega) d^2\vec{k} \quad \text{I.4}$$

Par transformation de l'intégrale de volume en intégrale de surface $\varepsilon_2(\omega)$ s'écrit également:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \int \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{|P_{VC}(\vec{K})|^2}{|\vec{v}_{\vec{K}}(E_C - E_V)|_{E_C - E_V - \hbar\omega}} dS_K \quad \text{I.5}$$

où l'intégrale est effectuée sur une surface isoénergétique ($E_C - E_V = \hbar\omega$) dans l'espace des \vec{k} .

Dans la plupart des cas, les éléments de matrice peuvent être considérés comme des fonctions lentement variable des \vec{K} . $\varepsilon_2(\omega)$ est déterminée principalement par la densité d'états associés $J_{vc}(\omega)$.

$$\varepsilon_2(\omega) \frac{cste}{\omega^2} |P_{VC}|^2 J_{VC}(\omega) - \quad \text{I.6}$$

$$\text{avec } J_{VC}(\omega) = \int \frac{dS}{|\vec{v}_{\vec{K}}(E_C - E_V)|_{E_C - E_V - \hbar\omega}} \quad \text{I.7}$$

Pour certains valeurs de \vec{K} , J_{vc} présente des singularités (points critiques) de Van Hove [34] chaque fois que $\vec{v}_{\vec{K}}(E_C - E_V) = \vec{0}$. Ces singularités déterminent les structures de $\varepsilon_2(\omega)$ et elles correspondent à des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin si $\vec{v}_{\vec{K}}(E_C) = \vec{v}_{\vec{K}}(E_V) = \vec{0}$. soit à des régions où les bandes de valence et de conduction sont parallèles si $\vec{v}_{\vec{K}}(E_C) = \vec{v}_{\vec{K}}(E_V) \neq \vec{0}$.

En conclusion, dans les systèmes cristallins, $\varepsilon_2(\omega)$ va être essentiellement déterminée par le produit de la densité d'états associés (qui reflète les propriétés géométriques de la structure des bandes d'énergie dans la zone de Brillouin et combine les bandes de valence et de conduction) par les éléments de matrice (qui sont liés aux fonctions d'onde des états initiaux et finaux).

Dans un solide amorphe en l'absence de l'ordre à grande distance, c'est-à-dire en absence d'une symétrie de translation du réseau, \vec{k} n'est plus un bon nombre quantique. On ne peut plus définir une structure de bandes d'énergie $E(\vec{k})$ comme dans les systèmes cristallins, et la règle de conservation de du vecteur d'onde n'existe plus. Cependant, les bandes de valence et de conduction retiennent leur signification et on peut encore définir une

densité d'états électroniques. Les bandes interdites bien définies typiquement des semi-conducteurs cristallins sont remplacées par des pseudo-bandes interdites ou la densité d'états est non nulle.

L'expression I.4 pour $\varepsilon_2(\omega)$ est encore valable et la règle de conservation de l'énergie est conservée, on peut donc sommer sur tous les états (l'un occupé, l'autre vide) séparés en énergie par $\hbar\omega$. Cependant, les fonctions d'onde des états initiaux et finaux qui entrent dans le calcul de l'élément de matrice ne sont plus des fonctions de Bloch, mais des combinaisons linéaires des fonctions d'onde du cristal [35], Ce modèle dit des transitions non directes, conduit à l'expression suivante :

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

$\varepsilon_2(\omega)$ est donc, en fonction de ω^{-1} près, proportionnelle à une convolution des densités d'états initiales $N_V(E)$ et finales $N_C(E)$, modulée par un terme de probabilité de transition $|P_{VC}|^2$.

Comparée à l'état cristallin, la densité d'états jointe pour l'amorphe a été remplacée par une simple convolution des densités d'états de valence et de conduction.

À partir des relations de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$, nous déterminons la fonction diélectrique statique $\varepsilon_1(0) = [n(0)]^2$ à fréquence nulle :

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega'} d\omega' \quad \text{I.9.}$$

Cela nécessite donc la mesure de $\varepsilon_2(\omega)$ sur toute la gamme spectrale.

Pour donner un sens physique à cette grandeur, on fait appel à la théorie spectroscopique de la liaison chimique [36, 37] basée sur le modèle isotrope à deux bandes introduit par Penn [38], Cette approche permet de définir un "gap moyen", représentant la séparation moyenne entre les états liants de la bande de valence et les états anti liants de la bande de conduction. La relation entre $\varepsilon_1(\omega)$ et le gap de Penn E_p , s'écrit:

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \frac{(\hbar\omega)^2}{E_p^2} \quad \text{I.10}$$

Avec $\hbar\omega = \left(\frac{4\pi N e^2}{m}\right)^{1/2}$ est l'énergie de plasma des 4 électrons de valence, N le nombre d'électrons par unités de volume, e et m sont la charge et la masse de l'électrons et A un facteur qui dépend des éléments de matrice. La détermination du gap E_p à partir de ce modèle est très difficile car cela nécessite la connaissance précise de l'énergie de plasma, qui dépend de la densité du matériau.

Un autre modèle a été proposé par Wemple et Didominico [39, 40] qui prend en considération l'énergie de dispersion E_d et le gap moyen défini dans le même contexte que le gap E_p de Penn par la relation:

$$\varepsilon_1(\bar{h}\omega) = n^2(\bar{h}\omega) = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (\bar{h}\omega)^2} \quad \text{I.11}$$

Les valeurs de l'énergie de dispersion E_d et le gap moyen E_0 ainsi que l'indice statique $n(0)$, sont déterminées à partir de la variation de $(n^2(\bar{h}\nu)-1)^{-1}$ en fonction du carré de l'énergie du photon.

Comme ce modèle ne prend en considération que les interactions entre les premiers atomes voisins, on s'attend à ce que ce modèle reste valable dans les systèmes désordonnés, étant donné que l'ordre local reste pratiquement le même comme dans le cas cristallin.

II.1. Techniques de dépôt :

Les techniques les plus utilisées de dépôts peuvent être classées en deux catégories :

- techniques physiques.
- techniques chimiques.

Sont regroupées dans le diagramme (figure. II.1) suivant :

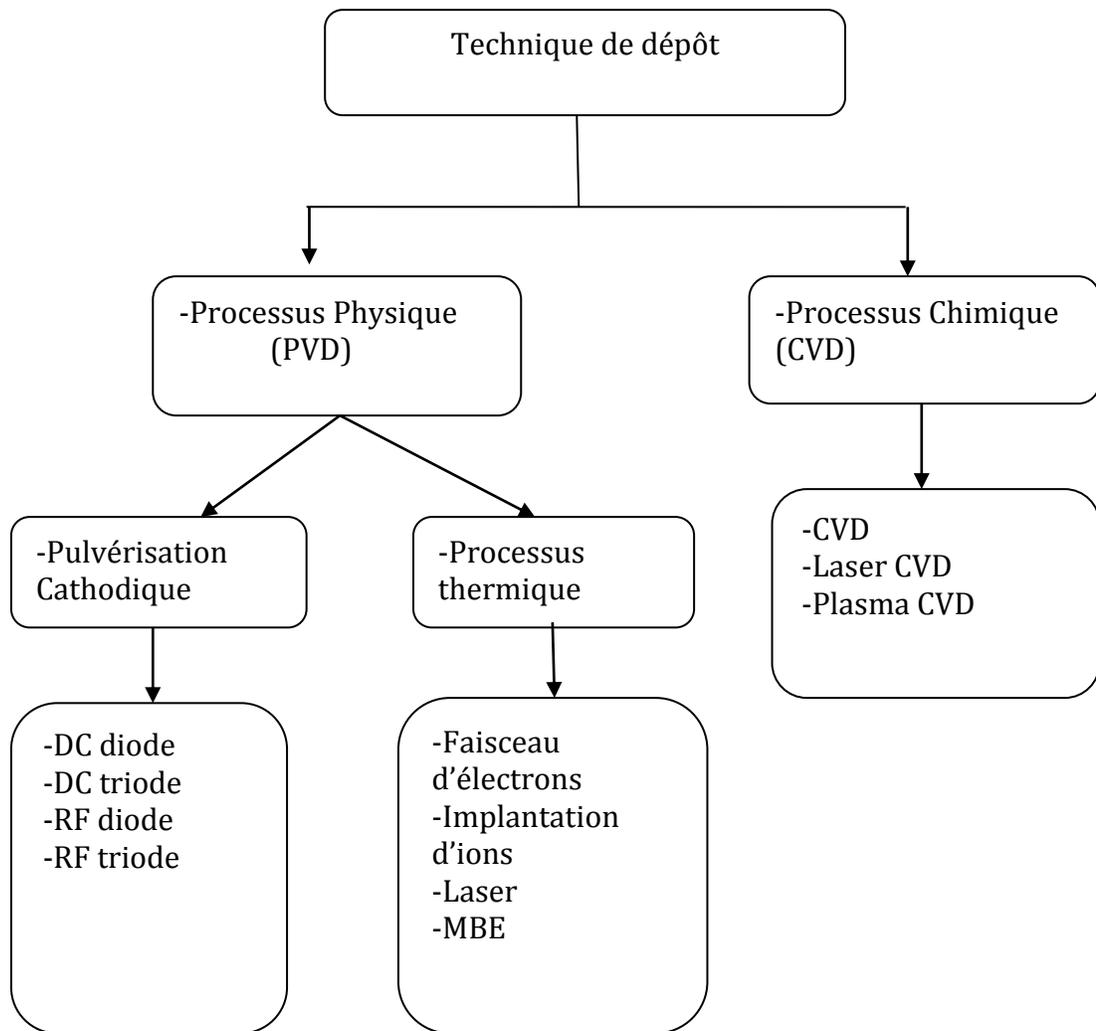


Figure. II.1: Technique de dépôt.

II.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur «PVD» est un procédé de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant

par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif). Différents mécanismes physiques permettent de générer les espèces constituant le dépôt.

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par exemple les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD [41].

II.1.1.1 Principe et différents type de pulvérisation

Cette technique consiste à bombarder le matériau à déposer par des particules énergétiques de manière à ce que la vapeur obtenue vienne se condenser sur un substrat. Des particules sont en effet éjectées de la surface du matériau cible sous l'impact des projectiles, qui sont en général des ions d'argon créés au sein d'un plasma.

II.1.1.a Historique et applications

La pulvérisation cathodique a été découverte en 1852 par Grove et Plücker [Grove 1853] en observant le fonctionnement de tubes à décharge, le métal constituant la cathode se déposant sur les parois du tube [42]. En 1877, Whright [43] proposa la pulvérisation pour déposer des films métalliques. Les applications ont été retardées par la faible vitesse de dépôt et les contaminations fréquentes (oxydes, nitrures) dues au mauvais vide. De nombreuses variantes ont été développées depuis pour assouplir le fonctionnement des appareils de pulvérisation, diminuer la pression résiduelle nécessaire, augmenter la vitesse de dépôt et développer leur champ d'application. Aujourd'hui, la pulvérisation est largement utilisée pour le dépôt de couches minces dans les domaines de la microélectronique.

Cette technique fait partie de la grande famille des procédés "plasma". Ses paramètres externes (gaz, puissance, pression...) influent sur ses paramètres internes (densité d'espèces ionisées, distribution en énergie,...), ce qui détermine les différentes propriétés de la couche déposée [Mahan, Maissel, Richardt] [44]. A l'heure actuelle, cette technique de dépôt est couramment utilisée, dans l'industrie, pour la fabrication de composants électroniques à base de couches minces.

II.1.1.b Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation est un procédé par lequel le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface par des particules énergétiques (en général des ions d'argon). Le mécanisme de pulvérisation est un processus purement mécanique de transfert de quantité de mouvement des particules incidentes aux atomes du matériau cible (Fig. II-2).

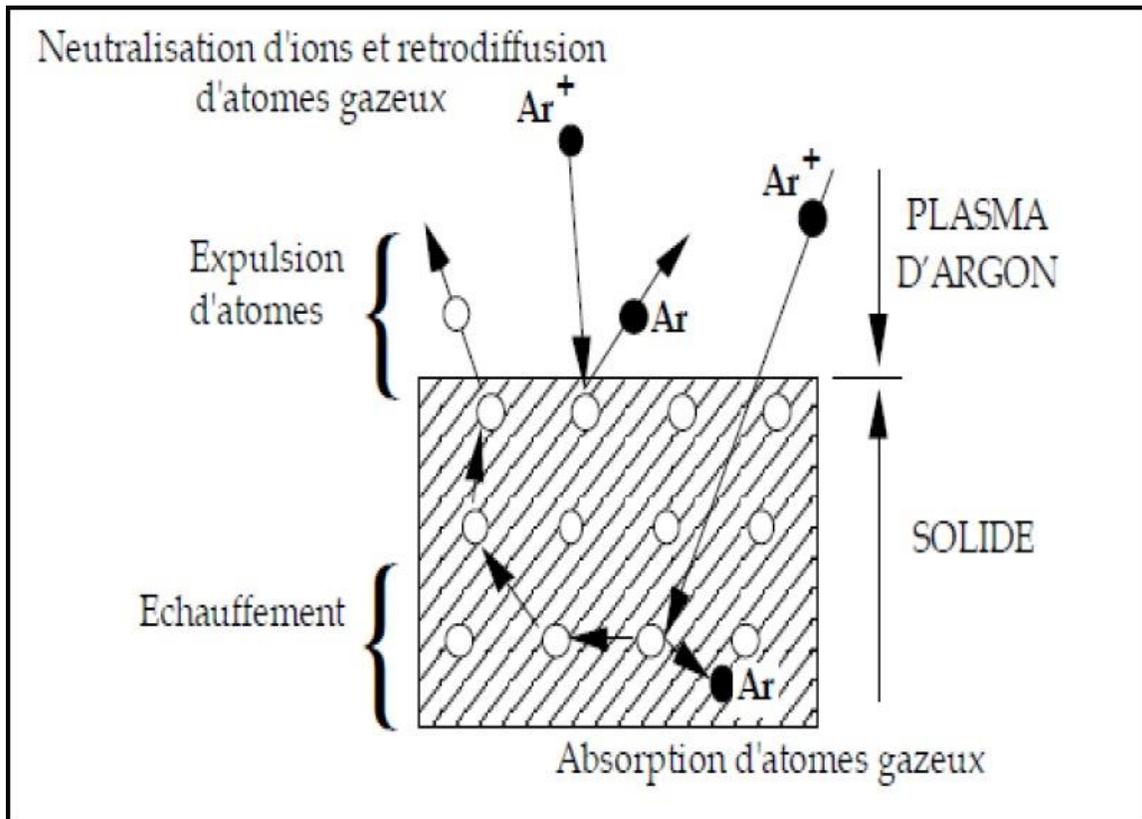


Figure .II.2: Mécanisme de La pulvérisation du matériau cible.

Ce bombardement est obtenu en ionisant un gaz par une décharge électrique produite au voisinage du matériau à pulvériser, appelé cible, et jouant le rôle de cathode. Le gaz ionise (généralement de l'argon), appelé plasma, est composé d'atomes neutres d'argon, d'ions Ar^+ et d'électrons. La cible sur laquelle est appliquée une tension négative, est donc bombardée par des ions positifs Ar^+ extraits du plasma. Une partie d'entre eux est réfléchi, mais la plupart transfèrent leur énergie au matériau à pulvériser. Leur énergie est suffisamment élevée (10 à 1000 eV) pour rompre les liaisons chimiques du matériau-cible (de quelques eV à quelques dizaines eV) lors de la collision.

De plus une partie de l'énergie des particules incidentes est transférée aux atomes éjectés (10 à 40 eV). Ces atomes (ou clusters d'atomes), traversent le plasma et viennent se condenser sur le substrat. Le bombardement de la cible par les ions Ar^+ provoque également l'émission d'électrons secondaires qui, lorsqu'ils traversent le plasma, ionisent les molécules de gaz rencontrées, entretenant ainsi la décharge [45]. On peut distinguer plusieurs étapes dans le processus de dépôt par pulvérisation [43] :

- La génération du plasma
- Le bombardement et la pulvérisation de la cible
- Le transfert des particules pulvérisées de la cible au substrat.
- La condensation de ces particules sur le substrat.

II.1.1.2. Mécanismes de La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique peut exister sous deux régimes différents : le régime continu et en régime alternatif.

II.1.1.2.a Pulvérisations cathodique en régime continu

C'est la plus ancienne, la plus simple et la moins performante. Elle s'applique essentiellement aux métaux, Les matériaux semi-conducteurs ou isolants ne peuvent être pulvérisés par ce procédé. En effet, l'accumulation de charges positives apportées par les ions Ar^+ à la surface de la cible ne peut être neutralisée et interdit toutes pulvérisations [45]. Les couches obtenues par ce procédé de dépôt montrent une densité d'impureté non négligeable, en provenance principalement [46] :

- Du gaz de bombardement, par exemple de l'argon occlus dans les couches,
- De l'atmosphère résiduelle, la vapeur d'eau, de l'oxygène ou des molécules organiques.
- Les faibles vitesses de dépôt, qui n'excèdent pas $2 \text{ \AA}/s$.

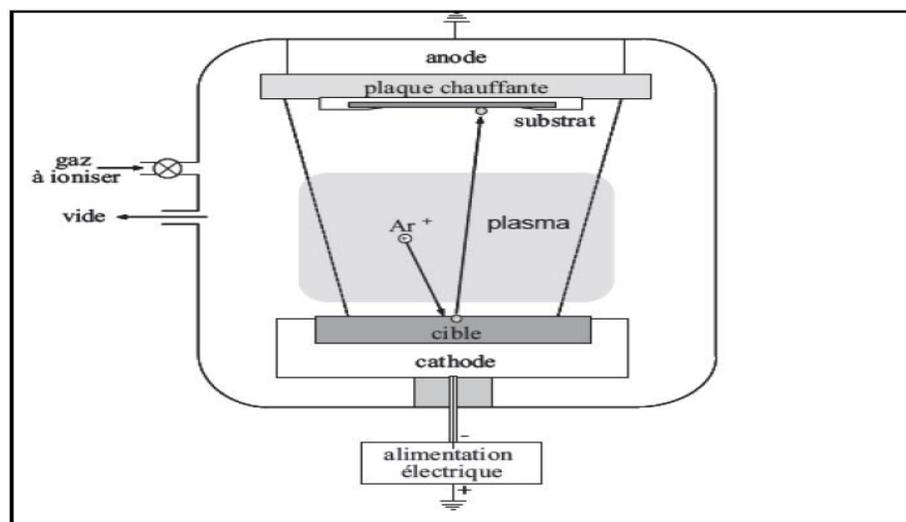


Figure II.3 : Schéma de fonctionnement de La pulvérisations cathodique en mode diode Continue

II.1.1.2.b La pulvérisation cathodique radiofréquence

Le deuxième procédé est celui du régime variable qui présente une structure comme celle de La pulvérisation en régime continu DC, mais avec cette fois-ci la présence d'un champ électrique alternatif à haute fréquence ($\sim 13.56 \text{ MHz}$). On peut atteindre une pression inférieure à 10^{-3} Torr avec un maintien de la décharge. L'application d'un champ magnétique continu couplé à un champ électrique de haute fréquence, augmente le degré d'ionisation du plasma, ce qui permet de maintenir une décharge stable jusqu'à quelques 10^{-4} Torr. Ceci est un avantage considérable car le libre parcours moyen des molécules gazeuses est d'environ 50 cm. La plupart des atomes éjectés de la cible ne rencontrent pas les molécules du gaz résiduel. Par ce procédé de dépôt on peut pulvériser n'importe quel matériau, qu'il soit conducteur ou isolant [47]. Le dépôt à haute fréquence évite l'accumulation des charges par effet de l'alternance. Les ions d'argons sont attirés vers la cible pendant l'alternance négative pour la pulvériser. Les électrons suivent le champ électrique et neutralisent les charges positives accumulées.

II. 1.1.3.c. Pulvérisations en mode magnétron

Quand on place derrière la cible des aimants de la manière présentée dans la figure II.4, on obtient devant la cible une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique. Dans cet espace, les électrons ont des trajectoires cycloïdales qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétique. Les électrons sont donc retenus au voisinage de la cible ce qui augmente leur probabilité d'interaction avec les atomes de la phase gazeuse et favorise l'ionisation. L'augmentation de la concentration ionique se concrétise par une augmentation de la vitesse de pulvérisation donc de dépôt [48]. Les ions ionisés sont alors accélérés par le plasma vers la surface de la cible et la percutent avec une grande énergie. Ce qui a pour conséquence un grand taux de pulvérisation des atomes et la création des électrons secondaires qui maintiennent la décharge. De plus, il est possible de maintenir la décharge à plus faible pression, ce qui permet d'obtenir des dépôts de plus grande pureté. Le seul inconvénient de cette pulvérisation cathodique dite à effet magnétron est l'apparition d'une érosion non-uniforme de la cible [49].

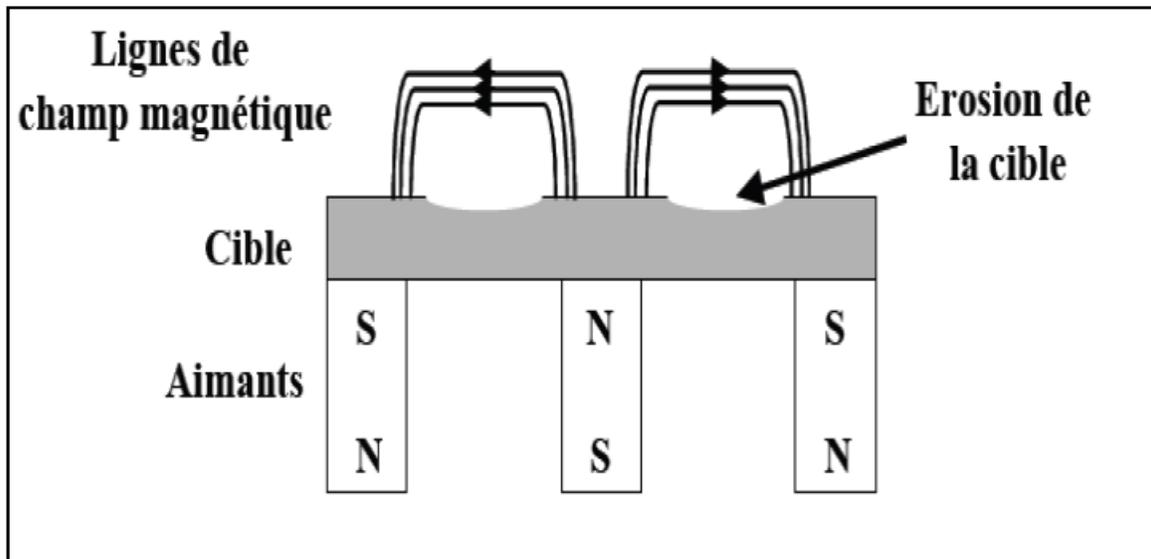


Figure II. 4 : Principe de la cathode a effet magnétron.

II.1.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur impliquent comme leur nom l'indique la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés [50].

II.2 Technique de caractérisation

II. 2.1. La transmission optique

Les spectres de transmission optique nous permettent de déterminer l'épaisseur des couches d , le coefficient d'absorption optique $\alpha(\lambda)$, le gap optique, l'indice statique (qui est lié à la densité du matériau, à la variation du gap ou aux deux à la fois), ainsi que la relation de dispersion $n(\lambda)$. Ces paramètres nous sont indispensables pour comprendre la structure des matériaux et pour l'exploitation des résultats des autres caractérisations. Les mesures de transmission ont été effectuées sur une gamme spectrale allant de 400 nm à 2500 nm sur un spectrophotomètre. Le schéma de l'appareil est représenté sur la Figure II. 5. C'est un spectrophotomètre CHIMADZU UV 3600 permettant d'effectuer des mesures dans le domaine UV visible et dans le proche infrarouge sur une gamme spectrale allant de 300 à 3600 nm. Il est équipé de deux lampes spectrales l'une en tungstène pour les mesures dans le domaine du visible et du proche infrarouge et l'autre en deutérium pour les mesures dans le domaine de l'UV.

L'appareil est équipé de trois détecteurs : une cellule PbS, une cellule InGaAs et un photomultiplicateur pour explorer toute la gamme spectrale. Le système de mesure de la transmission se compose de deux voies : l'une reçoit le faisceau lumineux ayant traversé l'échantillon et l'autre reçoit le faisceau de référence. Les mesures peuvent être effectuées avec ou sans substrat sur le trajet de référence, l'appareil affiche et enregistre directement le rapport des signaux des deux voies [51].

II.2.1.1 Traitement des spectres de transmission optique

La figure. II.6 montre un exemple de spectre de transmission. Les enveloppes inférieure et supérieure sont présentées sur la même figure.

Dans la gamme spectrale utilisée, on peut distinguer clairement deux régions :

1 –Un région de transparence (la zone des franges d'interférences) où les extrema gardent des valeurs sensiblement constantes, et dont l'exploitation nous permet de déterminer à la fois l'indice de réfraction de la couche et l'épaisseur.

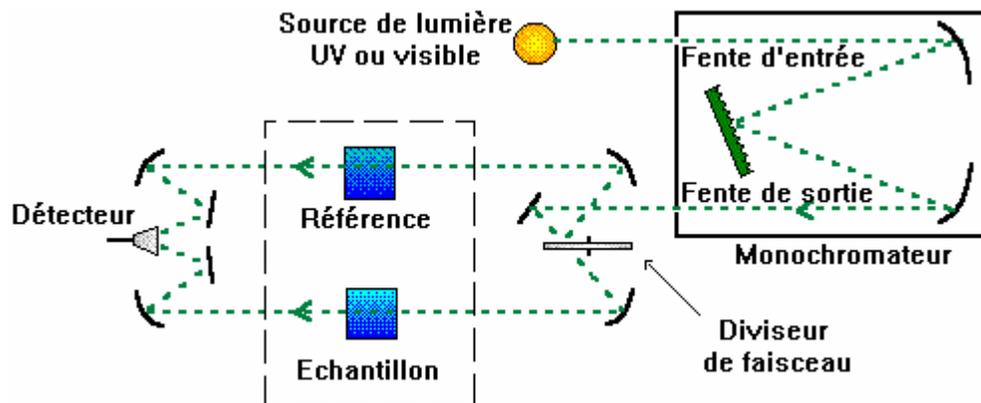


Figure II.5: Représentation schématique du spectrophotomètre.

2 -Un région (de moyenne et forte absorption), ce qui se traduit par amortissement progressif des franges d'interférences et une forte décroissance de transmission moyenne. L'exploitation de cette partie du spectre nous permet de déterminer le coefficient d'absorption pour les grandes énergies.

II.2.1.2 Méthode de Swanepoel

Les paramètres optiques de nos films ont été déterminés à partir des mesures de la transmission optique en utilisant la méthode des enveloppes développées par Swanepoel [52].

Zone de transparence : L'expression de transmission est décrite par la relation suivante :

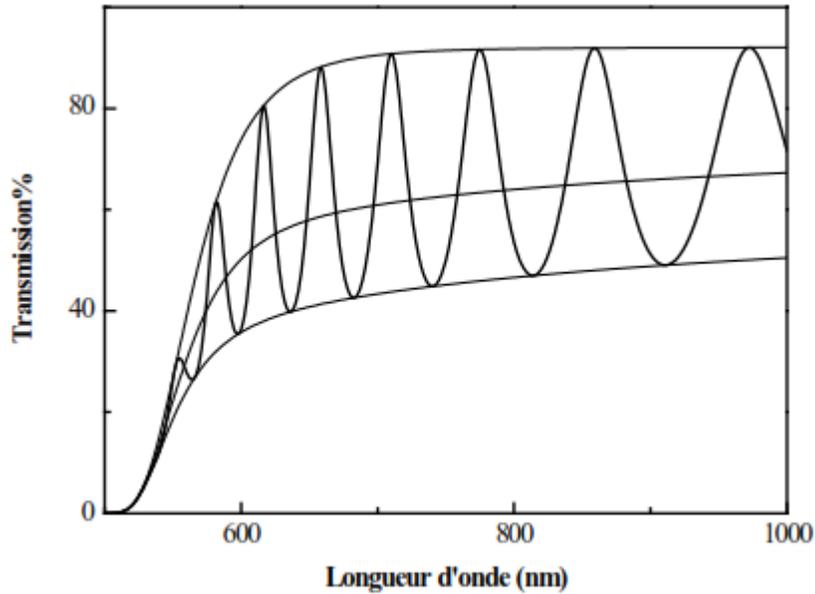


Figure II.6 : Enveloppes inférieure et supérieure d'un spectre de transmission.

$$T = \frac{AX}{B - CX \cos \theta + DX^2} \tag{II.1}$$

Avec

$$A = 16n^2s \tag{II.2}$$

$$B = (n + 1)^3(n + s^2) \tag{II.3}$$

$$C = 2(n^2 - 1)^3(n^2 - s^2) \tag{II.4}$$

$$D = (n - 1)^3(n - s^2) \tag{II.5}$$

$$X = \exp(-\alpha d) \tag{II.6}$$

'n' est l'indice de réfraction du film.

's' est l'indice du substrat.

Avec cette formule, on peut décrire les fonctions des enveloppes inférieure T_m et supérieure T_M en considérant $\cos \theta = +1$ pour T_M et $\cos \theta = -1$ pour T_m .

$$T_M = \frac{AX}{B - CX + DX^2} \tag{II.7}$$

$$T_m = \frac{AX}{B + CX + DX^2} \tag{II.8}$$

Dans la zone de transparence $\alpha = 0$ et $T_M = T_s$ et la fonction de l'enveloppe minimum est donnée par :

$$T_m = \frac{4n^2s}{n^4 + n^2(s^2 + 1) + s^2} \quad \text{II.9}$$

Donc, sachant T_m , nous pouvons déduire n :

$$n = [M + (M^2 - s^2)^{\frac{1}{2}}]^{1/2} \quad \text{II.10}$$

$$\text{Où } M = \frac{2n_s}{T_m} - \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad \text{II.11}$$

Zone de moyenne absorption :

Dans cette région, α_0 est différent de zéro et $X < -1$. On obtient une expression indépendante de x par le calcul suivant :

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A} \quad \text{II.12}$$

Ainsi

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{\frac{1}{2}}]^{1/2} \quad \text{II.13}$$

Où

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad \text{II.14}$$

Une fois l'indice est déterminé en fonction de la longueur d'onde, on peut déterminer X par différentes formules. Tous d'abord, en utilisant l'enveloppe supérieur T_M nous obtenons :

$$X = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - n_s^2)]^{1/2}}{(n-1)^3 (n - n_s^2)} \quad \text{II.15}$$

Avec :

$$E_M = \frac{8n^2 n_s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - n_s^2) \quad \text{II.16}$$

Alors qu'avec l'enveloppe inférieure on obtient :

$$X = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - n_s^2)]^{1/2}}{(n-1)^2 (n - n_s^2)} \quad \text{II.17}$$

Avec :

$$E_M = \frac{8n^2 n_s}{T_M} - (n^2 - 1)(n^2 - n_s^2) \quad \text{II.18}$$

Il est également possible de calculer X à partir des équations (II.7) et (II.8). Par conséquent, nous obtenons :

$$\frac{2T_M T_m}{T_M + T_m} = \frac{AX}{B + DX^2} \quad \text{II.19}$$

$$X = \frac{F - [F^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - n_s^2)]^{1/2}}{(n-1)(n - n_s^2)} \quad \text{II.20}$$

$$\text{Avec } F = \frac{8n^2 n_s}{T_i} \quad \text{et} \quad T = \frac{2T_M T_m}{T_M + T_m} \quad \text{II.21}$$

Zone de forte absorption : X et N sont interdépendants suivants les relations de Kramers-Kronig.

Nous pouvons utiliser les mêmes formules que dans le cas de faible absorption avec une différence dans la grande valeur de α , T_M, T_m et, $T_\alpha \rightarrow T_0$,

$$T_0 \approx \frac{AX}{B} \quad \text{II.22}$$

$$X = \frac{(n^2 - 1)^3 (n - n_s^2)}{16n^2 s} T_0 \quad \text{II.23}$$

On détermine l'épaisseur de la couche à partir des extrema successifs :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \text{II.24}$$

Le coefficient d'absorption est par suite déterminé à partir de X et d :

$$\alpha = \frac{\ln(X)}{d} \quad \text{II.25}$$

Et le coefficient k par :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad \text{II.26}$$

La valeur de l'indice de réfraction obtenues pour les énergies inférieures au gap optique ont été fitées en utilisant le modèle d'oscillateur de Wemple-Didominico [39 ,40]

$$n^2(\bar{h}\omega) = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (\bar{h}\omega)^2} \quad \text{II.27}$$

La figure II.7 représente la variation de $[n^2(\bar{h}\omega)-1]^{-1}$ en fonction de l'énergie du photon $(\bar{h}\omega) \cdot E_d/E_0$ peuvent être déterminés directement à partir de la pente $(-E_d E_0)^{-1}$ et du rapport E_0 / E_d donné par l'intersection de la droite avec l'axe vertical.

Les valeurs de l'indice de réfraction statique n_0 (qui sont liées à la densité du matériau, au gap optique ou aux deux à la fois) sont alors déduites de la relation suivant :

$$n_0^2(0) = 1 + \frac{E_d}{E_0} \quad \text{II.28}$$

Selon le modèle de transition proposé par Tauc [53] les valeurs du gap optique E_T ont été déterminées en extrapolant la partie linéaire des grandes énergies jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies (voir figure II.8), selon la relation suivante :

$$(\alpha\bar{h}\omega)^{1/2} = k(\bar{h}\omega - E_T) \quad \text{II.29}$$

Où k est une constante. Cette relation suppose que la densité d'états des électrons dans les bandes de valence et de conduction a une distribution parabolique en énergie, et que les éléments de matrice du moment sont les mêmes pour toutes les transitions.

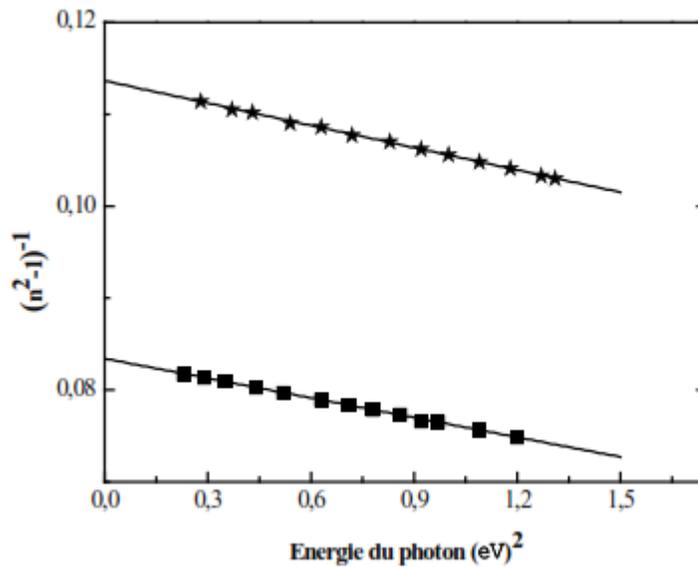


Figure II.7 : détermination de l'énergie de dispersion E_d et du gap moyen E_0

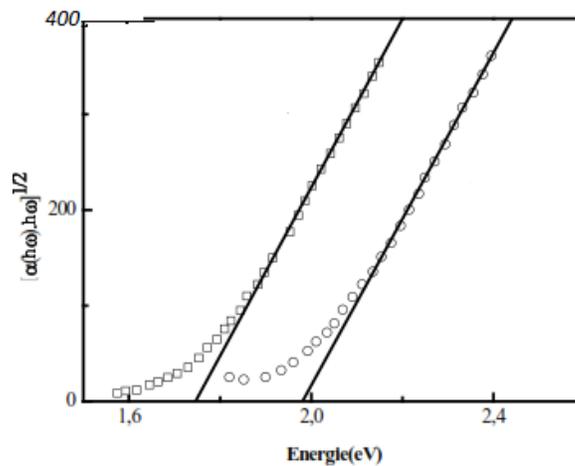


Figure. II.8 : Extrapolation la partie linéaire des grandes énergies pour déterminer les valeurs du gap optique

II.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet, elle, de connaître l'organisation de la matière. Cependant cette technique ne peut s'utiliser que sur la matière cristalline. Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. La figure II.9, représente le schéma de principe du dispositif expérimental que nous avons utilisé en mode Θ - 2Θ . Dans cette géométrie de balayage symétrique, les rotations de l'échantillon et du détecteur sont couplées : l'angle d'incidence Θ (entre le rayonnement et la surface de l'échantillon) est égal à l'angle d'émergence (entre la surface de l'échantillon et le détecteur).

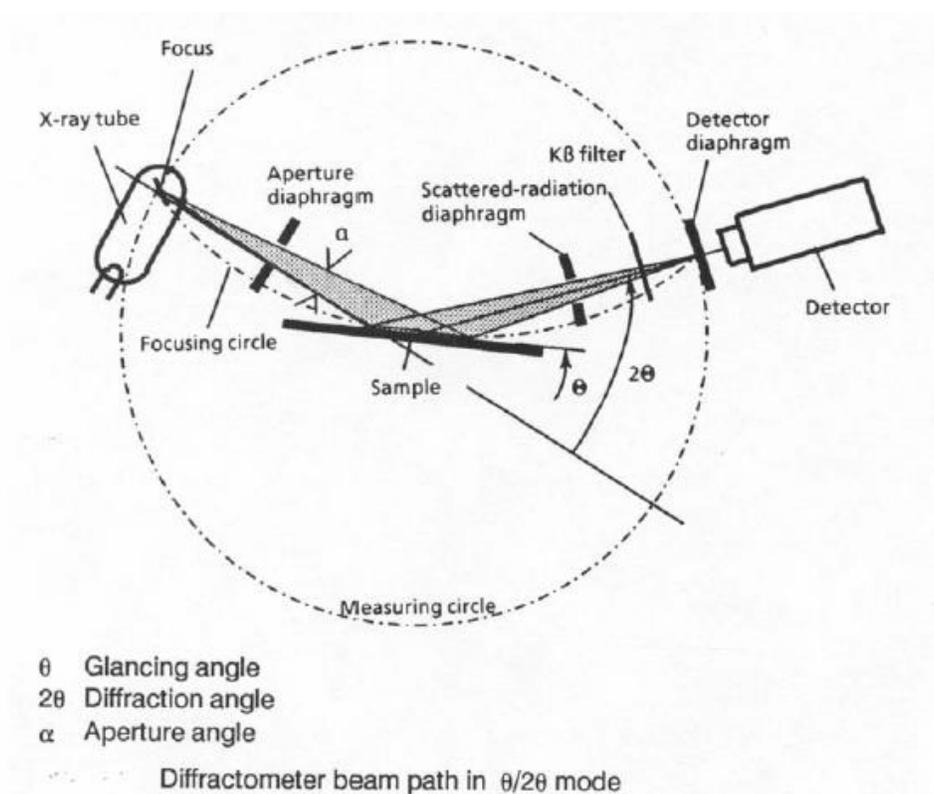


Figure II.9 : schéma de principe du dispositif expérimental.

Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de *diffraction*. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2Θ du faisceau, la courbe obtenue s'appelle le « diffractogramme » ou spectre de diffraction. Nous présentons sur la figure II.10 un spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques. Ils interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la 'diffusion élastique', ou diffusion Rayleigh'. Dans la diffusion élastique, les rayons X rebondissent simplement sur nuage électronique, ils sont diffusés dans toutes les directions de l'espace, en gardant la même énergie et la même longueur d'onde (figure II.11).

Lorsque les rayons X interagissent avec la matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, i.e. Placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions (les ondes s'additionnent), destructrices dans d'autres (les ondes s'annulent). Ces interférences forment le phénomène de diffraction (figure II.12).

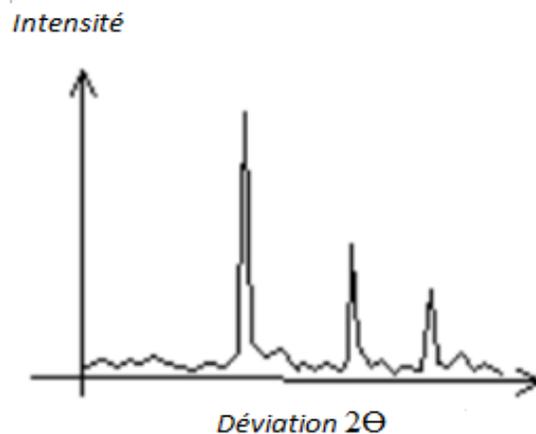


Figure. III-10 : un spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin.

Donc, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructives), ce sont les pics du diffractogramme ; ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayon X, c'est la ligne de fond du signal (figure II.13).

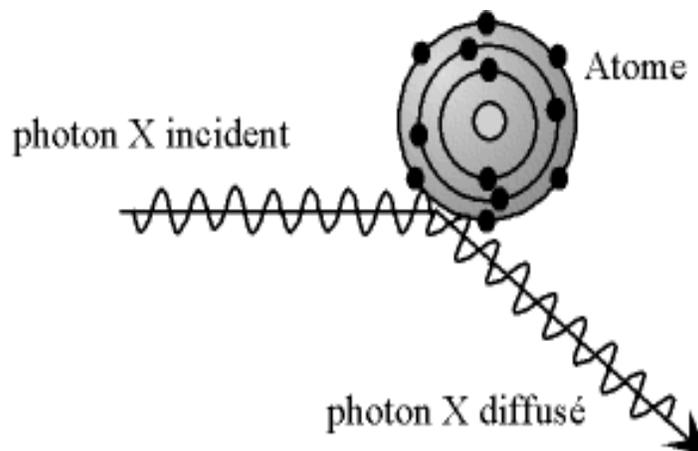


Figure II.11: Diffusion élastique

II.2.1 : Loi de Bragg :

Si on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : $n\lambda = 2d\sin\theta$; Où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », λ est longueur d'onde des rayons X et d est la distance inter réticulaire (figure II.14)

Par la loi de Bragg, on peut associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller ($h k l$). On peut donc de même associer ces indices ($h k l$) aux pics de diffraction. On parle d'indexation des pics (figure II.15).

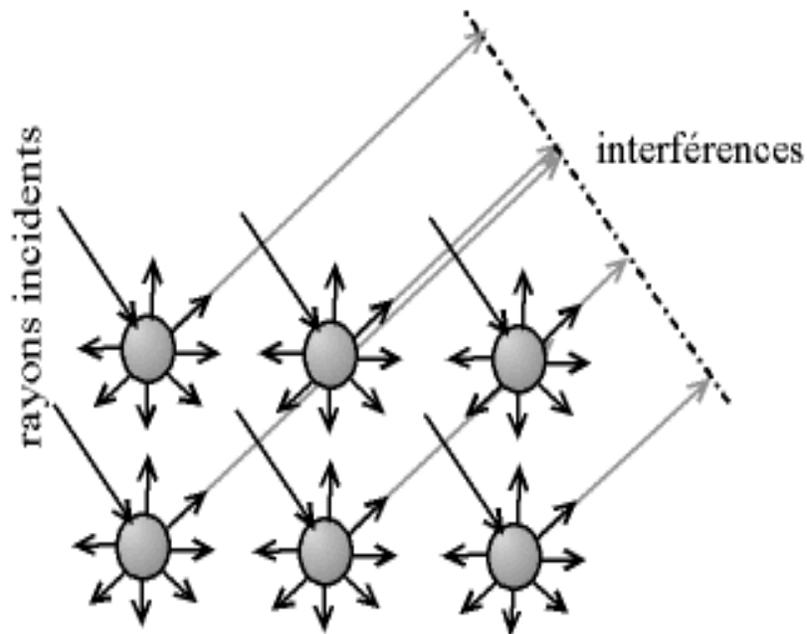


Figure II.12 : Interférence des ondes diffusées- phénomène de diffraction.

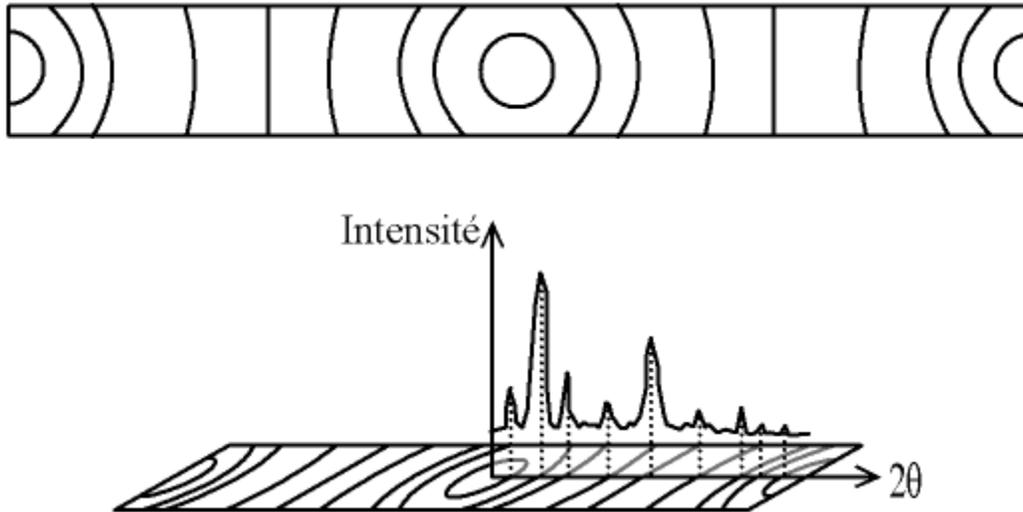


Figure II.13 : Cliché de Debye-Sherrer – rapport avec une courbe

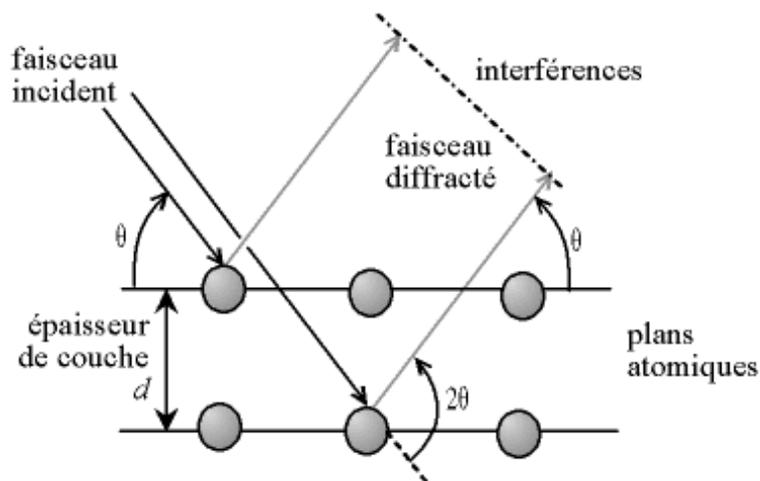


Figure II.14 : Loi de Bragg.

Dans le cas du silicium, la série de plans diffractés, dont l'intensité de l'onde diffractée est non nulle, est : (111), (220), (311), (400), (331), (422), (333), [54]. Dans le tableau. II.1 nous avons reporté les angles 2θ correspondants ainsi que les intensités représentant les intensités issues d'une poudre standard multi cristalline non texturée d'épaisseur 'infinie' normalisées à l'intensité la plus élevée : I_{hkl}^0/I_{111}^0 .

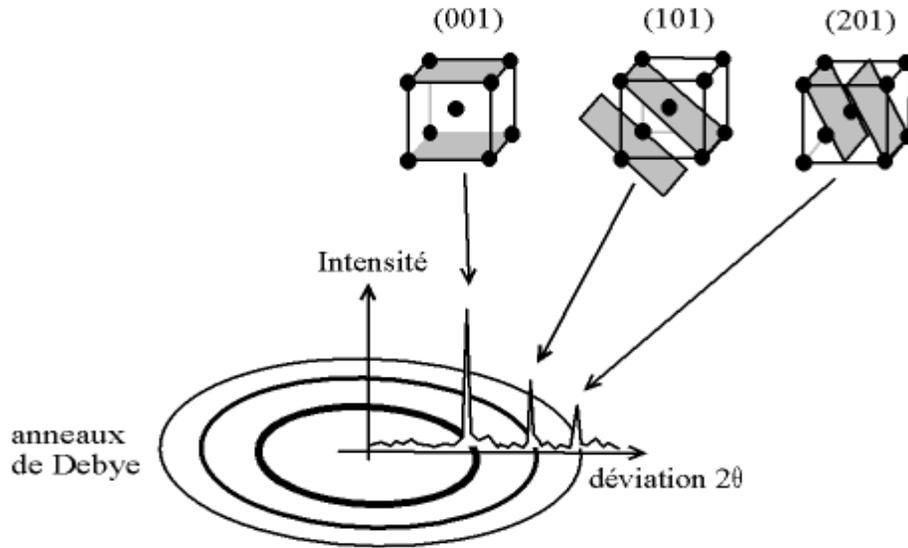


Figure II.15 : Exemple d'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (h k l).

hkl	111	220	311	400	331	422
2θ	28.44°	47.30°	56.12°	69.13°	76.38°	88.03°
$I^{\circ}_{hkl}/I^{\circ}_{111}$	1	0.55	0.3	0.058	0.11	0.12

Tableau .II. I: Angles de diffraction 2θ et rapport $I^{\circ}_{hkl}/ I^{\circ}_{111}$ pour les six premières raies.

D'après le spectre de diffraction des RX, on peut calculer la taille moyenne des grains par l'application de l'équation de Scherrer, en utilisant la largeur a mi-hauteur du pic principal (δ = FWHM : full width at half maximum).

$$D = 0.9 \lambda / \delta \cos\theta \tag{II.30}$$

0.9 : une constante ;

D : La dimension apparente des grains ;

λ : La longueur d'onde, égale a 1,54184Å ;

δ : la largeur a mi-hauteur de la raie principale.

Alors, la taille moyenne des grains peut s'écrire de la manière suivante :

$$D_{Moyenne} = \frac{4}{3} D_{apparente} \tag{II.31}$$

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le premier chapitre, le silicium dans ces différentes structures présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications.

III.1. Conditions de dépôt

Cette étude portera sur plusieurs dépôts et considérera l'influence des pressions partielles de l'hydrogène et de l'Argon sur ces propriétés optiques et structurales des couches minces. Les échantillons ont été préparés au sein du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique « LPCMME » de l'université d'Oran, par pulvérisation cathodique d'une cible de silicium cristallin de grande pureté de 7 cm de diamètre. Nos couches ont été déposées sur des substrats en quartz dont les surfaces ont été nettoyées dans une cuve à ultrason en utilisant successivement le trichloréthylène, l'acétone et du propanol. La puissance radio- fréquence, la température des substrats et la distance cible-substrat sont maintenues fixes respectivement égales à 250 W, $T_s=100^\circ\text{C}$ et 5 cm. Le temps de dépôt est de l'ordre d'une heure pour tous les échantillons. Les conditions de dépôt sont regroupées dans le tableau.III.1. Dans ce système de dépôt, une attention particulière a été accordée pour réduire ou éliminer toutes sources d'impuretés dans la chambre de dépôt où règne un vide de 10^{-7} Torr réalisé par une pompe sorption. Avant l'introduction des substrats dans la chambre à vide, ils sont d'abord introduits dans un sas où un vide 10^{-4} Torr est réalisé par une pompe turbo. Après le dépôt, les couches sont retirées de la chambre à vide vers le sas, et déchargées ensuite vers l'extérieur.

Pour la caractérisation de nos couches, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X pour suivre l'évolution de la structure de nos films. Les mesures transmission optique nous a permis de déterminer les principales grandeurs optiques (l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, le gap optique).

III.2. Vitesse de dépôt

Le faible taux de dépôt constitue un grand inconvénient lorsque des couches épaisses sont souhaitées. Par conséquent, l'augmentation de la vitesse de dépôt dans la préparation des films de silicium nanocristallin (nc-Si:H) avec une fraction volumique cristalline élevée est nécessaire. En fait, les cellules solaires à base de silicium micro / nanocristalline nécessitent une épaisseur de quelques microns pour absorber une quantité suffisante de la lumière du soleil en raison de son gap indirecte et donc le taux de croissance élevé est nécessaire pour réduire les coûts.

Echant	P(Ar) (mtorr)	P(H ₂) (mtorr)	RF(W)	T _s (°C)
610	6.7	10	250	100
620		20		
630		30		
910	9	10		
920		20		
930		30		

Tableau.III.1 : Nomenclature des échantillons et conditions de dépôt

Nous rendrons compte tout d'abord sur l'évolution de la vitesse de dépôt. Les valeurs de la vitesse r_d (obtenue à partir du rapport de l'épaisseur de film au temps de dépôt) sont représentées sur la figure.III.1 en fonction des pressions de l'hydrogène et de l'Argon

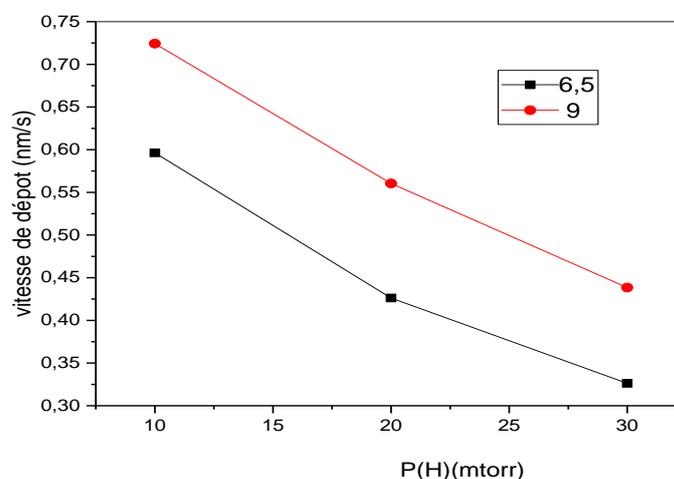


Figure III.1 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction des pressions de l'hydrogène et de l'Argon

La diminution de r_d lorsque la pression d'hydrogène augmente est indicatif d'une gravure importante provenant de la concentration élevée des radicaux d'hydrure de silicium [55-57]. Ceux-ci sont les sous-produits de la pulvérisation cathodique réactive de la cible de silicium par l'hydrogène atomique du plasma. Le caractère réactif du procédé de pulvérisation

est de plus en plus important pour les valeurs plus élevées de la pression d'hydrogène. En effet, Le dépôt d'un film implique deux processus simultanés; premièrement la croissance de la couche formant les radicaux et le second est la gravure de la partie déposée. Le taux de dépôt est donc déterminé à partir de la compétition entre la croissance et le processus de gravure. Cependant, l'augmentation de la pression d'hydrogène conduit à une gravure excessive et à la rupture des liaisons faibles Si-Si [58]. Par conséquent, l'augmentation du taux de gravure du a-Si: H et du nc-Si :H à la fois. Pour cette raison, la vitesse de dépôt diminue avec l'augmentation de la pression d'hydrogène.

On peut remarquer qu'avec les conditions de dépôt utilisées, et contrairement, à l'effet de la pression d'hydrogène, la vitesse augmente avec l'augmentation de la pression de l'Argon. Cette augmentation peut être attribuée à deux facteurs :

- 1- La puissance délivrée au plasma (défini comme étant puissance appliqué moins la puissance réfléchié) varie avec la variation de la pression d'argon dans l'enceinte. Ainsi, les propriétés du plasma sont modifiées et le flux des ions Ar^+ qui atteignent la cible de silicium et les atomes Si pulvérisés augmentent. Par conséquent, plus de radicaux sont formés dans la décharge et atteignent l'électrode avec un coefficient d'accrochage élevé. Cependant, le flux élevé des précurseurs avec suffisamment d'énergie à la surface du film peut augmenter le taux de dépôt.
- 2- Avec l'augmentation du débit de l'Ar, la couverture par l'hydrogène de la surface de croissance est réduite. Ceci réduit le taux gravure de la surface. Par conséquent, l'augmentation de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de la pression d'argon

III.3.Mesure de Diffraction des rayons X

L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X, nous informe sur la structure des couches, telles que la texture des films cristallisés et la taille des cristallites. Les résultats de diffraction des rayons X obtenus pour nos échantillons déposés à différentes pressions d'hydrogène sont représentés sur la figure.III.2.

Comme on le voit sur la figure.III.2, les films déposés à $P_{H_2} = 10$ mtorr et à différentes pression d'Argon présentent un seul pic large centré autour de $27,8^\circ$ caractéristique d'un état complètement amorphe. Au fur et à mesure que la pression d'hydrogène augmente on assiste à une transition d'une structure amorphe à une structure nanocristalline. Le diagramme de diffraction des rayons X montre la présence des pics (111), (220) et (311) caractéristique du

silicium cristallin ce qui est en bon accord avec les fiches JCPDS[59]. Une comparaison des intensités de ces pics indique une orientation préférentielle le long du plan (111). L'intensité de ces pics est plus importante quand on augmente la pression d'hydrogène, ce qui suggère l'augmentation du degré de cristallinité. Par contre, l'augmentation de la pression d'argon conduit à une structure moins cristallisée, comme l'indique la figure.III.2. Comme nous l'avons indiqué, l'augmentation de la pression d'hydrogène conduit à une augmentation du taux de gravure. En effet, la densité de défauts élevée dans la structure amorphe permet aux atomes de l'hydrogène de graver facilement les atomes de silicium qui sont faiblement liés à leurs voisins, tandis que les atomes de silicium de la structure cristalline bien disposés et fortement liés résistent mieux à l'hydrogène [60]. Selon [61], le rapport des taux de gravure du silicium microcristallin et du silicium amorphe est de l'ordre de 10, avec un taux de gravure du $\mu\text{-Si:H}$ similaire à celui du silicium monocristallin. Le modèle de gravure sélective représenté sur la Figure.III.3, est basé sur l'hypothèse selon laquelle le a-Si:H et $\mu\text{-Si:H}$ sont déposées et gravées simultanément, mais avec un taux de gravure beaucoup plus élevé de la phase amorphe, d'où l'augmentation de la fraction volumique cristalline du film en croissance

La taille des grains est calculée à partir de l'élargissement des pics de diffraction en utilisant la formule de Scherrer (voir chapitre II). Dans ce modèle, une diminution de la taille des grains conduit à une augmentation de la largeur du pic. Nous avons porté sur le tableau.III.2, les valeurs des tailles des cristallites déduites des mesures de diffraction X, calculées à partir des pics (111). Nous remarquons ainsi que la taille des cristallites reste sensiblement constante quand les pressions d'hydrogène et de l'argon varient

Echantillon	Peak	FWHM	Angle (2θ)	D (nm)
620	111	0.98312	28.23893	8.33913
630		1.04358	28.29229	7.87133
920		0.90314	28.05	9.0739
930		1.00425	28.36861	8.1660

Tableau.III.2 : les valeurs des tailles moyennes des cristallites déduites des mesures de diffraction des rayons X.

Dans ce travail, nous n'avons pas pris en compte, la correction due à l'élargissement instrumental car elle est difficile à obtenir. Seule l'évolution qualitative de la taille des domaines cohérents a été examinée en fonction des conditions d'élaboration.

Ces résultats indiquent que les films déposés à $P_{H_2} = 10$ mtorr sont amorphes alors que la cristallisation se déclenche à une pression d'hydrogène autour de 20 mtorr.

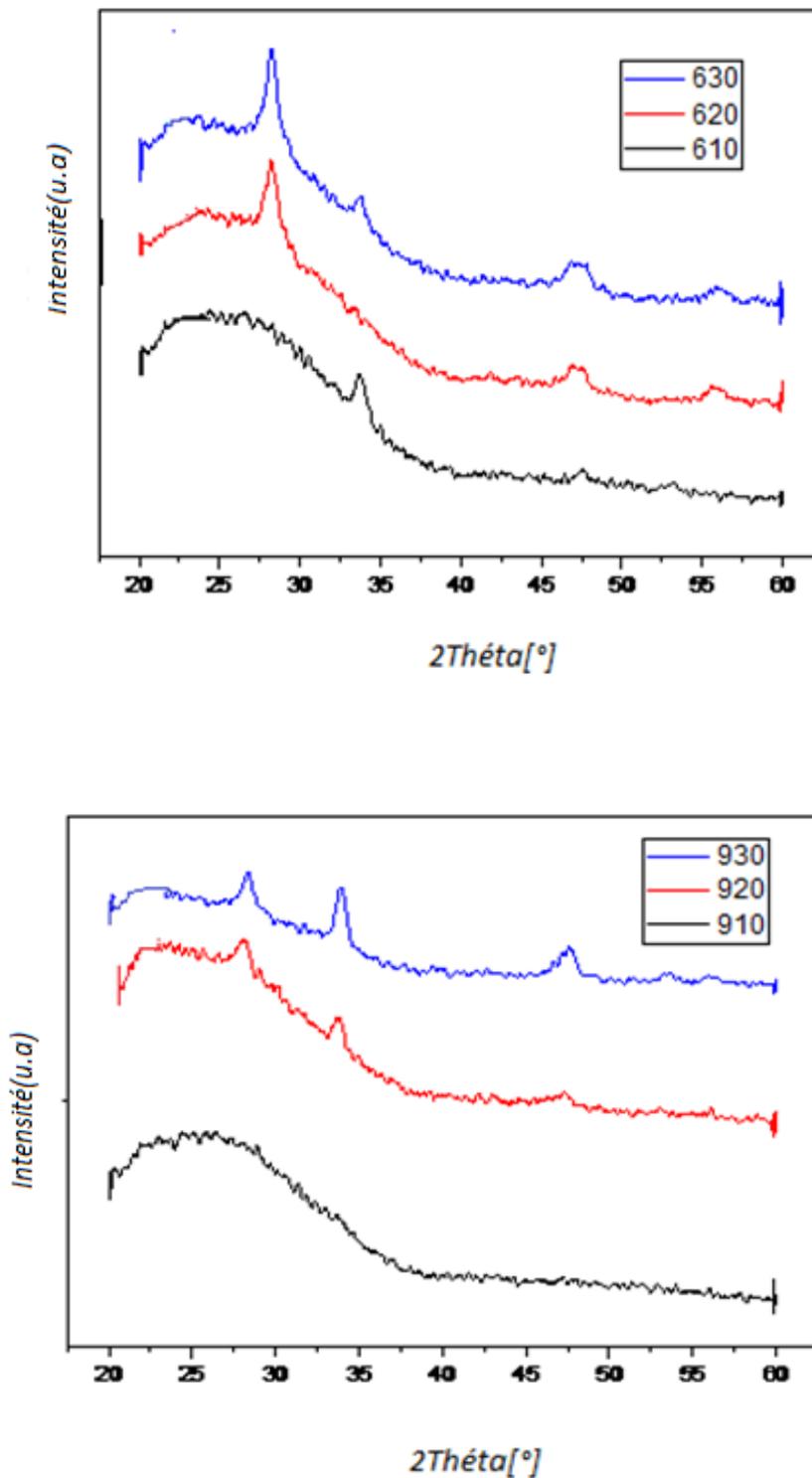


Figure.III.2 : Diffractogrammes des couches minces de silicium amorphe et microcristallin déposé à déférente pression d'hydrogène et argon.

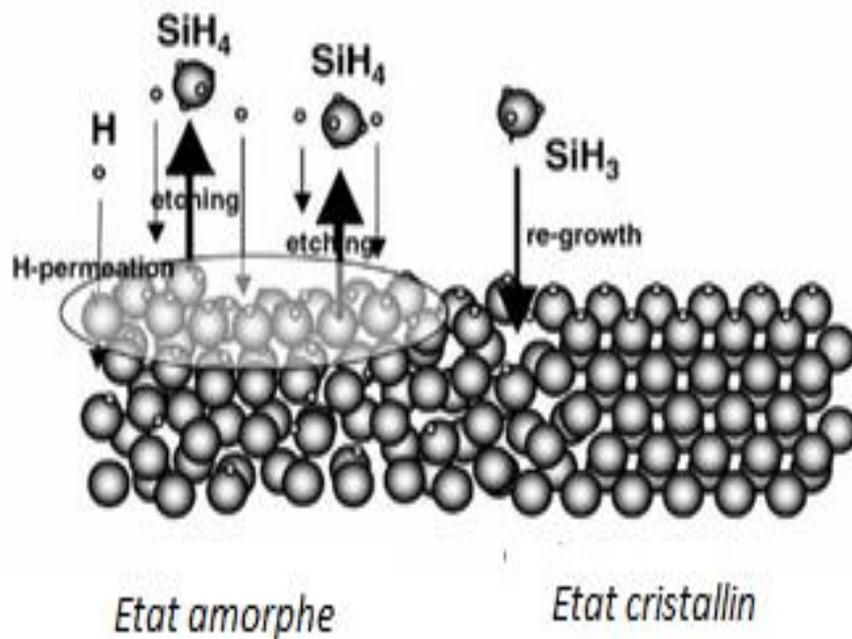


Figure.III.3 : modèle de gravure du silicium microcristallin et amorphe hydrogéné

III.4. Propriétés Optique

Pour l'analyse des spectres de transmission optique nous avons utilisé la méthode de Swanepoel [53], avec l'hypothèse du substrat épais, du système optique couche/substrat (figure. III. 4). Cette méthode permet la détermination des constantes optiques à partir du spectre de transmission seulement dans le domaine UV visible et dans le proche infrarouge. Pour cela, nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectrophotomètre CHIMADZU UV 3600.

La méthode repose essentiellement, comme il a été décrit dans le paragraphe sur la présence de maxima et de minima dans le spectre $T(\lambda)$, due au phénomène d'interférence. Suivant l'algorithme représenté sur la figure .III.5, et à partir des fichiers ASCII fournis par le spectrophotomètre, la manipulation de la méthode nous permet l'extraction de l'indice de réfraction et de coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, ainsi que l'épaisseur du film avec une précision rapportée comparable ou supérieure à 1%.

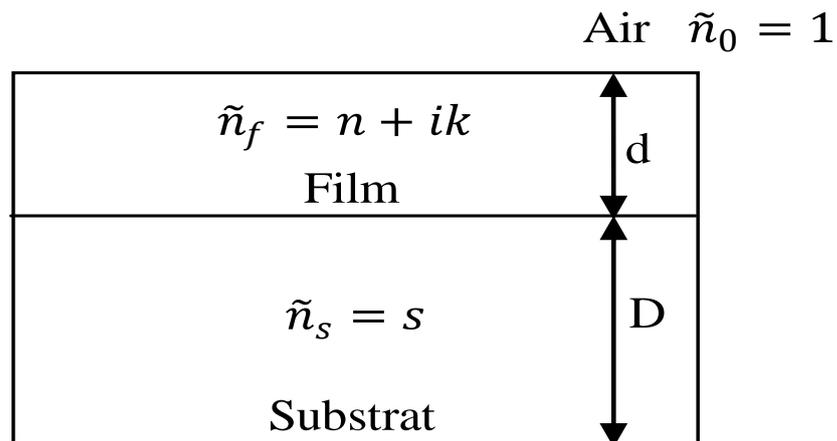


Figure.III. 4 : Modélisation de l'ensemble film + substrat baignant dans l'air.

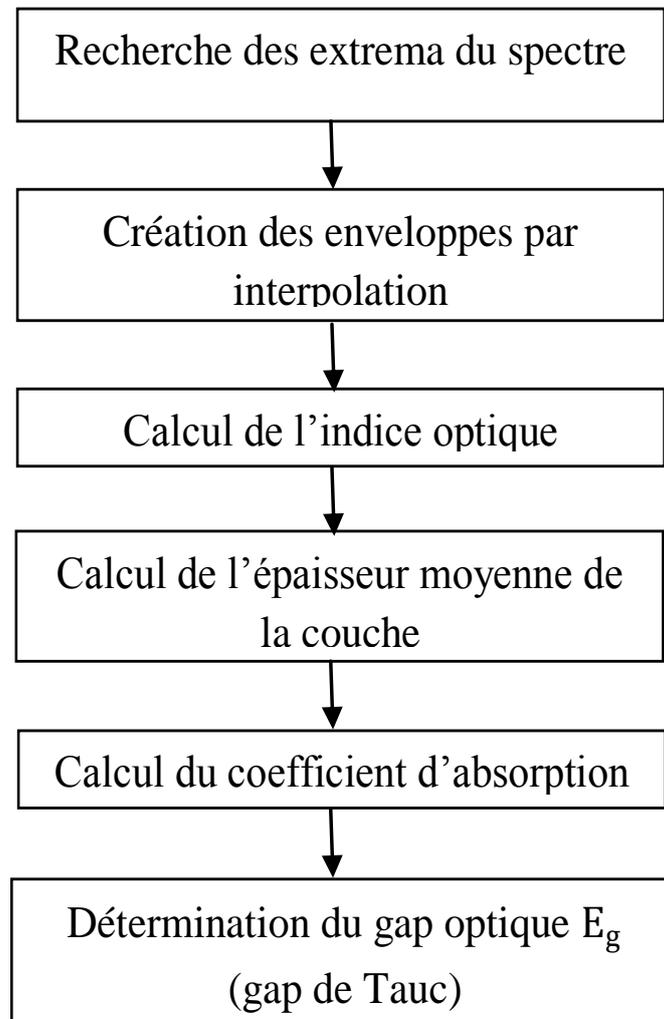


Figure .III. 5: Algorithme de calcul des constantes optiques à partir de la méthode de Swanepoel

La figure.III.6 illustre à titre d'exemple l'ajustement d'un spectre théorique sur un spectre expérimental obtenu sur une de nos couches minces en utilisant les valeurs de n , k et d déterminées par la méthode.

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie peut être fitée en utilisant le modèle d'oscillateur de Wemple-Didominico (WDD) [39]. Celui-ci décrit correctement une large variété de matériaux (de type covalent, ionique et amorphe) [40] pour les énergies inférieures au gap. Selon ce modèle, l'indice de réfraction n est représenté à l'aide de deux paramètres E_d et E_0 par l'expression :

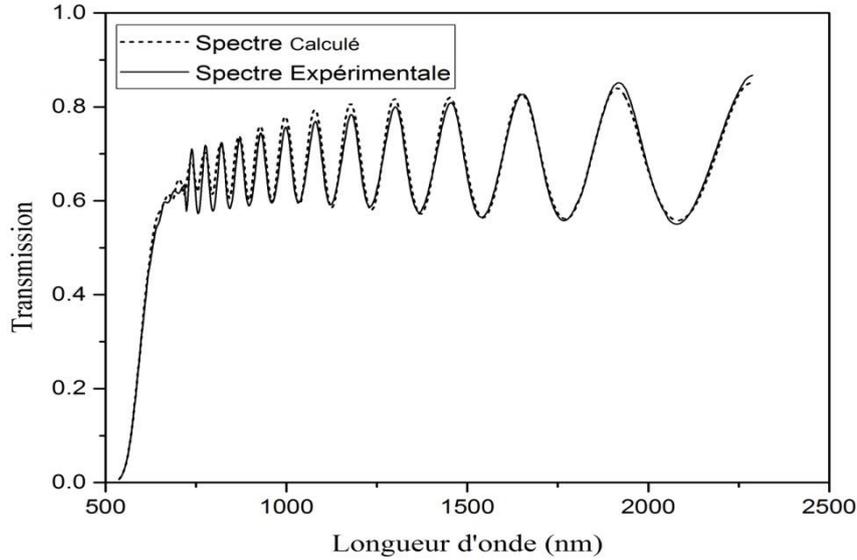


Figure.III.6 : L'ajustement d'un spectre de la mesure de transmission optique.

$$n^2(\bar{h\nu}) = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (\bar{h\nu})^2} \quad \text{III. 1}$$

où E_0 définit le gap moyen considérée généralement comme l'énergie qui sépare le centre de la bande conduction et celui de la bande de valence, E_d est l'énergie de "dispersion" qui mesure la "force" des transitions optiques interbandes et dépend de l'ionicité, de la valence chimique et du nombre de coordination.

En traçant $(n^2(\bar{h\nu}) - 1)^{-1}$ en fonction de $(\bar{h\nu})^2$ les paramètres du fit E_d et E_0 sont déterminés directement à partir de la pente $(-E_d E_0)^{-1}$ l'intersection de la droite avec l'axe vertical. Les valeurs de l'indice de réfraction statique n_0 (qui sont liées à la densité du matériau, au gap optique ou aux deux à la fois) sont alors déduites de la relation suivante :

$$n_0^2(0) = 1 + \frac{E_d}{E_0} \quad \text{III. 2}$$

La détermination du gap optique E_T est basée sur le modèle de transition indirect proposé par Tauc [53]. Ce modèle suppose que la densité d'états des électrons dans les bandes de valence et de conduction a une distribution parabolique en énergie, et que les éléments de matrice du moment sont les mêmes pour toutes les transitions. E_T est relié au coefficient d'absorption α par la relation :

$$(\alpha \bar{h\nu})^{1/2} = K(\bar{h\nu} - E_T) \quad \text{III. 3}$$

où K est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe.

En traçant $(\alpha \bar{h\nu})^{1/2}$ en fonction de $\bar{h\nu}$, on peut déterminer la valeur du gap en extrapolant la partie linéaire des grandes énergies jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies, comme le montre la figure.III.7.

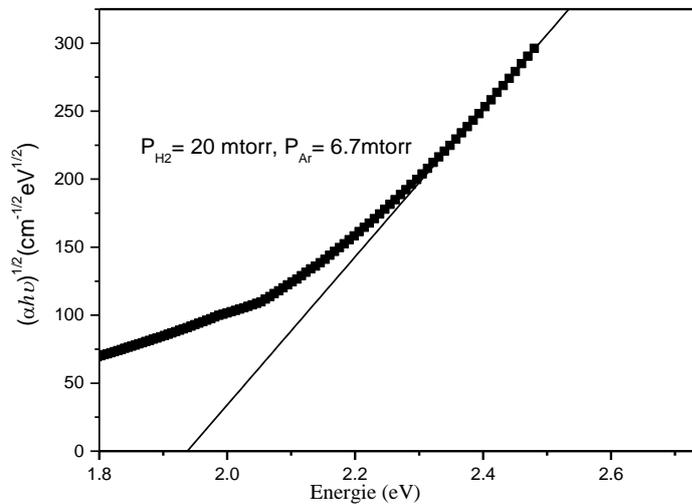


Figure. III.7: Extrapolation la partie linéaire des grandes énergies pour déterminer les valeurs du gap optique

Dans le tableau III.3, nous avons regroupé les paramètres déduits des mesures de transmission à savoir l'indice statique n_0 , l'épaisseur moyenne d , l'énergie de dispersion E_d , le gap moyen E_0 , et le gap optique de Tauc E_g .

A la lumière de ces résultats on remarque clairement que les valeurs de E_g et E_0 varient dans le même sens en fonction de la pression de l'hydrogène et la pression de l'argon.

En effet, pour les échantillons amorphes, la diminution de l'indice de réfraction statique n_0 lorsque la pression d'argon augmente de 6.7 mtorr à 9 mtorr peut être corrélée avec l'augmentation de gap moyen E_0 (ou avec E_g) suivant le modèle de Penn [38]

Echant	Epaisseur (nm)	E_g (eV)	E_0 (eV)	E_d (eV)	Indice
610	2146.72	1.75	3.43	23.134	2.60
620	1534.18	1.92	3.88	24.07	2.68
630	1174.60	1.90	3.75	26.35	2.83

Echant	Epaisseur (nm)	E_g (eV)	E_0 (eV)	E_d (eV)	Indice
910	2607.458	1.80	3.52	24.48	2.62
920	2017.3	1.93	3.85	20.23	2.463
930	1578.29	1.89	3.70	21.02	2.60

Tableau III.3: résultats déduits des mesures de transmission

$$n_0 = 1 + A \frac{(\hbar\omega_p)^2}{E_p^2} \quad \text{III.4}$$

Où ω_p est la fréquence de plasma et A est une constante.

Pour les films nc-Si:H, on note que les valeurs du gap optique sont toujours supérieures à celles du a-Si:H, ce qui est en bon accord avec la référence [62], mais ils restent pratiquement, soit une différence de l'ordre de 0.01 eV. En effet, l'élargissement du gap des films μ c-Si:H a été attribué par divers chercheurs à la présence d'hydrogène, l'amélioration de l'ordre à courte et à moyenne distance et aussi à la présence des nanocristallites.

Une largeur de bande interdite des films μ c-Si:H plus grande que celle généralement observée, 1.7 à 1.8 eV, a été remarquée aussi par d'autres chercheurs. Cependant, dans la plupart des cas, la valeur du gap est d'environ 2,0 eV, sauf par exemple pour les films préparés par Furukawa et al [63], et Das et al [64]. Furukawa et al ont préparé des films de

silicium microcristallin, avec un gap se trouvant dans la plage de 2,4 eV, en utilisant la pulvérisation magnétron. Ils ont discuté les valeurs élevées], la présence de cristallites de petites tailles incorporées dans la matrice amorphe renforcent du gap à la lumière du confinement quantique. Selon le modèle décrit par Santana et al. [65] l'effet de confinement quantique qui est responsable de l'élargissement du gap. Das et al [64], ont rapporté des valeurs du gap autour de 2.10 eV pour des films préparés par PECVD par dilution d'argon et à haute puissance RF. Cependant, ils n'ont pas expliqué l'origine de ces valeurs élevées. Mahan et al [66], ont attribué les grandes valeurs de E_g (1,8 à 1,99 eV), des films déposés par HWCVD, après soustraction du terme du à l'hydrogénation à l'amélioration de l'ordre à courte et à moyenne portée. La présence d'une faible fraction du tissu amorphe et du vide, en plus de l'amélioration de l'ordre à courte portée ont été considéré comme cause des valeurs élevées du gap [67]. Cependant, la différence significative entre les valeurs du gap optique des films amorphes et ceux nanocristallins peut être justifiée par leurs microstructures différentes, tel que révélé par les spectres de diffraction des rayons X. En effet, le gap optique est également influencé par les nanocristallites incorporées dans la matrice amorphe.

Par conséquent, et contrairement aux échantillons amorphes, l'augmentation de la valeur de l'indice statique n_0 avec l'augmentation de la pression d'hydrogène, de 20 mtorr jusqu'à 30 mtorr, ne peut être justifiée par la variation de E_0 (ou E_T), mais elle peut être attribuée à une augmentation de la densité des films. Les valeurs de l'énergie de dispersion E_d , qui suivent la même tendance que n_0 , suggèrent une augmentation du nombre de coordination des atomes.

L'augmentation de la pression d'argon conduit à une diminution de la densité des films, donc une augmentation de la porosité. Ceci nous laisse penser que l'augmentation de la pression d'argon génère beaucoup de vide entre les grains, et par conséquent des films moins denses et une diminution de cristallinité global. Les valeurs de l'énergie de dispersion E_d varient dans le même sens que n_0 .

Liste des tableaux

Liste des tableaux

N° de tableau	Titre de tableau
Tableau. II. 1	Angles de diffraction 2θ et rapport I_{hkl}^0 / I_{111}^0 pour les six premières raies
Tableau.III.1	Nomenclature des échantillons et conditions de dépôt
Tableau.III.2	les valeurs des tailles moyennes des cristallites déduites des mesures de diffraction des rayons X.
Tableau.III.3	résultats déduits des mesures de transmission

Liste des figures

N° de figure	Titre de figure	N° de page
Figure. I.1	Maille cubique conventionnelle de la structure diamant.	3
Figure. I.2	vue schématique de l'arrangement atomique dans la structure :(a)cristalline, (b) amorphe hydrogéné	4
Figure.I.3	Distribution de densité d'états dans la structure cristalline (a) et la structure amorphe (b).	5
Figure I-4	Décroissance de la conductivité en fonction du temps d'illumination.	7
Figure.I.5	Classification des matériaux de silicium	8
Figure. I.6	Coefficient d'absorption α du silicium cristallin (c-Si), du silicium amorphe hydrogéné (a-Si : H) et du silicium microcristallin hydrogéné (μ c-Si:H).	10
Figure I.7	Taille et forme des grains, et rugosité de surface pour des couches microcristallines déposées avec différentes dilutions de silane dans l'hydrogène	11
Figure. I.8	Evolution de la composition d'une couche de silicium microcristalline déposée par LBL [32].	12
Figure. II.1	Technique de dépôt	17
Figure .II.2	Mécanisme de La pulvérisation du matériau cible	19
Figure II.3	Schéma de fonctionnement de La pulvérisations cathodique en mode diode Continue	20
Figure II. 4	Principe de la cathode a effet magnétron	22
Figure II.5	Représentation schématique du spectrophotomètre	23
Figure II.6	Enveloppes inferieure et supérieure d'un spectre de transmission.	24
Figure II.7	détermination de l'énergie de dispersion E_d et du gap moyen E_0	28
Figure. II.8	Extrapolation la partie linéaire des grandes énergies pour déterminer les valeurs du gap optique	28
Figure. III-9	schéma de principe du dispositif expérimental	29
Figure II.10	un spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin.	30
Figure II.11	Diffusion élastique	30
Figure II.12	Interférence des ondes diffusées- phénomène de diffraction.	31
Figure II.14	Loi de Bragg	32
Figure II.15	Exemple d'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (h k l).	33

Liste des figures

Figure.III.1	Variation de la vitesse de dépôt en fonction de s pressions de l'hydrogène et de l'Argon	35
Figure.III.2	Diffractogrammes des couches minces de silicium amorphe et microcristallin déposé à déférente pression d'hydrogène et argon.	38
Figure.III.3	représente le modèle de gravure du silicium microcristallin et amorphe hydrogéné	39
Figure.III.4	Modélisation de l'ensemble film + substrat baignant dans l'air	40
Figure.III. 5	Algorithme de calcul des constantes optiques à partir de la méthode de Swanepoel	40
Figure.III.6	L'ajustement d'un spectre de la mesure de transmission optique.	41
Figure. II.7	Extrapolation la partie linéaire des grandes énergies pour déterminer les valeurs du gap optique	42

Conclusion

Conclusion

Nous avons étudié l'effet de la pression de l'hydrogène et la pression de l'argon sur les propriétés optiques et structurales des couches minces de silicium hydrogéné déposées par la pulvérisation cathodique radio- fréquence à effet magnétron.

Les résultats montrent qu'avec les conditions de dépôt utilisés, la vitesse de dépôt diminue, avec l'augmentation la pression de l'hydrogène. L'augmentation la pression de l'hydrogène est également accompagnée d'une transformation structurale du volume de nos couches de l'état amorphe vers une phase cristalline. Une preuve claire et complémentaire de ces changements structuraux est obtenue à partir des mesures de diffraction des rayons X. Ces résultats suggèrent l'existence d'un seuil de pression de l'hydrogène autour de 20 mtorr, pour lequel la cristallisation se produit.

Augmentation de la phase cristalline, avec une orientation préférentielle suivant le plan (111), est accompagnée d'une densification du matériau lorsque la pression de l'hydrogène augmente. On a remarqué par contre que lorsque la pression d'argon passe de 6.7 à 9 mtorr le matériau devient de plus en plus poreux avec une diminution de la fraction cristalline.

A la lumière de ces résultats, il apparaît que, dans nos conditions de plasma et en particulier pour les basses températures ($T_s=100^\circ\text{C}$) de dépôt, la puissance radiofréquence joue un rôle dominant dans le changement de la microstructure du matériau et sur la fraction cristalline intégrées dans la matrice amorphe.

Références bibliographique

Références

- [1]- S.M. Sze, dans *Physics of Semi-conducteur Devices*, édité par John Wiley and Sons (1981).
- [2]- S.C. Moss et J.F. Graczyk, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1167 (1969).
- [3]-P.Munstrer, "Silicium intrinsèque et dopé in situ déposé amorphe par SAPCVD puis cristallisé en phase solide" ; Thèse Doctorat, Université de Renne 1 France, (2001).
- [4]-C.A.Hogarth (éd), *Interscience Publishers*, New York, (1965).
- [5]-M.Popescu,*J.Phys.IV C46,33(1996)*.
- [6]-N.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" ;Thèse de Doctorat,Université de REIMS , France2009.
- [7]-P.G.Le Comber,W.Spear,Doped amorphous semiconductors Topic in Applied Physics Vol 36 eds.M.H.Brodsky,p251(Springer Verlag,Berlin 1979).
- [8]-P.Deruet,M.Laridjani,M.Essamet,Y.Marfaing,J.Dixmier;*J.of.Non.Cryst.Physics* 59/60,189(1983).
- [9]-S.T.Kshirsagar,J.S.Lanin,*phys.Rev B25,2916(1982)*.
- [10]-R.Meaudre, P.Jensen et M.Meaudre *Phys.Rev B 38,12449(1988)*.
- [11]-P.A.Fedders,R.Fisch,R.E.Norberg *Phys.Rev B 31, 6887(1985)*.
- [12]-Y.J.Chabal,C.K.N.Patel,*phys.Rev.Lett 53,210(1984)*.
- [13]-M.Stutzmann,W.B.Jackson et C.C.Tsai *Phys.Rev.B 32,23(1985)*.
- [14]-R.A.Street et K.Winer.*phys.Rev.B40,6236(1989)*.
- [15]-D.L.Stabler et C.R.Wronski,*Appl.Phys.Lett 37,292,(1977)*.
- [16]-D.L.Stabler et C.R.Wronski,*Appl.Phys 51,3262 (1980)*.
- [17]-J.I.Pankove et J.E.Berkeyheisser,*Appl.Phys.Lett 37,705(1980)*.
- [18]-D.Adler,*J.Phys.Colloq C4-3,42(1981)*.
- [19]-S.Amtablian,"Du transfert de films minces de silicium monocristallin vers un procédé cellule à faible budget thermique", Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France (2008).
- [20]-J.Poortmans and V. Arkhipov *Thin Film Solar Cells, fabrication, characterization and application*, Edition Wiley, England (2007).
- [21]-O.Vetterl, F. Finger, R.Carius, P. Houben, O.Kluth, A. Lambertz, A.Much, B.Reh, H.Wagner, *Sol. Energy.Mater.Sol.Cell.62,p97 (2000)*.

Références bibliographique

- [22]-J.W.B.Jackson,S.M.Kelso,C.C.Tsai,J.W.Allen,S.J.Oh, Phys. Rev. B, vol. 31pp 5187-5198(1985).
- [23]F.Diehl,B.Schroder, H. Oechsner,J.of Applied Physics, vol.84 3416-3418 pp (1998).
- [24]-N.Beck.,J.Meier,J.Fric,Z.Remes,A.Poruba,R.Fluckiger,J.Pohl,M.Vanecek, J.of Non-Crystalline Solids, vol,200,pp 903-906 (1996).
- [25]-W.B.Jackson,N.M.Johnson,D.K.Biegelsen,Applied Physics Letters, vol. 42,pp 195-197 (1983).
- [26]-E.Vallat-Sauvain,U.Kroll,J.Meier,A.Shah et J.Pohl,J.Appl. Phys.87,3137(2000).
- [27]-S.Veprek,Z.Iqbal,H.R.Oswald et A.P.Webb, J.Phys.C14,295(1981).
- [28]-A.Matsuda, J.Non-Cryst.Solids,59-60,767(1983).
- [29]-K.Nakamura,K.Yoshino,S.Takeoka et I.Shimiza.Jpn.J.Appl.Phys,34,442(1995).
- [30]-N.Layadi,Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (1994).
- [31]-S.Hamma,Thèse de doctorat de l'Université ParisVI (1998).
- [32]-S.Hamma et P.Roca i Cabarrocas,Thins.Solid Films,296,11(1997).
- [33]-L.D.Landau et E.M.Lifchitz,Pergaman Press, New York,1960.
- [34]-L.Van Hove,Phys.Rev.89,1189 (1982)
- [35]-N.K.Hindley,J.Non-Cryst.Solids,5,17(1970).
- [36]-J.A.Van Vechten, Phys.Rev.182,891(1969).
- [37]-J.C.Phyllips, Rev.Mod.Phys.42,317(1970).
- [38]-D.R.Penn, Phys.Rev.128,2093(1962).
- [39]-S.H.Wemple and M.Didomenico, Phys.Rev.B3,1338(1971).
- [40]-S.H.Wemple, Phys.Rev.B7,3767(1973).
- [41]-Y. M. Jiang, thèse de doctorat, université ParieXI Orsay (1992).
- [42]-T.N.BLANTON,D.K.CHATTERJEE,An X-ray diffraction study of epitaxial lithium tantalitefilms deposited on (0001) sapphire wafers using r.f.diode sputtering,Thin Solid films,256(1-2),pp59-63(1992).
- [43]-Vincent REYMOND; thèse du doctorat de l'Université de .Bordeaux xi ; France 2004.
- [44]-A.H.Mahan,L.M.Gedvilas,J.D.Webb,J.Appl.Phys.87,1650(2000).
- [45]-Bruno MAUVERNAY.thèse du doctorat de l'Université de Toulouse-Paul Sabatier 2007.
- [46]-Abdelkader BELFEDAL ;thèse de doctorat de l'Université d'ORAN ;algerie.2008

Références bibliographique

- [47]-J.L.Vossen et W.Kern, Thin film processes Ed.Academic press 1978 ;traite de la pulvérisation en général avec une liste de références très complète jusqu'à 1977.
- [48]-L.Combadière, Thèse Université de Limoge ;1992.
- [49]-S.Ido,M.Kashiwagi,M.Takahashi,Jpn.J.Appl.Phys.,384450(1999).
- [50]-B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167, 243-246 (2000).
- [51]-R.Swanepoel,J.Phys.E 16 1214(1983).
- [52]-R.Swanepoel, J.Phys.E Sci.Instrum.16 1214(1983)
- [53]- J. Tauc, in: F. Abeles (Ed.), North-Holland Publishing Comp London, p. 277(1972).
- [54]-C.R. Hubbard, H.E. Swanson et F.A. Mauer, J. Appl. Crystallography 8 N°.1,45 (1975).
- [55] C.C. Tsai, R. Thompson, C. Doland, F.A. Ponce, G.B. Anderson, B. Wacker, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 118 49(1989).
- [56]-T. Akasaka, I. Shimizu, Appl. Phys. Lett. 66 3441(1995).
- [57]-B. Drévillon, I. Solomon, M. Fang, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 283 455(1993)
- [58]-C.C.Tsai, G.B.Anderson, R.Thompson and B.Wacker: J.Non-Cryst. Solids 114 151 (1989)
- [59]-JCPDS-ICDD Card No. 27-1402, International Centre for Diffraction-Data, Newton Square, PA.
- [60]-A. Matsuda, «Microcrystalline silicon: Growth and device application », J. NonCryst. Solids, 338-340, 1-12 (2004).
- [61]-R.C. van Oort, M.J. Geerts, J.C. van den Heuvel, and J.W. Metselaar, « Hydrogen plasma etching of amorphous and microcrystalline silicon », Electronic Lett., 23(18), 967-968 (1987).
- [62]- Y. H. Wang, J. Lin, C. H. A. Huan, Materials Science and Engineering B104 80-87(2003).
- [63]-S. Furukawa, T. Miyasato, Phys. Rev. B 38 5726(1988).
- [64]- D. Das, M. Jana, A. K. Baua, J. Appl. Phys. 89 3041(2001).
- [65]- A. Remolina, B. M. Monroy, M. F. Garcia-Sanchez, A. Ponce, M. Bizarro, J. C. Alonso, et al. Nanotechnology 20 : 245604(2009).
- [66]- G. Purabi, S. J. Himanshu, A. Pratima, Thin Solid Films 518 6818-6828(2010).

Références bibliographique

[67]- A. H. Mahan, R. Biswas, L. M. Gedvilas, D. L. Walliamson and B. C. Pan, “On the influence of short and medium range order on the material band gap in hydrogenated amorphous silicon”, J. Appl. Phys 96 (7): 3818(2004).