



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

U. F. R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Groupe de Formation Doctorale : Sciences et Génie des Matériaux

THÈSE

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1

en Sciences et Génie des Matériaux

par Nasreddine HADJ ZOUBIR

*Contribution à l'étude de la localisation et de la
stabilité de l'hydrogène dans le silicium amorphe
et le silicium poreux*

soutenue le 21 septembre 1995 devant la Commission d'examen

Membres du Jury:

Président : M. M. GERL
Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy 1

Rapporteurs : M. H. J. von BARDELEBEN
Directeur de recherche, Universités Paris VI & Paris VII
M. J. C. VIAL
Directeur de recherche, Université Joseph Fourier, Grenoble I

Examineurs : M. P. ALNOT
Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy 1
M. A. BURNEAU
Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy 1
M. M. VERGNAT
Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy 1

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Métallurgie Physique et Sciences des Matériaux (URA 155) de l'Université Henri Poincaré-Nancy 1, actuellement dirigé par A. George que je tiens à remercier. A l'origine, ce fut en fait M. Gerl, précédent directeur du laboratoire, qui m'y a accueilli et m'a spontanément témoigné confiance et sympathie. De plus, il m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse. Pour toutes ces marques d'estime, je voudrais l'assurer de toute ma gratitude.

Cette thèse doit énormément à M. Vergnat qui en a assuré la direction scientifique avec beaucoup de rigueur, une de ses nombreuses qualités. Qu'il sache que j'ai pleinement profité de son expérience et je le remercie très vivement.

Je suis reconnaissant à G. Marchal, directeur de recherche au laboratoire, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail ainsi que pour les encouragements et conseils prodigués, notamment lorsque l'étude du silicium poreux a été abordée.

Ma reconnaissance va également à Ph. Mangin pour son aide dans la présentation de ce travail.

Je tiens à remercier H. J. von Bardeleben, directeur de recherche au sein du Groupe de Physique des Solides des Universités Paris VI & VII, pour avoir spontanément accepté de juger ce travail en qualité de rapporteur mais également pour avoir proposé ses compétences dans la caractérisation des échantillons par RPE.

Je voudrais également exprimer mes plus sincères remerciements à J. C. Vial, directeur de recherche au Laboratoire de Spectrométrie Physique de L'Université Joseph Fourier de Grenoble, d'avoir bien voulu évaluer ce travail en tant que rapporteur.

Les professeurs A. Burneau et P. Alnot de l'Université Henri Poincaré m'ont fait l'honneur de donner leurs avis éclairés sur ce mémoire et de participer au jury. Qu'ils en soient remerciés.

L'aide du professeur A. Burneau a été, de plus, très précieuse dans la caractérisation des échantillons par spectrométrie d'absorption infrarouge. Je lui en suis profondément reconnaissant.

Les premières mesures d'absorption infrarouge ont été faites au Laboratoire d'Environnement et de Minéralurgie de l'École Nationale Supérieure de Géologie grâce à la diligence de O. Barrès et Ph. de Donato. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Les mesures de photoluminescence sont l'œuvre de T. Delatour que je tiens à remercier très vivement.

Je dois naturellement remercier tous ceux qui, au laboratoire ou ailleurs, m'ont apporté aide et soutien. Je pense en particulier à B. George, J. Latriche, M. Rafidison, F. Mouginet, C. Senz, N. Nussman, H. Chatbi et O. Lenoble à Nancy et K. Zellama, C. Ortéga et L. Chahed à Paris. Mes remerciements s'adressent aussi à J. M. Stein et son équipe de l'atelier de mécanique du laboratoire.

C'est particulièrement auprès de ma femme et de mes deux enfants que j'ai pu trouver le réconfort et l'appui moral nécessaires pour mener à terme ce travail. Je leur dois beaucoup.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
<u>PARTIE A :</u>	
LA SPECTROMÉTRIE DE DÉSORPTION THERMIQUE	12
A.1. Principe de la technique	14
A.2. Concepts théoriques	14
A.3. Analyse des spectres TDS	17
A.3.1. Effusion limitée par la désorption	18
A.3.1.1. Détermination de l'ordre n de la réaction	19
A.3.1.2. Détermination des autres paramètres cinétiques	21
A.3.2. Effusion limitée par la diffusion	28
A.3.2.1. Équation de la diffusion	28
A.3.2.2. Résolution de l'équation de la diffusion	28
A.4. Description du dispositif expérimental	30
A.4.1. Mise en place de l'échantillon	31
A.4.2. Le groupe de pompage	32
A.4.2.1. Description et principe de fonctionnement de la pompe ionique	32
A.4.2.2. Utilisation et détermination des caractéristiques de la pompe ionique	33
A.4.3. Analyse et mesure des pressions partielles	35
A.4.4. Étalonnage du spectromètre de masse	36
A.4.5. Système de chauffage et de mesure de la température	40
A.4.6. Système d'acquisition et de traitement des données	40
BIBLIOGRAPHIE	41
<u>PARTIE B :</u>	
ÉTUDE DU SILICIUM AMORPHE HYDROGÉNÉ	43
B.1. Préparation	46

B.1.1. Méthode d'évaporation	46
B.1.1.1. Description du bâti d'évaporation	46
B.1.1.2. Préparation de l'évaporation	49
B.2. Détermination de l'épaisseur et de la composition des échantillons	49
B.2.1. Principe d'étalonnage des quartz	49
B.2.2. Mesure des épaisseurs	50
B.2.3. Répartition spatiale des produits d'évaporation	51
B.3. Méthodes d'hydrogénation	52
B.3.1. Dispositif de dissociation thermique	53
B.3.1.1. Description et principe de fonctionnement	53
B.3.1.2. Étude théorique	54
B.3.1.3. Étude expérimentale	55
B.3.2. La source d'ions ECR	57
B.3.2.1. Principales caractéristiques de la source ECR	57
B.3.2.2. Description et principe de fonctionnement	58
B.3.2.3. Composition d'un plasma d'hydrogène	61
B.3.2.4. Étude expérimentale du plasma ECR d'hydrogène	63
B.4. Étude du silicium amorphe hydrogéné par TDS	65
B.4.1. Rappels bibliographiques	65
B.4.1.1. Le silicium amorphe préparé par décomposition de silane	65
B.4.1.2. Étude comparative des spectres TDS pour des échantillons de a-Si:H préparés par d'autres méthodes: cas de la pulvérisation et de l'évaporation	69
B.4.2. Résultats expérimentaux	71
B.4.2.1. Présentation et analyse d'un spectre d'effusion typique d'hydrogène	71
B.4.2.2. Analyse des spectres d'effusion d'autres semiconducteurs amorphes	93
B.5. Étude du silicium amorphe hydrogéné par spectrométrie d'absorption infrarouge	100
B.5.1. Principe de la technique	100

B.5.1.1. Symétrie	101
B.5.1.2. Spectres des bandes d'absorption des solides amorphes	101
B.5.1.3. Instrumentation	102
B.5.2. Propriétés vibratoires du silicium amorphe et des alliages a-Si:H	103
B.5.2.1. Le silicium amorphe non hydrogéné (a-Si)	103
B.5.2.2. Le silicium amorphe hydrogéné	103
B.5.3. Résultats expérimentaux	115
B.5.3.1. Description des spectres infrarouges	115
B.5.3.2. Influence des conditions de préparation	120
B.6. Conclusion	127
BIBLIOGRAPHIE	129
<u>PARTIE C :</u>	
PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DU SILICIUM POREUX	133
C.1. Généralités	135
C.2. Rappels bibliographiques	137
C.2.1. Formation du silicium poreux	137
C.2.1.1. Voie électrochimique	137
C.2.1.2. Trempage chimique	141
C.2.2. Propriétés du silicium poreux	143
C.2.2.1. Propriétés structurales	143
C.2.2.2. Propriétés de luminescence	143
C.2.2.3. Composition chimique	151
C.3. Caractérisation du silicium poreux	152
C.3.1. Conditions expérimentales de préparation	153
C.3.1.1. Électrolyse	153
C.3.1.2. Trempage chimique	156
C.3.1.3. Détermination de la porosité et de l'épaisseur des couches	158
C.3.2. Résultats expérimentaux	158

C.3.2.1. Spectres de photoluminescence	158
C.3.2.2. Spectres de désorption thermique (TDS)	161
C.3.2.3. Spectres d'absorption infrarouge	172
C.3.2.4. Étude de l'influence de l'état de surface	177
C.3.2.5. Effets des recuits thermiques isothermes	184
C.3.2.6. Effets de l'oxydation à l'air	187
C.4. Conclusion	191
BIBLIOGRAPHIE	194
CONCLUSION GÉNÉRALE	199
ANNEXE : LA THÉORIE D'EYRING	204

INTRODUCTION

A l'état pur, le silicium amorphe (a-Si) est un semiconducteur de piètre qualité. En effet, la présence d'une forte concentration de liaisons non satisfaites ou liaisons pendantes, introduit une densité d'états localisés très importante dans le pseudo-gap: le niveau de Fermi est "épinglé" au centre et toute possibilité de dopage est exclue. C'est l'insertion des atomes H qui, en saturant un grand nombre de liaisons pendantes, diminue considérablement cette densité d'états localisés. Le dopage du matériau devient alors possible et, par conséquent, son utilisation comme constituant de base dans la réalisation de nombreux dispositifs: cellules photovoltaïques de grandes dimensions et de faible coût, photorécepteurs, transistors en couches minces, etc. D'innombrables études sont consacrées au rôle de l'hydrogène, en particulier dans le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) préparé par décomposition de silane sous décharge luminescente. Parmi ces études, plusieurs d'entr'elles s'intéressent aux modes d'incorporation de l'hydrogène et aux mouvements des atomes H, propriétés qui dépendent fortement des conditions de dépôt et qui déterminent les propriétés optoélectroniques du matériau. Quelques techniques expérimentales sont employées dans ce but:

- la spectrométrie de désorption thermique (TDS) ou exodiffusion;
- la spectrométrie d'absorption infrarouge;
- la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Eu égard à la quantité d'informations qu'elles fournissent et à leur complémentarité, nous avons choisi les deux premières techniques pour étudier la localisation et la stabilité de l'hydrogène dans nos couches préparées par évaporation en présence d'un plasma d'hydrogène de type ECR*. Contrairement aux films a-Si:H élaborées par décomposition de silane, les films évaporés et hydrogénés de cette façon, sont très peu étudiés dans la littérature, d'où une des originalités de ce travail.

La même étude a été étendue au cas d'un autre matériau, objet d'un intérêt sans cesse croissant depuis que ses propriétés de luminescence ont été démontrées. Il s'agit du silicium poreux. Ce matériau est obtenu par anodisation électrochimique dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) concentré ou par simple trempage chimique dans une solution à base de HF. Ses propriétés aussi bien optiques que physico-chimiques font de lui un bon candidat pour diverses applications qui vont de la réalisation de capteurs et de dispositifs optoélectroniques à l'isolement électrique en microélectronique.

* ECR: Electron Cyclotron Resonance

Le silicium poreux développe une surface interne très importante qui est tapissée, en majorité, d'atomes d'hydrogène mais également de fluor en plus faible concentration. L'investigation de la localisation et de la stabilité de l'hydrogène et du fluor sur cette surface, apporte des renseignements de première importance pour la compréhension de certaines propriétés du matériau (la dégradation de la photoluminescence qui se produit sous recuit, par exemple).

Ce mémoire, qui a trait à l'étude du silicium amorphe a-Si:H et du silicium poreux par TDS et par spectrométrie infrarouge, est divisé en trois parties.

La première partie (A) est consacrée à une présentation détaillée de la spectrométrie de désorption thermique. Sont ainsi exposés, dans l'ordre, le principe de la technique, les méthodes de traitement des spectres TDS utilisées pour la détermination des paramètres cinétiques, la procédure de simulation basée sur la théorie d'Eyring dans le cas où le processus d'effusion est limitée par la désorption (la théorie d'Eyring est développée en annexe à la fin du mémoire) et enfin la description du dispositif expérimental utilisé pour la réalisation de ces expériences.

La deuxième partie (B) aborde l'étude du silicium amorphe hydrogéné. Elle se subdivise en trois sections. Dans une première section, on commencera par décrire la technique de préparation des couches et les méthodes d'hydrogénation employées. Les deux autres sections sont réservées, l'une à la TDS et l'autre à la spectrométrie infrarouge. Dans chacune de ces deux dernières sections, la présentation de nos résultats expérimentaux est précédée par un rappel des principaux résultats publiés dans la littérature.

La troisième et dernière partie (C) concerne l'étude du silicium poreux. Nous y rappelons, en premier lieu, le principe des deux méthodes de préparation ainsi que les mécanismes réactionnels proposés pour expliquer la formation du matériau. En second lieu, nous présenterons les diverses propriétés du matériau: propriétés structurales, physico-chimiques, optiques, etc. Enfin, cette étude sera clôturée par l'exposé commenté et critique des résultats expérimentaux, non sans avoir, au préalable, décrit les conditions expérimentales dans lesquelles les échantillons ont été préparés.

PARTIE A

LA SPECTROMÉTRIE DE DÉSORPTION THERMIQUE

Au début de cette partie, nous exposons le principe de cette technique de caractérisation qui fournit des renseignements importants sur les modes de liaison de l'hydrogène, en particulier dans le silicium amorphe hydrogéné et le silicium poreux. En second lieu, nous rappelons les résultats de la théorie d'Eyring qui donnent les équations régissant la vitesse de désorption des entités adsorbées dans le cas des réactions du premier et du second ordre. La théorie d'Eyring est développée en annexe à la fin de ce mémoire. Nous verrons que la vitesse de désorption peut s'exprimer, soit en fonction de l'énergie d'activation de désorption E_d (loi d'Arrhénius), soit en fonction de l'enthalpie libre de désorption (ou énergie de Gibbs) ΔG^* . Nous présentons ensuite les différentes méthodes utilisées dans l'analyse des spectres expérimentaux qui permettent de déterminer les paramètres cinétiques du (ou des pics) composant le spectre d'effusion: ordre n , énergie d'activation E_d et facteur de fréquence ν . Dans une troisième étape, une procédure de simulation numérique des spectres expérimentaux, sur la base des équations d'Eyring, sera décrite. Nous étudions également le cas où l'effusion est limitée par un processus cinétique de diffusion des espèces atomiques en volume. Nous verrons par quels moyens il est possible de déterminer les paramètres cinétiques liés à ce processus de diffusion. Dans une dernière étape, la description détaillée du dispositif expérimental utilisé est présentée.

A.1. Principe de la technique

La spectrométrie de désorption thermique, en abrégé TDS (pour Thermal Desorption Spectrometry), est l'une des techniques les plus couramment utilisées en science des surfaces. C'est un outil qui fournit des informations, tant qualitatives que quantitatives, sur la nature des espèces adsorbées à la surface, leur concentration, la nature des processus cinétiques de désorption, les énergies d'activation ainsi que les grandeurs thermodynamiques associées.

Le principe de cette technique, assez simple par ailleurs, consiste à élever la température d'un échantillon solide placé dans une enceinte constamment évacuée par une pompe à vide, jusqu'à une valeur maximale fixée, la vitesse de chauffage étant maintenue constante durant l'expérience. Les espèces gazeuses qui désorbent, lorsque la température augmente, sont détectées le plus souvent à l'aide d'un spectromètre de masse. La mesure simultanée du flux gazeux de chacune des espèces qui désorbent et de la température permet le tracé du spectre d'effusion caractérisant l'espèce adsorbée en question. Un étalonnage préalable du dispositif expérimental par l'introduction d'espèces gazeuses spécifiques connues, permet le traitement quantitatif des données. Selon la nature de l'adsorbat et du substrat, le spectre TDS se composera d'une courbe avec un ou plusieurs pics d'effusion. Chacun de ces pics représente la signature d'une configuration chimique spécifique de l'espèce adsorbée.

Une analyse quantitative des spectres d'effusion permet d'en déduire la concentration initiale des entités adsorbées, l'ordre cinétique de la réaction ainsi que l'énergie d'activation du processus. La simulation mathématique de ces spectres à l'aide de modèles théoriques aboutit, quant à elle, à la détermination des paramètres énergétiques thermodynamiques liées à la désorption: enthalpie libre, enthalpie, entropie. Il est important de noter que ce traitement peut également être appliqué au cas où le processus physique limitatif de l'effusion est la diffusion à partir du volume du substrat et non plus la désorption à partir de la surface de ce dernier. Ainsi pourront être calculés les paramètres cinétiques de la diffusion dont le coefficient de diffusion.

A.2. Concepts théoriques

Les processus cinétiques d'adsorption et de désorption des gaz à la surface d'un substrat peuvent être étudiés, comme les réactions chimiques en solution, à l'aide de la théorie d'Eyring [1]. Cette théorie étant développée dans l'annexe A, nous nous contenterons dans ce paragraphe d'exposer les résultats obtenus dans le traitement des mécanismes de désorption du premier et du second ordre. La théorie d'Eyring repose sur deux hypothèses fondamentales:

i). existence d'un *état de transition* qui représente une étape intermédiaire dans le déroulement de la réaction et dans lequel les entités réagissantes (ou réactifs) ont une structure instable appelée *complexe activé*;

ii). existence d'un équilibre thermodynamique entre les réactifs et le complexe activé.

Equations de la vitesse de désorption

Considérons une surface uniforme sur laquelle sont adsorbées, par cm^2 , C_0 entités (molécules ou atomes) à l'instant initial $t = 0$ et $C = C(t)$ entités à l'instant $t > 0$. La vitesse de désorption traduit la variation de la concentration $C(t)$ avec le temps: $V = -dC/dt$. Cette vitesse de désorption peut être exprimée sous la forme d'une loi d'Arrhénius ou en fonction des variations des grandeurs thermodynamiques: enthalpie libre ΔG^* ou enthalpie ΔH^* et entropie ΔS^* qui sont associées à la réaction d'équilibre entre les réactifs et le complexe activé.

Dans le cas d'une réaction de désorption du premier ordre ($n = 1$), la vitesse de désorption s'écrit sous la forme de la loi d'Arrhénius suivante:

$$(A.1) \quad V_1 = - \frac{dC}{dt} = v_1 C \exp\left(- \frac{E_d}{kT}\right)$$

où le facteur préexponentiel v_1 est appelé facteur de fréquence et E_d est l'énergie d'activation de désorption. k et T sont, respectivement, la constante de Boltzmann et la température absolue. Souvent, les réactions de désorption sont caractérisées par un facteur de fréquence $v_1 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Il s'agit des réactions dites "normales". Dans certains cas, ce facteur peut prendre des valeurs très différentes de 10^{13} s^{-1} .

La vitesse de désorption peut également s'exprimer, dans le cadre de la théorie d'Eyring, en fonction de ΔH^* et de ΔS^* par:

$$(A.2) \quad V_1 = - \frac{dC}{dt} = \chi \left(\frac{kT}{h} \right) C \exp\left(- \frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

où

χ = coefficient de transmission à travers la barrière d'énergie E_d ;

h = constante de Planck;

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = \text{enthalpie libre de désorption.}$$

Dans le cas d'une désorption du second ordre ($n = 2$), on obtient les expressions suivantes pour la vitesse de désorption:

- loi d'Arrhénius:

$$(A.3) \quad v_2 = - \frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \exp\left(- \frac{E_d}{kT}\right)$$

- théorie d'Eyring en fonction de ΔH^* et de ΔS^* :

$$(A.4) \quad v_2 = - \frac{dC}{dt} = \frac{\chi}{C_0} \left(\frac{kT}{h}\right) C^2 \exp\left(\frac{\Delta S^*}{k}\right) \exp\left(- \frac{\Delta H^*}{kT}\right)$$

Dans l'équation (A.3), le facteur préexponentiel k_2 n'a pas la dimension d'une fréquence. Le facteur de fréquence correspondant à la réaction de désorption du second ordre est donné par: $v_2 = k_2 C_0$.

Cas général d'une réaction d'ordre n quelconque

Dans ce cas, la vitesse de désorption est donnée par:

$$(A.5) \quad v_n = - \frac{dC}{dt} = k_n C^n \exp\left(- \frac{E_d}{kT}\right) = \frac{\chi}{C_0^{n-1}} \left(\frac{kT}{h}\right) C^n \exp\left(\frac{\Delta S^*}{k}\right) \exp\left(- \frac{\Delta H^*}{kT}\right)$$

où le facteur de fréquence correspondant v_n est:

$$(A.6) \quad v_n = k_n C_0^{n-1}$$

Un calcul simple (voir annexe) permet de montrer que:

$$(A.7) \quad \Delta H^* = E_d$$

et

$$(A.8) \quad v_n = \chi \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^*}{k} \right)$$

Dans la pratique, on ne connaît pas la valeur réelle de χ qui peut être inférieure à 1. Pour cette raison, on inclut ce coefficient dans le terme exponentiel de (A.8) en définissant la valeur expérimentale ΔS_{exp}^* de l'entropie par:

$$(A.9) \quad \Delta S_{\text{exp}}^* = \Delta S^* + k \text{Log} \chi$$

De plus, le facteur de fréquence pratique est calculé à la température $T = T_p$ qui correspond à la vitesse maximale de désorption. En tenant compte de ces considérations, on obtient:

$$(A.10) \quad v_{n_p} = \left(\frac{kT_p}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S_{\text{exp}}^*}{k} \right)$$

Une réaction de désorption "normale" est définie par $\Delta S_{\text{exp}}^* \approx 0$ et $v_{n_p} = kT_p/h \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

La valeur expérimentale de l'enthalpie libre de désorption est également définie à $T = T_p$ et s'écrit:

$$(A.11) \quad \Delta G_{\text{exp}}^* = E_d - T_p \Delta S_{\text{exp}}^*$$

A.3. Analyse des spectres TDS

Dans une expérience de désorption thermique, la température T imposée à l'échantillon varie généralement linéairement avec le temps. Si β est la vitesse de chauffage, alors:

$$(A.12) \quad T = T_0 + \beta t$$

où T_0 est la température initiale (en général la température ambiante).

Un spectre TDS est la représentation de la vitesse de désorption, qui est directement proportionnelle à la pression partielle du gaz détecté, en fonction de la température ou du temps, à condition que la vitesse de pompage de l'enceinte puisse être considérée comme constante.

L'aire du spectre donne la concentration totale $C_0 = C(t=0)$ de l'espèce adsorbée; c'est la "couverture" (ou le recouvrement) de la surface.

Un spectre se compose généralement d'un ou de plusieurs pics distincts qui correspondent à des sites d'adsorption d'énergie bien définie. Néanmoins, dans certains cas une largeur anormale de ces pics révèle la présence "d'épaulements" moins visibles.

Diverses méthodes exploitent les caractéristiques du pic d'effusion telles que sa forme, sa largeur, la température pour laquelle le maximum de désorption a lieu, pour déterminer ses paramètres cinétiques: ordre de la réaction n , énergie d'activation E_d , facteur de fréquence ν et enthalpie libre de désorption ΔG^* .

Dans un premier temps, nous allons étudier les principales méthodes utilisées dans l'analyse d'un spectre TDS ainsi que leurs limites, dans le cas où *la désorption* est le facteur limitatif. Pour simplifier le problème, nous considérerons une réaction représentée par un pic unique de désorption. En second lieu, nous traiterons le cas où le phénomène physique est limité par la *diffusion* d'espèces atomiques du volume vers la surface de l'échantillon où leur désorption a lieu sous forme moléculaire.

A.3.1. Effusion limitée par la désorption

Avant d'exposer les principales méthodes utilisées dans la détermination des paramètres cinétiques d'un pic de désorption, il nous paraît utile d'exprimer la vitesse de désorption $V_n(t)$, donnée par l'équation (A.5), sous une forme qui sera utilisée dans la simulation des spectres expérimentaux.

Considérons, dans un premier temps, un processus de désorption du premier ordre ($n = 1$) et intégrons l'équation correspondante qui donne la vitesse $V_1(t)$. On obtient alors:

$$(A.13) \quad C(t) = C_0 \exp(-\nu_1 I(t))$$

où

$$(A.14) \quad I(t) = \int_0^t \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) dt = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) dT$$

Par conséquent, la vitesse de désorption $V_1(t)$ s'exprime en fonction de l'intégrale $I(t)$ par:

$$(A.15) \quad V_1(t) = - \frac{dC}{dt} = v_1 C_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \exp(-v_1 I(t))$$

Le même calcul appliqué au cas $n = 2$, conduit à:

$$(A.16) \quad C(t) = \frac{C_0}{1 + v_2 I(t)}$$

et

$$(A.17) \quad V_2(t) = \frac{v_2 C_0 \exp(-E_d/kT)}{[1 + v_2 I(t)]^2}$$

Il est possible de tracer des spectres théoriques de désorption, dans les cas $n = 1$ et $n = 2$, d'après les équations (A.15) et (A.17) en fixant β , E_d , v_1 , v_2 et T_0 . Un exemple sera montré plus loin.

A.3.1.1. Détermination de l'ordre n de la réaction

L'ordre n d'une réaction de désorption est le paramètre cinétique qui donne une indication qualitative importante sur la nature des processus physiques élémentaires qui régissent cette réaction. Ainsi, une cinétique *d'ordre 1* peut être schématisée par la désorption d'espèces moléculaires adsorbées sur des sites identiques, alors qu'une cinétique *d'ordre 2* caractérise une recombinaison d'atomes A adsorbés sur des sites voisins suivie de la désorption des molécules diatomiques A_2 .

Trois méthodes de détermination de l'ordre n peuvent être utilisées. La première consiste à observer attentivement l'allure du spectre d'effusion. Comme le montre la figure A.1, le spectre correspondant à $n = 2$ est approximativement symétrique par rapport l'axe $T = T_p$, ce qui n'est pas le cas du spectre $n = 1$. Plus quantitativement, cela signifie que le rapport $C_p/C_0 \approx 0.5$ dans le cas $n = 2$ et $C_p/C_0 < 0.5$ dans le cas $n = 1$, si C_p est la concentration à la surface lorsque $T = T_p$. Un calcul précis de ce rapport dans le cas des spectres de la figure A.1 donne: $C_p/C_0 = 0.385$ pour $n = 1$ et $C_p/C_0 = 0.521$ pour $n = 2$.

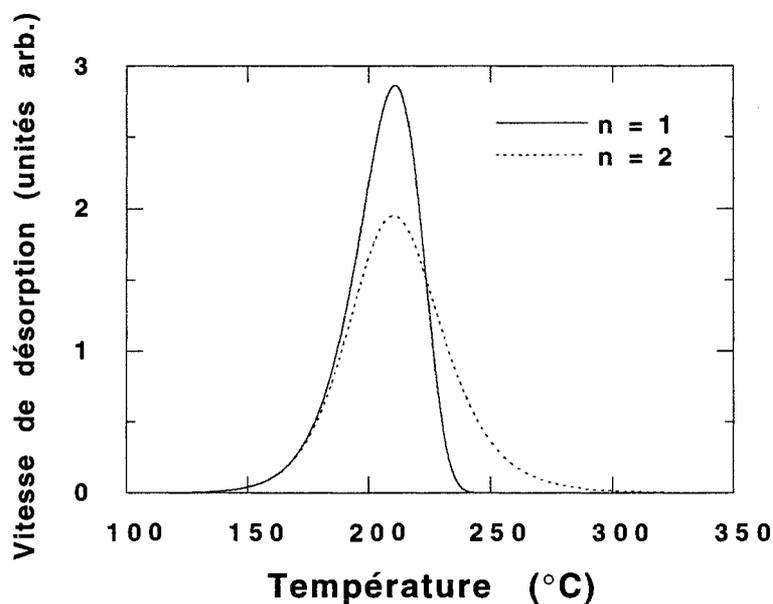


Figure A.1: variation de la vitesse d'effusion avec la température pour $n = 1$ et $n = 2$. Les paramètres fixés sont: $E_d = 1.5 \text{ eV}$, $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $C_0 = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ et $\beta = 2 \text{ K/min}$

Dans la méthode de Kissinger [2], le tracé des tangentes aux points d'inflexion situés de part et d'autre du maximum de la courbe (figure A.2) permet la détermination de l'ordre n , d'après la relation:

$$(A.18) \quad n = 1.26 \sqrt{\frac{b}{a}}$$

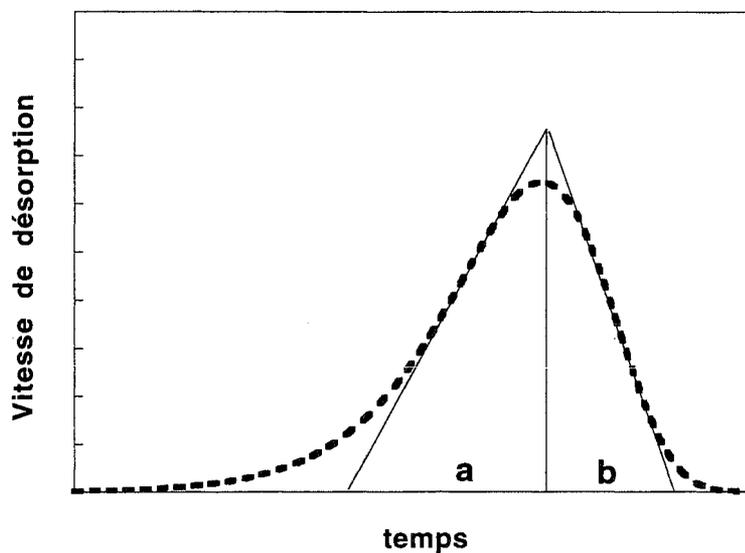


Figure A.2: principe de détermination de l'ordre n par la méthode de Kissinger

L'application de cette méthode aux spectres de la figure A.1 donne :

$n \approx 0.976$ pour le spectre d'ordre $n = 1$

$n \approx 1.35$ pour le spectre d'ordre $n = 2$.

Cette méthode (graphique) de détermination de l'ordre de la réaction n'étant pas très précise, un procédé basé sur la représentation de la fonction $\text{Log}\left(-\frac{1}{C^n} \frac{dC}{dt}\right)$ en fonction de $1/T$ est couramment utilisé.

Récrivons l'équation (A.5), qui donne l'équation de la vitesse de désorption dans le cas d'une réaction d'ordre n , sous la forme suivante:

$$(A.19) \quad -\frac{1}{C^n} \frac{dC}{dt} = k_n \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$$

et prenons le logarithme népérien des deux membres de cette expression; il vient:

$$(A.20) \quad \text{Log}\left(-\frac{1}{C^n} \frac{dC}{dt}\right) = -\frac{E_d}{kT} + \text{Log}k_n$$

Le principe consiste à tracer les courbes $\text{Log}\left(-\frac{1}{C^n} \frac{dC}{dt}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour chacune des valeurs de n (1 ou 2). La valeur recherchée de n est celle pour laquelle la courbe obtenue est une droite, en supposant que k_n ne dépend pas de la température. Notons que cette méthode, utilisée principalement pour déterminer n , permet également de calculer E_d à partir de la pente de la droite obtenue.

La méthode que nous venons d'exposer est simple d'emploi si le spectre comporte un pic unique. Dans le cas où ce spectre se compose de plusieurs pics, la détermination de l'ordre de chacun de ces pics devient plus compliquée.

A.3.1.2. Détermination des autres paramètres cinétiques

Dans les méthodes de détermination des paramètres de désorption que nous allons étudier, l'énergie d'activation E_d est supposée indépendante de la concentration initiale C_0 , ce qui signifie qu'on néglige les interactions éventuelles entre les particules adsorbées à la surface.

a.- La méthode de Redhead

C'est une méthode qui établit une relation simple entre l'énergie de désorption E_d , que l'on cherche à calculer, et la température du maximum de désorption T_p , mesurable à partir de la courbe de désorption [3].

Le principe consiste à écrire qu'à l'instant $t = t_p$, correspondant au maximum de désorption, la dérivée $\frac{dV_n}{dt} = 0$.

Dérivons l'équation (A.5) par rapport au temps et écrivons qu'elle s'annule à l'instant $t = t_p$:

$$(A.21) \quad \left(\frac{dV_n}{dt} \right)_{t_p} = V_n(t) \left\{ \beta \frac{E_d}{kT_p^2} - nk_n C_p^{n-1} \exp\left(- \frac{E_d}{kT_p} \right) \right\} = 0$$

avec:

$$(A.22) \quad C_p = C(t_p) = C_0 - \int_0^{t_p} V_n(t) dt$$

d'où en annulant le terme entre crochets dans (A.21), on en déduit :

$$(A.23) \quad \frac{E_d}{kT_p} = \text{Log} \left(\frac{nk_n C_p^{n-1}}{\beta} \right) - \text{Log} \left(\frac{E_d}{kT_p^2} \right)$$

Dans le cas où $n = 1$, $k_1 = v_1$ et la représentation graphique de l'équation (A.23) montre que la relation entre E_d/kT_p et $\text{Log}(v_1 T_p / \beta)$ est pratiquement linéaire dans un large domaine avec:

$$(A.24) \quad E_d = kT_p \left[\text{Log} \left(\frac{v_1 T_p}{\beta} \right) - 3.46 \right]$$

De la même manière, dans le cas où $n = 2$, $v_2 = k_2 C_0$ étant le facteur de fréquence et $\alpha = C_p / C_0$, on a:

$$(A.25) \quad E_d = kT_p \left[\text{Log} \left(\frac{2\alpha v_2 T_p}{\beta} \right) - 4.44 \right]$$

Le calcul des énergies d'activation d'après (A.24) et (A.25) nécessite, dans les deux cas, la connaissance préalable des facteurs de fréquence, les autres paramètres pouvant être déterminés expérimentalement. Ces facteurs sont généralement supposés égaux à 10^{13} s^{-1} , mais nous avons vu précédemment qu'ils pouvaient être très différents, d'où une erreur sur le calcul de E_d .

b.- La méthode de Falconer-Madix

Cette méthode requiert, pour pouvoir être utilisée, le relevé de plusieurs spectres TDS à différentes vitesses de chauffage β , la couverture C_0 devant être la même quel que soit β [4].

Comme au paragraphe précédent, écrivons que $(dV_n/dt)_{t_p} = 0$ et mettons l'équation (A.21) qui s'en déduit sous la forme :

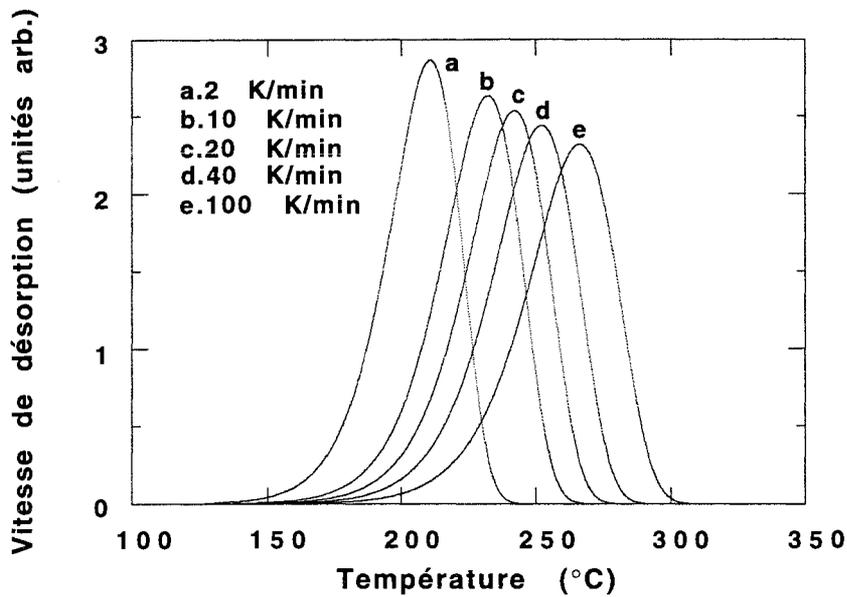
$$(A.26) \quad \text{Log} \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \text{Log} \left(\frac{nkk_n C_p^{n-1}}{E_d} \right) - \frac{E_d}{kT_p}$$

Le principe de la méthode consiste à tracer la courbe $\text{Log}(\beta/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ et en déduire l'énergie d'activation et le facteur de fréquence. En supposant que C_p ne varie pas avec β , la courbe obtenue est une droite de pente E_d/k et son intersection avec l'axe $1/T_p = 0$ donne $\text{Log} \left(\frac{nkk_n C_p^{n-1}}{E_d} \right)$ et par conséquent le facteur préexponentiel k_n . On en déduit les facteurs de fréquence dans les cas $n = 1$ et $n = 2$ sachant que: $v_1 = k_1$ et $v_2 = k_2 C_0$.

Afin de tester la validité de ce modèle, nous avons décidé d'examiner l'évolution de deux spectres TDS correspondant à $n = 1$ et $n = 2$, obtenus par simulation numérique, en fonction de différentes valeurs de β .

En fixant des valeurs numériques à E_d , v_1 , v_2 , C_0 et T_0 , dans les expressions (A.15) et (A.17), nous avons simulé sur les figures A.3.a et A.3.b la variation de la vitesse de désorption

en fonction de la température, respectivement dans les cas $n = 1$ et $n = 2$, pour les valeurs indiquées de β .



On remarque sur ces figures que le maximum du spectre se déplace vers les hautes températures lorsque β augmente. Par ailleurs, le calcul de C_p montre, dans le cas $n = 2$, que cette grandeur est constante et égale à $0.526C_0$.

Figure A.3.a: simulation de l'évolution d'un spectre TDS du premier ordre pour différentes valeurs de β . Les paramètres introduits dans le programme sont: $E_d = 1.5 \text{ eV}$, $\nu_1 = k_1 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ et $C_0 = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

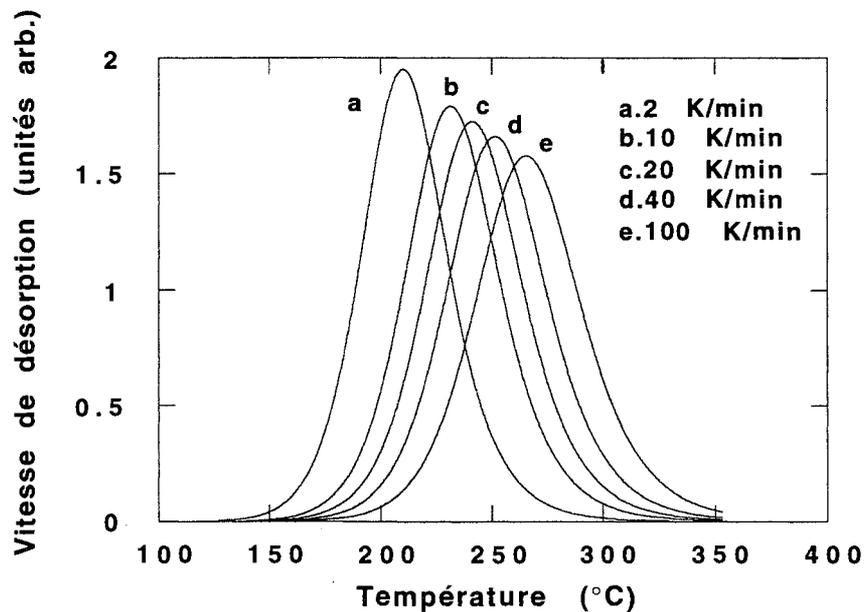


Figure A.3.b: simulation de l'évolution d'un spectre TDS du second ordre pour différentes valeurs de β . Les paramètres introduits dans le programme sont: $E_d = 1.5 \text{ eV}$, $\nu_2 = k_2 C_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ et $C_0 = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

Le tracé de $\text{Log}(\beta/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$, pour $n = 1$ et $n = 2$, est représenté sur la figure A.4.

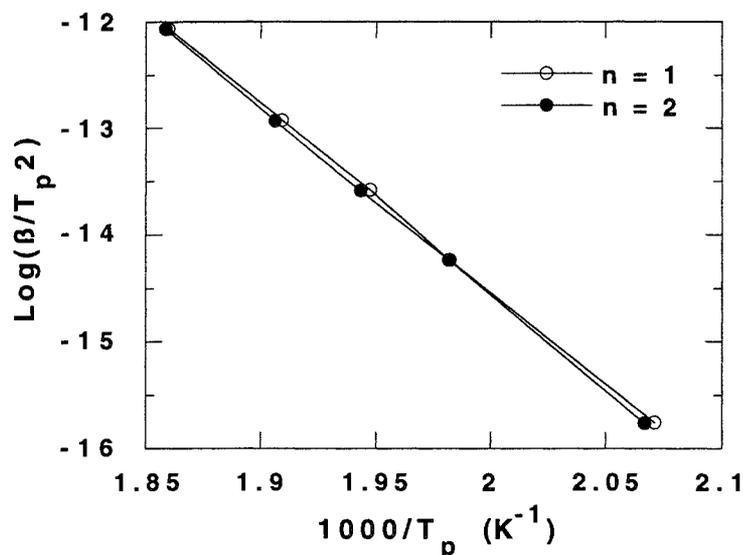


Figure A.4: application de la méthode de Falconer-Madix aux cas $n = 1$ et $n = 2$ avec les valeurs de T_p (β) déterminées d'après les graphes des figures A.3.a et A.3.b

La détermination graphique des énergies d'activation et des facteurs de fréquence donne (tableau A.1):

n	Energie d'activation(eV)	Facteur de fréquence(s^{-1})
1	1.51	1.4×10^{13}
2	1.53	1.5×10^{13}

Tableau A.1: valeurs des énergies d'activation et des facteurs de fréquence des spectres des figures A.3.a et A.3.b, évaluées par la méthode de Falconer-Madix

c.- La méthode de Chan-Aris-Weinberg (CAW)

La méthode de Redhead que nous avons examinée au § A.3.1.2.a peut conduire à une grande imprécision sur la détermination de E_d si les facteurs de fréquence utilisés ne sont pas réalistes. Si l'on sait *a priori* que la réaction de désorption est *normale*, la valeur de $\nu \approx 10^{13} s^{-1}$ peut être utilisée. Mais si la réaction est en réalité plus *lente* ou plus *rapide*, il serait hasardeux de prendre cette valeur pour ν .

La méthode de Falconer-Madix (§ A.3.1.2.b) permet, quant à elle, un calcul beaucoup plus précis de E_d et de ν à condition de faire varier β de plusieurs ordres de grandeur. Généralement, l'énergie d'activation E_d est déterminée en traçant la courbe $\text{Log}(\beta/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ pour $n = 1$ ou $n = 2$ comme nous l'avons examiné en détail au paragraphe précédent. Cela suppose qu'il faille réaliser plusieurs expériences avec des vitesses de chauffage β différentes qui varient, par exemple, entre 2 K/min et 20 K/min (comme dans nos expériences) pour avoir une bonne précision sur les mesures. Mais il peut arriver que la mesure de E_d ne soit pas possible à cause de la non-linéarité de la courbe $\text{Log}(\beta/T_p^2) = f(1/T_p)$ et ce, pour deux raisons essentielles:

- i. une vitesse de chauffage trop faible peut induire une réadsorption importante des molécules (effets de parois);
- ii. un chauffage trop rapide peut être à l'origine de mesures erronées à cause principalement de l'inertie thermique du substrat s'il est relativement massif.

Aussi, la méthode simple et rapide proposée par Chan *et al.* [5], a le mérite de déterminer E_d et le facteur de fréquence ν_n à partir d'un seul spectre de désorption, c'est-à-dire pour une valeur unique de β . Dans cette analyse, les seuls paramètres expérimentaux qui sont utilisés sont la température du pic T_p et les largeurs à mi-hauteur ($\Delta W_{1/2}$) et aux trois-quarts de hauteur ($\Delta W_{3/4}$), grandeurs accessibles directement à partir du spectre. Toutefois, cette méthode suppose que le spectre ne comporte qu'un seul pic et que l'ordre n est connu.

Sans exposer les calculs (assez longs) qui sont développés ailleurs [5], nous donnons ci-après (tableau A.2) les expressions de l'énergie E_d en fonction des largeurs $\Delta W_{1/2}$ et de $\Delta W_{3/4}$. Dans ces relations: $Y = \Delta W/T_p$.

n	$E_d = f(Y_{1/2})$	$E_d = f(Y_{3/4})$
1	$kT_p \left(-1 + \frac{\sqrt{Y_{1/2}^2 + 5.832}}{Y_{1/2}} \right)$	$kT_p \left(-1 + \frac{\sqrt{Y_{3/4}^2 + 2.353}}{Y_{3/4}} \right)$
2	$2kT_p \left(-1 + \frac{\sqrt{Y_{1/2}^2 + 3.117}}{Y_{1/2}} \right)$	$2kT_p \left(-1 + \frac{\sqrt{Y_{3/4}^2 + 1.209}}{Y_{3/4}} \right)$

Tableau A.2: expression de l'énergie d'activation de désorption en fonction des largeurs $\Delta W_{1/2}$ et $\Delta W_{3/4}$ et de T_p

Une fois l'énergie E_d calculée, il est possible de déterminer les facteurs préexponentiels k_1 et k_2 (et par conséquent les facteurs de fréquence ν_1 et ν_2) d'après les relations suivantes:

$$(A.27) \quad k_1 = \nu_1 = \frac{\beta}{T_p} E_p \exp(E_p)$$

et

$$(A.28) \quad k_2 = \frac{\nu_2}{C_0} = \frac{\beta}{2T_p} \frac{E_p}{C_p} \exp(E_p)$$

avec $E_p = \frac{E_d}{kT_p}$ et $C_p = C_0 - \int_0^{t_p} V_n(t) dt$.

Application de la méthode CAW

Cette méthode a été testée pour les spectres correspondant aux ordres $n = 1$ et $n = 2$ de la figure A.1. Les résultats sont regroupés dans le tableau A.3.

n	$Y_{1/2}$	$E_{d_{1/2}}$ (eV)	$\nu_{1/2}$ (s⁻¹)	$Y_{3/4}$	$E_{d_{3/4}}$ (eV)	$\nu_{3/4}$ (s⁻¹)
1	0.07	1.48	6×10^{12}	0.045	1.46	4×10^{12}
2	0.10	1.51	1.5×10^{13}	0.061	1.50	10^{13}

Tableau A.3: résultats obtenus après traitement des spectres de la figure A.1 par la méthode CAW

Comme on peut le constater, cette méthode donne des valeurs de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence qui sont assez proches des valeurs réelles $E_d = 1.5$ eV et $\nu_1 = \nu_2 = 10^{13}$ s⁻¹.

En conclusion, la méthode CAW est une méthode très simple qui donne des résultats précis, aux erreurs de mesure près telles que l'appréciation de la position exacte du pic considéré ou de ses largeurs $\Delta W_{1/2}$ et $\Delta W_{3/4}$. Elle n'est cependant applicable que dans le cas où le pic d'effusion est unique et lorsque n est connu.

A.3.2. Effusion limitée par la diffusion

Si la désorption est le processus physique qui limite la cinétique d'effusion, le spectre TDS est insensible à l'épaisseur du film. Dans le cas contraire, l'effusion reflète alors un processus de diffusion à travers le volume du film vers les surfaces externes: le spectre TDS dépend de l'épaisseur du film. Comme cela a été fait pour la désorption, nous allons déterminer les paramètres cinétiques de la diffusion. Nous sommes donc amenés à résoudre l'équation de la diffusion dans le cas d'une lame mince (film) où la concentration de l'espèce détectée y est uniforme.

A.3.2.1. Equation de la diffusion

Considérons la diffusion d'espèces (atomiques) A au sein du film d'épaisseur finie d et d'aire S. L'équation de la diffusion s'écrit dans le cas unidimensionnel :

$$(A.29) \quad D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

où D(t) est le coefficient de diffusion et C(x,t) la concentration des espèces A au point x et à l'instant t.

Cette équation peut être écrite sous la forme:

$$(A.30) \quad \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial \theta}$$

en introduisant le changement de variable:

$$(A.31) \quad \theta(t) = \int_0^t D(t') dt'$$

A.3.2.2 Résolution de l'équation de la diffusion

Si l'on suppose que la concentration à l'instant t = 0 est constante:

$$(A.32) \quad C(x, 0) = C_0$$

la solution de l'équation (A.30) s'écrit [6]:

$$(A.33) \quad C(x, \theta) = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\theta[(2n+1)\pi/d]^2\right\} \sin\{(2n+1)\pi x/d\}$$

Dans le cas où $\theta \gg 0$, la concentration est donnée par:

$$(A.34) \quad C(x, \theta) \approx C_0 \exp\left(-\theta \frac{\pi^2}{d^2}\right) \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right)$$

Par conséquent, la concentration totale dans la lame d'épaisseur d et d'aire S s'exprime par:

$$(A.35) \quad M(\theta) = S \int_0^d C(x', \theta) dx' = \frac{8C_0}{\pi} S.d. \exp\left(-\theta \frac{\pi^2}{d^2}\right)$$

La vitesse d'effusion $V(t)$ est donnée par la variation dM/dt , normalisée par le volume $(S.d)$ de la lame:

$$(A.36) \quad V(t) = -\frac{1}{Sd} \frac{dM}{dt} = \frac{8C_0}{\pi} \frac{d}{dt} \left[\exp\left(-\theta \frac{\pi^2}{d^2}\right) \right]$$

soit:

$$(A.37) \quad V(t) = 8C_0 \frac{\pi}{d^2} D(t) \exp\left(-\theta \frac{\pi^2}{d^2}\right)$$

A la température $T = T_p$ et à l'instant $t = t_p$ qui correspondent au maximum de la vitesse d'effusion, on peut écrire:

$$(A.38) \quad \left. \frac{d}{dt} (\text{Log} V(t)) \right|_{t_p} = 0$$

Si le coefficient de diffusion est thermiquement activé¹, il s'écrit alors sous la forme d'une loi d'Arrhénius:

$$(A.39) \quad D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$$

où D_0 est le facteur préexponentiel et E_D l'énergie d'activation de diffusion.

La combinaison des équations (A.37), (A.38) et (A.39) permet d'aboutir à la relation suivante:

$$(A.40) \quad \text{Log}\left(\frac{\beta d^2}{k\pi^2 T_p^2}\right) = \text{Log}\left(\frac{D_0}{E_D}\right) - \frac{E_D}{kT_p}$$

On constate que l'on retrouve une forme équivalente de l'expression (A.26) obtenue dans le cas de la désorption par la méthode de Falconer-Madix. De manière similaire, le tracé de $\text{Log}\left(\beta d^2 / k\pi^2 T_p^2\right)$ pour différentes valeurs de β ou de d , en fonction de $1/T_p$ permet donc de déterminer D_0 et E_D .

La comparaison entre les expressions (A.26) et (A.40) montre que le facteur préexponentiel D_0 est équivalent à la quantité $(d / \pi)^2 n k_n C_p^{n-1}$.

A.4. Description du dispositif expérimental

Les expériences de TDS ont été réalisées grâce à un dispositif conçu et réalisé au laboratoire [8]. Ce dispositif, représenté sur la figure A.5, se compose des éléments suivants:

- a. un tube en quartz ($L = 43$ cm et $\varnothing = 4$ cm) constamment maintenu sous vide poussé et à l'intérieur duquel est placé l'échantillon à étudier;
- b. un four électrique tubulaire mobile que l'on place autour du tube en quartz et qui assure un chauffage homogène par rayonnement de l'échantillon;

¹c'est le cas du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le silicium amorphe sauf si la diffusion est dispersive [7]

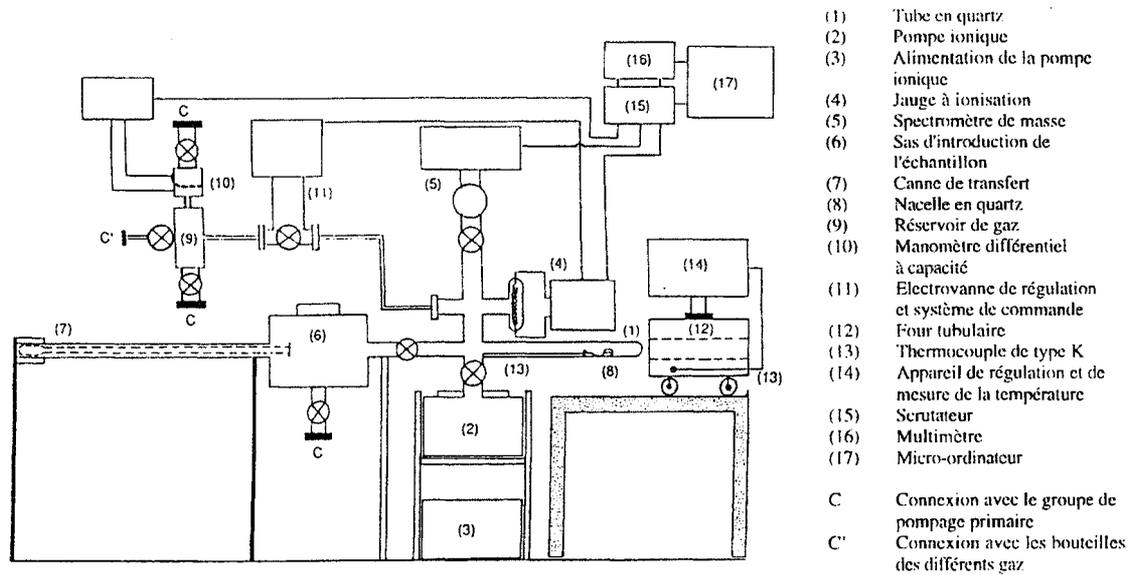


Figure A.5: schéma du dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des expériences TDS

c. un système de pompage se composant d'une pompe primaire à palettes munie d'un piège à azote liquide pour le prévidage et d'une pompe ionique évacuant de façon permanente le tube en quartz;

d. un système de régulation et de mesure de la température commandant le chauffage du four suivant un programme de variation de la température en fonction du temps préalablement introduit;

e. un spectromètre de masse quadripolaire permettant l'analyse des gaz dans la gamme $m/q = 2$ à 100 uma;

f. un système d'acquisition et de traitement des données commandé par microprocesseur.

A.4.1. Mise en place de l'échantillon

Afin d'éviter la contamination des parois internes du tube de quartz lors de l'introduction ou du retrait de l'échantillon, il a été nécessaire de concevoir et de réaliser un compartiment de transfert isolé par rapport au tube et permettant la mise en place de l'échantillon sans remise à l'air du tube de quartz.

Ce compartiment se compose de:

a. un sas d'introduction où se trouve une palette manoeuvrable latéralement de l'extérieur à l'aide d'une vis micrométrique et sur laquelle l'échantillon peut être déposé;

- b. une canne de transfert pilotée également de l'extérieur à l'aide d'un aimant coulissant permettant d'effectuer un mouvement de translation et de rotation autour de son axe;
- c. un support en quartz (une nacelle) destiné à porter l'échantillon entre le compartiment (sas) et le tube à l'aide de la canne de transfert. Ce support reste en permanence au sein du tube en quartz sous vide poussé;
- d. une vanne tiroir placée entre le sas et le tube permet d'isoler ce dernier lors de la remise à l'air du sas pour placer ou pour récupérer un échantillon.

Après la pose de l'échantillon sur la palette, le compartiment de transfert est prévidé à l'aide de la pompe primaire jusqu'à une pression inférieure à 10^{-3} Torr. La vanne de séparation avec le tube est alors ouverte. Le support en quartz est tiré vers le sas à l'aide de la canne de transfert; l'échantillon, préalablement en place sur la palette, y est transféré par des déplacements combinés de la canne et de la palette. La nacelle contenant l'échantillon est alors positionnée à l'extrémité du tube. La vanne d'isolement avec le sas est fermée et le tube est mis en communication avec la pompe ionique.

A.4.2. Le groupe de pompage

Il se compose de la pompe primaire munie d'un piège à azote liquide dont la fonction a été décrite dans le paragraphe précédent et d'une pompe ionique permettant l'obtention d'un vide poussé ($< 10^{-8}$ Torr) dans le tube où a lieu le recuit de l'échantillon.

A.4.2.1. Description et principe de fonctionnement de la pompe ionique

La pompe ionique est constituée de plusieurs éléments identiques comportant chacun une anode multicellulaire en acier inoxydable comprise entre deux cathodes planes en titane. Un aimant permanent délivre un champ magnétique parallèle à l'axe des cellules de l'anode. L'ensemble est contenu dans une boîte étanche en acier inoxydable. Une alimentation électrique permet d'établir une tension continue de l'ordre de quelques milliers de volts entre l'anode et la cathode dans chaque élément. Une jauge permet la mesure de la pression au niveau de la pompe.

Le pompage est obtenu par l'action combinée de trois phénomènes:

- i. l'ionisation des molécules gazeuses;
- ii. la pulvérisation cathodique;

iii. les réactions chimiques avec le titane.

La haute tension appliquée entre l'anode et la cathode provoque une décharge dans le gaz. Les électrons émis par la cathode ont une trajectoire en forme de spirale sous l'action du champ magnétique délivré par l'aimant permanent. L'augmentation de la longueur de leur parcours entre la cathode et l'anode contribue ainsi à l'obtention d'un rendement d'ionisation plus élevé. Les collisions entre les molécules du gaz et les électrons produisent des ions et d'autres électrons. Les ions sont attirés par la cathode qu'ils bombardent en permanence. Sous l'effet de ce bombardement, des atomes de titane sont arrachés et vont se déposer à l'intérieur des cellules de l'anode en formant un film continuellement renouvelé. Lorsqu'une molécule gazeuse tombe sur le film de titane, elle réagit avec lui pour donner un composé chimique stable (nitride, hydrure ou oxyde de titane) et est donc piégée sur sa surface.

Notons que les atomes de certains gaz rares peuvent s'insérer, après ionisation, entre les atomes de la cathode. Ils sont ensuite réémis par pulvérisation. Cette réémission est à l'origine de grandes fluctuations périodiques de la pression durant le pompage des mélanges contenant des gaz rares.

A.4.2.2. Utilisation et détermination des caractéristiques de la pompe ionique

Avant sa mise en service suite à une remise à l'air ou après une très longue utilisation, la pompe doit être étuvée pour évacuer les molécules gazeuses adsorbées sur ses parois. Cet étuvage est accompagné d'un pompage à l'aide de la pompe primaire et du piège refroidi à l'azote liquide. Après étuvage et retour à la température ambiante, la pression au sein des éléments de la pompe est inférieure à 10^{-3} Torr; il est alors possible de la remettre en marche. Cette pression diminue pour atteindre, au bout de quelques heures, une valeur limite de 5×10^{-9} Torr.

La vitesse de pompage dépend de la nature du gaz et de la pression résiduelle au niveau de la pompe. La pression au niveau de la pompe étant généralement comprise entre 5×10^{-7} et 10^{-5} Torr au cours d'une expérience, les vitesses de pompage moyennes données par le constructeur et celles calculées dans cette gamme de pressions sont consignées dans le tableau A.4.

Nature du gaz	$V_{\text{constructeur}}$ (l/s)	$V_{\text{mesurée}}$ (l/s)
air	100	~ 20
azote	95	~ 17
hydrogène	160 à 200	~ 40
hélium	25 à 35	~ 8
argon	20 à 28	/

Tableau A.4: vitesses de pompage de la pompe ionique pour différents gaz

La stabilité de ces valeurs, mesurées au niveau de la section d'entrée de la pompe, est assurée pour une durée de fonctionnement d'environ 32000 heures à une pression moyenne de 10^{-6} Torr.

La détermination des vitesses de pompage indiquées dans le tableau A.4 a été réalisée en introduisant dans l'enceinte (tube + pompe ionique) une quantité définie d'un gaz pur donné et en mesurant la pression résultante P_{tube} dans l'enceinte. Le dispositif que nous avons utilisé est constitué des éléments suivants:

- i. un réservoir de volume $V = 50 \text{ cm}^3$ contenant le gaz;
- ii. un manomètre capacitif à diaphragme type Tylan General ($P_{\text{max}} = 10$ Torr) dont l'indication est indépendante de la nature du gaz;
- iii. une électrovanne de régulation Balzers RME010 contrôlée par l'ensemble de commande RVG040 qui permet l'introduction du gaz dans l'enceinte. Ce système a pour rôle, en comparant le signal électrique émis par la jauge à ionisation et la tension de consigne affichée sur la commande de l'électrovanne, de maintenir constante la pression totale dans le tube.

Le flux gazeux à travers la vanne de régulation est donné par la variation de la pression dans le réservoir au cours du temps. Nous avons vérifié pour tous les gaz utilisés, mis à part l'argon, que pour une pression constante donnée dans le tube, la pression du gaz dans le réservoir diminuait linéairement avec le temps; le flux gazeux à travers la vanne de régulation est donc bien constant et est donné par:

$$(A.41) \quad Q = V_{\text{rés}} \times (\Delta P_{\text{rés}} / \Delta t)$$

où $V_{rés}$ est le volume du réservoir et $\Delta P_{rés}/\Delta t$ la diminution de pression au cours du temps en son sein.

La vitesse de pompage S au niveau du tube est obtenue à partir de la relation:

$$(A.42) \quad Q = P_{tube} \times S$$

Il a ainsi été vérifié, dans le domaine des pressions habituellement rencontrées au cours d'une expérience, que la vitesse de pompage de *l'hydrogène* et du *deutérium* restait constante avec une valeur proche de 40 l/s. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle donnée par le constructeur (voir tableau A.4) pour deux raisons essentielles : i. la diminution de l'aire de la section d'entrée de la pompe et ii. la conductance des canalisations reliant le tube à la pompe.

Signalons enfin que les valeurs de la pression indiquées par la jauge à ionisation dépendent de la nature du gaz; elles doivent par conséquent être corrigées en fonction du gaz introduit dans l'enceinte en utilisant les facteurs de correction donnés par le constructeur.

A.4.3. Analyse et mesure des pressions partielles

Durant une expérience de TDS, il est primordial de connaître la nature de tous les gaz présents dans l'enceinte (i.e. les gaz provenant de l'échantillon et ceux composant l'atmosphère résiduelle dans le tube). Si l'on s'intéresse à une espèce moléculaire particulière (par exemple l'hydrogène ou le deutérium libéré par du silicium amorphe), il s'agit de pouvoir la détecter et suivre son effusion avec le temps au cours de l'expérience.

Le plus souvent, ces mesures sont faites à l'aide d'un spectromètre de masse qui s'avère être un outil pratique de détection et d'analyse. Le principe repose sur la séparation des molécules préalablement ionisées en fonction de leur rapport masse sur charge (m/q). Cette séparation des charges est réalisée grâce à des champs électriques ou magnétiques. Les ions séparés selon leur rapport m/q sont détectés à l'aide d'un collecteur de Faraday ou d'un multiplicateur d'ions secondaires. Le système fournit alors la mesure de l'amplitude du courant ionique associé à chaque espèce moléculaire.

Le spectromètre de masse quadripolaire Centronic Q806R offre la possibilité de visualiser l'ensemble du spectre (entre les rapports $m/q = 2$ et 100 uma) ou de suivre simultanément quatre valeurs différentes m/q et de mesurer sur des sorties "tension" les

amplitudes des courants ioniques associés. La première option est utile lorsqu'on désire "sonder" un matériau et connaître toutes les entités gazeuses qu'il est susceptible de libérer en fonction de la température, afin de suivre chacune d'elles individuellement à l'aide de la seconde option.

Deux problèmes se posent lorsqu'on cherche à connaître la nature et la proportion des gaz en présence à partir de la mesure de l'amplitude du courant ionique:

i. le premier est lié au fait qu'un même rapport m/q peut correspondre à différentes espèces moléculaires. Exemple: $m/q = 28$ correspond aussi bien à l'azote (N_2), qu'au monoxyde de carbone (CO) ou à l'éthylène (C_2H_4). C'est dire la difficulté qui se présenterait dans le cas (hypothétique) où ces trois sortes de molécules désorberaient simultanément d'un échantillon donné. Ce peut être le cas des alliages oxydés contenant du carbone, de l'azote et de l'hydrogène. Néanmoins, l'identification du pic $m/q = 28$ est possible à partir de l'amplitude des autres pics qui l'accompagnent. Ainsi, l'azote présente, en plus du pic $m/q = 28$, un deuxième pic correspondant à N_2^{++} et $N^+(m/q = 14)$, alors que le monoxyde de carbone possède 2 pics supplémentaires de plus faibles amplitudes pour $m/q = 12$ (C^+), 14 (CO^{++}) et 16 (O^+). Enfin, l'éthylène a un pic appréciable pour $m/q = 27$. Ce problème ne se pose pas pour l'hydrogène qui est le seul gaz usuel à donner des ions pour lesquels $m/q = 2$, ni pour le deutérium si l'enceinte ne contient pas des atomes d'hélium.

ii. la seconde difficulté consiste à convertir l'amplitude du courant ionique associé à une espèce gazeuse particulière en nombres de particules de ce gaz présentes dans l'enceinte. Ce rapport dépend de la section efficace d'ionisation et de la sensibilité du spectromètre qui peut varier d'un instrument à l'autre. Ce problème peut être résolu en procédant à un calibrage ou étalonnage du spectromètre de masse. Le paragraphe suivant expose le principe et les résultats obtenus dans le cas des gaz usuels.

A.4.4. Etalonnage du spectromètre de masse

Le principe consiste à établir la relation existant entre la quantité de gaz introduite dans l'enceinte et l'amplitude de la tension électrique (proportionnelle au courant ionique) mesurée à la sortie du spectromètre.

Le spectromètre de masse quadripolaire Centronic Q806R que nous avons utilisé dans nos expériences a été étalonné avec le dispositif de mesure de la vitesse de pompage décrit au paragraphe A.4.2.2.

A la température T et à la pression $P_{\text{rés}}$ du gaz dans le réservoir, nous pouvons écrire (loi des gaz parfaits):

$$(A.43) \quad P_{\text{rés}} V = nRT$$

où n est le nombre de moles du gaz et R la constante des gaz parfaits.

Cette relation peut également être mise sous la forme:

$$(A.44) \quad P_{\text{rés}} V = NkT$$

où N est le nombre de molécules du gaz et k la constante de Boltzmann.

Lorsqu'on ouvre la vanne de régulation, la variation de pression dans le réservoir au cours du temps s'exprime par:

$$(A.45) \quad \frac{\Delta P_{\text{rés}}}{\Delta t} = \left(\frac{kT}{V} \right) \frac{\Delta N}{\Delta t}$$

en supposant la température invariable. Si la pression dans le réservoir diminue linéairement avec le temps (régulation établie), le débit moléculaire $\Delta N/\Delta T$ est dans ce cas constant, d'après la relation (A.45).

Pour tous les gaz que nous avons testés (hydrogène, deutérium, azote, etc.), nous avons effectivement vérifié que la variation $\Delta P_{\text{rés}}/\Delta T$ était bien constante, à l'exception de l'argon. Toutefois, les problèmes liés à un mauvais étuvage du dispositif de régulation peuvent sérieusement affecter les mesures: nous avons en effet constaté que, au fur et à mesure que le débit du gaz de calibration augmente, il est de plus en plus difficile de stabiliser la pression partielle du gaz étudié dans le tube, et donc $\Delta N/\Delta T$, à cause de l'augmentation conséquente du débit moléculaire des gaz contaminants. La figure A.6 illustre ce phénomène où le gaz de calibration est D_2 et les principaux gaz contaminants sont le monoxyde de carbone CO et la vapeur H_2O qui proviennent des parois métalliques du dispositif de régulation. La tension électrique U mesurée à la sortie du spectromètre est proportionnelle au débit moléculaire $\Delta N/\Delta T$.

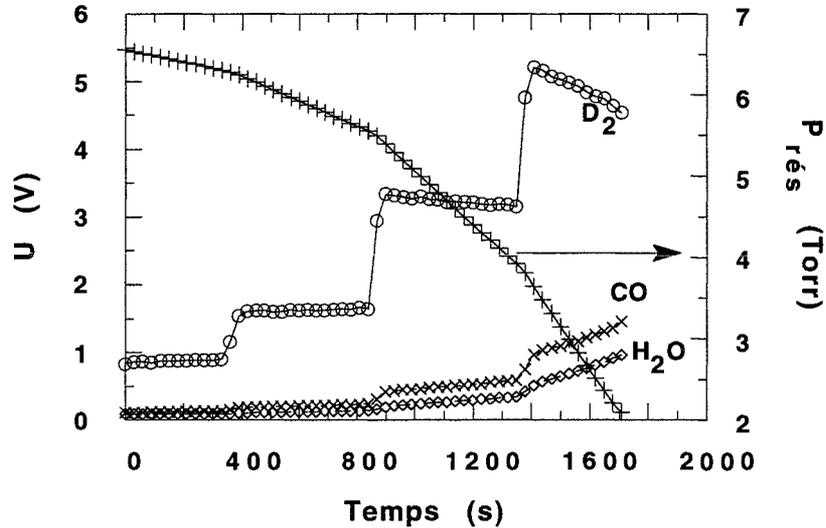


Figure A.6: évolution au cours du temps de la pression dans le réservoir et de la tension de sortie pour le gaz de calibrage D_2 et les gaz parasites CO et H_2O

Il est donc impératif de procéder à un étuvage convenable avant tout étalonnage. Le choix d'un manomètre étuvable est par conséquent fortement recommandé.

Détermination de la sensibilité

Le spectromètre utilisé a été étalonné pour différents gaz usuels. Lorsque la pression dans le tube est maintenue constante à l'aide de la vanne de régulation, le flux gazeux à travers la vanne reste constant car la pression dans le réservoir diminue linéairement en fonction du temps. Nous avons alors vérifié que la tension U mesurée à la sortie du spectromètre reste également constante. La représentation de U en fonction de $\Delta N/\Delta T$, qui est calculé à l'aide de la relation (A.45) après détermination graphique de $\Delta P/\Delta T$, est une droite dont la pente donne la sensibilité σ (nombre de molécules. s^{-1} . V^{-1}) de l'appareil pour le gaz en question.

Nous avons représenté sur la figure A.7, cette courbe dans le cas de l'hydrogène et du deutérium et en avons déduit les sensibilités suivantes:

$$(A.46) \quad \sigma_{H_2} = 3.0 \times 10^{15} \text{ molécules / s.V}$$

et

$$(A.47) \quad \sigma_{D_2} = 2.0 \times 10^{15} \text{ molécules / s.V}$$

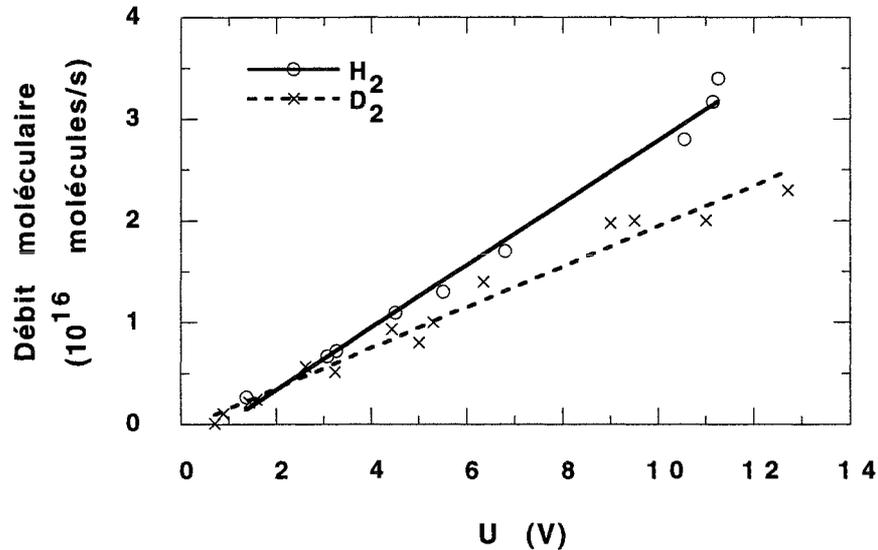


Figure A.7: représentation du débit gazeux de l'hydrogène et du deutérium introduit dans l'enceinte en fonction de la tension U mesurée à la sortie du spectromètre de masse

La sensibilité σ a été mesurée pour d'autres gaz. Ces résultats sont consignés dans le tableau A.5.

Gaz	azote	oxygène	méthane
σ (molécules/s.V)	2.3×10^{14}	4.0×10^{14}	2.8×10^{14}

Tableau A.5: valeurs de la sensibilité σ pour certains gaz

Remarque:

La mesure de la concentration d'un élément donné (par exemple hydrogène ou deutérium) dans le matériau étudié (par exemple a-Si:H ou a-Si:D) peut être faite à partir de l'aire du spectre TDS correspondant, connaissant le facteur de calibrage (ou sensibilité) de l'élément en question. Cependant, il faut noter que certaines corrections de la vitesse de pompage et par conséquent des facteurs de calibrage, peuvent être nécessaires car ces derniers ont été mesurés en introduisant uniquement de l'hydrogène ou du deutérium (ou tout autre gaz à calibrer) dans l'enceinte alors que durant une expérience d'effusion, d'autres gaz "parasites" issus de l'échantillon (tels que vapeur d'eau, azote, monoxyde de carbone,...) sont libérés. De ce fait, la concentration d'hydrogène (deutérium) dans les films de silicium amorphe ou poreux que nous avons étudiés, a été évaluée en supposant que les vitesses de pompage et les

constantes de calibrage mesurées précédemment ne sont pas affectées de façon significative par la présence simultanée de plusieurs gaz dans l'enceinte.

A.4.5. Système de chauffage et de mesure de la température

Le chauffage du tube (et donc de l'échantillon) est assuré par un four tubulaire de type Adamel dont la température est contrôlée par un régulateur programmable fonctionnant en mode PID et commandé par le signal émis par un thermocouple K placé à l'intérieur du four. Ce système permet d'obtenir des paliers de température ou des vitesses de chauffage β linéaires comprises entre 1 et plus de 1000 K/heure. La température de l'échantillon, quant à elle, est mesurée à l'aide d'un second thermocouple K placé à son voisinage immédiat dans le tube.

A.4.6. Système d'acquisition et de traitement des données

Chacune des grandeurs physiques mises en jeu dans une expérience TDS (température, pression dans le tube et amplitudes des courants ioniques associés à chacun des quatre gaz sélectionnés sur les canaux du spectromètre de masse) peut être convertie en une tension électrique à la sortie des divers appareils de mesure. Un scrutateur (scanner) Keithley 705 permet de sélectionner ces tensions, l'une après l'autre, pour les mesurer à l'aide d'un multimètre Keithley 195A. Ces deux appareils sont pilotés par un micro-ordinateur IBM.

Chaque cycle de mesure dure généralement une dizaine de secondes. Les valeurs mesurées sont stockées dans le disque dur de l'ordinateur. On obtient ainsi la variation, au cours d'une expérience, des tensions électriques liées aux différentes grandeurs en fonction du temps et de la température. Des programmes de traitement des données permettent de tracer les courbes représentant ces variations et de calculer leurs aires. Ceci permet, compte tenu des sensibilités du spectromètre déterminées précédemment, de déduire la quantité totale d'un gaz donné qui est libérée par l'échantillon (ou le substrat) au cours du recuit thermique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. S. Glasstone, K.J. Laidler et H. Eyring, *The theory of rate processes*, Mc Graw Hill, New York(1941)
- [2]. H.E. Kissinger, J. Res. Natl. Bur. Stand. **57**, 217(1956)
- [3]. P.A. Redhead, Vacuum **12**, 203(1962)
- [4]. J.L. Falconer et R.J. Madix, Surf. Sci. **48**, 393(1975)
- [5]. C.-M. Chan, R. Aris et W.H. Weinberg, Appl. Surf. Sci. **1**, 360(1978)
- [6]. J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Oxford(1956)
- [7]. R.A. Street, J. Kakalios, C.C. Tsai et T.M. Hayes, Phys. Rev. B **35**, 1316(1987)
- [8]. S. Houssaïni, Thèse de doctorat de l'Université de Nancy 1, 1991

PARTIE B

ETUDE DU SILICIUM AMORPHE HYDROGÉNÉ

Les couches minces semiconductrices amorphes hydrogénées ($a\text{-Si:H}$, alliages $a\text{-Sn}_x\text{Si}_{1-x}\text{:H}$, et $a\text{-Ge:H}$) ou non hydrogénées, préparées par évaporation réactive sur des substrats maintenus à la température de l'azote liquide, sont étudiées depuis une dizaine d'années au niveau de notre laboratoire [1-4]. Une partie importante de ces travaux fut notamment consacrée à l'étude de la localisation et de la stabilité de l'hydrogène dans les multicouches $a\text{-Si}/a\text{-Si:H}$ [4].

Nous avons jugé utile de présenter, au début de cette étude, une description du dispositif expérimental et des conditions de préparation des couches semiconductrices amorphes ainsi qu'un récapitulatif des études de caractérisation systématique des films (mesure des épaisseurs, conductivité, etc.).

Dans une première étape, nous avons étudié la cinétique d'effusion de l'hydrogène dans des couches $a\text{-Si:H}$, $a\text{-Sn}_x\text{Si}_{1-x}\text{:H}$ et $a\text{-Ge:H}$ préparées par évaporation sur des substrats refroidis ($T_s = 77\text{ K}$), grâce principalement à une technique de caractérisation existant au laboratoire depuis quelques années: la spectrométrie de désorption thermique (TDS).

Nous avons, dans une deuxième étape, entrepris la même étude sur un deuxième type d'échantillons $a\text{-Si:H}$ évaporés sur des substrats maintenus à $T \geq 20\text{ °C}$ et hydrogénés différemment à l'aide d'une source d'ions de type ECR¹ dont nous exposons le principe de fonctionnement. Cette étude, en fonction des conditions de préparation, a été complétée par une investigation des modes d'incorporation de l'hydrogène dans ce matériau par la spectrométrie infrarouge.

Cette étude est divisée en deux sections principales:

i) une première section traite des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de l'étude de nos échantillons par la spectrométrie de désorption thermique (TDS); on commencera par décrire un spectre d'effusion typique D_2 d'un échantillon $a\text{-Si:D}$ puis on l'analysera par les méthodes décrites dans la partie A. L'emploi de deutérium au lieu de l'hydrogène ne change pas la nature physique du processus physique d'effusion et permet d'obtenir des spectres "propres", c'est-à-dire non perturbés par une contamination éventuelle des échantillons. On étudiera ensuite l'influence des conditions expérimentales de dépôt (température de substrat T_s , tension de polarisation V_s , et nature du substrat) sur l'allure des spectres d'effusion. Enfin, cette étude sera complétée par l'application de la technique TDS aux spectres d'effusion D_2 d'autres matériaux tels que les alliages silicium-étain et les couches de germanium amorphe. Dans cette section, l'exposé des résultats expérimentaux sera précédé par un rappel des principaux résultats bibliographiques.

¹ ECR : Electron Cyclotron Resonance

ii) dans une deuxième section, nous présenterons et discuterons les résultats expérimentaux de l'étude des échantillons a-Si:H par spectrométrie d'absorption infrarouge. Au début de la section, nous commencerons par décrire le principe de la technique et par rappeler les résultats bibliographiques. L'analyse d'un spectre infrarouge expérimental typique d'un échantillon a-Si:H permettra de faire l'inventaire des différentes bandes d'absorption qu'on comparera à celui d'un échantillon a-Si:D. Cette substitution isotopique permettra de confirmer la nature des bandes observées mais on verra qu'il est préférable d'étudier les spectres infrarouges des échantillons hydrogénés plutôt que ceux des échantillons deutériés. Comme dans la première section, l'influence des conditions de dépôt (température T_s et tension de polarisation V_s) sur les propriétés des couches a-Si:H est également examinée en corrélation avec les résultats obtenus sur les mêmes couches par la technique TDS.

B.1. Préparation

B.1.1. Méthode d'évaporation

B.1.1.1. Description du bâti d'évaporation

Les couches amorphes sont préparées par évaporation dans une enceinte en acier inoxydable de technologie ultravide (figure. B.1) évacuée par un système de pompage exempt d'huiles. Une description des différents éléments de ce montage est présentée ci-après.

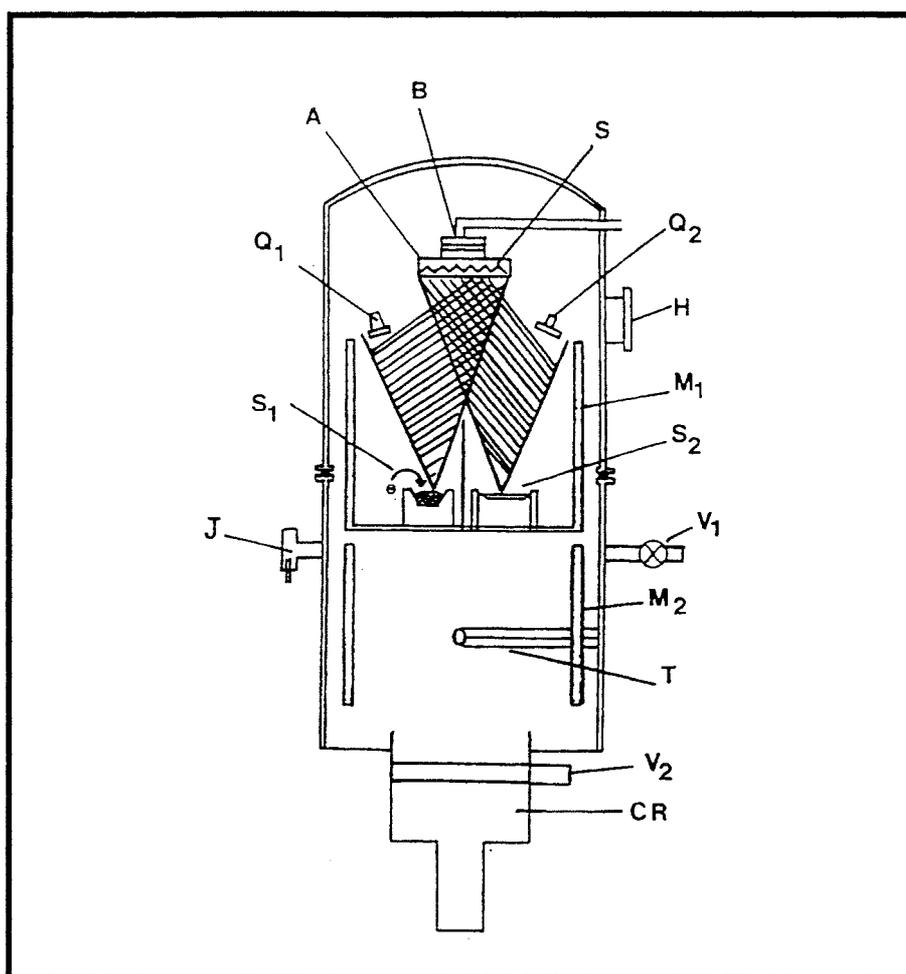


Figure B.1: schéma d'ensemble du groupe d'évaporation

S: substrat
S₁ et S₂: sources d'évaporation
T: pompe à sublimation de titane
V₂: vanne secondaire
B: réservoir d'azote liquide
H: hublot

Q₁ et Q₂: oscillateurs à quartz
J: jauge à ionisation
V₁: vanne de prévidage
A: élément chauffant
M₁ et M₂: pièges de Meissner
CR: cryogénérateur

a.- Le système de pompage

Il se compose d'un ensemble de prévidage (pompe mécanique + pompe moléculaire), d'un cryogénérateur et d'une pompe à sublimation de titane. La fonction de chacun de ces éléments est décrite ci-dessous.

L'enceinte est d'abord évacuée jusqu'à $P \approx 1$ Torr par une pompe mécanique sèche. Entre 1 Torr et jusqu'à $\sim 10^{-2}$ Torr, le relais est assuré par une pompe moléculaire. L'enceinte ainsi prévidée est alors mise en communication avec un cryogénérateur de capacité de réfrigération 35 W pour le premier étage (80 K) et 4 W pour le second étage (9 K). Les vitesses de pompage du cryogénérateur, données par le constructeur, sont rassemblées dans le tableau B.1:

Gaz	vitesse (l/s)
vapeur d'eau	4200
air	2600
argon	2900
hydrogène	2000
hélium	800

Tableau B.1: vitesses de pompage données par le constructeur pour les gaz usuels

La pompe à sublimation de titane sur parois refroidies à $T = 77$ K permet de pomper, durant l'évaporation, les gaz réactifs tels que l'hydrogène, l'oxygène et la vapeur d'eau. Par ailleurs, un piège de Meissner situé au voisinage des sources d'évaporation et refroidi à la température de l'azote liquide, absorbe le rayonnement thermique de ces sources portées à haute température.

b.- Les sources d'évaporation

Le silicium amorphe est évaporé à l'aide d'un canon à électrons à partir d'un creuset intermédiaire en graphite de haute pureté. Le matériau évaporé est du silicium ultrapur non dopé, de résistivité supérieure à $300 \Omega \cdot \text{cm}$. Afin d'obtenir des vitesses de dépôt de quelques Å/s au niveau du substrat, placé à 30 cm des sources, la pression partielle de vapeur au niveau de la source doit être comprise entre 10^{-2} et 10^{-1} Torr, ce qui correspond à une température

voisine de 2000 K pour le silicium. Une puissance de l'ordre de 1.5 kW est nécessaire pour réaliser l'évaporation. Pour la fabrication des alliages $\text{Sn}_x\text{Sn}_{1-x}$, l'étain liquide est coévaporé à partir d'une nacelle thermique en tungstène chauffé par effet Joule.

c.- Les substrats

Les substrats peuvent être refroidis à la température de l'azote liquide ou chauffés jusqu'à 900 K. La mesure de la température T_s des substrats est réalisée grâce à un thermocouple K. La température T_s réelle est difficile à évaluer car elle devrait être mesurée en surface; de plus elle dépend fortement de l'émissivité de cette surface qui varie durant le dépôt. Un écart important entre la température mesurée au niveau du support et la température réelle à la surface du substrat a été observé. La courbe de la figure B.2 en donne une représentation. Les couches amorphes destinées aux études d'effusion (TDS) ont été déposées sur des substrats de silicium cristallin ou sur des lames de verre utilisées en microscopie optique, ces dernières s'étant révélées des substrats acceptables dans la majorité des expériences, pratiques et peu onéreux.

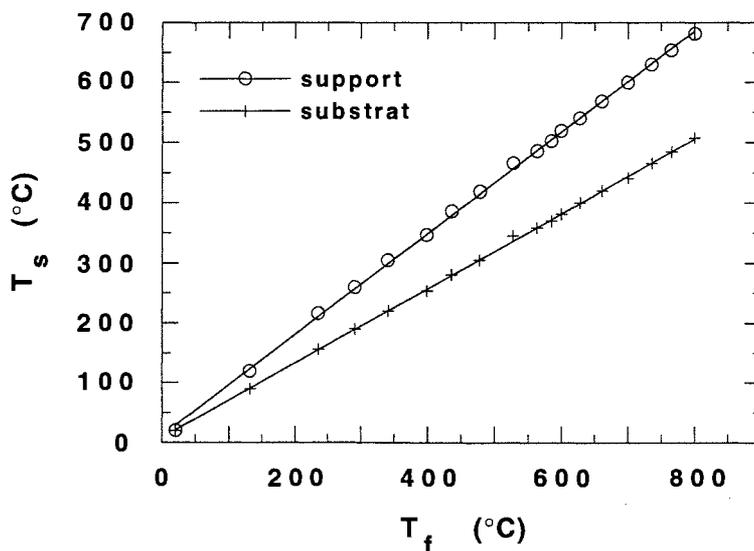


Figure B.2: représentation des températures mesurées au niveau du support et à la surface du substrat en fonction de la température du four T_f

d.- Les oscillateurs à quartz

Un oscillateur à quartz dont la fréquence de vibration est sensible à la masse de matériau déposé et par conséquent à la vitesse de dépôt, est positionné au-dessus de chacune

des sources. Le rôle de ces oscillateurs est de contrôler cette vitesse à l'aide de deux régulateurs électroniques et de déterminer, après étalonnage, l'épaisseur et la composition des couches.

B.1.1.2. Préparation de l'évaporation

Lorsque la pression atteint 10^{-5} Torr, on procède à l'étuvage de l'enceinte à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant 12 heures à l'aide de trois lampes infrarouges placées à l'intérieur de celle-ci. La température des substrats est amenée à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant cette même période. La pression finale (enceinte à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$), mesurée à l'aide d'une jauge à ionisation Bayard-Alpert, atteint 2×10^{-7} Torr.

Au cours du retour à la température ambiante, les sources d'évaporation, ainsi que la jauge Bayard-Alpert et le filament de la pompe à sublimation de titane, sont chauffés pour être dégazés. Ces opérations étant terminées et la température ambiante atteinte, la pression résiduelle finale dans l'enceinte est alors égale à 10^{-8} Torr. On refroidit à ce moment là les différents pièges à la température de l'azote liquide en terminant, éventuellement, par le support des substrats dans le cas des échantillons préparés à 77 K afin d'éviter toute condensation gazeuse à leur surface.

B.2. Détermination de l'épaisseur et de la composition des échantillons

B.2.1. Principe d'étalonnage des quartz

Par étalonnage, on entend la détermination du rapport entre la quantité de matière déposée sur les substrats et l'indication fournie par l'électronique associée aux oscillateurs à quartz. Le principe consiste à déposer un élément métallique (généralement de l'aluminium) simultanément sur le quartz et sur un support garni de galets en verre optiquement plan. Après lecture de l'indication du quartz (en unités arbitraires) et mesure par interférométrie optique de l'épaisseur du dépôt (cf. § B.2.2) sur chacun des galets, on en déduit la relation entre la valeur indiquée par le quartz et l'épaisseur de la couche métallique déposée en chaque point du substrat.

Pour un autre élément, l'épaisseur des couches peut être ainsi déduite à partir des indications des quartz en tenant compte de sa densité atomique qui est généralement égale à la densité du matériau massif. Cependant, dans le cas d'un élément amorphe tel que le silicium

dont la densité n'est pas connue, on ne peut pas utiliser la relation établie précédemment. Il faut refaire un étalonnage avec le silicium. Par comparaison avec l'étalonnage d'aluminium, on peut déduire la densité du silicium amorphe qui est de 5% plus faible que celle du silicium cristallin.

B.2.2. Mesure des épaisseurs

Les mesures des épaisseurs sont effectuées à l'aide du montage interférométrique de Tolansky [5] dont le schéma de principe est représenté sur la figure B.3.

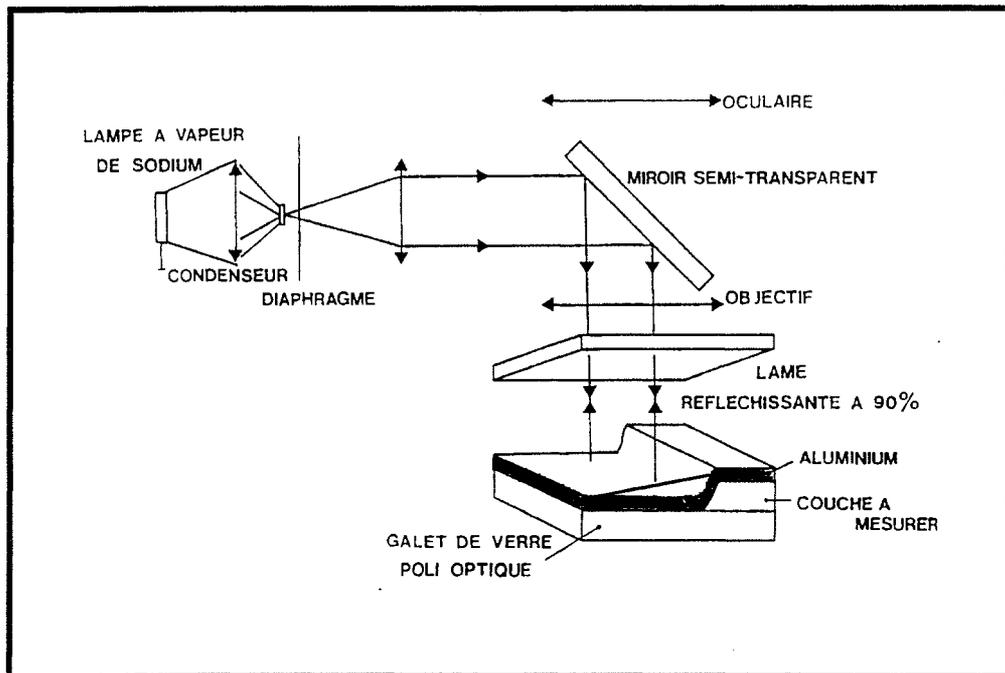


Figure B.3: principe de mesure des épaisseurs par la méthode interférométrique de Tolansky

Un faisceau de lumière parallèle, provenant d'une lampe à vapeur de sodium, tombe sur un miroir semi-transparent et est dirigé vers une lame réfléchissante à 90%. On place derrière cette lame un galet prérecouvert de deux couches. La première couche est celle que l'on cherche à étalonner. Cette couche, d'épaisseur voisine de 2000 Å, n'est évaporée que sur la moitié du galet. La deuxième est une couche d'aluminium; elle a un pouvoir réflecteur élevé et recouvre tout le galet, reproduisant une marche de hauteur égale à l'épaisseur à mesurer.

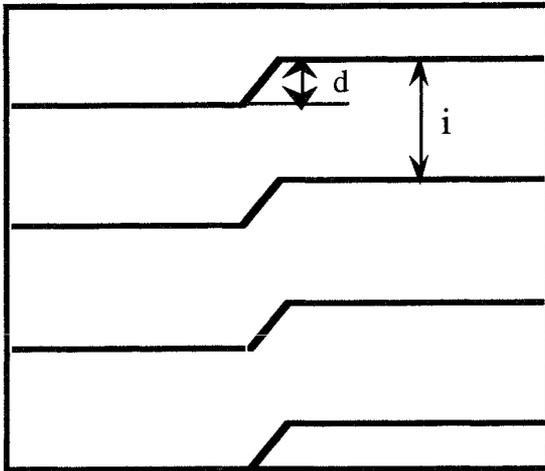


Figure B.4: franges d'interférences

On observe alors, par réflexion, les franges d'interférence ainsi produites (figure ci-contre), à l'aide d'un microscope surmonté d'un appareil photographique. Les franges obtenues permettent de mesurer l'épaisseur cherchée, puisqu'un même coefficient de proportionnalité relie la périodicité des franges à l'épaisseur. Ainsi, l'épaisseur e est déterminée d'après:

$$(B.1) \quad e = \frac{\lambda d}{2i}$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente (5892 Å), d est le décalage des franges et i est l'interfrange. Les épaisseurs mesurées, de l'ordre de 2000 Å, sont déterminées à 20 Å près.

B.2.3. Répartition spatiale des produits d'évaporation

La distribution des épaisseurs ainsi obtenues est bien conforme à la loi théorique caractérisant l'évaporation à partir d'une source étendue sur un substrat plan parallèle [6] :

$$(B.1) \quad e(d) = e(0) \left[1 + \left(\frac{d}{h} \right)^2 \right]^{-2}$$

où h représente la distance séparant la source du plan du substrat et d est celle séparant la verticale passant par les sources et le point de mesure.

Les figures B.5a et B.5b montrent la distribution des épaisseurs obtenues par étalonnage des différentes sources d'évaporation. Ces courbes représentent le meilleur ajustement à la loi théorique.

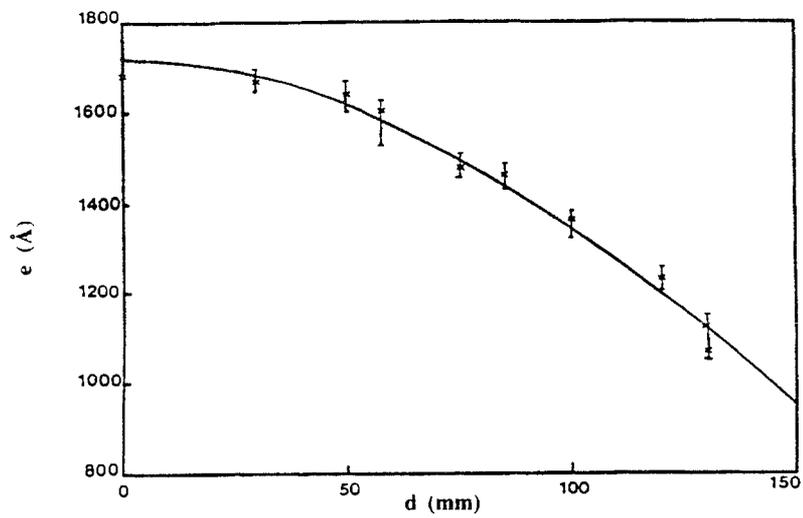


Figure B.5.a: distribution des épaisseurs e pour des évaporations effectuées à partir du canon à électrons

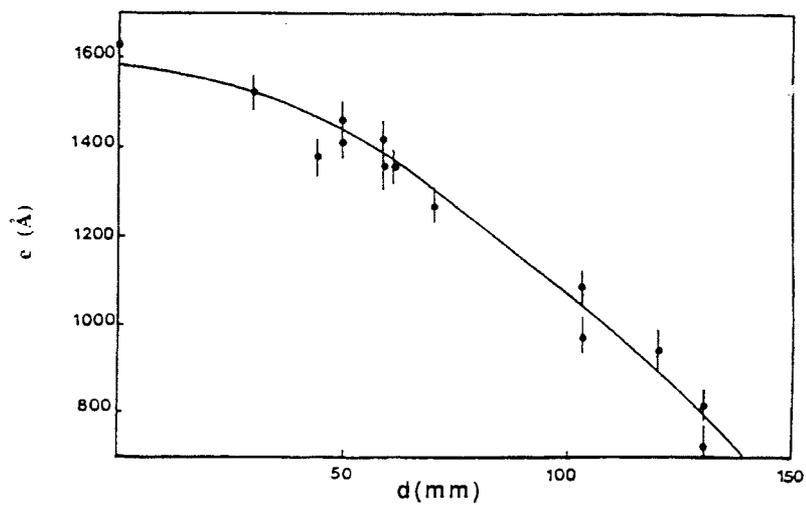


Figure B.5.b: distribution des épaisseurs e pour des évaporations effectuées à partir du creuset thermique

B.3. Méthodes d'hydrogénation

La première technique employée au laboratoire pour l'hydrogénation des couches semiconductrices amorphes consistait à décomposer de l'hydrogène moléculaire grâce à un dispositif de dissociation thermique. Les atomes d'hydrogène ainsi formés étaient dirigés vers

le substrat durant l'évaporation des couches. Cette méthode, simple et peu onéreuse, permet, entre autres avantages, de travailler dans une gamme étendue de pressions partielles.

La deuxième méthode d'hydrogénation, plus sophistiquée, utilise un faisceau ionique de faible énergie délivré par une source à plasma de type ECR.

Nous donnons en premier lieu une description du dispositif expérimental de dissociation thermique. Un résumé des études expérimentale et théorique de ce dispositif réalisées par M. Vergnat [2] sont également présentées.

Dans le dernier paragraphe, nous allons décrire la source d'ions de type ECR et la technique d'hydrogénation qui y est associée.

B.3.1. Dispositif de dissociation thermique

B.3.1.1. Description et principe de fonctionnement

Ce dispositif (figure B.6) est essentiellement constitué d'un tube de tungstène ($L = 3$ cm, $\varnothing_{\text{int}} = 1$ mm et $\varnothing_{\text{ext}} = 2$ mm) chauffé par effet Joule. Les extrémités de ce tube sont insérées dans des tubes de tantale connectés à des électrodes de cuivre constituant les arrivées du courant. L'hydrogène moléculaire, de qualité N55, est introduit par une vanne de régulation puis par l'intermédiaire d'un tube en inox dans le tube de tantale relié à la masse. Il se dissocie ensuite dans le tube de tungstène et s'échappe de celui-ci à travers un orifice de quelques dixièmes de millimètre de diamètre percé en son milieu et dirigé vers le substrat. De la même façon, il est également possible d'introduire dans l'enceinte du deutérium au lieu de l'hydrogène.

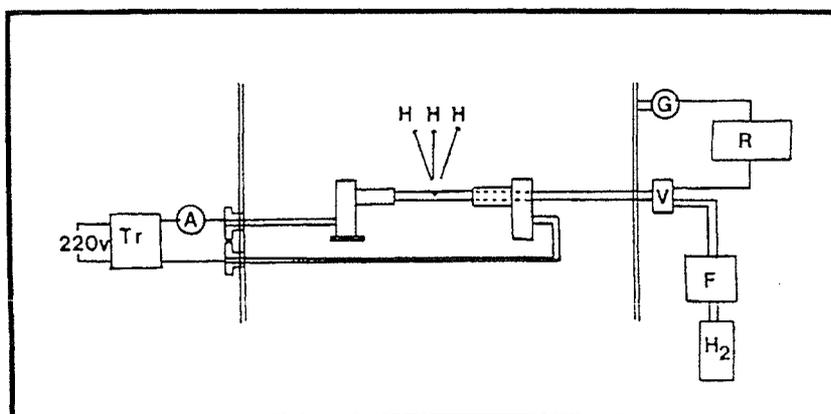


Figure B.6: schéma d'ensemble du dispositif d'hydrogénation.

A: ampèremètre, F: débitmètre, G: jauge à ionisation, R: système de commande Balzers RVG040, V: vanne de régulation Balzers RME010, Tr: transformateur

Les atomes d'hydrogène (ou de deutérium) ainsi produits, ont peu de chance de se recombiner avant d'atteindre le substrat. En effet, si la pression est faible ($P < 10^{-4}$ Torr), le libre parcours moyen est supérieur à un mètre [2]. De plus, les collisions sont inefficaces car aucun processus ne peut dissiper l'énergie de recombinaison et la paire d'atomes se redissocie. La recombinaison n'est possible que dans les cas des collisions à trois corps qui auront lieu sur les surfaces. Les molécules d'hydrogène (ou de deutérium) formées constituent l'atmosphère résiduelle de l'enceinte et déterminent la pression P_{H_2} mesurée par la jauge.

B.3.1.2. Etude théorique

Afin d'optimiser cette méthode d'hydrogénation, il a été nécessaire d'étudier l'influence des différents paramètres expérimentaux.

Le premier paramètre est la pression d'hydrogène moléculaire P_{H_2} qui est par ailleurs maintenue constante au cours de l'évaporation grâce à un système de régulation.

Le second paramètre est la température du tube de tungstène où s'effectue la dissociation de l'hydrogène moléculaire. Elle dépend de l'intensité du courant traversant le circuit de chauffage. Un étalonnage préalable en fonction de la température a été réalisé à l'aide d'un pyromètre optique à disparition de filament.

Un modèle a été proposé [2] pour déterminer, à partir de ces paramètres, le nombre d'atomes d'hydrogène v_H , d'atomes de tungstène v_W pouvant provenir de l'évaporation du tube de tungstène chauffé à haute température et de molécules d'hydrogène v_{H_2} incidents au niveau du substrat par seconde et par cm^2 . Le tableau B.2 résume les résultats de ces calculs, où T représente la température pour laquelle le taux de dissociation de H_2 est égal à 0.5, P_{H_2} la pression d'hydrogène dans l'enceinte et P_t la pression d'hydrogène dans le tube. v_{Si} correspond à une vitesse de dépôt de 1 Å/s.

P_{H_2} (Torr)	P_t (Torr)	T (K)	v_H ($\times 10^{13}$)	v_{H_2} ($\times 10^{15}$)	v_H/v_{Si}	v_{H_2}/v_{Si}	v_W/v_{Si} ($\times 10^{-7}$)
10^{-6}	0.05	2300	2.5	1.4	0.025	1.4	0.85
10^{-5}	0.5	2530	25	14	0.25	14	440
10^{-4}	5	2830	250	140	2.5	140	1000

Tableau B.2: résumé des caractéristiques du dispositif d'hydrogénation chauffé par effet Joule

Ce modèle aboutit aux conclusions suivantes :

- la pression d'hydrogène doit être égale ou supérieure à 10^{-5} Torr si l'on veut un rapport: nombre d'atomes d'hydrogène incidents sur nombre d'atomes de silicium incidents au niveau du substrat au moins égal à 25%;
- la température à l'intérieur du tube de tungstène doit être voisine de 2500 K;
- la contamination par le tungstène est négligeable dans ces conditions;
- l'inconvénient majeur de cette technique est le nombre élevé de molécules d'hydrogène frappant le substrat ($v_{H_2}/v_{Si} = 140$ avec $P_{H_2} = 10^{-4}$ Torr). Même si le coefficient de collage de ces molécules est très petit devant l'unité, le nombre élevé de chocs aura une grande influence sur la porosité du matériau.

B.3.1.3. Etude expérimentale

Afin de tester l'efficacité de ce dispositif, une étude a été réalisée sur des échantillons de silicium amorphe élaborés sous différentes conditions expérimentales. La conductivité électrique de ces échantillons a été mesurée au cours de différents recuits thermiques. En effet, la formation de liaisons Si-H influe considérablement sur la conductivité du silicium amorphe: ainsi une diminution éventuelle de la conductivité est reliée à la passivation des liaisons pendantes du silicium amorphe par des atomes d'hydrogène. Les mesures de conductivité à l'obscurité ont été effectuées in-situ dans la configuration coplanaire. Le silicium est déposé sur des substrats en verre munis d'électrodes en chrome séparées de 10 mm. L'épaisseur des films est de l'ordre de 1000 Å. Un picoampèremètre a permis de mesurer des résistances aussi élevées que $10^{13} \Omega$ grâce à un montage approprié éliminant les courants de fuite.

La procédure de recuit utilisée consistait à chauffer l'échantillon jusqu'à ce que la température de recuit désirée T_R soit atteinte puis à le refroidir immédiatement jusqu'à la température de référence (i.e. température ambiante ou de l'azote liquide). On effectuait alors un nouveau recuit à une température plus élevée et on répétait les mesures. Les vitesses de chauffage et de refroidissement durant ces différents cycles étaient de l'ordre de 2 K/min.

Cette étude a été effectuée en deux étapes :

- la figure B.7 résume les résultats de la première étape et montre que les valeurs de σ_{300K} ne sont pratiquement pas modifiées, que le film soit préparé dans des conditions de vide poussé (a) ou sous une pression d'hydrogène moléculaire (b). En revanche, l'utilisation du dissociateur (c) permet de diminuer la conductivité à l'obscurité de plusieurs ordres de grandeur et d'atteindre les valeurs nécessaires à l'obtention d'un bon matériau hydrogéné;

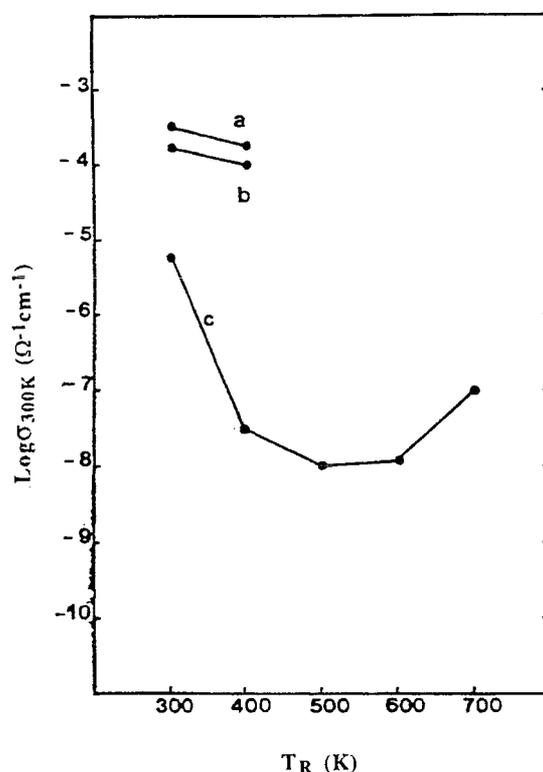


Figure B.7: variation de la conductivité à l'ambiante σ_{300K} en fonction de la température de recuit pour des échantillons de silicium amorphe préparés dans les conditions: a) sans hydrogène, b) $P_{H_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr (tube froid), c) $P_{H_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr (tube chaud)

- la seconde étape est la détermination de la température optimale du tube de tungstène. En effet, cette température doit être suffisante pour provoquer la dissociation des molécules mais il est inutile alors de chauffer davantage car on augmente les contraintes mécaniques dues à la dilatation du tube et également la vitesse d'évaporation du tungstène. On montre expérimentalement que le taux de dissociation est suffisamment élevé lorsque la température du tube est égale à 2400 K.

Influence de la pression d'hydrogène

Des films ont été préparés sous différentes pressions d'hydrogène, les autres paramètres expérimentaux étant maintenus constants ($T_{\text{substrat}} = 77$ K, $T_{\text{tube}} = 2400$ K). Les mesures électriques ont montré que σ_{300K} diminue lorsque la pression P_{H_2} augmente de 10^{-6} à 10^{-4} Torr, ce qui est en accord avec le fait que le nombre d'atomes d'hydrogène incidents est une fonction croissante de la pression.

B.3.2. La source d'ions ECR

Il s'agit d'un dispositif permettant d'obtenir un plasma (mélange d'ions, d'électrons, de neutres et de radicaux) lors de l'absorption d'un champ électromagnétique hyperfréquence ($f_{hyp} = 2.45$ GHz) par un gaz donné à faible pression ($10^{-5} \leq P \leq 10^{-3}$ Torr). Si la fréquence cyclotronique des électrons du plasma (f_{ce}) est égale à celle du champ électromagnétique exciteur f_{hyp} (phénomène de résonance cyclotron), une grande densité d'ions est produite dont une partie importante pourra être extraite. On réalise ainsi une source d'ions qui présente de nombreux avantages par rapport aux sources traditionnelles telles que les sources de type Kaufman [7], à titre d'exemple.

B.3.2.1. Principales caractéristiques de la source d'ions ECR

Certaines méthodes de préparation des couches de plus en plus élaborées, telles que l'épitaxie par jets moléculaires (MBE), ainsi que le nettoyage des surfaces des semiconducteurs utilisés en microélectronique ont nécessité le développement de nouvelles sources d'ions de faible énergie. La source d'ions ECR en est un bon exemple. Ses principales caractéristiques sont résumées ci-après:

- absence de filaments, de cathodes ou autres grilles de durée de vie limitée et qui présentent surtout le risque d'être une source éventuelle de contamination pour le système, notamment lors de l'utilisation de gaz réactifs;
- obtention d'un faisceau ionique homogène de faible énergie (10 à 25 eV) contrairement aux ions produits par plasma RF;
- fonctionnement dans une gamme de faibles pressions, généralement entre 10^{-5} et 10^{-3} Torr;
- obtention de fortes densités de plasma et donc de courants ioniques importants.

Les sources ECR sont de plus en plus utilisées dans des domaines d'application assez variés. Nous citerons, sans être exhaustifs:

- le développement d'une source d'ions ECR adaptée aux dépôts épitaxiés par jets moléculaires MBE [8];
- le nettoyage des substrats à l'aide d'un plasma ECR d'hydrogène avant le dépôt par ALE (Atomic Layer Epitaxy), MBE (Molecular Beam Epitaxy) ou CBE (Chemical Beam Epitaxy) [9];
- la croissance sur des substrats maintenus à la température ambiante de couches minces de silicium amorphe hydrogéné dopé ayant des propriétés comparables à celles des couches préparées par décomposition de silane ou par pulvérisation [10];

- la formation de couches diélectriques de dioxyde de silicium (SiO_2) et de nitrure de silicium (SiN_x) à la température ambiante, assistée par un plasma ECR d'oxygène ou d'azote sous un flux de silane [11]
- l'oxydation durant la croissance de couches supraconductrices à l'aide d'un plasma ECR d'oxygène [12,13].

B.3.2.2. Description et principe de fonctionnement

Le dispositif se compose principalement d'un générateur de micro-ondes de fréquence fixe $f_{\text{hyp}} = 2.45$ GHz et d'une chambre de décharge où est généré et entretenu le plasma.

Le circuit générateur de micro-ondes comprend un tube magnétron constitué d'une cathode (filament de W) et d'une anode concentrique sous forme cylindrique avec une géométrie particulière. Les électrons émis par la cathode sont accélérés grâce à une différence de potentiel de 2000 V et sont soumis à un champ magnétique intense (1000 G) de direction parallèle au filament (cathode). La puissance totale produite par le tube magnétron est donnée par: $P = I_e \cdot V$, où I_e est le courant d'émission et V la d.d.p entre l'anode et la cathode. Une fraction importante de cette puissance (60%) peut être récupérée à la sortie du tube sous forme de puissance micro-onde, tandis que le reste (40%) est transporté par les électrons qui atteignent l'anode.

La puissance micro-onde ainsi créée est transmise à l'aide d'un guide d'ondes vers la chambre à décharge (ou réacteur). Une partie de cette puissance est absorbée et la différence est réfléchi vers le tube magnétron. Les pertes de puissance par réflexion deviennent importantes s'il y a mauvaise "adaptation d'impédance" entre d'une part, le générateur (magnétron) et d'autre part, le plasma et les lignes de transmission. La puissance réfléchi se dissipe sous forme de chaleur au niveau du tube magnétron et peut contribuer à sa détérioration. Pour éviter ces inconvénients, un isolateur est placé juste après le tube (figure B.8). De plus ce dernier est continuellement refroidi par ventilation. Dans le cas de la source d'ions Astex que nous avons utilisée, la puissance maximale transmise P_{tr} est égale à 250 W. La puissance réfléchi $P_{\text{réf}}$ ($\leq 0.1P_{\text{tr}}$) est mesurée à l'aide de coupleurs bidirectionnels.

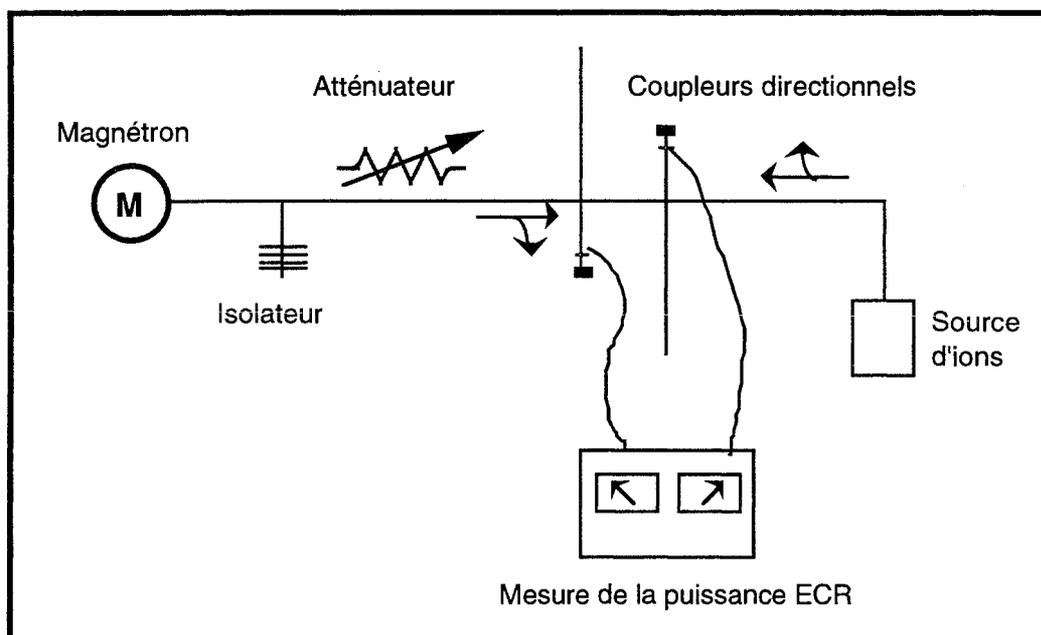


Figure B.8: schéma du circuit micro-onde

La chambre à décharge (figure B.9) se trouve à l'extrémité d'un tube en acier inoxydable de longueur 42.5 cm et de diamètre externe 8 cm. Les parois de la chambre sont en quartz.

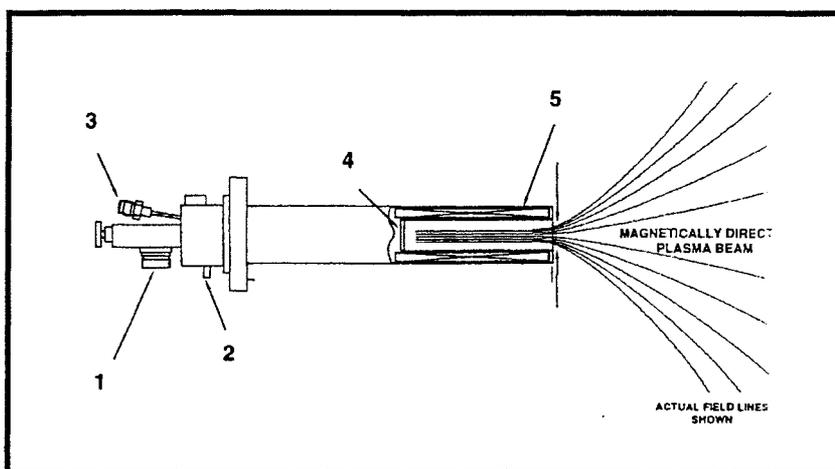


Figure B.9: schéma de la chambre à décharge du canon à ions Astex

- | | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 1: entrée de la puissance micro-onde | 2: entrée de l'eau de refroidissement |
| 3: entrée du gaz de décharge | 4: fenêtre en quartz |
| 5: solénoïde | |

La chambre est scellée à une de ses extrémités par une fenêtre étanche en quartz par laquelle "pénètre" l'énergie micro-onde, et est terminée par une ouverture de diamètre 1 cm d'où émerge le faisceau ionique produit. Une bobine (solénoïde) entoure la chambre à décharge et crée un champ magnétique statique axial. Le rôle de ce champ magnétique est d'enrouler les trajectoires des électrons pour augmenter le nombre de collisions électron-neutre et de confiner le plasma au centre de la chambre afin de chauffer le moins possible ses parois. La valeur de son induction devra par ailleurs être telle que la résonance cyclotronique se produise. L'énergie électromagnétique absorbée est cédée aux électrons et sert à les accélérer, ce qui produit l'excitation et l'ionisation des molécules de gaz.

Lorsqu'il y a égalité entre la fréquence du champ exciteur f_{hyp} et la fréquence de cyclotron des électrons f_{ce} , un maximum d'énergie est cédée aux électrons et la production d'ions devient très efficace. La fréquence de résonance étant reliée à l'induction du champ magnétique statique par la relation $f_{ce} = eB/2\pi m = 2.45 \text{ GHz}$, où m est la masse de l'électron et e sa charge, il suffit d'ajuster l'induction à la valeur $B = 875 \text{ G}$ pour que soit satisfaite la condition de résonance cyclotron. La source d'ions ECR opère dans ces conditions et des densités de plasma de 10^{11} à $10^{12}/\text{cm}^3$ sont obtenues.

Pour la plupart des gaz usuels, environ 10% des particules sont ionisées, le reste est formé d'espèces atomiques, de neutres excités et de radicaux. L'énergie des ions varie de 10 à 25 eV dans le domaine de pressions [2×10^{-3} , 10^{-4} Torr]. En fonction de certains paramètres dont la puissance, le flux gazeux, la pression partielle et la nature du gaz utilisé, la source d'ions ECR Astex peut produire des courants ioniques de plusieurs dizaines de mA. Ces ions sont guidés vers le substrat par les lignes de force du champ magnétique statique.

La densité de courant ionique à la sortie de la source s'écrit [14] :

$$(B.2) \quad J_i = 0.6en_e \sqrt{\frac{kT_e}{M_i}} = Kn_e \sqrt{T_e}$$

où n_e est la densité électronique, T_e la température électronique² et M_i la masse de l'espèce ionique i .

² c'est la température "cinétique" souvent exprimée en eV : $T_e = kT = 1 \text{ eV}$ correspond à une température absolue de 11594 K. Pour un gaz maxwellien, $T_e = \frac{2}{3} \bar{W}$ où \bar{W} est l'énergie cinétique moyenne.

Application.

Si on considère que les paramètres du plasma (n_e et T_e) ne changent pas pour une même puissance ECR, que l'on utilise comme gaz de décharge de l'hydrogène ou son isotope le deutérium, nous avons :

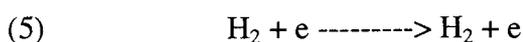
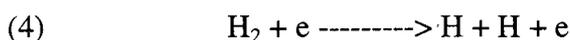
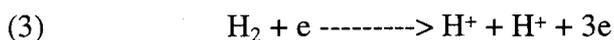
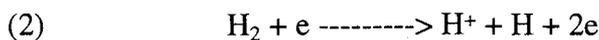
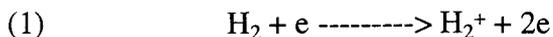
$$(B.3) \quad J_{H^+} = \sqrt{2} J_{D^+}$$

Il est possible d'obtenir un flux d'ions plus important atteignant le substrat en polarisant ce dernier ou en le rapprochant de la source. Un autre moyen consiste à disposer un aimant auxiliaire dans l'axe du substrat (mais à l'extérieur de l'enceinte sous vide) afin de faire converger les lignes de champ issues de la source d'ions sur le substrat. On montre [15] que le courant ionique peut être multiplié par un facteur 15 grâce à ce montage. Pour la plupart des gaz, une densité de courant de 0.1 à quelques mA/cm² peut être obtenue au niveau du substrat pour une puissance micro-onde de l'ordre de 250 W³.

B.3.2.3 Composition d'un plasma d'hydrogène

Parmi les particules ionisées du plasma d'hydrogène, l'ion H⁺ est l'espèce dominante. Il est obtenu suivant une ionisation en une, deux ou trois étapes. L'expérience montre qu'en plus des ions H⁺, on trouve dans le plasma ECR une proportion non négligeable d'ions H₂⁺ et H₃⁺. La répartition entre ces diverses espèces d'ions évolue en fonction des conditions expérimentales (pression d'hydrogène, densité de plasma, etc.).

Nous avons résumé ci-après les principaux processus de collisions inélastiques possibles lors d'une décharge par plasma dans l'hydrogène [16,17].



³0.1 mA/cm² dans nos expériences

- (6) $H_2^+ + e \longrightarrow (H_2^+)^* + e \longrightarrow H^+ + H + e$
- (7) $H_2^+ + e \longrightarrow H^+ + H^+ + 2e$
- (8) $H + e \longrightarrow H^+ + 2e$
- (9) $H + e \longrightarrow H^*(2s) + e$
- (10) $H^*(2s) + e \longrightarrow H^+ + e$
- (11) $H + e \longrightarrow H^*(2p) + e$
- (12) $H^*(2p) + e \longrightarrow H^+ + e$
- (13) $H_2^+ + H_2 \longrightarrow H_3^+ + H$
- (14) $H_2^+ + H_2 \longrightarrow H_2 + H + H^+$
- (15) $H_3^+ + e \longrightarrow H^+ + 2H + e$
- (16) $H_3^+ + e \longrightarrow 3H$

$H^*(2s)$ représente l'état fondamental métastable et $H^*(2p)$ l'état excité

L'ion H^+ peut être formé:

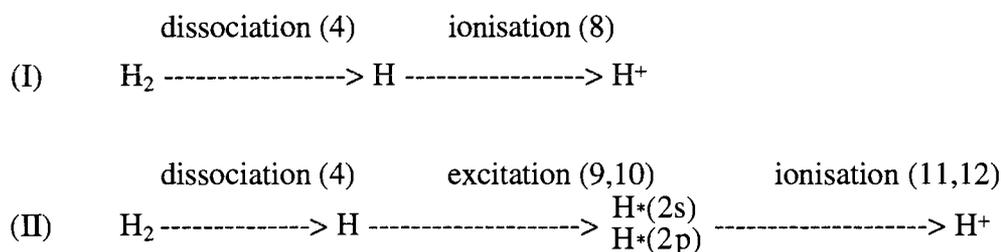
- à partir de la molécule H_2 par l'intermédiaire des réactions (2) et (3);
- à partir de l'ion H_2^+ par l'intermédiaire des réactions (6), (7) et (14);
- à partir de l'ion H_3^+ par l'intermédiaire de la réaction (15).

Si l'on suppose que l'énergie des électrons a une distribution maxwellienne dont la valeur moyenne $\bar{E} = \frac{3}{2}kT_e$ est toujours de l'ordre de quelques eV, T_e étant la température électronique, les réactions prépondérantes seront celles qui auront un seuil énergétique d'apparition très bas et une section efficace importante près du seuil.

A la lumière de ces critères, on peut montrer que le rendement des réactions (2, 3, 6, et 7) n'est pas très élevé. Les réactions (14) et (15) pourraient conduire à la production d'un nombre significatif de H^+ mais leur rendement est liée à la production des ions H_2^+ et H_3^+ par

les réactions respectives (1) et (13). Cependant, il s'avère que la réaction (1) et à plus forte raison la réaction (13) sont de faible rendement car ne satisfaisant pas aux critères énoncés ci-dessus.

On est alors amené à considérer les processus en deux ou trois étapes permettant d'obtenir les ions H^+ à partir de la molécule H_2 . Ces processus sont schématisés ci-après:



On montre que c'est plutôt le processus (I) qui contribue de manière significative à la création des protons H^+ .

B.3.2.4. Etude expérimentale du plasma ECR d'hydrogène

Afin de mettre au point le procédé d'hydrogénation des couches de silicium amorphe par plasma ECR, de nombreux essais furent nécessaires pour déterminer les conditions expérimentales produisant un matériau de bonne qualité. Durant ces essais, nous avons fait varier les paramètres suivants:

- la température du substrat (T_s): entre 20 °C et 360 °C;
- la polarisation appliquée au substrat (V_s) : -235, -85 et 0 volts;
- la puissance délivrée (P_{ECR}) : entre 100 et 225 W.

La qualité des couches a-Si:H est testée systématiquement après leur élaboration à l'aide de la spectrométrie TDS et de la spectrométrie infrarouge. On s'est en particulier intéressé au degré de densification du matériau, à sa sensibilité vis-à-vis de l'oxygène et aux modes d'incorporation de l'hydrogène.

Au cours des premiers essais, du deutérium (D_2) fut utilisé à la place de l'hydrogène et ce, pour éviter la contamination des échantillons par la décomposition de la vapeur d'eau résiduelle. Une fois cette contamination réduite, l'étude s'est poursuivie sur les couches hydrogénées. Il faut cependant noter que, comparativement au plasma d'hydrogène, le plasma de deutérium est beaucoup plus stable et plus reproductible.

Effet de la polarisation V_s et de la puissance P_{ECR}

Nous avons étudié l'évolution du flux d'ions incidents sur le substrat en fonction de la polarisation pour différentes valeurs de la puissance P_{ECR} , dans le cas d'un plasma H_2 et d'un plasma D_2 . Cette évolution est représentée sur les figures B.10 et B.11 où l'on constate que le mode de plasma change au-delà d'une certaine valeur de P_{ECR} ($\approx 180W$).

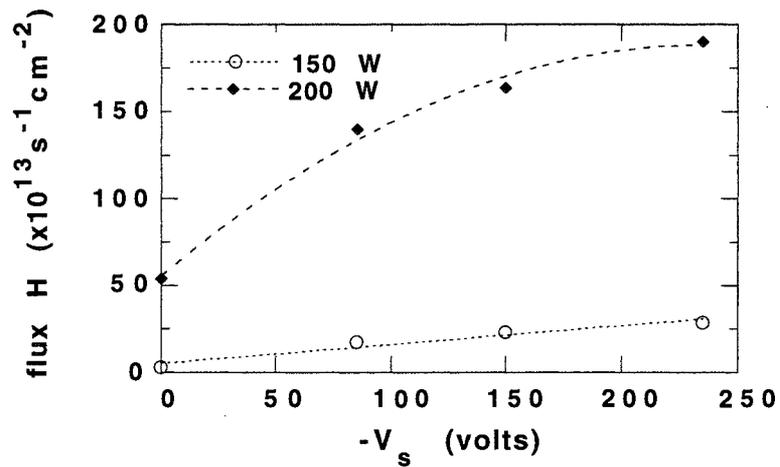


Figure B.10: variation du flux d'ions hydrogène avec la polarisation du substrat pour deux valeurs de la puissance P_{ECR}

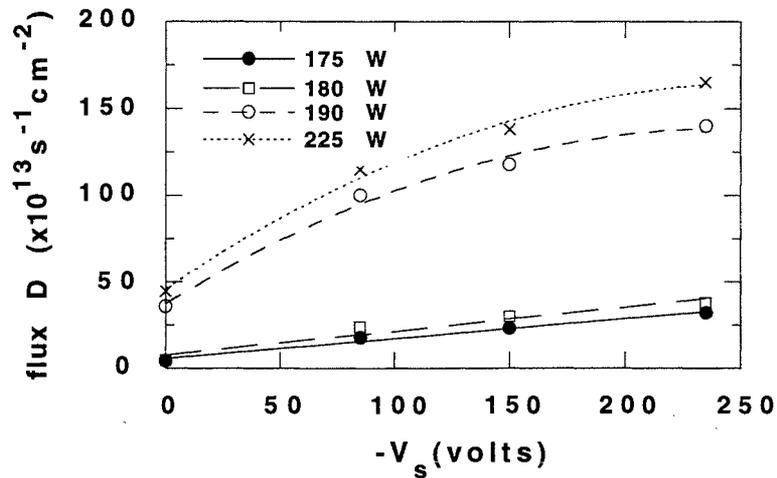


Figure B.11: variation du flux d'ions deutérium avec la polarisation du substrat pour diverses valeurs de la puissance P_{ECR}

On constate que pour $P_{\text{ECR}} \leq 180$ W, le flux d'ions varie approximativement linéairement avec la tension de polarisation alors que pour $P_{\text{ECR}} > 180$ W, cette variation suit une loi polynomiale.

Une étude détaillée traitant de l'influence des conditions expérimentales sur les propriétés du silicium amorphe est exposée plus loin (§ B.4.2.1 et § B.5.3.2).

B.4. Etude du silicium amorphe hydrogéné par TDS

B.4.1. Rappels bibliographiques

Les premières études consacrées à l'effusion d'hydrogène à partir d'échantillons de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) ont été réalisées en 1975 par Triska *et al.* [18].

La plupart des études TDS rapportées dans la littérature concernent des échantillons a-Si:H préparées à partir de la décomposition du gaz silane (SiH_4) dans une décharge RF car ce type d'échantillons présentent les meilleures performances photoélectriques [19-24]. Un certain nombre d'études ont toutefois été consacrées aux échantillons a-Si:H élaborés par pulvérisation cathodique dans un mélange Ar- H_2 [25-30]. Très peu d'études TDS ont été consacrées au silicium amorphe hydrogéné préparé par évaporation.

Nous avons jugé utile d'exposer, dans cette partie, les principaux résultats TDS obtenus dans la littérature sur des échantillons a-Si:H non dopés élaborés par décomposition de silane. Nous examinerons ensuite l'influence du dopage sur l'évolution d'hydrogène. Enfin une étude comparative par TDS faite sur des échantillons a-Si:H préparés par trois méthodes différentes (décomposition de silane, pulvérisation et évaporation) sera décrite.

B.4.1.1. Le silicium amorphe hydrogéné préparé par décomposition de silane

a.- matériau non dopé

L'allure des spectres d'effusion d'hydrogène à partir de couches a-Si:H préparées par décomposition de silane est sensible à la température des substrats T_s sur lesquels sont déposées les couches. On distingue deux domaines de T_s pour lesquels les spectres d'effusion sont différents: $T_s < 200$ °C et $T_s \geq 200$ °C (figure B.12).

Les spectres d'effusion H_2 des couches déposées sur des substrats avec $T_s < 200 \text{ }^\circ\text{C}$ présentent généralement deux pics situés à des températures différentes [31]:

- un premier pic situé du côté des basses températures ($T_p \approx 380 \text{ }^\circ\text{C}$) que nous noterons par la suite **pic BT**;
- un deuxième pic à plus haute température ($T_p \approx 550 \text{ }^\circ\text{C}$) noté **pic HT**.

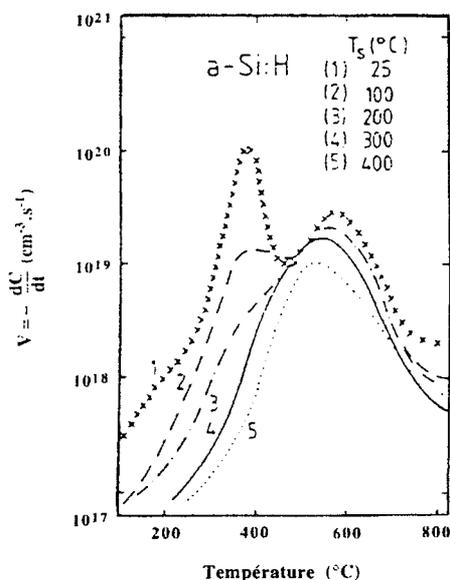


Figure B.12: évolution du spectre d'effusion d'un échantillon a-Si:H non dopé en fonction de la température du substrat (d'après [31])

Les spectres correspondant à $T_s \geq 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ne se composent plus que d'un seul pic (le pic HT), le pic BT n'existant plus.

En plus de ces deux pics, certaines études [23] rapportent la présence d'un pic d'évolution vers $700 \text{ }^\circ\text{C}$ qui serait lié à la cristallisation du matériau amorphe.

De manière générale, la vitesse d'effusion de l'hydrogène dans le silicium amorphe est déterminée par les processus suivants:

- i. la rupture des liaisons Si-H conduisant à la libération de l'hydrogène atomique;
- ii. la diffusion de l'hydrogène atomique vers la surface;
- iii. la recombinaison en surface des atomes d'hydrogène.

Si le matériau amorphe est peu compact et contient de nombreuses surfaces internes, le pic d'effusion traduit alors la désorption de l'hydrogène lié aux atomes de silicium sur ces surfaces. Par conséquent:

- le pic BT est associé [32] à la désorption de l'hydrogène moléculaire à partir d'une structure amorphe peu dense composée de nombreuses cavités interconnectées. L'origine de cette structure peu compacte a été attribuée [33] à la présence d'une forte concentration d'hydrogène. L'existence de cette microstructure a été démontrée par des mesures de densité [32,34], de diffusion de neutrons [35] et par spectroscopie infrarouge [33].

- le pic HT est, quant à lui, associé à une structure beaucoup plus compacte où la diffusion des atomes d'hydrogène vers la surface, suivie de leur recombinaison pour former H_2 , y est dominante [32].

Un certain nombre d'expériences permettent d'identifier le processus physique dominant (diffusion ou désorption) correspondant à un pic d'effusion donné. Une méthode assez simple [23] consiste à comparer les spectres d'effusion de couches a-Si:H préparées dans les mêmes conditions mais avec des épaisseurs différentes: lorsque l'épaisseur de la couche a-Si:H augmente, le pic d'effusion de l'hydrogène se déplace vers les hautes températures si le processus de diffusion est dominant car l'hydrogène diffuse alors sur de plus grandes distances.

Une autre méthode expérimentale plus probante [33,36] consiste à suivre la sortie de l'hydrogène et du deutérium à partir d'une structure sandwich dans laquelle une couche mince de silicium deutérié est insérée entre deux autres couches de silicium hydrogéné (figure B.13).

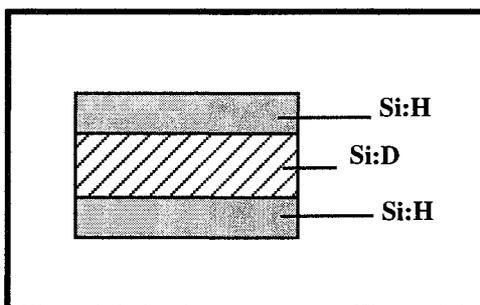


Figure B.13: schéma de la structure utilisée pour la détermination du processus cinétique d'effusion

Dans une telle structure, si le processus de diffusion est dominant, l'effusion de l'espèce D_2 se produira à une température plus élevée que celle de l'espèce H_2 et ce à cause de la longueur de diffusion du deutérium qui y est plus grande.

De plus, l'analyse comparative des spectres d'effusion de H_2 , D_2 et HD permet de déterminer la nature des espèces diffusantes, qui peuvent être de l'hydrogène (deutérium) atomique ou moléculaire:

- si les vitesses d'effusion des espèces H_2 et D_2 sont importantes devant celle de l'espèce HD qui provient des interfaces Si:H/Si:D et de l'interaction de l'hydrogène (deutérium) diffusant avec le deutérium (hydrogène) lié, alors les espèces diffusantes sont principalement de l'hydrogène et du deutérium moléculaires;

- dans le cas de figure où ce sont les atomes d'hydrogène (deutérium) qui sont l'espèce diffusante dominante, une fraction importante de HD est détectée par suite de la recombinaison des atomes H et D qui a lieu en surface. Dans cette hypothèse, si (dC_H/dt) et (dC_D/dt) sont les vitesses d'effusion de H_2 et D_2 respectivement, la vitesse de sortie de HD obéit à la relation:

$$(B.4) \quad \frac{dC_{HD}}{dt} = 2 \sqrt{\left(\frac{dC_H}{dt}\right)\left(\frac{dC_D}{dt}\right)}$$

Ainsi la comparaison des vitesses d'effusion de HD, calculée d'après la relation (B.4) et mesurée sur le spectre expérimental, permettra de déterminer la nature des espèces diffusantes.

Les résultats obtenus pour une structure sandwich du type (a-Si:H/a-Si:D/a-Si:H) où les températures de substrat utilisées sont $T_s \approx 25 \text{ °C}$ et $T_s \approx 300 \text{ °C}$ sont résumés ci-après:

- l'égalité entre les vitesses (dC_{HD}/dt) calculée et mesurée et les positions relatives des pics HT de H_2 et de D_2 ($T_p(D_2) > T_p(H_2)$) montrent que le pic HT, généralement compris entre 500 et 600 °C, doit être associé à un processus de diffusion d'hydrogène atomique;

- en ce qui concerne le pic BT ($T_p \approx 380 \text{ °C}$), les maxima des courbes d'effusion de H_2 et de D_2 coïncident, ce qui peut correspondre à un processus de diffusion très rapide non dominant. Mais la vitesse d'effusion expérimentale de HD est beaucoup plus faible que la vitesse déterminée par calcul, donc le phénomène de diffusion d'atomes H et D et leur recombinaison en surface n'est pas dominant. Le pic BT, comme nous l'avons déjà mentionné, a bien pour origine un processus de désorption d'hydrogène (de deutérium) à partir des liaisons SiH_2 présentes sur les surfaces internes (cavités). Après la désorption, il y a reconstruction des liaisons Si-Si et suppression des cavités, ce qui rend la structure plus compacte.

b.- Matériau dopé

Le dopage, en particulier celui de type p, a une influence considérable sur les spectres d'effusion du silicium amorphe hydrogéné.

A ce titre, une étude faite par Beyer *et al.* [24] sur des échantillons a-Si:H préparés par décomposition de silane et déposés sur des substrats maintenus à $T_s \approx 300 \text{ °C}$, montre que le pic HT se décale vers les basses températures à mesure que le niveau de dopage de type p augmente. Ainsi, une incorporation de 10 ppm de dopant (B_2H_6) induit un déplacement de 30 à 40 °C vers les basses températures alors que pour un niveau de dopage de l'ordre de 10^4 ppm, le pic HT se retrouve vers 400 °C (figure B.14). Le dopage de type n n'induit pas un déplacement appréciable du même pic. Le déplacement du pic HT vers les faibles températures et qui est associé à des coefficients de diffusion élevés, n'a pas pour cause principale la

présence seule des dopants puisqu'on retrouve les spectres d'effusion des couches de silicium amorphe non dopé quand il y a compensation (i.e. présence simultanée et en quantités égales des dopants de type n et p). Ce déplacement s'expliquerait plutôt par la position relative qu'occupe le niveau de Fermi dans chaque cas [37].

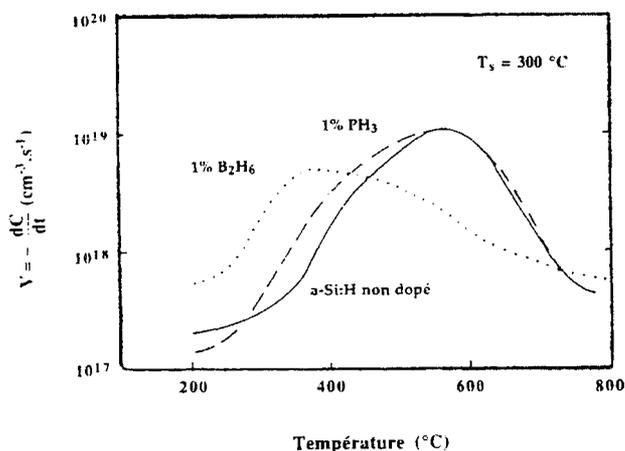


Figure B.14: influence du dopage sur l'allure du spectre d'effusion d'un échantillon a-Si:H préparé à 300 °C (d'après [36])

Contrairement aux couches a-Si:H non dopées et également préparées à la même température de substrat $T_s \approx 300$ °C, la position du pic HT pour les échantillons dopés p ne dépend pas de l'épaisseur de la couche. En d'autres termes, le processus de diffusion ne semble pas contrôler l'effusion de l'hydrogène dans ce cas. De même, des tentatives d'interprétation des spectres d'évolution par un processus de désorption en surface n'ont pas abouti. Une interprétation a été avancée. Elle expliquerait cet effet par la nature granulaire du matériau a-Si:H dopé p où les joints de grain permettraient une diffusion rapide de l'hydrogène [38].

B.4.1.2. Etude comparative des spectres TDS H_2 pour des échantillons a-Si:H préparés par d'autres méthodes: cas de la pulvérisation et de l'évaporation

Cette partie rapporte une étude TDS comparative [36] faite sur des échantillons de silicium amorphe préparés suivant trois procédés différents : **1.** décomposition de silane (échantillons **GD**), **2.** pulvérisation cathodique en présence d'un plasma Ar- H_2 (échantillons **PLV**), **3.** évaporation en présence d'un flux d'hydrogène (ou de deutérium) moléculaire (échantillons **EV1**) ou d'ions H^+ (D^+) énergétiques (échantillons **EV2**).

L'étude a été faite pour deux températures de dépôt distinctes: $T_s = 25$ °C et $T_s = 300$ °C.

a.- Couches préparées à $T_s = 25\text{ °C}$

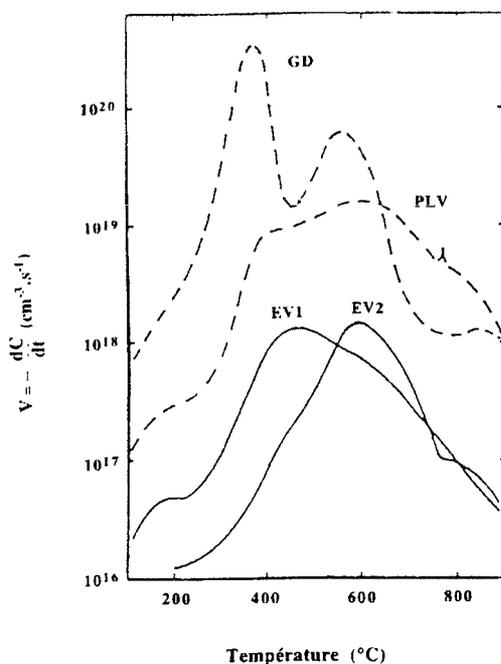


Figure B.15: comparaison entre les spectres d'effusion de trois types d'échantillons préparés à 25 °C par décomposition de silane (GD), par pulvérisation cathodique (PLV), par évaporation en présence d'hydrogène moléculaire (EV1) ou en présence d'ions H^+ (EV2)

La figure B.15 montre les spectres d'évolution H_2 (ou D_2) des trois types d'échantillons élaborés à $T_s = 25\text{ °C}$.

On remarque que l'allure générale des spectres est différente mais, néanmoins, on note la présence des deux pics typiques (le pic BT et le pic HT) qui sont cependant bien moins nets dans le cas des échantillons pulvérisés, et la présence d'un seul pic principal dans le cas des échantillons EV. D'autres différences importantes peuvent également être relevées:

- i. le pic principal relatif aux couches EV1 se situe vers $T_p \approx 400\text{ °C}$ alors que celui relatif aux couches EV2 se situe vers $T_p \approx 600\text{ °C}$. Ce résultat montre que les matériaux obtenus par évaporation en présence d'ions H^+ ont une structure beaucoup plus dense et contiennent donc beaucoup moins de surfaces internes;
- ii. le spectre de la couche pulvérisée présente un pic très étroit entre 700 et 800 °C qui correspondrait à un départ brutal d'hydrogène suite à la cristallisation du matériau. Ce pic de cristallisation est toutefois absent des spectres des deux autres types de matériaux.

b.- Couches préparées à $T_s = 300\text{ °C}$

Lorsqu'on compare les spectres des trois types d'échantillons dans ce cas (figure B.16), on constate tout d'abord que le pic d'évolution d'hydrogène des couches GD est situé à plus basse température par rapport aux pics des couches PLV et EV. De même, on note que le spectre relatif aux échantillons EV1 ne comporte plus qu'un épaulement vers 400 °C et un pic principal

aux alentours de 600 °C, ce qui indique que ce type de matériau tend à se densifier lorsqu'on augmente la température du substrat tout en s'appauvrissant en hydrogène.

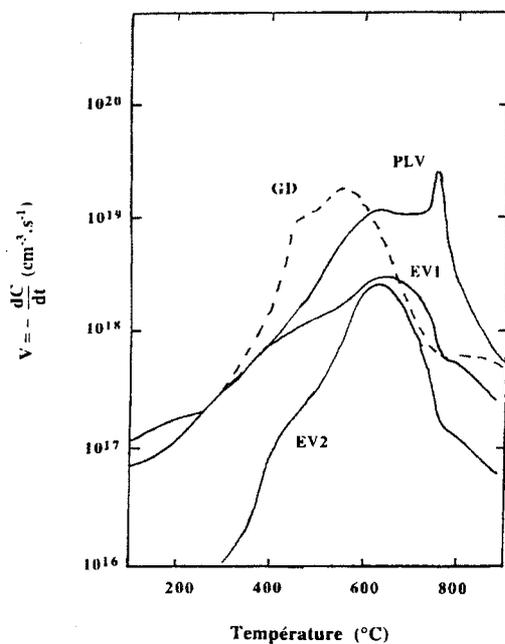


Figure B.16: comparaison entre les spectres d'effusion de trois types d'échantillons préparés à 300 °C par décomposition de silane (GD), par pulvérisation cathodique (PLV), par évaporation en présence d'hydrogène moléculaire (EV1) ou en présence d'ions H⁺ (EV2)

Le fait que le pic d'évolution associé aux échantillons GD se situe à une température plus basse que celle des pics relatifs aux échantillons PLV et EV, peut être expliqué dans le cadre d'un modèle où la diffusion de l'hydrogène a lieu via la formation et la dissociation des liaisons Si-H. Dans leur mouvement de diffusion, les atomes d'hydrogène sont capables de briser les liaisons Si-Si, leur énergie d'activation de diffusion étant liée à l'énergie de dissociation de Si-H. Cette énergie de dissociation est en fait égale à l'énergie de la liaison Si-H (~ 3 eV) diminuée de l'énergie de reconstruction de la liaison Si-Si concomitante dont la valeur dépend du désordre avoisinant (distribution des angles et longueurs des liaisons voisines). Cette énergie de reconstruction est maximale dans le cas du silicium cristallin (~ 1.5 eV) et devient de plus en plus faible à mesure que le désordre augmente. Autrement dit, l'énergie de dissociation Si-H (et donc l'énergie d'activation de diffusion) devient plus importante quand le désordre augmente. On arrive à la conclusion que le désordre lié aux fluctuations des longueurs et des angles dans le matériau GD préparé à $T_s \approx 300$ °C y est beaucoup moins important si on le compare aux deux autres types d'échantillons puisque le pic d'évolution s'y situe à plus basse température (figure B.16).

B.4.2. Résultats expérimentaux

B.4.2.1. Présentation et analyse d'un spectre d'effusion typique d'hydrogène

Afin d'éviter toute pollution éventuelle des spectres d'effusion d'hydrogène durant une expérience TDS, et ce malgré un "bon" étuvage préalable de l'enceinte, une précaution

supplémentaire a été prise; elle consiste à étudier des échantillons de silicium amorphe deutériés et non hydrogénés. Cette précaution est également justifiée par la constatation que nous avons faite: même après un étuvage prolongé à haute température ($\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), si le tube de quartz libère une proportion négligeable d'hydrogène et de vapeur d'eau pour $T < 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, ces quantités deviennent beaucoup plus importantes au-delà de cette température comme le montre la figure B.17.

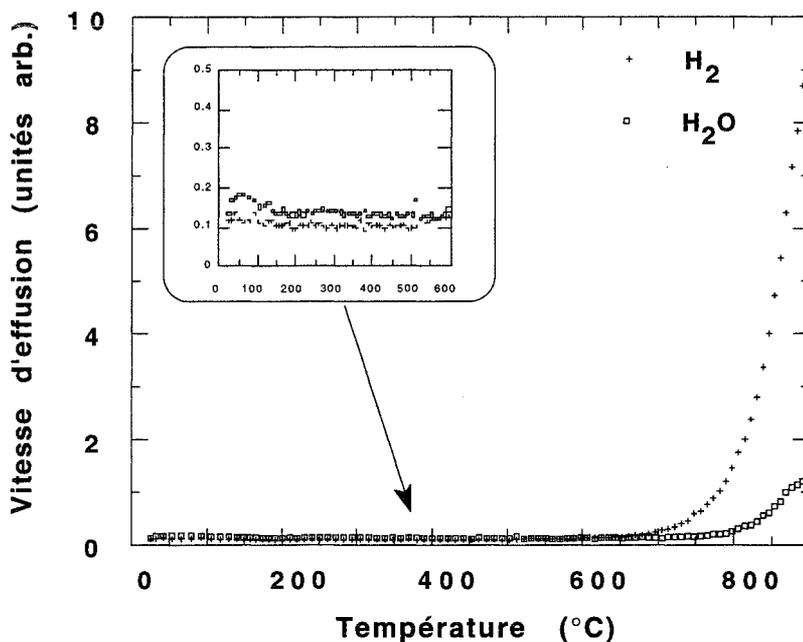


Figure B.17: spectres TDS (sans échantillon) de l'hydrogène moléculaire (H_2) et de la vapeur d'eau (H_2O) obtenus après un étuvage à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant une dizaine d'heures. Le même résultat est obtenu si le tube contient un substrat de verre ou de silicium cristallin

Comme nous l'avons précisé plus haut, la substitution isotopique (i.e. le remplacement de l'hydrogène par du deutérium) est indispensable et justifiée si l'on désire éviter toute contamination éventuelle des spectres, notamment par l'hydrogène désorbant des parois du tube à haute température et/ou par celui provenant de la décomposition de la vapeur d'eau résiduelle. De plus, si le matériau contient de nombreux défauts, il est susceptible d'adsorber une quantité relativement importante de vapeur d'eau après sa sortie de l'enceinte d'évaporation et son stockage à l'air ambiant. La décomposition de H_2O sur les surfaces internes donne vraisemblablement lieu à la formation fortuite de liaisons Si-H en plus des liaisons Si-D intentionnellement créées. Selon la concentration de ces liaisons Si-H, fonction des conditions de dépôt des couches, la désorption subséquente de molécules HD est plus ou moins importante. Afin d'éviter ces problèmes, les échantillons de silicium amorphe fraîchement préparés sont immédiatement stockés sous vide dans un dessiccateur en attendant leur transfert pour la réalisation d'une expérience. Nous avons représenté sur la figure B.18 les spectres typiques des entités D_2 , HD et H_2 qui désorbent d'un échantillon a-Si:D déposé sur un substrat

de verre maintenu à $T_s = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ sous une pression de deutérium $P_{D_2} \approx 4 \times 10^{-5} \text{ Torr}$. Ces spectres ont été relevés avec une vitesse de chauffage $\beta = 15 \text{ K/min}$. Le calcul du rapport des aires des courbes HD, H₂ et D₂ donne:

$$\frac{A(\text{HD})}{A(\text{D}_2)} \approx \frac{A(\text{H}_2)}{A(\text{D}_2)} \approx 0.13$$

Nous avons estimé qu'en moyenne, l'erreur sur le calcul de la concentration d'hydrogène (deutérium) à partir du spectre d'effusion est de l'ordre de 12%.

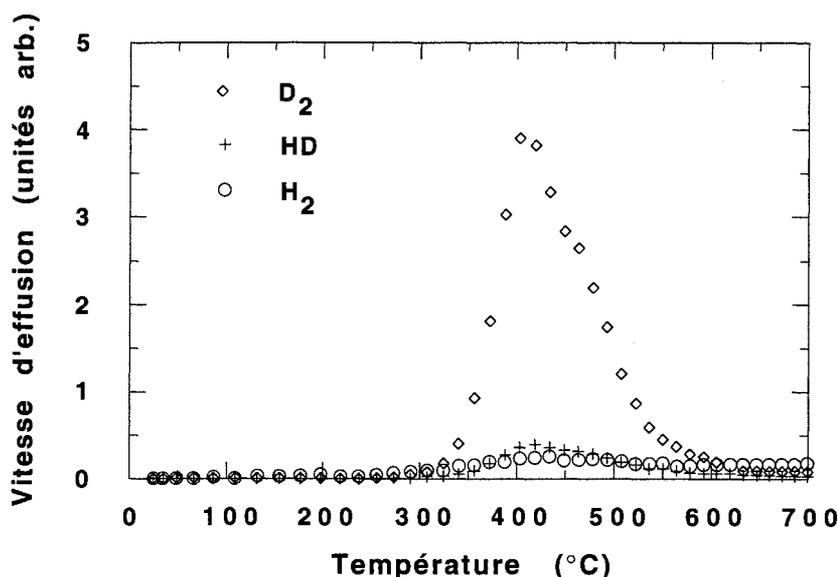


Figure B.18: comparaison des spectres HD, H₂ et D₂ dans le cas d'un échantillon a-Si:D

L'utilisation du deutérium, à la place de l'hydrogène, ne change pas la nature du processus physique d'effusion car la différence entre les énergies des liaisons Si-H et Si-D est inférieure à 1% [39].

Indépendamment de la méthode d'hydrogénation (deutération) utilisée (dissociation thermique d'hydrogène ou de deutérium moléculaires, ou plasma ECR), les spectres typiques d'effusion de nos couches déposées sur des substrats de verre se composent d'un pic principal dont la température du maximum se situe au voisinage de $T_p = (410 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ ⁴ et d'un pic moins net (épaulement) situé à une température plus élevée (460-480 °C). Cette deuxième composante du spectre devient plus visible et même dans certains cas prépondérante en fonction des conditions de préparation (température et polarisation du substrat notamment).

⁴pour une vitesse de chauffage β comprise entre 12 et 15 K/min

Un spectre typique d'effusion de deutérium (D_2) relevé à une vitesse de chauffage $\beta \approx 15$ K/min est représenté sur la figure B.19.

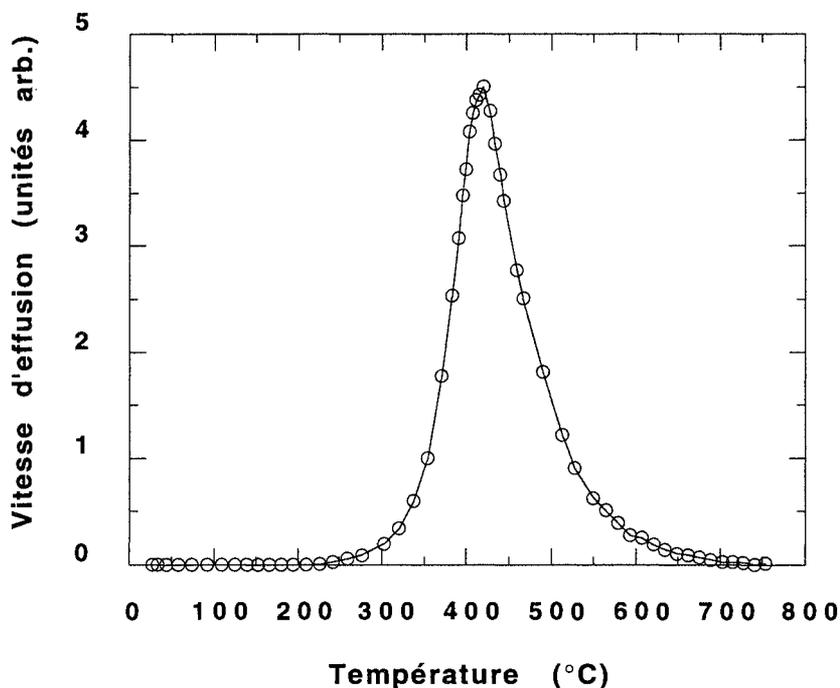


Figure B.19: spectre d'effusion typique d'un échantillon a-Si:D préparé dans les conditions expérimentales suivantes: $e = 2000 \text{ \AA}$, $T_s = 130 \text{ °C}$, $P_{ECR} = 200 \text{ W}$, $P_{D_2} = 4 \times 10^{-5} \text{ Torr}$

Ce spectre diffère de façon fondamentale des spectres usuels qui présentent deux pics distincts ou uniquement le pic HT [21,30,31,34]. A priori, il semble ne comporter qu'un seul pic dont la température du maximum est $T_p \approx 415 \text{ °C}$. La largeur à mi-hauteur de ce pic est $\Delta W_{1/2} \approx 97 \text{ °C}$.

Nous proposons, dans la suite de cette étude, d'analyser ce spectre par les méthodes exposées au paragraphe A.3.1.2 en *supposant* l'existence d'un pic unique.

a.- Nature de la cinétique d'évolution

Il s'agit de déterminer le processus limitatif de l'effusion d'hydrogène (deutérium) à partir des couches de silicium amorphe: désorption immédiate de molécules H_2 (D_2) suite à la rupture de liaisons Si-H présentes sur des surfaces internes ou diffusion d'atomes H (D) à travers le volume du matériau suivie de la formation puis de la libération de molécules H_2 (D_2). La réponse à cette question peut être fournie par la comparaison des spectres d'effusion de deux échantillons préparés dans les mêmes conditions mais avec des épaisseurs différentes. Cette

comparaison est montrée sur la figure B.20 où le spectre (a) est celui de la figure B.19 et le spectre (b) correspond à un échantillon d'épaisseur $e \approx 200 \text{ \AA}$. On y constate que la diminution de l'épaisseur n'affecte pas la forme du spectre et ne provoque pas son déplacement: la température du pic principal est toujours $T_p \approx 415 \text{ }^\circ\text{C}$.

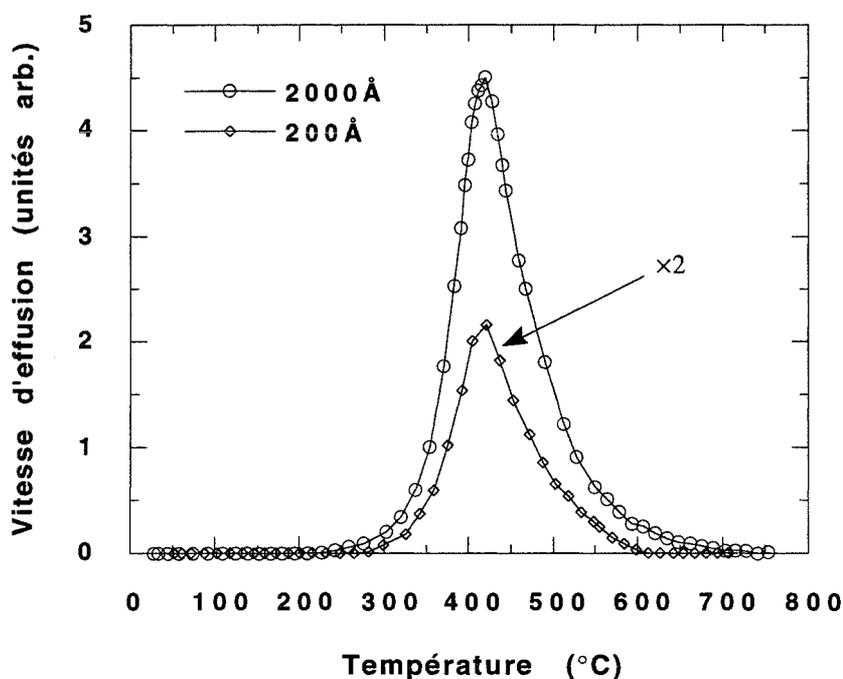


Figure B.20: influence de l'épaisseur de la couche de silicium sur la position et la forme du spectre d'effusion

Il apparaît donc que le pic principal du spectre de la figure B.19 ne correspond certainement pas à un processus de diffusion mais doit plutôt être associé à une cinétique de désorption comme le pic BT du silicium amorphe préparé par décomposition de SiH_4 ou par pulvérisation cathodique (voir § B.4).

b.- Détermination des paramètres cinétiques

Le spectre d'effusion typique (figure B.19) est supposé ne comporter qu'un seul pic de désorption dont on se propose de déterminer les caractéristiques.

i. Ordre n de la réaction de désorption

L'ordre n est le plus souvent déduit du tracé de $\text{Log}\left(-\frac{1}{C^n} \frac{dC}{dt}\right)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$). La courbe obtenue est une droite selon que $n = 1$ ou 2 .

Nous avons représenté ce tracé sur la figure B.21, dans le cas du spectre d'effusion que nous avons pris pour exemple.

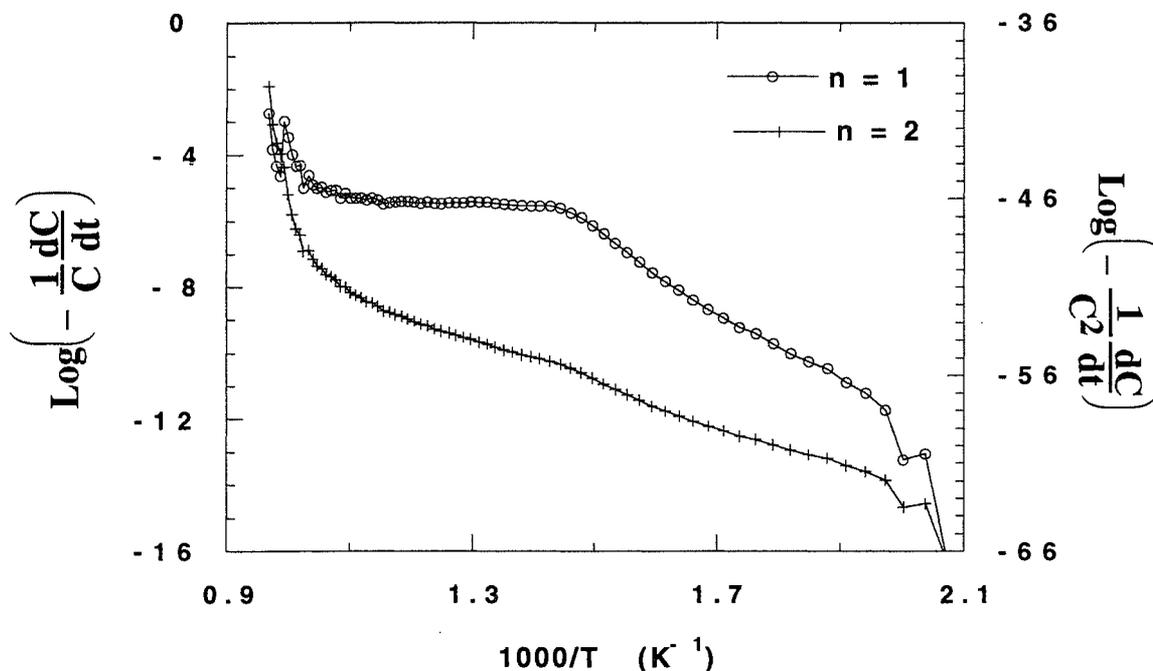


Figure B.21: détermination expérimentale de l'ordre de la réaction de désorption pour le spectre de la fig. B.19.

L'examen de ces courbes montre que la linéarité n'est pas parfaitement assurée dans le domaine global de températures quel que soit l'ordre n de la réaction. Cependant, les constatations suivantes méritent d'être signalées:

i. pour $T < T_p$, les deux courbes présentent deux segments de droites avec des pentes différentes dans 2 domaines de températures (entre 227 et 322 °C pour $n = 1$ et entre 227 et 338 °C pour $n = 2$).

ii. pour $T > T_p$, la pente de la courbe $n = 1$ est pratiquement nulle alors que celle de la courbe $n = 2$ est identique à celle du domaine de températures (227-338 °C) mais la linéarité se détériore vers les températures plus élevées.

La comparaison des deux courbes de la figure B.21 ne permet pas de trancher de manière rigoureuse quant à la valeur de l'ordre n mais on peut néanmoins, si l'on considère que la courbe $n = 2$ est approximativement une droite dans le domaine de températures (200-600 °C), en déduire que l'ordre de la réaction est égal à 2.

Il est également possible de simplement déterminer l'ordre n à partir de la valeur du rapport $\alpha = C_p/C_0$ (voir § A.3.1.1). Dans le cas de la figure B.19, $\alpha \approx 0.60$. Par conséquent, le pic devrait être d'ordre $n = 2$.

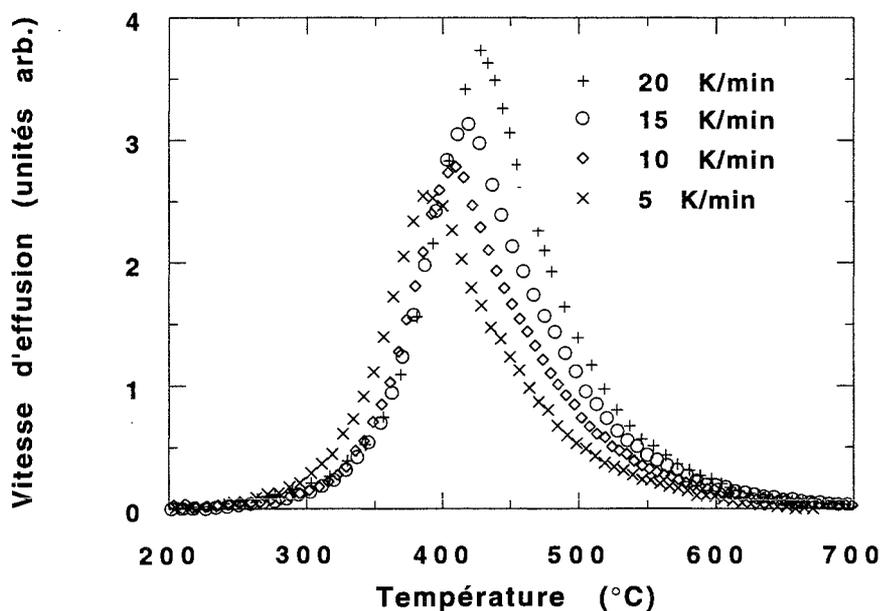
ii. Energie d'activation

L'énergie d'activation peut être calculée à partir de la figure B.21. En supposant que la courbe $n = 2$ est une droite dans l'intervalle de températures (200-600 °C), le calcul de la pente moyenne donne la valeur $E_d = 1.1$ eV conformément à la relation (A.39). De plus, l'intersection de cette droite avec l'axe $1/T = 0$ donne la valeur du facteur de fréquence: $\nu_2 = 4.6 \times 10^5$ s⁻¹.

L'énergie d'activation E_d et le facteur de fréquence ν associés à un processus de désorption supposé d'ordre 2 peuvent également être estimés à partir des méthodes de Falconer-Madix et CAW exposées au paragraphe A.3.1.2.

Méthode de Falconer-Madix

Nous rappelons que le principe de cette méthode est basé sur le relevé de plusieurs spectres



d'effusion pour différentes valeurs de β . Le tracé de $\text{Log}(\beta/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ est (en théorie) une droite dont la pente est proportionnelle à E_d .

La figure B.22 montre l'évolution des spectres d'effusion lorsque la vitesse de chauffage β varie.

Figure B.22: évolution des spectres obtenus avec différentes vitesses de chauffage β

La représentation de $\text{Log}(\beta/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ (figure B.23) donne une valeur $E_d \approx 1.3$ eV calculée à partir de la pente de la droite moyenne reliant les points expérimentaux.

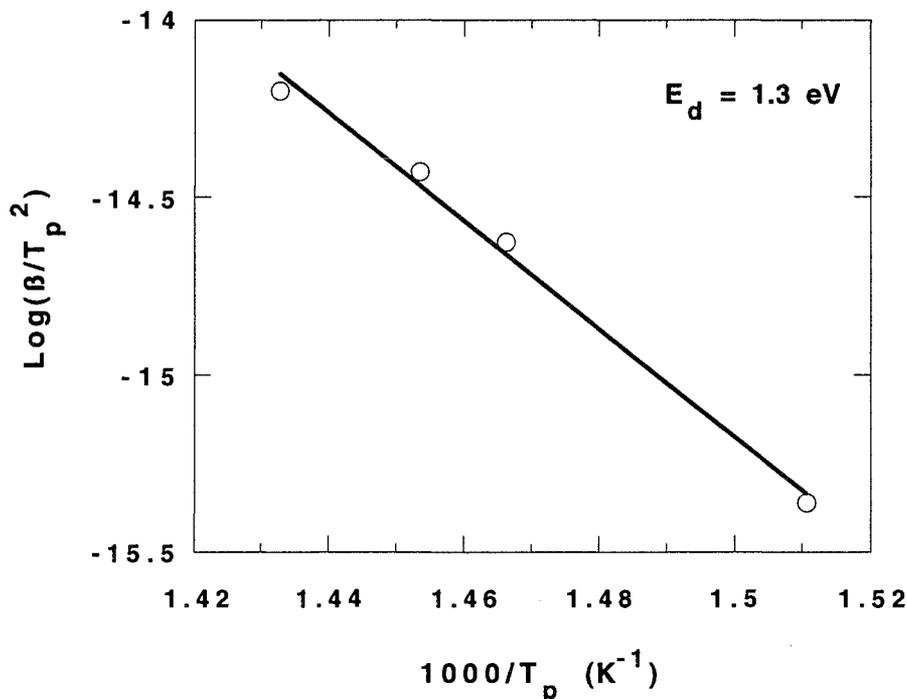


Figure B.23: détermination graphique de l'énergie d'activation par la méthode de Falconer-Madix

- Méthode CAW

Cette méthode permet, connaissant l'ordre n de la réaction de désorption (supposé, dans le cas qui nous intéresse, égal à 2), de calculer les autres paramètres cinétiques ainsi que les grandeurs thermodynamiques d'après la mesure directe des largeurs du pic à mi-hauteur ($\Delta W_{1/2}$) et aux 3/4 de hauteur ($\Delta W_{3/4}$). L'énergie d'activation E_d , le facteur de fréquence ν et les grandeurs thermodynamiques (ΔH^* , ΔS_{exp}^* et ΔG_{exp}^*) sont déterminés d'après les relations du tableau A.4, la relation A.71 et les relations A.17 et A.19, respectivement.

Les résultats du traitement du spectre d'effusion de la figure B.19 par la méthode CAW sont rassemblés dans le tableau B.3.

largeur du pic	E_d (eV)	ν_2 (s ⁻¹)	ΔH^* (eV)	ΔS^*_{exp} (eV/ K)	ΔG^*_{exp} (eV)
$\Delta W_{1/2}=97^\circ\text{C}$	1.4	8.3×10^7	1.4	-1.1×10^{-3}	2.07
$\Delta W_{3/4}=50^\circ\text{C}$	1.7	1.6×10^{10}	1.7	-6.7×10^{-4}	2.07

Tableau B.3: paramètres du spectre de la figure B.19 obtenus par la méthode CAW

Discussion

Bien que la méthode CAW donne la même valeur de l'enthalpie libre de désorption ΔG^*_{exp} (2.07 eV) selon que l'on considère dans les calculs $\Delta W_{1/2}$ ou $\Delta W_{3/4}$, les énergies d'activation $E_{d_{1/2}}$ et $E_{d_{3/4}}$ sont tout de même assez différentes. Il en est de même des valeurs du facteur de fréquence, de l'enthalpie et de l'entropie de désorption. Cette disparité semble signifier que l'hypothèse de départ consistant à considérer que le spectre d'effusion (figure B.17) ne se compose que d'un seul pic, est erronée. En effet, un calcul simple montre que les énergies $E_{d_{1/2}}$ et $E_{d_{3/4}}$ ne peuvent être égales que dans le cas où $\Delta W_{1/2} \approx 80^\circ\text{C}$, valeur inférieure à la largeur réelle du pic (97°C). Cela appuie l'hypothèse d'existence d'un second pic vers les températures plus élevées, hypothèse d'autant plus renforcée que la valeur du rapport C_p/C_0 (≈ 0.60) est anormalement grande.

En considérant la forme du spectre dans le domaine des températures supérieures à 500°C environ (figure B.19), et en la comparant avec la forme des spectres-types de la figure A.5, nous pouvons affirmer que ce second pic, s'il correspond à un processus physique de désorption, devrait alors être d'ordre $n = 2$.

Nous avons considéré que l'ordre du pic principal était égal à 2. Nous allons montrer que cette deuxième hypothèse est également fautive. Puisque le spectre total est, comme nous venons de le montrer, la somme de deux contributions: un pic principal ou pic BT ($T_p \approx 415^\circ\text{C}$) et un pic HT (dont la température du maximum n'est pas encore connue), la valeur de l'énergie d'activation E_d du pic BT calculée à partir de la largeur $\Delta W_{3/4}$ est certainement plus proche de la valeur réelle.

Calculons $E_{d_{3/4}}$ en supposant que le pic principal est d'ordre $n = 1$ d'après les relations du tableau A.5. On obtient: $E_{d_{3/4}} \approx 1.2$ eV. Par la méthode de Falconer-Madix, nous avons pu déterminer la valeur de l'énergie d'activation du pic principal: $E_d \approx 1.3$ eV. Par rapport à cette dernière valeur prise comme valeur de "référence", l'erreur commise sur le calcul

de E_d par la méthode CAW est de 8% si l'on suppose que $n = 1$ et de 30% dans le cas où l'on considère $n = 2$. Ce résultat nous amène donc à affirmer que le pic principal est d'ordre 1.

Conclusion

Le spectre d'effusion typique représenté sur la figure B.19 est en fait la somme de deux composantes:

- un premier pic bien visible ou pic BT ($T_p = 415$ °C) correspondant à un processus physique de désorption du premier ordre;
- un second pic moins net (en fait un épaulement) situé à plus haute température (pic HT) qui doit être d'ordre 2 s'il est associé à une cinétique de désorption.

c.- simulation mathématique

Les spectres d'effusion ont été simulés à l'aide d'un modèle basé sur la théorie d'Eyring (§ A.2.1) lorsque l'effusion d'hydrogène est limitée par un processus de désorption. Cette modélisation a été étendue au cas où l'évolution d'hydrogène est contrôlée par une cinétique de diffusion (§ A.3.2).

i. Description du programme informatique

1. introduction des données suivantes:

- dimensions de la couche de silicium (épaisseur, surface);
- vitesse de chauffage β .

2. calcul de la concentration totale d'hydrogène (deutérium) C_0 (atomes/cm³) dans la couche d'après l'aire totale du spectre d'effusion connaissant la constante de calibrage de l'hydrogène (deutérium) déterminée au paragraphe A.4.4.

3. si le spectre se compose de N pics ($N \geq 2$), la concentration totale C_0 s'écrit: $C_0 = \sum_{i=1}^N C_{0_i}$ où C_{0_i} est la concentration relative au pic (i). Pour chacun des pics, les paramètres suivants sont introduits:

- ordre n (s'il s'agit d'une réaction de désorption);
- concentration C_{0_i} ;
- température du maximum T_{p_i} ;

- énergie d'activation de désorption E_{d_i} ou de diffusion E_{D_i} .

4. dans le cas d'un processus de désorption, le programme calcule l'intégrale $I(T)$ dont l'expression est donnée par la relation (A.48) entre la température ambiante T_0 et une température donnée $T > T_0$, la valeur maximale de cette température étant choisie. Le pas de progression de la température est fixé à 0.1 °C. L'étape suivante consiste à calculer la valeur numérique du facteur de fréquence v_{1_i} ($= k_{1_i}$) ou v_{2_i} ($= k_{2_i} C_{0_i}$) d'après les relations A.70 ou A.71. Enfin, les valeurs de $I(T)$ et de v sont injectées dans l'une des expressions (A.49) ou (A.51) selon que $n = 1$ ou 2 , respectivement. Ainsi est calculée la valeur numérique de la vitesse d'effusion $V(T)$ correspondant à la température T . La représentation de $V(T)$ en fonction de la température donne la courbe de simulation théorique.

5. dans le cas d'un processus de diffusion, l'énergie d'activation E_D est évaluée d'après le tracé de $\text{Log}\left(\beta d^2 / k\pi^2 T_p^2\right)$ en fonction de $1/T_p$ (cf. relation A.94). Le facteur D_0 est calculé, après la détermination préalable de E_D , en utilisant la même relation. Enfin, $V(T)$ est calculée conformément à la relation (A.91) où le coefficient de diffusion est donné par l'expression (A.93).

La courbe de simulation théorique est ajustée au spectre expérimental, le cas échéant, en faisant varier simultanément (éventuellement) les paramètres cinétiques C_{0_i} , T_{p_i} et E_{d_i} (ou E_{D_i}) des divers pics.

Ce programme permet également d'accéder aux valeurs numériques de ΔH^* et ΔS_{exp}^* d'après les relations (A.17) et (A.19) et par conséquent à la valeur de l'enthalpie libre de désorption ΔG_{exp}^* .

ii. Application

Le programme que nous venons de décrire a été utilisé pour simuler le spectre d'effusion typique de la figure B.19.

Les données de départ sont les suivantes:

- nombre de pics $N = 2$;
- caractéristiques du pic n°1 (pic BT): $n = 1$, $T_{p_1} = 415$ °C et $E_{d_1} \approx 1.3$ eV;
- caractéristiques du pic n°2 (pic HT): non connues pour le moment.

Procédure de simulation:

Le calcul de la concentration totale à partir de l'aire du spectre donne: $C_0 = 6.73 \times 10^{21}$ atomes/cm³, ce qui correspond à 13 at.% environ⁵.

Soient C_{01} et C_{02} les concentrations du pic BT et du pic HT, respectivement. Ces concentrations doivent être telles que:

$$C_{01} + C_{02} = 6.73 \times 10^{21} \text{ atomes/cm}^3.$$

La simulation débute par l'ajustement du flanc gauche de la courbe expérimentale (donc du pic BT) par une courbe théorique de désorption d'ordre $n = 1$. Les valeurs de l'énergie d'activation et de la température du maximum sont celles préalablement déterminées: $E_{d1} \approx 1.3$ eV et $T_{p1} = 415$ °C. La valeur de C_{01} introduite est celle pour laquelle la courbe théorique passe le nombre maximal de points expérimentaux et impérativement par le sommet du pic. Un meilleur ajustement est éventuellement obtenu en variant légèrement la valeur de E_{d1} . Le résultat de cette simulation est représenté sur la figure B.24 où les valeurs pratiques des paramètres sont:

$$C_{01} = 4.1 \times 10^{21} \text{ at/cm}^3, E_{d1} = 1.47 \text{ eV et } T_{p1} = 415 \text{ °C.}$$

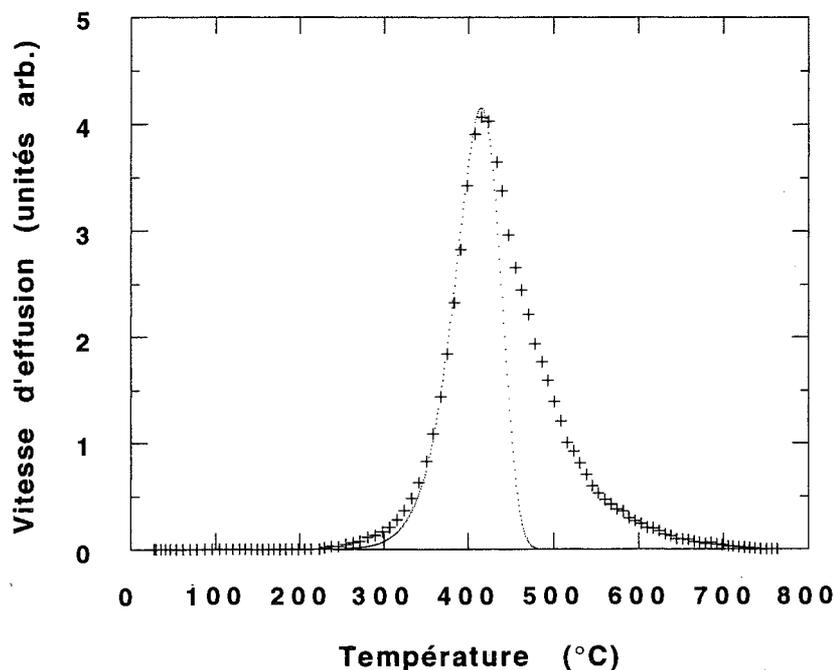


Figure B.24: Simulation du flanc gauche du spectre typique à l'aide d'un pic de désorption du premier ordre

⁵la concentration en at.% est calculée en divisant la concentration atomique par la densité atomique du silicium qui vaut 5×10^{22} at/cm³

Du fait du recouvrement des pics BT et HT, les valeurs réelles des concentrations C_{01} et C_{02} associées à ces deux pics, et dont la somme doit égaler C_0 , devront en fait vérifier les conditions suivantes:

$$C_{01} < 4.1 \times 10^{21} \text{ at./cm}^3$$

et

$$C_{02} > 2.63 \times 10^{21} \text{ at./cm}^3.$$

Concernant la température du pic HT, T_{p2} , nous pouvons la situer approximativement autour de 500 °C. Quant à la nature du processus physique associé à ce pic, plusieurs faits expérimentaux plaident en faveur d'une cinétique de désorption d'ordre 2:

i. les tentatives de simulation du pic HT par une cinétique de diffusion n'ont pas abouti;

ii. les spectres d'effusion ne comportant que le pic HT -c'est le cas des couches déposées sur des substrats maintenus à des températures élevées- ne se déplacent pas vers les basses températures lorsque l'épaisseur du matériau est plus faible. De toute évidence, cette constatation prouve que le pic HT ne peut être associé à un processus de diffusion mais plutôt à une cinétique de désorption d'ordre 2.

Conclusion

L'étude du spectre d'effusion de deutérium représenté sur la figure B.19 montre que ce dernier se compose en fait de deux pics: un pic principal (pic BT) et un pic de moindre intensité (pic HT) -plus précisément un épaulement- tous deux associés à une cinétique de désorption, d'ordres 1 pour le premier pic et 2 pour le second.

Les paramètres cinétiques associés aux pics BT et HT de ce spectre sont regroupés dans le tableau B.4.

Pic	n	T_p (°C)	E_d (eV)	C_0 (at/cm ³)	ν (s ⁻¹)	ΔH^* (eV)	ΔS^*_{exp} (eV/K)	ΔG^*_{exp} (eV)
BT	1	412	1.25	3.7×10^{21}	1.3×10^7	1.25	-1.2×10^{-3}	2.01
HT	2	472	1.55	3.0×10^{21}	1.4×10^8	1.55	-1×10^{-3}	2.25

Tableau B.4: valeurs des paramètres cinétiques de simulation des deux pics et grandeurs thermodynamiques associées

Le résultat de cette simulation est représenté sur la figure B.25.

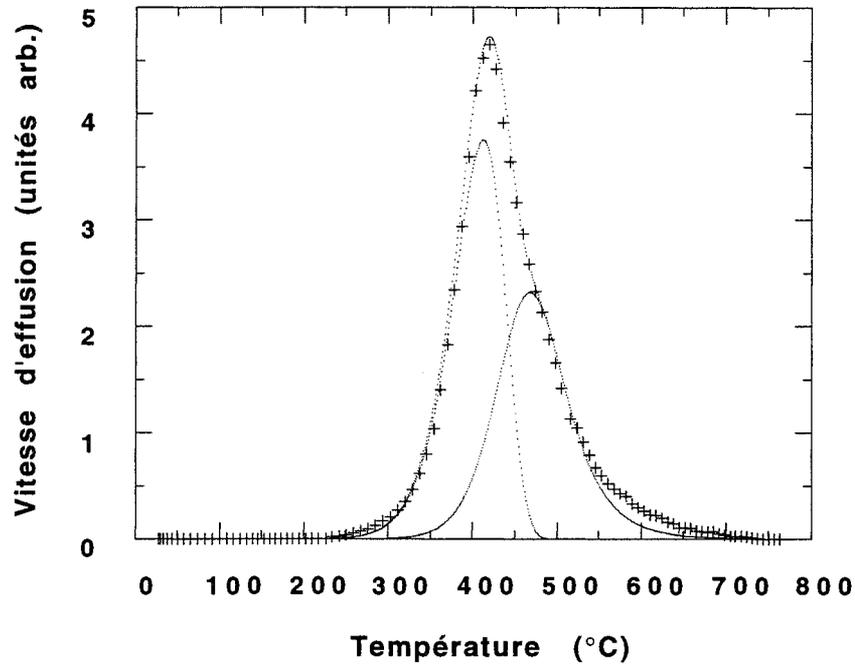


Figure B.25: simulation du spectre expérimental (+) de la figure B.19 avec deux pics de désorption. Les courbes théoriques sont représentées en pointillés.

Discussion

On remarque que la valeur de l'énergie d'activation E_d du pic BT (1.25 eV) est très proche de la valeur déterminée par la méthode de Falconer-Madix. Les grandeurs thermodynamiques associées au pic BT et consignées dans le tableau ci-dessus sont comparables aux grandeurs calculées par d'autres auteurs pour ce pic. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau B.5.

réf.	méthode de préparation	ΔH^* (eV)	ΔS_{exp}^* (eV/K)	ΔG_{exp}^* (eV)
[21]	décomposition de silane	1.20	-1×10^{-3}	1.90
[30]	pulvérisation réactive	0.40	-2×10^{-3}	1.80
[31]	décomposition de silane	1.24	-1.1×10^{-3}	1.95

Tableau B.5: valeurs des grandeurs thermodynamiques associées au pic BT des couches a-Si:H préparées par différentes méthodes.

D'après le tableau B.4, le rapport des intensités relatives des deux pics BT et HT est d'environ 1.8 alors que les aires sont dans un rapport de 1.2. Si l'on considère (comme nous le verrons dans la suite de l'étude) que le pic BT correspond en fait à la désorption de l'hydrogène (deutérium) libéré suite à la rupture des liaisons Si-H appartenant à des groupements SiH_2 et le pic HT à un processus similaire mais ayant pour origine des groupements SiH, environ 54% de la quantité d'hydrogène (deutérium) provient des sites SiH_2 et 46% des sites SiH dans ce cas précis. Ces proportions varient en fonction des conditions de dépôt (en particulier de la température de substrat).

d.- Influence des conditions de préparation

Nous allons examiner l'influence de la température du substrat et de la polarisation de ce dernier sur l'évolution des spectres d'effusion de deutérium.

i- Influence de la température du substrat

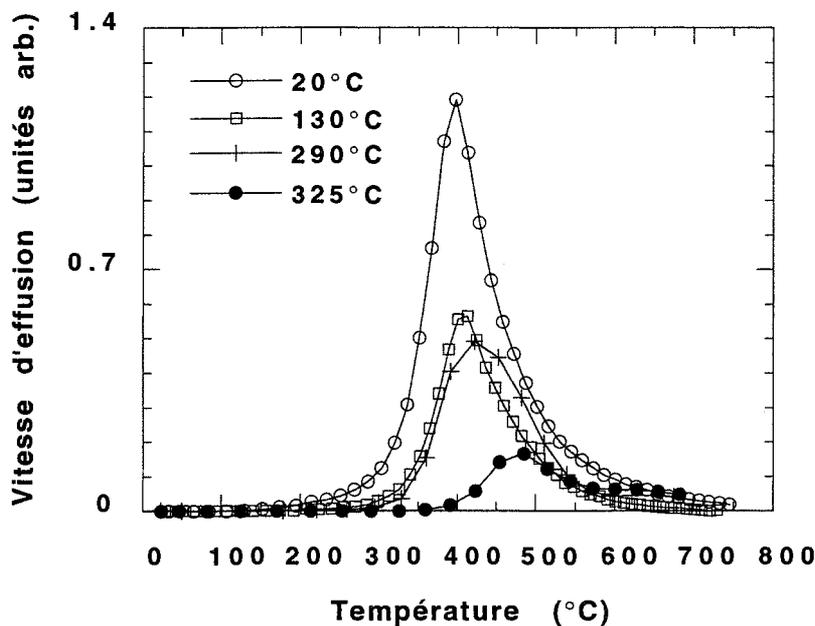


Figure B.26: influence de la température de substrat sur le spectre d'effusion de D_2 d'une couche a-Si:D. Paramètres de dépôt:

$$e = 2000 \text{ \AA}, P_{\text{ECR}} = 200 \text{ W}, P_{\text{D}_2} = 4 \times 10^{-5} \text{ Torr}$$

le pic HT est conservé.

Nous avons représenté sur la figure B.26 les spectres d'effusion de deutérium de couches a-Si:D déposées sur des substrats de verre maintenus à différentes températures T_s . Les spectres ont été relevés à la même vitesse de chauffage $\beta \approx 12 \text{ K/min}$. Ils se composent tous de deux pics à l'exception du spectre correspondant à $T_s = 325 \text{ °C}$ où seul

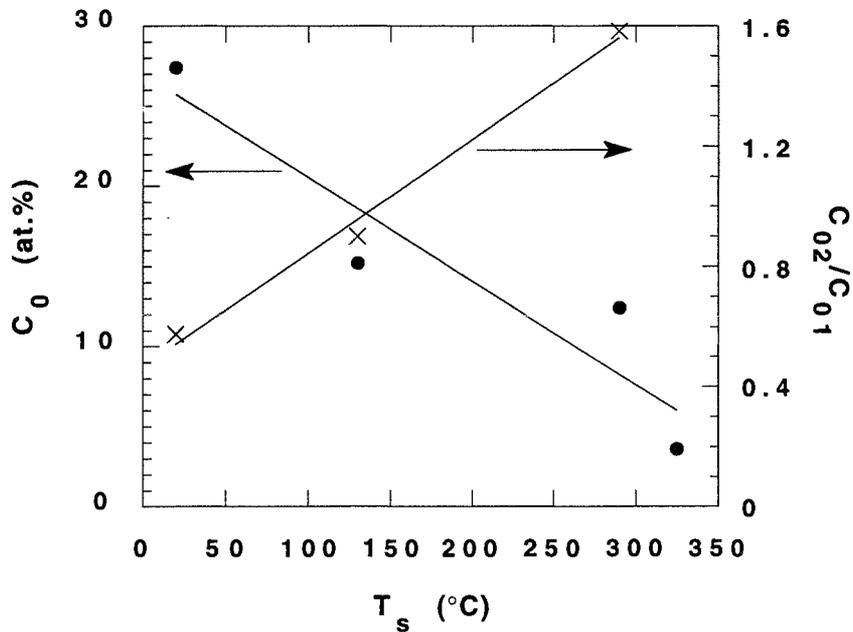


Figure B.27: variation de la teneur totale en deutérium C_0 et du rapport des concentrations des deux pics en fonction de T_s

On voit sur la figure B.27 que lorsque la température du substrat augmente de 20 à 325 °C, la teneur totale en deutérium dans la couche passe de 27% à 4%. De plus, le rapport des concentrations des deux pics C_{02}/C_{01} varie quasi-linéairement avec T_s comme le représente la même figure.

Les résultats complémentaires de l'analyse par simulation de ces spectres sont rassemblés dans le tableau B.5.

T_s (°C)	Pic	T_p (°C)	E_d (eV)	C_0 (at/cm ³)	ν (s ⁻¹)	ΔH^* (eV)	ΔS^*_{exp} (eV/ K)	ΔG^*_{exp} (eV)
20	1	397	1.20	8.7×10^{21}	6.7×10^6	1.20	-1.3×10^{-3}	2.01
	2	460	1.70	5.0×10^{21}	3.4×10^9	1.70	-8.1×10^{-4}	2.23
130	1	406	1.25	4.0×10^{21}	1.2×10^7	1.25	-1.3×10^{-3}	2.07
	2	455	1.50	3.6×10^{21}	1.5×10^8	1.50	-1.1×10^{-3}	2.24
290	1	408	1.30	2.4×10^{21}	2.7×10^7	1.30	-1.2×10^{-3}	2.06
	2	465	1.65	3.8×10^{21}	1.2×10^9	1.65	-9.0×10^{-4}	2.25
325	1	/	/	/	/	/	/	/
	2	480	1.65	1.8×10^{21}	7.0×10^8	1.65	-9.5×10^{-4}	2.30

Tableau B.5: résultats obtenus par simulation des spectres d'effusion de la figure B.26

ii.- Influence de la polarisation et de la nature du substrat

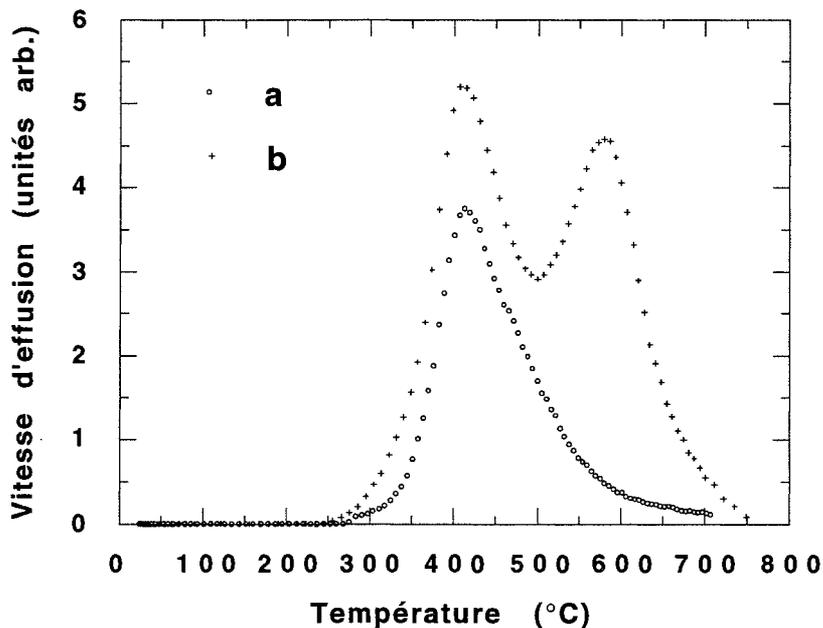
La caractérisation par TDS des couches de a-Si:D déposées sur des substrats de verre montre que les spectres d'effusion du deutérium se composent typiquement d'un pic à basse

température bien défini (pic BT) autour de 400 °C et d'un second pic beaucoup moins perceptible -plus exactement un épaulement- que nous avons appelé par commodité pic HT et qui apparaît vers 460-470 °C.

Pour une température de substrat fixée, la polarisation a pour effet de mieux révéler le pic HT et d'augmenter légèrement son aire. Ces effets sont plus marqués à mesure que la température T_s et la tension de polarisation V_s du substrat deviennent plus importantes. On observe des changements identiques dans le cas de nos échantillons hydrogénés a-Si:H.

Lorsqu'on change la nature du substrat, en utilisant en particulier des supports de silicium cristallin, on assiste à une modification inattendue de l'allure des spectres d'effusion de deutérium dans certaines conditions de dépôt. En effet, pour $V_s = -235$ V, les pics BT et HT sont nettement séparés, le pic HT apparaissant à une température beaucoup plus élevée (autour

de 600 °C) comme le montre la figure B.28.



Les spectres (a) et (b) sur cette figure correspondent à l'effusion de D_2 à partir de deux couches a-Si:D préparées dans des conditions semblables mais déposées respectivement sur un support de verre et de Si cristallin de type p(111).

Figure B.28: influence de la nature du substrat sur l'allure du spectre d'effusion de deutérium de deux couches a-Si:D préparées dans les mêmes conditions: $T_s = 140$ °C, $V_s = -235$ V, $P_{ECR} = 200$ W, $P_{D_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr. (a): substrat de verre, (b): substrat Si de type p(111)

On constate sur cette figure une différence nette entre ces deux spectres: alors que

les pics BT sont approximativement situés autour de 400 °C dans les deux cas, le pic HT du spectre (b) est bien visible et apparaît vers 580 °C. L'allure du spectre (b) rappelle celle généralement observée avec des films a-Si:H préparés par décomposition de silane sous décharge lumineuse sur des substrats maintenus à $T_s \leq 200$ °C [31].

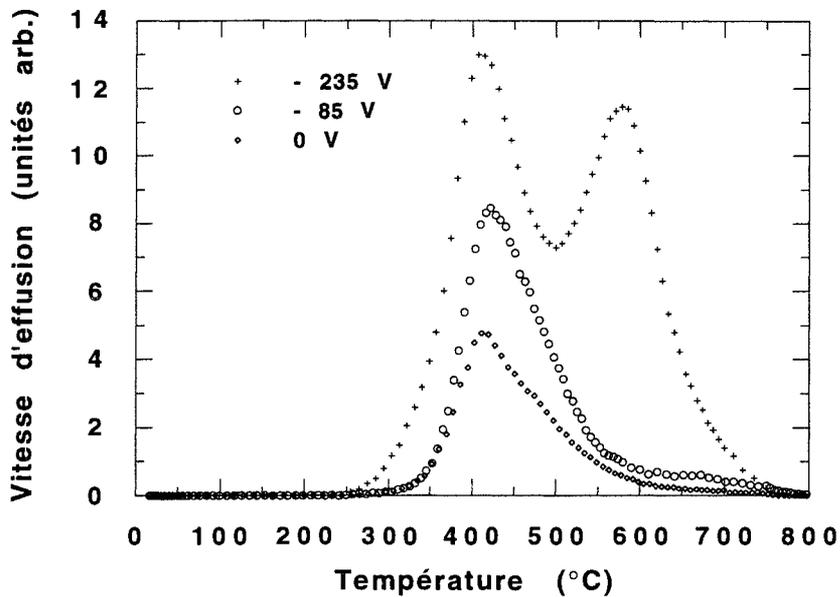


Figure B.29: influence de la tension de polarisation sur les spectres d'effusion D_2 pour des couches déposées sur Si cristallin. ($T_s = 140$ °C, $P_{ECR} = 200$ W et $P_{D_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr). Les spectres représentés ne sont pas à la même échelle

température. Un phénomène similaire est rapporté dans la littérature [40] pour des échantillons de silicium cristallin (dopés au bore) exposés à un plasma de deutérium: le spectre d'effusion présente deux pics bien séparés à 370 °C et 550 °C lorsqu'une tension de polarisation $V_s = -320$ V est appliquée au substrat.

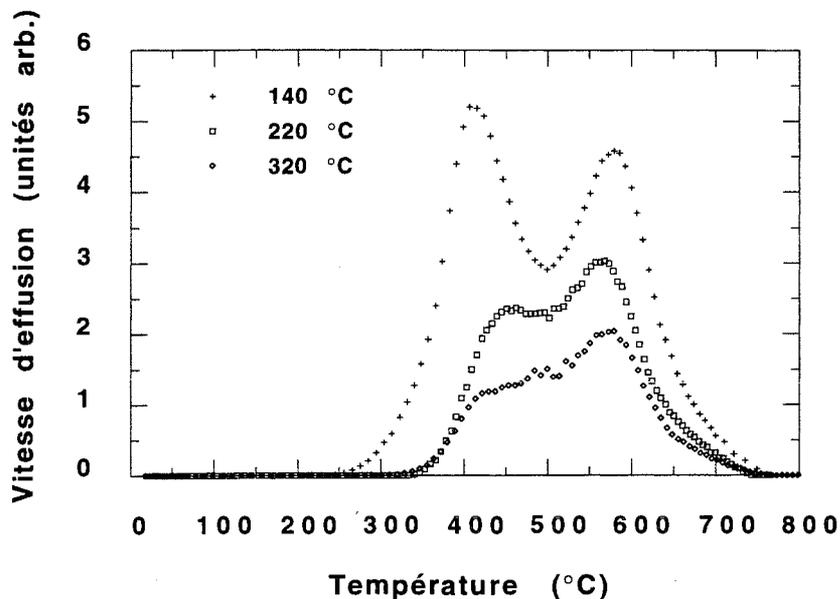


Figure B.30: influence de la température de substrat sur les spectres d'effusion D_2 pour des couches déposées sur Si cristallin. ($V_s = -235$ V, $P_{ECR} = 200$ W et $P_{D_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr)

La figure B.29 représente l'influence de la tension de polarisation V_s sur les spectres TDS de deutérium de couches déposées sur des substrats de Si cristallin. On y remarque que seule la valeur de la tension de polarisation $V_s = -235$ V provoque une séparation claire des deux contributions à basse et haute

La figure B.30 montre, quant à elle, l'influence de la température T_s sur ces mêmes spectres, les autres paramètres de dépôt étant gardés constants. On y constate une diminution de la concentration totale de deutérium (qui est proportionnelle à l'aire du spectre) lorsque T_s aug-

mente et une prédominance progressive et relative du pic HT.

La figure B.31 résume les résultats obtenus dans le cas de couches a-Si:H également déposées sur des substrats de Si cristallin. Ces courbes montrent que, quelles que soient les conditions de dépôt, on n'arrive pas à séparer les pics BT et HT des spectres d'effusion de H₂. En particulier, la tension V_s n'influe aucunement sur l'allure des spectres et la nature du substrat ne semble pas jouer un rôle fondamental dans ce cas.

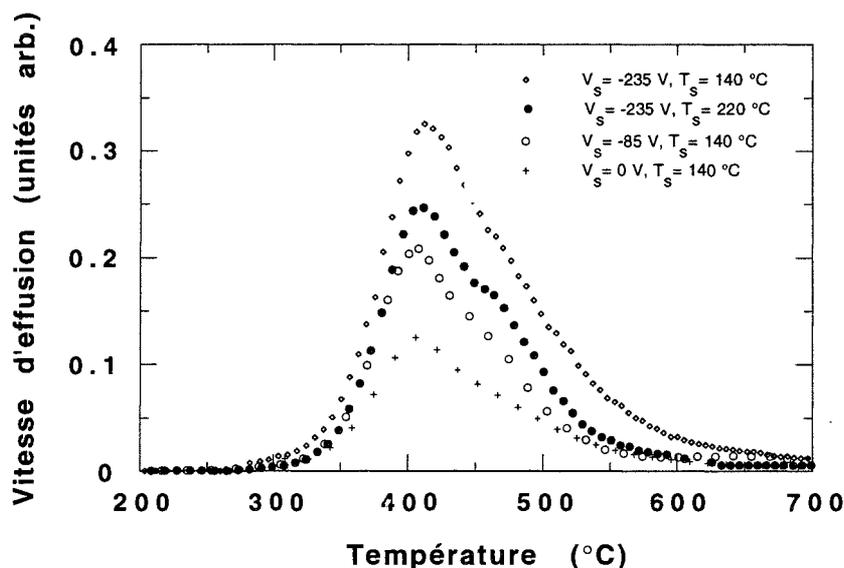


Figure B.31: influence de la température et de la polarisation du substrat sur les spectres d'effusion H₂ pour des couches a-Si:H déposées sur Si cristallin.

(P_{ECR} = 200 W et P_{H₂} = 4 × 10⁻⁵ Torr)

On peut se demander si, à l'instar du pic HT des spectres TDS des échantillons préparés par décomposition de silane, le pic HT du spectre (b) de la figure B.28 correspond bien à un processus cinétique de diffusion des atomes H à travers le volume du film suivie de la formation puis de la désorption de molécules H₂ à sa surface. La réponse à cette question peut être fournie en étudiant l'influence de l'épaisseur de la couche sur le spectre d'effusion. La figure B.32 montre les résultats obtenus dans le cas d'une couche a-Si:D d'épaisseur e ≈ 500 Å: on remarque que cette variation de l'épaisseur entraîne un déplacement systématique du pic HT vers des températures plus faibles; il se positionne en l'occurrence à 520 °C environ, soit un décalage de 60 °C par rapport à sa position initiale (lorsque e ≈ 2000 Å). Par contre, le pic BT ne bouge pratiquement pas avec l'épaisseur.

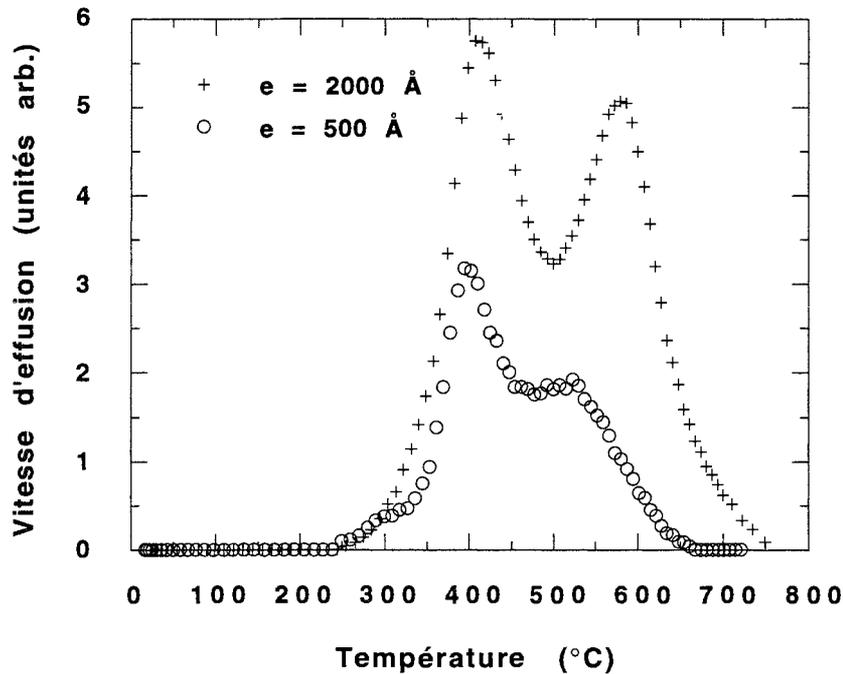


Figure B.32: influence de l'épaisseur de la couche a-Si:D sur la position du pic HT

Il semble que le pic HT reflète bien, dans ce cas, un processus cinétique gouverné par un phénomène de diffusion. La simulation de ce pic à l'aide de la procédure développée au paragraphe B.5.1.3, permet d'accéder à l'énergie d'activation E_D et au facteur préexponentiel D_0 liés par la relation (A.93) donnant le coefficient de diffusion $D = D_0 \exp(-E_D/kT)$. On trouve: $E_D = 1.15$ eV et $D_0 \approx 10^{-6}$ cm²/s, ce qui correspond à un coefficient de diffusion $D \approx 5 \times 10^{-14}$ cm²/s. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que les valeurs habituellement citées dans la littérature [31] dans le cas des couches a-Si:H préparées par décomposition de silane ($E_D \approx 1.5-1.6$ eV et $D_0 \approx 10^{-2}$ cm²/s) mais sont comparables à celles obtenues pour des films élaborés par la même technique et dopés au bore [38]. Ces valeurs doivent certainement être associées à la présence de microcavités et à une forte concentration de deutérium ($C_D \approx 36$ at.%).

e.- Interprétation physique des résultats

couches sur verre:

À l'instar des échantillons a-Si:H préparés par d'autres méthodes (voir § B.4), le pic BT de nos couches, étant donné ses caractéristiques, s'identifie avec la désorption immédiate de molécules d'hydrogène (de deutérium) à partir des groupements SiH₂ et {(SiH₂)_n} (et/ou des

liaisons Si-H en interaction) à la surface de nombreuses cavités microscopiques internes probablement interconnectées. En fait, l'analyse par spectroscopie infrarouge de nos échantillons de silicium hydrogéné⁶ montre l'existence d'une bande d'absorption prépondérante centrée autour de 2100 cm⁻¹. Ce pic de vibration caractérise, en principe, le mode d'élongation des liaisons Si-H sur des surfaces internes [39,41] mais lorsqu'il apparaît simultanément avec les modes de vibration à 850 et 890 cm⁻¹ (ce qui est le cas de nos échantillons déposés sur des substrats à basse température), il indique la présence de groupements {(SiH₂)_n} et d'une structure de type colonnaire [26,42]. L'association du pic BT avec une réaction d'ordre n = 1 montre qu'une molécule H₂ se forme par le regroupement de deux atomes H appartenant au même site SiH₂.

L'enthalpie libre de désorption associée avec le pic BT ($\Delta G_{\text{exp}}^* \approx 2.01$ eV) est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature. Lors du processus de désorption, la rupture des deux liaisons Si-H requiert une énergie légèrement supérieure à 6 eV alors que le gain d'énergie apportée par la formation d'une liaison H-H est de l'ordre de 4.5 eV [33]. Par conséquent, ΔG_{exp}^* correspondrait à l'énergie nécessaire à la rupture de deux liaisons Si-H diminuée de l'énergie de formation d'une molécule d'hydrogène [33]:

$$(B.5) \quad \Delta G_{\text{exp}}^* = 2E_{(\text{Si-H})} - E_{(\text{H-H})}$$

Sachant que $\Delta G_{\text{exp}}^* \approx 2.01$ eV, la valeur de l'énergie de la liaison Si-H évaluée d'après la relation précédente est de l'ordre de 3.2 eV. Cette valeur s'accorde bien avec la valeur généralement admise pour cette liaison et qui est égale à 3.06 eV [43].

Le pic HT a pour origine possible la désorption des molécules d'hydrogène (deutérium) qui se formeraient suite à la rupture de liaisons Si-H isolées situées dans le volume du film, mais à proximité des surfaces des microcavités internes. En effet, cette interprétation explique le décalage vers les températures plus élevées de ce pic par rapport au pic principal: lorsqu'il y a rupture des liaisons Si-H, les atomes H diffusent très rapidement vers les surfaces des cavités internes et s'y recombinent -quand ils sont assez proches les uns des autres- pour former des molécules H₂ qui désorbent vers la surface extérieure du matériau. On comprend aisément que l'épaisseur de la couche de silicium amorphe n'influe aucunement sur la position du pic HT, du fait justement de la présence d'une certaine microhétérogénéité dans le matériau. En effet, contrairement à la structure des films de silicium amorphe préparés par décharge lumineuse, qui se densifie lorsque la température de substrat T_s dépasse 200 °C environ [31], celle de nos couches évaporées conserve un caractère poreux en dépit de valeurs plus élevées de T_s: même si leur concentration est diminuée, les microcavités restent malgré tout

⁶pour les couches contenant des liaisons Si-D, il y a déplacement de toutes les bandes d'absorption associées vers les basses fréquences par rapport à celles contenant des liaisons Si-H.

assez nombreuses pour favoriser un processus de désorption au détriment d'une cinétique de diffusion de l'hydrogène atomique. La diffusion de l'hydrogène, si elle a lieu, ne s'effectue que sur de très faibles distances correspondant au trajet nécessaire pour atteindre une microcavité. Comme le pic HT a été simulé avec une cinétique de désorption du second ordre ($n = 2$), tout se passe comme si une molécule H_2 est formée par le regroupement de deux atomes H provenant de deux sites SiH voisins situés à la surface d'une microcavité.

L'enthalpie libre de désorption ($\Delta G_{\text{exp}}^* = 2.25 \text{ eV}$) correspondant au pic HT donne une valeur de l'énergie de liaison Si-H: $E_{(\text{Si-H})} \approx 3.4 \text{ eV}$. Cette valeur est (presqu') identique à celle déterminée pour le même type de liaison dans le cas du pic BT (3.2 eV). La valeur de ΔG_{exp}^* est à comparer aux valeurs rapportées dans la littérature [44] pour le pic HT de surfaces (111) de silicium cristallin et qui dépendent de la concentration (couverture) initiale d'hydrogène: environ 2.2 eV pour des concentrations élevées et 2.5 eV pour des concentrations relativement faibles.

couches sur Si cristallin:

Dans le cas des couches a-Si:H et a-Si:D déposées sur des substrats de silicium cristallin, les spectres TDS H_2 et D_2 ne sont en général pas différents des spectres des couches préparées sur du verre, à l'exception des films a-Si:D pour lesquels les substrats (de silicium) sont polarisés à -235 volts (voir figure B.28). L'emploi d'ions deutérium et leur accélération par cette tension de polarisation semble apporter des modifications structurales importantes aux couches de Si amorphe. En fait, cette modification structurale est causée par le transfert d'énergie aux atomes de silicium lors des collisions D-Si qui ont lieu à la surface du substrat durant la croissance des couches [45]. Si M_D est la masse de l'atome de deutérium, M_{Si} celle de l'atome de silicium et E_i l'énergie des ions D^+ (et D_2^+) incidents, l'énergie transférée à l'atome Si est $\left[4M_D M_{\text{Si}} / (M_D + M_{\text{Si}})^2\right] E_i$. Dans le cas d'un choc simple $D^+ \leftrightarrow \text{Si}$, cette énergie vaut 60 eV environ. Le matériau qu'on obtient dans ces conditions contient toujours des cavités internes mais se densifie beaucoup plus facilement à haute température comme en témoigne l'apparition d'un pic HT associé à une cinétique de diffusion. Cette densification plus importante, mais néanmoins partielle, de la structure -on n'arrive pas à éliminer totalement le pic BT- est certainement liée à une reconstruction plus facile des liaisons Si-Si qui se produit au cours de l'expérience TDS.

B.4.2.2. Analyse des spectres d'effusion d'autres semiconducteurs amorphes

L'étude de la stabilité de l'hydrogène dans les couches de silicium amorphe a également été étendue aux alliages a-Si_{1-x}Sn_x et aux films a-Ge hydrogénés (deutériés). Les résultats de cette étude sont présentés ci-après.

a.- Cas des alliages silicium-étain

Les alliages a-Si_{1-x}Sn_x:D sont préparés par coévaporation, comme cela a été décrit dans le paragraphe B.1.1, sur des substrats de verre maintenus à la température de l'azote liquide ($T_s = 77$ K). L'hydrogénation de ces matériaux a été réalisée par la technique de dissociation moléculaire exposée au paragraphe B.3.1.

Les alliages amorphes silicium-étain ainsi élaborés ont fait l'objet d'une étude détaillée au laboratoire [2]. L'intérêt manifesté pour cette classe de matériaux est dû à leur utilisation possible dans les cellules solaires tandem ou multispectrales.

Ces alliages sont généralement préparés par pulvérisation cathodique d.c et r.f. [46,47] ou par décharge lumineuse en utilisant du silane et de l'hydrogène mélangés avec les espèces SnCl₄ et Sn(CH₃)₄ [48]. L'inconvénient majeur de ces matériaux réside dans leur tendance à devenir inhomogènes lorsque la concentration en étain augmente du fait de la ségrégation des atomes Sn qui forment des précipités d'étain β [47,49]. Les conditions de dépôt utilisés au laboratoire ont permis d'obtenir des couches homogènes dans une large gamme de compositions. Cependant, ces couches sont peu denses et de structure colonnaire, ce qui favorise la formation de chaînes polyhydrogénées {(SiH₂)_n} [50].

La précipitation de l'étain est évitée en refroidissant le substrat à 77 K. Cette température n'influence pas la courbe d'effusion dans le cas du silicium pur ($x = 0$): nous avons vérifié que les spectres sont identiques pour $T_s = 77$ K ou 300 K. Par conséquent les résultats de cette étude sont applicables aux cas des échantillons déposés sur des substrats à la température ambiante.

Le spectre d'effusion de l'hydrogène (deutérium) dans le silicium pur est représenté sur la figure B.33. Sa largeur à mi-hauteur est 84 °C et il est ressemblé aux spectres obtenus par Kozlowski *et al.* [51] pour des échantillons a-Si:H préparés par pulvérisation réactive sur des substrats maintenus à $T_s = 77$ K. Un raisonnement similaire à celui utilisé dans le cas du spectre de la figure B.19 permet de le déconvoluer en deux composantes: un pic BT

($T_p \approx 408 \text{ }^\circ\text{C}$) correspondant à un processus de désorption du premier ordre à partir des sites Si-H₂ et un pic de moindre intensité (plus exactement un épaulement) situé à $T_p \approx 465 \text{ }^\circ\text{C}$ également associé avec un processus de désorption mais d'ordre 2 à partir des sites Si-H. Les spectres théoriques des deux pics obtenus par simulation sont montrés sur la même figure. Les caractéristiques des pics sont données dans le tableau B.6.

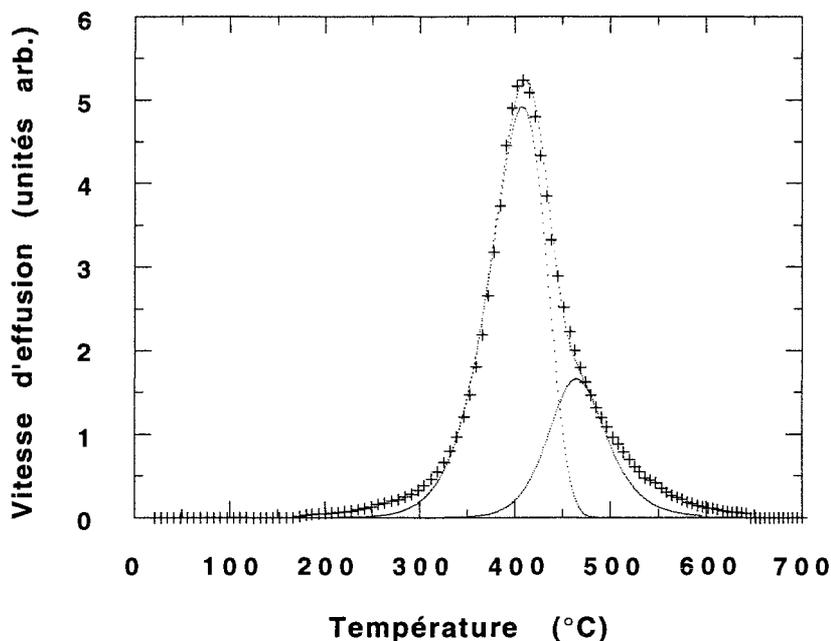


Figure B.33: spectre d'effusion d'une couche de silicium amorphe pur ($x = 0$) d'épaisseur $e \approx 3300 \text{ \AA}$ déposée sur un substrat maintenu à $T_s = 77 \text{ K}$. La vitesse de chauffage est $\beta = 15 \text{ K/min}$. Les (+) représentent les points expérimentaux et les (.) les courbes obtenues par simulation

L'enthalpie libre de désorption $\Delta G_{\text{exp}}^* = 2.0 \text{ eV}$ du pic BT est identique à celle (2.01 eV) du même pic, obtenue dans le cas des échantillons déposés sur des substrats maintenus à des températures T_s supérieures à 300 K (voir § B.5.1.4). Les valeurs respectives des énergies du second pic sont également comparables.

Les spectres d'effusion des alliages Si_{0.9}Sn_{0.1} et Si_{0.8}Sn_{0.2} sont montrés sur les figures B.34 et B.35, respectivement. La mesure des largeurs à mi-hauteur donne les valeurs suivantes: $\Delta W_{1/2} \approx 88 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le spectre correspondant à $x = 0.1$ et $\Delta W_{1/2} \approx 130 \text{ }^\circ\text{C}$ pour celui relatif à $x = 0.2$.

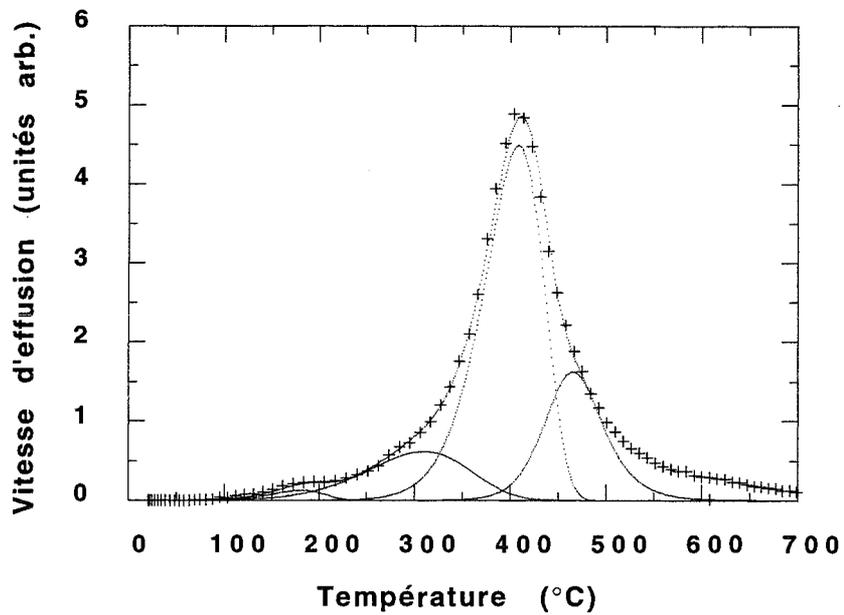


Figure B.34: spectre d'effusion d'une couche $a\text{-Si}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}:\text{D}$ d'épaisseur $e \approx 3300 \text{ \AA}$ déposée sur un substrat maintenu à $T_s = 77 \text{ K}$. La vitesse de chauffage est $\beta = 15 \text{ K/min}$. Les (+) représentent les points expérimentaux et les (.) les courbes obtenues par simulation

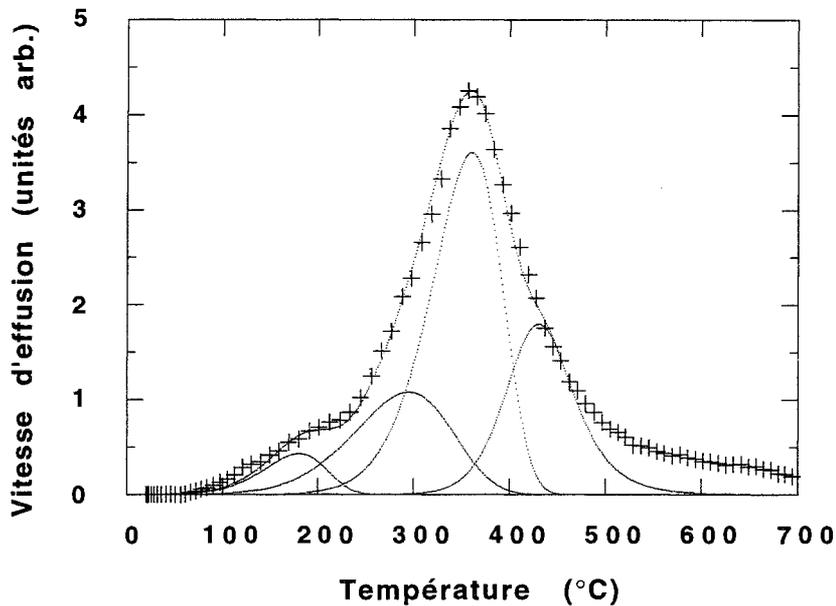


Figure B.35: spectre d'effusion d'une couche $a\text{-Si}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}:\text{D}$ d'épaisseur $e \approx 3300 \text{ \AA}$ déposée sur un substrat maintenu à $T_s = 77 \text{ K}$. La vitesse de chauffage est $\beta = 15 \text{ K/min}$. Les (+) représentent les points expérimentaux et les (.) les courbes obtenues par simulation

La comparaison des deux figures précédentes montre que, lorsque la concentration d'étain x augmente, le spectre d'effusion se déplace vers les températures plus basses traduisant ainsi une plus faible stabilité de l'hydrogène. Il s'ensuit une dispersion des valeurs des énergies

de liaison qui ne peut être imputée à une présence des liaisons Sn-H puisque l'existence de ces dernières n'a pu être établie, notamment par spectrométrie infrarouge, dans les alliages évaporés $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{:H}$ ($x \leq 0.2$) [50,52]. Par conséquent, nous devons admettre que les atomes d'hydrogène (deutérium) sont liés à des atomes de silicium ayant des environnements locaux différents qui changent selon le nombre d'atomes Sn et Si premiers voisins mis en jeu. Comme la concentration des liaisons (isolées) Si-H est faible dans le silicium pur (par rapport à celle des liaisons Si-H₂), la densité des configurations du type $\text{Si}_{3-y}\text{Sn}_y\text{-SiH}$ où y varie de 0 à 3 sera également faible et on n'en tiendra pas compte. Les spectres d'effusion ont été déconvolués en ne considérant que les arrangements dihydrogénés $\text{Si}_{2-y}\text{Sn}_y\text{-SiH}_2$ dont les liaisons arrières ne comportent que un ou deux atomes d'étain. De ce fait, les spectres relatifs aux alliages se composent donc, en plus des deux pics correspondant au silicium pur, de deux pics additionnels associés aux configurations SiSn-SiH₂ et Sn₂SiH₂. Le pic associé à la configuration Si₃-SiH est simulé par une cinétique de désorption du second ordre (comme dans le cas du silicium pur) et les trois autres par une cinétique de désorption d'ordre 1.

Les divers paramètres et grandeurs caractéristiques des pics sont regroupés dans le tableau B.6 pour le silicium pur et les alliages a-Si_{0.9}Sn_{0.1} et a-Si_{0.8}Sn_{0.2}. Ces résultats montrent, en particulier, que l'énergie de liaison $E_{(\text{Si-H})}$ diminue (comme ΔG_{exp}^* d'après la relation B.5) lorsque le nombre d'atomes Sn incorporés dans les configurations $\text{Si}_{2-y}\text{Sn}_y\text{-SiH}_2$ passe de 1 à 2. Pour une configuration donnée (y = 1 ou 2), ΔG_{exp}^* est insensible à la concentration d'étain x. Enfin la diminution des valeurs de T_p , constatée dans le cas des alliages Si_{0.8}Sn_{0.2}, pourrait être une conséquence de l'influence des seconds voisins.

alliage	configuration	T_p (°C)	ΔH^* (eV)	ΔS_{exp}^* (eV/K)	ΔG_{exp}^* (eV)	$E_{(\text{Si-H})}$ (eV)
Si	SiH ₂	408	1.2	-1.3×10^{-3}	2.0	3.2
	SiH	468	1.9	-4.0×10^{-4}	2.2	3.3
Si _{0.9} Sn _{0.1}	Sn ₂ -SiH ₂	180	0.5	-1.8×10^{-3}	1.4	2.9
	SnSi-SiH ₂	310	0.4	-2.3×10^{-3}	1.8	3.1
	SiH ₂	408	1.2	-1.3×10^{-3}	2.0	3.2
	Si-H	465	2.1	-1.0×10^{-4}	2.2	3.3
Si _{0.8} Sn _{0.2}	Sn ₂ -SiH ₂	180	0.5	-2.0×10^{-3}	1.4	2.9
	SnSi-SiH ₂	295	0.4	-2.3×10^{-3}	1.8	3.1
	SiH ₂	360	0.8	-1.7×10^{-3}	1.9	3.2
	Si-H	430	1.6	-7.0×10^{-4}	2.1	3.3

Tableau B.6: résultats obtenus par la simulation des spectres des figures B.34 et B.35

De l'analyse des résultats affichés par le tableau B.6, il ressort que:

i. pour chacune des configurations $\text{Si}_2\text{-SiH}_2$ et $\text{Si}_3\text{-SiH}$, les variations de ΔH^* et ΔS_{exp}^* se compensent, si bien que l'on obtient, dans chaque cas, pratiquement la même valeur de ΔG_{exp}^* , à savoir: 2.0 eV pour les groupes $\text{Si}_2\text{-SiH}_2$ et 2.2 eV pour les groupes $\text{Si}_3\text{-SiH}$. Ce phénomène de compensation entre l'enthalpie et l'entropie est similaire à celui (bien connu) observé en cinétique chimique lorsqu'une même réaction a lieu dans des solvants différents [53];

ii. l'incorporation d'une quantité plus grande d'étain augmente le désordre chimique dans le réseau amorphe et affecte principalement les valeurs des barrières d'énergie relatives aux pics (Si-H_2) ainsi que les vitesses des réactions de désorption. En effet, on remarque que l'enthalpie (et par conséquent l'énergie d'activation de désorption) et l'enthalpie libre ΔG_{exp}^* correspondent pratiquement à la même barrière énergétique si la réaction est "normale" ou si elle s'en rapproche. Autrement dit, si l'entropie de désorption ΔS_{exp}^* est très faible. C'est le cas du pic Si-H dans les couches a-Si:H et les alliages a-Si_{0,9}Sn_{0,1}:H. Nous avons regroupé dans le tableau ci-dessous les grandeurs cinétiques qui caractérisent ce pic dans les deux matériaux, pour montrer que ΔH^* et ΔG_{exp}^* ont des valeurs comparables.

alliage	$v(\text{s}^{-1})$	$\Delta S_{\text{exp}}^* (\text{eV/K})$	$\Delta H^* (\text{eV})$	$\Delta G_{\text{exp}}^* (\text{eV})$
Si	4.0×10^{11}	-4×10^{-4}	1.9	2.2
Si _{0,9} Sn _{0,1}	1.0×10^{13}	-1×10^{-4}	2.1	2.2

Tableau B.7: comparaison des facteurs de fréquence et des grandeurs thermodynamiques du pic Si-H dans les matériaux a-Si:H et a-Si_{0,9}Sn_{0,1}:H

Ce modèle, qui nous a permis d'attribuer les divers pics à des configurations précises, a également servi à déterminer la contribution relative (théorique) de chacune de ces configurations $\text{Si}_{2-y}\text{Sn}_y\text{-SiH}_2$ et à la comparer à la valeur expérimentale. La probabilité d'apparition d'une configuration donnée est égale à $C_2^y x^y (1-x)^{2-y}$. Les valeurs théoriques obtenues dans les divers cas sont comparées aux valeurs expérimentales calculées d'après le rapport:

$$\frac{A_i}{\sum_{i=1}^3 A_i} \text{ où } A_i \text{ est l'aire du pic (i) et } \sum_{i=1}^3 A_i \text{ la somme des aires des pics associés aux}$$

configurations $\text{Si}_2\text{-SiH}_2$, $\text{Sn}_2\text{-SiH}_2$ et SiSn-SiH_2 . Comme on peut le constater sur le tableau B.7, un très bon accord est obtenu entre les valeurs théoriques et expérimentales ce qui conforte la validité du modèle proposé.

		$\text{Si}_2\text{-SiH}_2$	SiSn-SiH_2	$\text{Sn}_2\text{-SiH}_2$
x=0.1	th.	0.81	0.18	0.01
	exp.	0.80	0.18	0.02
x=0.2	th.	0.64	0.32	0.04
	exp.	0.66	0.27	0.07

Tableau B.8: comparaison entre les valeurs théorique et expérimentale de la contribution de chacune des configurations $\text{Si}_{2-y}\text{Sn}_y\text{-SiH}_2$ aux spectres des figures B.32 et B.33

b.- couches a-Ge:H

Les couches de germanium amorphe que nous avons caractérisées sont également préparées par évaporation réactive sur des substrats maintenus à la température de l'azote liquide. La même technique d'hydrogénation que celle utilisée dans le cas des alliages a- $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ a été adoptée. En fait, les couches étudiées sont deutériées pour éviter d'éventuels problèmes de contamination des spectres TDS comme nous l'avons précisé auparavant (§ B.4.2.1). La vitesse de dépôt des couches a été fixée à 1.5 \AA/s et la pression totale dans l'enceinte est maintenue constante durant l'évaporation et égale à $7 \times 10^{-5} \text{ Torr}$.

Les résultats de la caractérisation par TDS de ces couches (figure B.36) montrent en tout premier lieu que l'hydrogène y est faiblement lié, par comparaison avec les spectres des échantillons a-Si:H, et qu'il commence à quitter le matériau à une température légèrement supérieure à la température ambiante. Il est possible que, dans le domaine des basses températures, l'effusion soit modulée par le départ de l'hydrogène moléculaire *non lié* (i.e. piégé à l'intérieur de microcavités). Ce spectre se compose *a priori* d'un seul pic (associé avec une cinétique de désorption) dont le maximum se situe à $T_p = 210^\circ\text{C}$ pour la vitesse β appliquée (15 K/min). L'ordre n de la réaction de désorption a été déterminé en représentant la quantité $\text{Log}\left(-\frac{1}{C^n} \frac{dC}{dt}\right)$ en fonction de $1/T$ (voir § A.3.1.1). On trouve $n = 2$. Pour calculer l'énergie d'activation, nous avons utilisé la méthode CAW, dont le principe est

également décrit dans le paragraphe A.3.1.1. Pour plus de précision, ce calcul a été fait à partir de la largeur $\Delta W_{3/4}$; il donne $E_d = 1.4$ eV.

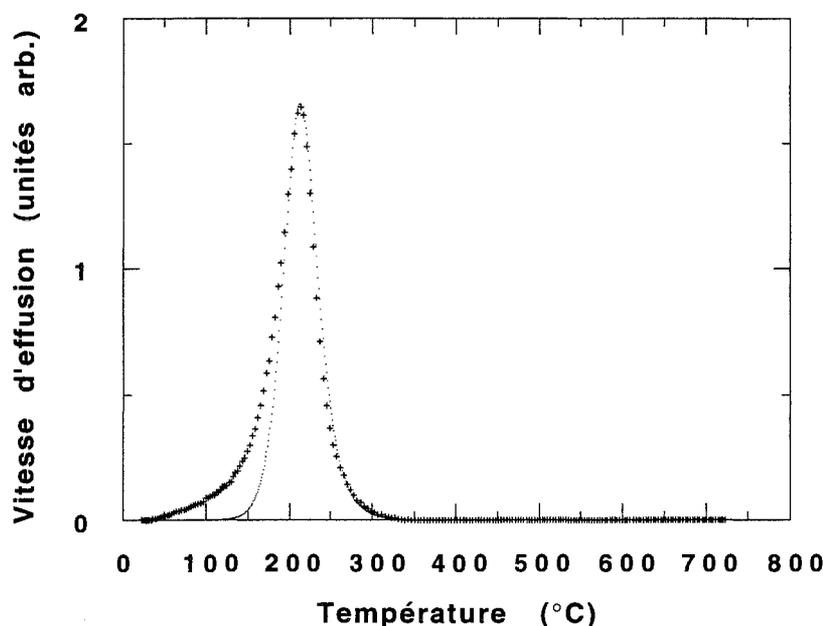


Figure B.36: spectre d'effusion d'un film a-Ge:D d'épaisseur 3300 Å. La vitesse de chauffage est $\beta = 15$ K/min. Les (+) représentent les points expérimentaux et les (.) la courbe théorique de simulation

La simulation du spectre, à l'appui des paramètres cinétiques précédemment déterminés, montre qu'il ne comporte effectivement qu'un pic unique correspondant à une cinétique de désorption du second ordre ($n = 2$). Par analogie avec les résultats relatifs aux échantillons a-Si:H préparés dans les mêmes conditions expérimentales, le pic de la figure B.36 s'identifie (certainement) avec celui nommé pic BT du spectre de la figure B.25⁷. Auquel cas, il traduirait donc la désorption de molécules H_2 qui résultent de la rupture des liaisons Ge-H appartenant à des groupements GeH_2 (et/ou à des groupements GeH en interaction) à la surface de microcavités internes. L'existence de cette microstructure a été confirmée par une étude de spectroscopie infrarouge menée sur des échantillons identiques [54] qui démontre la présence exclusive de groupements GeH_2 appartenant à des chaînes polyhydrogénées $\{(GeH_2)_n\}$. Cette même étude révèle que les films a-Ge:H s'oxydent assez rapidement dès leur remise à l'air, cette oxydation s'accompagnant d'un départ d'hydrogène. Ce phénomène d'oxydation rapide a été signalé dans des études réalisées par d'autres équipes de recherche [55,56] sur des échantillons préparés par décomposition de germane sous décharge lumineuse, et semble avoir pour origine l'existence de cavités (pores) internes de dimensions beaucoup plus importantes. Une telle structure favoriserait la pénétration d'une quantité relativement importante de molécules

⁷à la différence près que ces deux pics ne correspondent pas à la même valeur de n : pour a-Si:H, $n = 1$ alors que pour a-Ge:H, $n = 2$

H₂O ou O₂ qui provoquent une réaction d'oxydation rapide par attaque directe des liaisons Ge-H [56].

Le pic d'effusion de la figure B.36 est donc lié à la désorption de molécules d'hydrogène à partir de liaisons de type GeH₂ polymérisées. Le calcul de l'enthalpie libre de désorption à partir des caractéristiques du pic donne une valeur $\Delta G_{\text{exp}}^* = 1.42 \text{ eV}$. Cette valeur, ainsi que la température du pic qui lui est associée ($T_p = 210 \text{ °C}$), sont identiques à celles publiées par Beyer [31] dans le cas du pic BT d'échantillons a-Ge:H élaborés par décomposition de germane. Si, comme dans le cas de a-Si:H (relation B.5), on considère que ΔG_{exp}^* est associée avec l'énergie nécessaire à la rupture de deux liaisons Ge-H accompagnée de la formation simultanée d'une molécule H₂, on peut en déduire de manière similaire une valeur de l'énergie de la liaison Ge-H: $E_{(\text{Ge-H})} = 2.96 \text{ eV}$. Cette dernière valeur est en parfait accord avec les valeurs rapportées (2.90 à 2.95 eV) pour une telle liaison dans la littérature [31]. Les autres paramètres cinétiques que nous avons déterminés sont: $\nu_2 = 4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\Delta H^* = 1.4 \text{ eV}$ et $\Delta S_{\text{exp}}^* = -1.7 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$.

B.5. Etude du silicium amorphe hydrogéné par Spectrométrie Infrarouge

B.5.1. Principe de la technique

Considérons le cas simple d'une molécule linéaire formée de deux atomes A et B de masse respective m_A et m_B . Lorsqu'elle vibre, cette molécule peut être assimilée à un système masses-ressort en mouvement obéissant à la loi de Hooke. Elle constitue en fait un dipôle linéaire oscillant dont la fréquence d'élongation est donnée par⁸:

$$(B.6) \quad \omega_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{2\pi c} \left[k \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2}$$

où c est la vitesse de la lumière et k la constante de force de l'oscillateur.

Quand la fréquence d'une radiation incidente sur la molécule coïncide avec sa fréquence naturelle ω_0 , une transition d'un état vibratoire vers un autre a lieu. Si ce phénomène s'accompagne d'une variation du moment du dipôle, la vibration peut être *active dans l'infrarouge* et une bande d'absorption associée avec cette transition apparaît dans le spectre infrarouge. L'intensité de cette bande dépend de la variation du moment dipolaire induite, soit

⁸c'est la fréquence exprimée en cm⁻¹ ou nombre d'onde: $\omega_0 = \frac{1}{\lambda(\text{cm})}$

par un transfert de charge statique si la liaison comporte une composante ionique, soit par un transfert de charge dynamique provoqué par les déplacements atomiques.

En pratique, le traitement d'un problème vibratoire est réalisé en utilisant des coordonnées internes qui décrivent les mouvements des atomes en termes de variation des longueurs des liaisons ou des angles de flexion (ou de torsion). De ce fait, les bandes d'absorption infrarouge sont généralement associées avec des modes de vibrations d'élongation ou de flexion d'une liaison chimique particulière. Cependant, la situation où une bande donnée n'est attribuable qu'à un mode de vibrations seul et isolé, est en réalité rarement observée et le plus souvent plusieurs modes peuvent être couplés. La bande d'absorption en question sera définie par la contribution prépondérante d'un mode donné par rapport aux autres. A titre d'exemple, la bande associée avec le mode d'élongation des liaisons Si-O englobe également des contributions dues aux modes de flexion.

B.5.1.1. Symétrie

Une identification plus complète des bandes d'absorption infrarouge nécessite la prise en compte des propriétés de symétrie éventuelles des molécules. La symétrie d'une molécule donnée est définie par des éléments de symétrie et par un groupe ponctuel. Le groupe auquel appartient la molécule détermine son type d'activité: *infrarouge ou Raman*. Les modes de vibration "symétriques" sont ceux pour lesquels tous les éléments de symétrie sont conservés alors que les modes dits "asymétriques" sont caractérisés par une perte partielle de symétrie. Un exemple-type est celui de la molécule H₂O; c'est une molécule non linéaire possédant trois modes fondamentaux de vibration décrits par:

v_1 : mode d'élongation symétrique de la liaison O-H;

v_2 : mode de déformation (symétrique) de la liaison H-O-H;

v_3 : mode d'élongation asymétrique de la liaison O-H.

B.5.1.2. Spectres des bandes d'absorption des solides amorphes

Nous avons examiné dans le paragraphe précédent le cas simple d'une molécule isolée. En réalité, dans un matériau solide (et plus généralement dans la phase condensée), les molécules sont soumises à des interactions mutuelles qui influencent les spectres d'absorption infrarouge. Les modifications apportées peuvent consister en un élargissement ou un déplacement des bandes existantes ou même en l'apparition de nouvelles bandes. Dans le traitement pratique du problème, il n'est pas concevable de tenir compte de toutes les liaisons chimiques dans le matériau et la situation est simplifiée en supposant celui-ci constitué "d'unités

moléculaires" dont les mouvements internes s'identifient avec les vibrations d'une molécule isolée. Chaque unité moléculaire est soumise à l'interaction des groupes avoisinants. Dans les matériaux cristallins, les modes de vibration dus au mouvement relatif des unités moléculaires les unes par rapport aux autres sont appelés "modes de réseau" et se situent à des fréquences plus basses ($< 800 \text{ cm}^{-1}$) comparativement aux fréquences des modes internes.

Alors qu'un solide cristallin possède des bandes d'absorption étroites et bien résolues, l'amorphe quant à lui exhibe des bandes beaucoup plus larges. Cet élargissement des bandes d'absorption est le reflet de la diversité des environnements chimiques qui résulte de l'augmentation du désordre dans le matériau.

B.5.1.3. Instrumentation

La caractérisation des modes de vibration par spectroscopie infrarouge est réalisée au moyen de deux types d'instruments: les spectromètres à dispersion et les spectromètres à transformée de Fourier. Le principe de mesure est différent dans les deux cas:

- les spectromètres à dispersion utilisent une source pratiquement monochromatique ($\Delta\nu$) obtenue par réfraction ou diffraction puis filtrage de la lumière polychromatique issue de la source. Dans ce type d'appareillage, la fréquence peut être choisie de manière quasi-continue à l'aide d'un réseau de diffraction rotatif, par exemple. La réponse de l'échantillon est mesurée par un détecteur de façon séquentielle et le spectre d'absorption est enregistré en temps réel;

- les spectromètres à transformée de Fourier opèrent différemment: la lumière n'est pas décomposée mais est modulée par un interféromètre de type Michelson et toutes les fréquences atteignent l'échantillon au même moment. Un spectre d'interférences complexe est obtenu puis traité par analyse de Fourier. Le spectre conventionnel représentant l'intensité de la lumière transmise en fonction de la longueur d'onde (ou du nombre d'onde) est finalement obtenu.

Dans de nombreux champs d'applications, les spectromètres à transformée de Fourier se sont révélés plus performants par rapport aux spectromètres dispersifs [57-59]. Leurs principaux avantages sont de deux sortes:

i. obtention d'un rapport signal/bruit très élevé, conséquence de la mesure simultanée de toutes les fréquences; c'est l'avantage de Fellgett ou encore de multiplexage;

ii. utilisation de fentes optiques à l'entrée beaucoup plus larges; c'est l'avantage de Jacquinot.

B.5.2. Propriétés vibratoires du silicium amorphe et des alliages a-Si:H

B.5.2.1. Le silicium amorphe non hydrogéné (a-Si)

Dans un amorphe, le désordre (qu'il soit de nature chimique ou topologique) affecte de manière sensible les propriétés vibratoires (absorption infrarouge et diffusion Raman) du matériau. Par rapport au cristal, la relaxation des règles de sélection dans un amorphe implique, en principe, une contribution de tous les modes de vibration du réseau à la réponse infrarouge et Raman.

Les spectres expérimentaux d'absorption infrarouge et de diffusion Raman obtenus dans le cas du silicium amorphe non hydrogéné se composent principalement de deux pics bien marqués. Ces deux pics, centrés à 480 et 180 cm^{-1} , correspondent respectivement aux modes transverses optiques (TO) et transverses acoustiques (TA) du cristal. Ils encadrent des structures intermédiaires dans le domaine des modes longitudinaux optiques (LO) et longitudinaux acoustiques (LA) du cristal [60]. La présence des deux pics dérivés des modes TO et TA s'explique par la persistance de la coordinence tétraédrique dans l'amorphe, indépendamment du degré de désordre.

B.5.2.2. Le silicium amorphe hydrogéné

Lorsqu'un atome étranger s'incorpore dans le "réseau" de silicium amorphe, il produit certains types de vibrations dans lesquels les déplacements atomiques sont localisés sur cet atome et sur ses voisins immédiats. A l'inverse du silicium cristallin où cet atome ne peut se placer qu'en position de substitution d'un atome Si ou sur un site interstitiel, ce même atome se positionnera dans l'amorphe sur un site où il pourra satisfaire ses propres liaisons suivant sa propre valence. A titre d'illustration, l'atome d'hydrogène se fixera sur une liaison *non satisfaite* ou *liaison pendante* alors que l'atome d'oxygène se placera *en pont* entre deux atomes de silicium.

Les modes de vibration introduits par l'atome étranger peuvent apparaître à des fréquences supérieures aux fréquences les plus élevées des modes propres de la matrice; on parlera dans ce cas de modes localisés. S'ils se situent dans le domaine des fréquences des modes de la matrice, ils correspondront à:

- des modes de bande interdite, s'ils se trouvent dans la bande interdite du spectre de vibration;
- et à des modes résonants, s'ils sont dégénérés avec certains modes de la matrice.

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons exclusivement aux modes localisés.

a. variété des liaisons silicium-hydrogène

La présence de l'hydrogène fut détectée par spectroscopie d'absorption infrarouge vers le milieu des années 1970 dans des couches a-Si:H préparées par décomposition de silane sous décharge lumineuse [61]. Les premiers travaux d'identification des différentes structures silicium-hydrogène furent initiés par Brodsky *et al.* [26]. Par la suite, diverses études tant expérimentales que théoriques [43,62-64] furent consacrées au sujet et ont permis d'identifier et de classer toutes les configurations possibles suivant lesquelles l'hydrogène pouvait se lier aux atomes Si. La figure B.37 donne une représentation schématique de quelques configurations possibles.

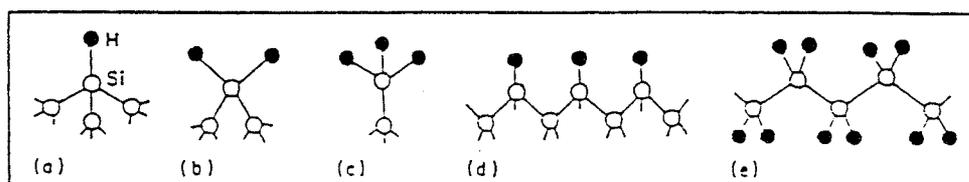


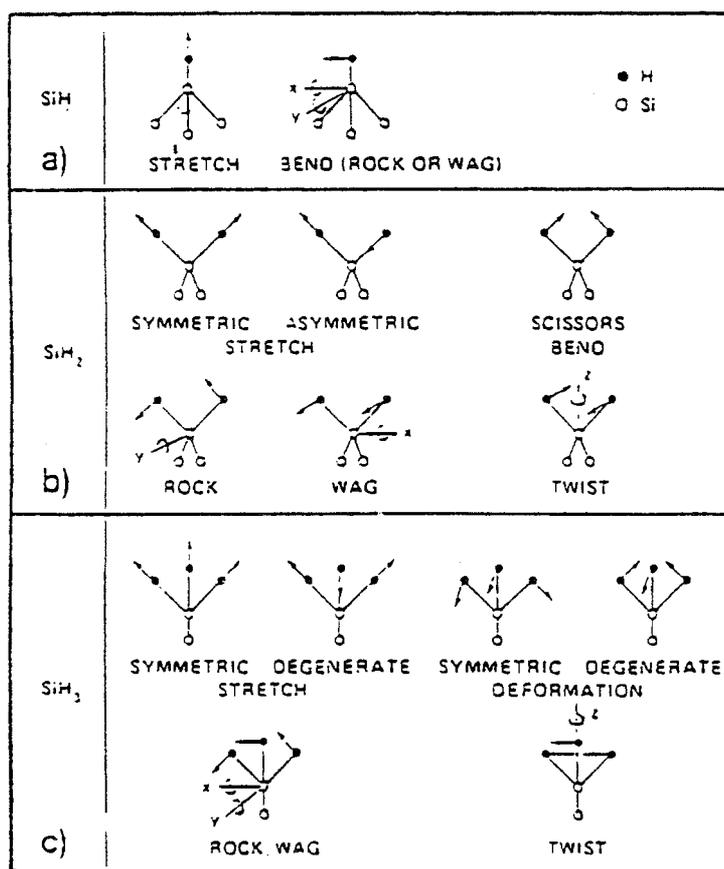
Figure B.37: configurations locales des liaisons Si-H

Sur cette figure, les cas (a), (b) et (c) correspondent à des sites isolés où l'atome de silicium est respectivement lié à un, deux ou trois atomes d'hydrogène. Le cas (d) représente un ensemble de sites monohydrogénés pouvant tapisser des surfaces internes dans le matériau. Le cas (e) illustre la *polymérisation* de groupes dihydrogénés qui peut se produire sous certaines conditions de préparation où le matériau obtenu est généralement inhomogène et présente une structure colonnaire [65].

Des études par spectroscopie infrarouge du mode d'incorporation de l'hydrogène dans le silicium amorphe en fonction des conditions de dépôt d'échantillons préparés par diverses techniques: décharge lumineuse [26,43,61,62], pulvérisation réactive en présence d'hydrogène [66,67] et dépôt chimique en phase vapeur RPECVD [68], ont montré (entre autres) que les arrangements schématisés sur la figure B.37 évoluaient de manière systématique avec la température du substrat T_s . Ainsi, des températures T_s faibles (< 100 °C) favorisent la formation d'une structure colonnaire où l'hydrogène est incorporé dans des configurations polyhydrogénées du type $\{(SiH_2)_n\}$ (cas (e), fig. B.37). Pour des températures T_s plus élevées (> 250 °C), les couches a-Si:H contiennent essentiellement des groupes monohydrogénés Si-H

(cas (a), fig. B.37). Il n'est pas possible de définir une température T_s précise de "démarcation" entre les deux types de configurations puisqu'il est établi que cette température dépend de la méthode et des conditions de préparation et, en particulier, de la quantité d'hydrogène incorporée [69,70].

Les déplacements atomiques associés aux différents modes de vibration des diverses configurations silicium-hydrogène appartiennent à deux catégories: élongation et flexion. Dans un mode d'élongation, l'atome d'hydrogène vibre suivant la direction de la liaison Si-H alors que pour les modes de flexion, la vibration s'effectue perpendiculairement à la direction de la liaison. Dans le cas d'une configuration SiH_2 , une vibration de flexion des deux atomes H qui s'effectue dans le plan des liaisons et qui entraîne un changement de l'angle des deux liaisons est dite de *cisaillement*. Si les vibrations ont lieu dans un plan perpendiculaire au plan des liaisons, les vibrations sont du type *balancement* ou *bascule*.



Nous avons représenté schématiquement sur la figure B.38, ces divers modes de vibrations des liaisons Si-H. Notons que dans le cas b (SiH_2), le mode de *torsion* n'est pas actif dans l'infrarouge et le mode de bascule est un mode résonant.

Les modes d'élongation des liaisons Si-H dans les divers groupements de la figure B.37 apparaissent à des fréquences relativement élevées (entre 1985 et 2140 cm^{-1}), les modes de cisaillement à des fréquences intermédiaires

Figure B.38: déplacements des atomes H correspondant aux différents modes de vibration dans les groupes SiH (a), SiH_2 (b) et SiH_3

(840 à 900 cm^{-1}) et les modes de balancement-bascule autour de 630-640 cm^{-1} .

La figure B.39 résume les diverses fréquences attendues pour les modes localisés des différentes configurations des liaisons Si-H dans les échantillons a-Si:H [71,72]. La validité de la plupart des attributions des bandes d'absorption correspondant à ces divers modes a été confirmée en substituant du deutérium à l'hydrogène et en évaluant le déplacement de ces

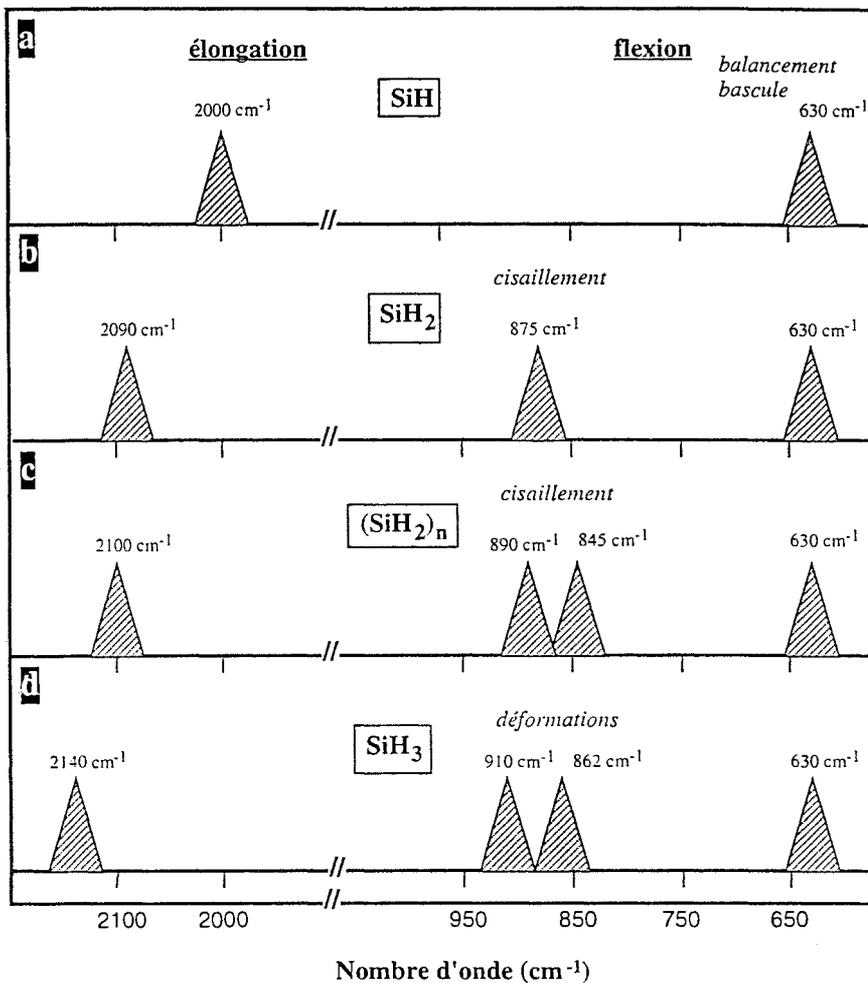


Figure B.39: fréquences des modes de vibration des groupes isolés SiH(a), SiH₂(b), SiH₃(d) et des groupes polyhydrogénés (SiH₂)_n(c)

existe déjà pour les groupes SiH. Les bandes autour de 2000 et de 2100 cm⁻¹ correspondent à des groupements isolés qui peuvent être modifiés selon leurs environnements chimiques ou topologiques. En effet, une bande à 2090-2100 cm⁻¹ peut apparaître sans être accompagnée d'une bande vers 875 cm⁻¹. Certains auteurs [73-75] suggérèrent que cette bande serait, dans ce cas précis, due à des groupements monohydrogénés SiH assez proches les uns des autres et qui tapissent, par exemple, les surfaces internes des pores. Par ailleurs, la formation de chaînes polyhydrogénées {(SiH₂)_n}, qui apparaissent dans des conditions de préparation particulières, induit un léger déplacement de la fréquence des modes d'élongation des liaisons Si-H dans les groupes SiH₂ vers 2100 cm⁻¹ mais fait surtout apparaître un doublet caractéristique à 845-890 cm⁻¹. Enfin, il existe également des situations où les modes d'élongation sont déplacés à une fréquence plus élevée (autour de 2140 cm⁻¹) et pour lesquelles le doublet dans la région

des basses fréquences. Quoique l'attribution du doublet à 2000 et 2100 cm⁻¹ demeure matière à controverses, la bande à 2000 cm⁻¹ est généralement associée au mode d'élongation des groupes monohydrogénés isolés. La présence de groupes SiH₂ isolés dans la matrice amorphe est signalée par un déplacement des modes d'élongation vers 2090 cm⁻¹ et se traduit par l'apparition d'un mode de cisaillement autour de 875 cm⁻¹, en plus du mode de balancement vers 630 cm⁻¹ qui

des fréquences intermédiaires se trouve à 860-900 cm^{-1} . Ces modes peuvent correspondre à des groupements trihydrogénés isolés SiH_3 ou à des chaînes de groupements SiH_2 présentant des configurations différentes comme le proposent Pollard et Lucovsky [63].

Les fréquences d'élongation des liaisons Si-H dans les divers groupes moléculaires SiH , SiH_2 et SiH_3 sont modifiées par l'introduction d'atomes étrangers qui se lient aux mêmes sites Si que le (ou les) atome(s) H. Ce déplacement des bandes d'absorption (plus perceptible dans le cas des bandes associées aux modes d'élongation) est une conséquence directe de la modification de l'environnement chimique local. Cette modification, lorsqu'elle est causée par l'incorporation (délibérée ou involontaire) d'atomes plus électronégatifs que l'atome de silicium tels que C, O ou N, a pour effet d'induire une augmentation des fréquences d'élongation de l'ordre de 200 à 300 cm^{-1} [76]. Une étude très intéressante est celle relative au rôle et à l'influence de l'oxygène sur les spectres d'absorption en général. Cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.

b.- Rôle et influence de l'oxygène

L'incorporation volontaire d'atomes d'oxygène durant le dépôt du silicium amorphe hydrogéné pour la réalisation d'alliages a-Si_xO_yH_z, apporte des modifications aux spectres d'absorption infrarouge qui seront différentes selon la quantité d'oxygène introduite. Plusieurs études [77-82], portant sur des matériaux élaborés par diverses techniques et ne comportant principalement que des sites monohydrogénés SiH, montrent que les changements spectroscopiques induits par l'introduction d'une quantité d'oxygène assez faible devant la teneur en hydrogène ($C_{\text{O}} \approx 1-5 \text{ at.}\%$ et $C_{\text{H}} \approx 10-15 \text{ at.}\%$), consistent en l'émergence:

i. d'un mode d'élongation vers 2100 cm^{-1} déplacé par rapport au mode à 2000 cm^{-1} qui provient des groupes monohydrogénés isolés et caractérise le matériau en l'absence d'oxygène;

ii. d'une bande d'absorption assez intense positionnée autour de 980 cm^{-1} et qui est attribuée aux modes d'élongation des liaisons Si-O-Si;

iii. d'une bande située autour de 780 cm^{-1} qui est le résultat d'un mode couplé dans lequel les atomes d'hydrogène et d'oxygène voisins vibrent ensemble.

L'apparition de ces bandes d'absorption et l'absence des bandes caractéristiques des modes de vibration des liaisons O-H (en particulier la bande vers 3700 cm^{-1} due aux modes d'élongations de O-H) indiquent que l'oxygène attaque les liaisons Si-Si situées à "l'arrière" des liaisons Si-H dans les configurations $\text{Si}_3\text{-SiH}$ où il s'y insère en pont pour former des structures

de type 2Si,1O-Si-H (fig. B.38, cas a). A mesure que la concentration d'oxygène C_O augmente, les spectres d'absorption subissent d'autres transformations résumées ci-après:

- déplacement du mode à 2100 cm^{-1} (qui correspond à la structure 2Si,1O-Si-H) vers de plus grandes fréquences; ce mode se positionne autour de 2190 cm^{-1} puis vers 2250 cm^{-1} lorsque le matériau devient très riche en oxygène ($C_O \approx 30\text{ at.}\%$). Ces modes correspondent respectivement aux structures 1Si,2O-Si-H (b) et 3O-Si-H (c) représentées sur la figure B.40. Le déplacement des modes de vibration vers des fréquences plus élevées s'explique par la modification de la charge statique sur la liaison Si-H causée par la grande différence d'électronégativité entre Si et O [76];

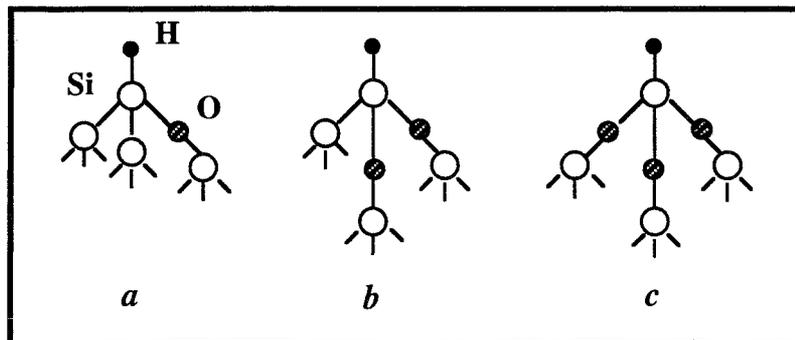


Figure B.40: représentation schématique des structures {2Si,1O-Si-H} (a), {1Si,2O-Si-H} (b) et {3O-Si-H} (c) qui apparaissent suite à l'oxydation d'un matériau ne comportant que des configurations monohydrogénées SiH

- la bande intense initialement centrée à 980 cm^{-1} est décalée vers une fréquence plus importante ($\sim 1050\text{ cm}^{-1}$), valeur qui est très proche de la fréquence du mode d'élongation des liaisons Si-O-Si ($\sim 1075\text{ cm}^{-1}$) dans SiO_2 ;

- d'autres bandes, également liées à l'incorporation d'une forte teneur en oxygène, apparaissent dans le domaine $750\text{-}900\text{ cm}^{-1}$; en particulier les structures autour de 850 et 875 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux modes de flexion dans les groupes 1Si,2O-Si-H et 3O-Si-H de la figure B.40.

Remarque

Si le matériau a-Si:H contient les trois types de configurations: SiH, SiH₂ et SiH₃, suite à l'oxydation, la bande qui apparaît à 2190 cm^{-1} englobe la contribution des modes d'élongation de la liaison Si-H dans les structures 1Si,2O-Si-H et 1Si,1O-Si=H₂, alors que la bande à 2250 cm^{-1} est associée aux structures 3O-Si-H, 2O-Si=H₂ et 1O-Si≡H₃.

Les couches a-Si:H caractérisées par une morphologie inhomogène (présence d'une structure colonnaire ou d'une structure poreuse) sont assez sensibles à la contamination par

l'oxygène et voient donc leurs spectres d'absorption infrarouge considérablement modifiés lorsqu'elles séjournent à l'air. Plusieurs études portant sur divers types d'échantillons ont été consacrées au sujet: i) échantillons préparés par pulvérisation réactive sous une forte pression d'argon [66,84,85] et présentant une microstructure; ii) échantillons à structure colonnaire élaborés par décomposition de SiH_4 pur sous décharge luminescente sur des substrats maintenus à basse température [62] ou lorsque SiH_4 est dilué dans un gaz inerte (Ar ou Kr) [86] et iii) échantillons préparés par évaporation en présence d'hydrogène moléculaire [87].

Les modifications notées lors de l'étude des spectres d'absorption font principalement ressortir l'apparition d'une bande d'absorption importante autour de 1050 cm^{-1} . Cette bande est associée aux modes d'élongation de la liaison Si-O-Si et elle se compose notamment d'un épaulement remarquable à plus haute fréquence ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) dû à la formation d'oxydes sur les surfaces internes du matériau. Ces études rapportent aussi le développement progressif d'une structure à des fréquences plus élevées dans la région des modes d'élongation des liaisons Si-H, accompagné d'une diminution subséquente de l'intensité de la bande à 2100 cm^{-1} . Cette structure a été attribuée à des groupements $-\text{O}_y\text{SiH}_x$.

Dans les échantillons a-Si:H où les configurations "polymérisées" $\{(\text{SiH}_2)_n\}$ sont dominantes [88], le même processus d'oxydation transforme le doublet caractéristique des modes de cisaillement à $845\text{-}890 \text{ cm}^{-1}$ en une large bande qui comporte quelques structures particulières vers $800, 850, 890$ et 980 cm^{-1} qui sont les signatures d'autant d'environnements comportant des atomes d'hydrogène et d'oxygène sur le même site de silicium. L'identification de ces structures n'a pas été établie avec précision.

En résumé, les spectres d'absorption infrarouge obtenus pour des échantillons à structure poreuse ou colonnaire subissent, par suite de l'oxydation, des modifications plus importantes que celles subies par les spectres d'échantillons où l'hydrogène est lié au silicium "exclusivement" sous forme de monohydrides et qui contiennent une faible teneur en oxygène intentionnellement incorporé ($C_{\text{O}} < 15 \text{ at.}\%$). Cependant, lorsque la concentration C_{O} incorporée dans les échantillons plus homogènes (i.e. plus compacts et ne comportant que les groupes SiH) excède une certaine valeur ($\sim 30 \text{ at.}\%$), les différences entre les spectres des deux types d'échantillons après oxydation sont fortement atténuées. Les résultats obtenus semblent indiquer que l'environnement dans les échantillons contaminés après leur élaboration serait du type SiO_2 , la contamination restant confinée aux surfaces internes de ces échantillons et n'affectant donc pas le volume.

c.- Mesure de la concentration d'hydrogène

La quantité d'hydrogène incorporée sous une configuration donnée (SiH_x ou $-\text{O}_y\text{SiH}_x$) peut, en théorie, être calculée à partir de l'intensité des bandes d'absorption associées avec ce mode de vibration bien identifié. En effet, Brodsky *et al.* [26] ont montré que la contribution d'un mode de vibration de la liaison Si-H de fréquence ω_0 à la constante diélectrique ϵ est donnée par:

$$(B.7) \quad \Delta\epsilon(\omega) = \frac{4\pi N e_s^* / \mu}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

où N est le nombre de liaisons par unité de volume, γ un facteur d'amortissement, μ la masse réduite de la liaison et e_s^* la charge effective de l'oscillateur (Si-H) dans la matrice amorphe.

La valeur de N est déduite à partir de l'intégration de la partie imaginaire de $\omega\Delta\epsilon(\omega)$ sur l'ensemble de la bande d'absorption. Les calculs donnent:

$$(B.8) \quad N = \frac{nc\omega_0\mu}{2\pi^2 e_s^{*2}} \int \omega \text{Im}(\Delta\epsilon) d\omega = \frac{nc\mu}{2\pi^2 e_s^{*2}} \int \alpha(\omega) d\omega$$

ou encore [26,89]:

$$(B.9) \quad N = \frac{nc\mu\omega_0}{2\pi^2 e_s^{*2}} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

c étant la vitesse de la lumière, n l'indice de réfraction supposé indépendant de la fréquence et α le coefficient d'absorption dû à $\Delta\epsilon$.

La difficulté du problème réside dans la détermination de la charge effective e_s^* . La valeur de ce paramètre peut être dérivée à partir du calcul de la charge effective (e_g^*) associée avec la liaison Si-H dans un hydrure gazeux tel que SiH_4 , donnée par:

$$(B.10) \quad e_g^{*2} = \frac{c\omega\mu\Gamma}{2\pi^2 N_A \zeta}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, ζ est le nombre de liaisons Si-H par molécule et Γ représente la force d'oscillateur qui s'exprime par:

$$(B.11) \quad \Gamma = \frac{1}{N} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

La valeur de la charge effective e_s^* est différente de celle de e_g^* car, dans un solide, le champ local est généralement différent du champ appliqué. Pour un milieu homogène composé de dipôles polarisables distribués de façon isotrope:

$$(B.12) \quad e_s^* = \frac{1}{3} (\epsilon_m + 2) e_g^*$$

où ϵ_m est la constante diélectrique du milieu (a-Si:H). Cependant une correction de type Maxwell-Garnett [90] est plus adaptée à la situation, compte tenu de l'inhomogénéité du milieu qui consiste plutôt en une distribution de liaisons Si-H immergées dans une matrice amorphe de silicium. Cette correction permet d'écrire:

$$(B.13) \quad e_s^* \approx \frac{3\epsilon_m}{(1 + 2\epsilon_m)} e_g^*$$

L'expression de la concentration d'hydrogène N s'écrit finalement, en tenant compte des expressions B.9, B.10 et B.13:

$$(B.14) \quad N = \frac{nN_A (1 + 2\epsilon_m)^2}{9\epsilon_m^2 (\Gamma/\zeta)} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

Pour le mode d'élongation des liaisons Si-H à 2000 cm^{-1} , Brodsky *et al.* [26] ont réduit cette dernière expression à:

$$(B.15) \quad N_s = \frac{(1 + 2\epsilon_m)^2}{9\epsilon_m^2} (\epsilon_m^{1/2}) (1.72 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}) \int_{\omega_s} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

Discussion

Les mesures de la concentration d'hydrogène à partir des bandes d'absorption peuvent être sérieusement affectées par les incertitudes liées aux corrections du champ local adoptées dans le calcul de la charge effective e_s^* . Il est par conséquent nécessaire de procéder au calibrage des résultats par d'autres techniques éprouvées qui permettent une mesure *absolue* de cette concentration. Ainsi, une étude comparative entre les concentrations déterminées par des techniques nucléaires⁹, par TDS et à partir des bandes d'absorption correspondant aux modes d'élongation (N_s) et de balancement (N_w) a été effectuée dans le cas d'échantillons préparés par pulvérisation réactive [91]. Les résultats montrent un bon accord, dans le domaine exploré, entre les valeurs *absolues* et les valeurs déduites des spectres infrarouges en prenant comme facteur de calibrage $A_s = 1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ pour la bande des modes d'élongation et $A_w = 1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ pour la bande des modes de balancement (vers $630\text{-}640 \text{ cm}^{-1}$) où
$$N_{(s,w)} = A_{(s,w)} \int_{\omega_{(s,w)}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega.$$
 Cependant, Shanks *et al.* [74] montrent que les mesures déduites à partir de la bande des modes de balancement sont beaucoup plus fiables parce que le facteur de calibrage A_s associé aux modes d'élongation varie avec la concentration d'hydrogène dans le matériau.

d. Effet de la substitution isotopique

Le deutérium a des propriétés analogues à celles de son isotope, l'hydrogène. En particulier, l'énergie de la liaison Si-D a pratiquement la même valeur que celle de la liaison Si-H [39]. La substitution de l'hydrogène par le deutérium dans le silicium amorphe ne devrait donc pas affecter la structure électronique. Cependant, la différence de masse entre les deux isotopes fait que les propriétés vibratoires des matériaux contenant respectivement de l'hydrogène et du deutérium ne seront pas identiques. En effet, les bandes d'absorption associées aux modes de vibration des différentes configurations de la liaison Si-D apparaissent à des fréquences plus basses, comme, l'ont montré diverses études aussi bien expérimentales [26,62,66,92-95] que théoriques [62,92].

L'ensemble de ces résultats indique la présence dans le spectre d'absorption infrarouge des échantillons deutériés, d'une bande d'élongation des liaisons Si-D dans le domaine $1400\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ (au lieu du domaine $1900\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$ pour les liaisons Si-H). La bande de flexion des liaisons Si-D se situe dans le domaine $600\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ (au lieu du domaine $800\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$ pour les liaisons Si-H). Finalement, la bande de balancement et de bascule, située dans le

⁹généralement la technique de détection des noyaux de recul ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

domaine 550-750 cm⁻¹ pour les liaisons Si-H, se décale vers la région 400-550 cm⁻¹ pour les liaisons Si-D.

Les positions des différentes bandes associées aux liaisons Si-D peuvent être obtenues à partir des bandes relatives aux liaisons Si-H en divisant l'échelle des fréquences par le facteur 1.39 pour les bandes d'élongation et de cisaillement et par le facteur 1.25 pour la bande de balancement et de bascule. La valeur du premier facteur est raisonnable puisqu'elle représente pratiquement la racine carrée du rapport des masses réduites des deux liaisons égal au rapport des fréquences calculées d'après la relation (B.6):

$$(B.16) \quad \frac{\omega_{(Si-H)}}{\omega_{(Si-D)}} = \sqrt{\frac{\mu_{(Si-D)}}{\mu_{(Si-H)}}} \approx 1.39$$

La valeur plus faible du second facteur peut s'expliquer par l'interaction entre les vibrations de balancement et de bascule des liaisons Si-D et les vibrations transverses optiques du silicium (480 cm⁻¹) qui peut déplacer la bande des premières vers les hautes fréquences.

Le nombre N de liaisons Si-D correspondant à une bande d'absorption peut également être calculé à partir de l'intensité de cette bande en utilisant l'expression (B.8). En supposant que les valeurs de la charge effective e_s^* sont égales pour les deux isotopes, l'intensité sera inversement proportionnelle à la masse réduite de la liaison, donc deux fois plus petite que l'intensité de la bande correspondante dans un échantillon hydrogéné ayant le même nombre N de liaisons Si-H.

Notons finalement que la présence simultanée d'atomes d'hydrogène et de deutérium sur un même site introduit de nouvelles bandes d'absorption qui ont été mises en évidence théoriquement [62,93] et expérimentalement [62,92,94,95]. Ainsi, les vibrations d'élongation des liaisons Si-HD donnent naissance à une bande d'absorption autour de 1570 cm⁻¹. Les vibrations de flexion de la même liaison génèrent une bande d'absorption autour de 790 cm⁻¹. Enfin une bande due aux vibrations de balancement et de bascule apparaît autour de 450 cm⁻¹.

e. Procédure expérimentale

Les couches de a-Si:H destinées aux mesures d'absorption infrarouge sont déposées sur des substrats de silicium cristallin peu dopé ($\rho \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$) ayant des épaisseurs de 380 μm . L'épaisseur des couches amorphes est de $2450 \pm 50 \text{ \AA}$. Les mesures de transmission ont été réalisées en incidence normale à l'aide d'un spectrophotomètre monofaisceau de type Perkin Elmer 2000, avec une résolution de l'ordre de 4 cm⁻¹. Cet appareil est relié à un ordinateur qui

permet le traitement des données et notamment les opérations de transformation transmission \rightarrow absorbance (et éventuellement l'inverse), de lissage et de soustraction de l'absorbance du substrat ou de la modulation due aux réflexions multiples sur les interfaces.

Après les mesures successives de la transmission du substrat de référence, puis de celle du système (substrat + film), la transmission du film a-Si:H seul est donnée par le rapport de ces deux transmissions. Le spectre obtenu (qui représente la variation de la transmission de la couche avec la fréquence) est modulé par les franges d'interférence dues aux réflexions multiples cohérentes dans l'échantillon (interfaces air-couche et couche-substrat). L'épaisseur de nos couches étant faible (et dans certains cas non uniforme) et le nombre de franges apparaissant dans le domaine spectral exploré étant réduit, la modélisation desdites franges n'est pas facile. Le problème a été néanmoins résolu en adoptant une procédure assez simple et relativement précise qui permet de les soustraire du spectre. Elle consiste à tracer le "fond" dû aux franges d'interférence dans les régions où se trouvent les bandes d'absorption par interpolation des parties du spectre expérimental situées de part et d'autre de ces bandes et à diviser les données par cette quantité. Lorsqu'on a ainsi éliminé les franges d'interférences, on obtient alors le facteur $T_0 = \exp(-\alpha d)$ qui représente la *transmittance* de la couche, α étant le coefficient d'absorption qui dépend de la fréquence et d l'épaisseur du film. La quantité (αd) représente l'*absorbance* de la couche.

Après transformation des données, il est possible de tracer l'absorbance (αd) ¹⁰ en fonction de la fréquence ω (exprimée en cm^{-1}). L'analyse des spectres obtenus permettra, d'abord, d'identifier les modes de vibration des liaisons dans leurs différentes configurations à partir des fréquences ω_0 qui leur sont associées, ensuite de déterminer le nombre de liaisons à partir de l'aire des bandes d'absorption correspondantes comme nous l'avons décrit dans le paragraphe B.5.2.2.c.

En général, les échantillons étudiés comportent des configurations de liaisons multiples et donc une grande variété de bandes d'absorption qui peuvent se recouvrir partiellement. La décomposition des spectres d'absorption s'impose dans ce dernier cas. Pour ce faire, nous avons fait appel à un programme d'ajustement dénommé *ABFfit* [96] pour décomposer les spectres d'absorption en gaussiennes caractérisées par leur position en fréquence, leur intensité et leur largeur. Le fait de choisir des gaussiennes plutôt que des lorentziennes (qui représentent théoriquement les bandes d'absorption) est justifié, dans le cas des semiconducteurs amorphes, par le fait qu'à la largeur naturelle de la raie s'ajoute une largeur due au désordre.

¹⁰en réalité, c'est la quantité $\log_{10}(1/T_0)$ qui est portée en ordonnée; pour accéder à l'absorbance (αd) il faut multiplier les valeurs en ordonnée par le facteur 2.3.

B.5.3. Résultats expérimentaux

En plus de l'étude de nos échantillons a-Si:H par la technique TDS, leur caractérisation par la spectrométrie infrarouge a également été menée afin de compléter et dans certains cas confirmer les informations obtenues sur la localisation et la stabilité de l'hydrogène. Les résultats que nous allons exposer ont permis de mieux comprendre les propriétés structurales du matériau.

B.5.3.1. Description des spectres infrarouges

L'emploi du deutérium à la place de l'hydrogène a été justifié lors de l'étude par TDS des échantillons de silicium amorphe. Cette substitution isotopique n'est plus souhaitable pour l'étude quantitative de ces échantillons par spectroscopie infrarouge pour des raisons que nous développerons plus loin dans cette étude. En réalité, la substitution isotopique sert principalement à confirmer la nature des bandes observées dans le silicium hydrogéné.

La figure B.41 présente les spectres d'absorption infrarouge de deux échantillons a-Si:H (spectre (a)) et a-Si:D (spectre (b)) préparés dans des conditions identiques: température de dépôt $T_s = 120$ °C, $P_{H_2, D_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr et puissance du plasma $P_{ECR} = 200$ W.

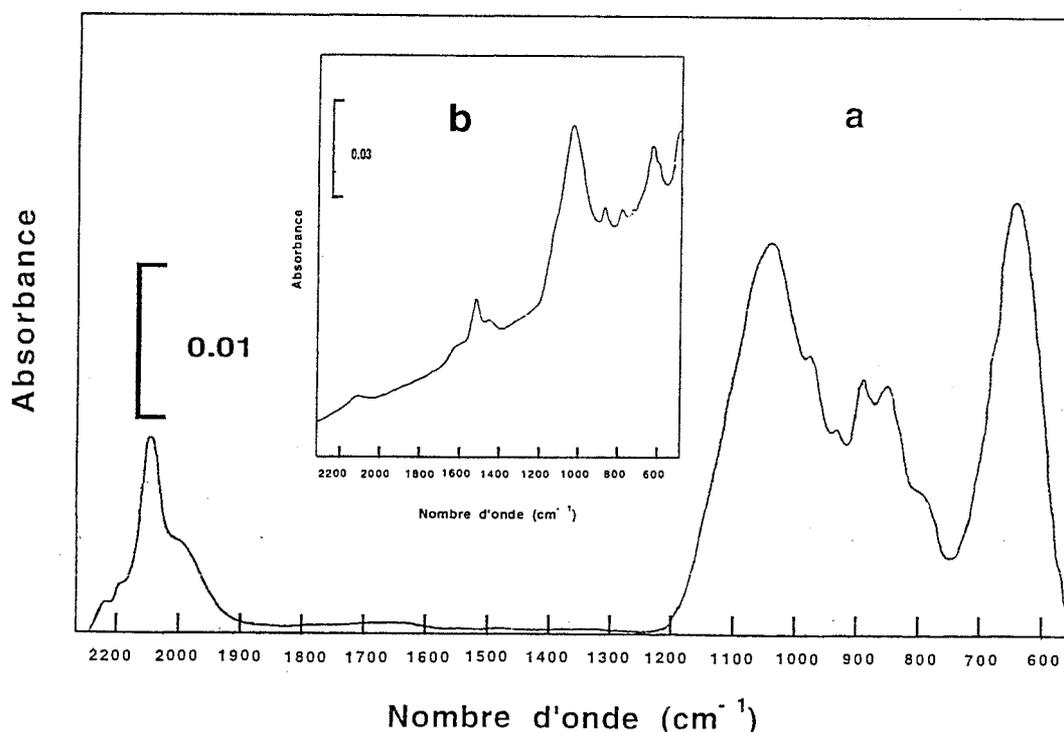


Figure B.41: spectres d'absorption infrarouge d'un échantillon de a-Si:H (a) et d'un échantillon de a-Si:D (b) préparés dans les mêmes conditions expérimentales

Ces spectres ont été enregistrés quelques jours après l'élaboration des matériaux; leur choix a été fait à dessein pour montrer toutes les bandes pouvant exister et notamment celles apparaissant par suite de l'oxydation.

a.- échantillons hydrogénés

L'analyse du spectre (a) de la figure B.41 indique, en premier lieu, que ces échantillons sont dans un stade avancé d'oxydation comme l'atteste la présence:

- d'une bande intense autour de 1040 cm⁻¹ flanquée d'un épaulement vers 980 cm⁻¹;
- d'une structure plus faible vers 940 cm⁻¹ et d'une bande autour de 800 cm⁻¹;
- des bandes à 2190 et 2240 cm⁻¹ dans le domaine des modes d'élongation des liaisons Si-H.

La bande à 1040 cm⁻¹ correspond aux modes d'élongation de la liaison Si-O dans les groupes Si-O-Si. Les bandes vers 2190 et 2240 cm⁻¹ sont dues aux modes d'élongation de la liaison Si-H dans des structures -O_ySiH_x.

Il est possible de déterminer la quantité d'oxygène qui a contaminé l'échantillon à partir de la bande à 1040 cm⁻¹. Le principe consiste à calculer le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ par déconvolution de cette bande avec le programme d'ajustement *ABFfit* puis de déterminer la concentration C_O en utilisant la constante de calibrage calculée par Lucovsky *et al.* [82a], soit:

$$(B.17) \quad C_O (\text{at. \%}) = 0.156 \text{ at. \% / eV.cm}^{-1} \times \int_{1040 \text{ cm}^{-1}} \alpha(\omega) d\omega^{11}$$

Ce qui donne dans notre cas: $C_O \approx 11 \text{ at. \%}$

Dans le domaine des modes d'élongation de la liaison Si-H, le spectre est caractérisé par la présence d'un bande assez large englobant deux contributions: une bande intense vers 2100 cm⁻¹ qui peut être attribuée aux modes d'élongation de Si-H dans des groupes SiH en interaction, des groupes isolés SiH₂, ou des groupes "polymérisés" {(SiH₂)_n} et une bande (sous forme d'épaulement) autour de 2000 cm⁻¹ qui est la signature de l'existence d'un certain nombre (non négligeable) de groupes monohydrogénés isolés SiH.

¹¹ $\int \alpha(\omega) d\omega$ s'exprime dans cette relation en eV/cm⁻¹; $\int \alpha(\omega) d\omega \text{ (eV/cm}^{-1}) = (hc/e) \int \alpha(\omega) d\omega \text{ (cm}^{-2}) = 12.45 \times 10^{-5} \int \alpha(\omega) d\omega \text{ (cm}^{-2})$

Les deux bandes autour de 850 et 890 cm^{-1} correspondent au doublet caractéristique des modes de cisaillement des liaisons Si-H dans des groupes $\{(\text{SiH}_2)_n\}$, attendu à ces fréquences. Auquel cas, la bande centrée autour de 650 cm^{-1} correspond aux modes de balancement et de bascule des liaisons Si-H dans les groupes SiH et $\{(\text{SiH}_2)_n\}$.

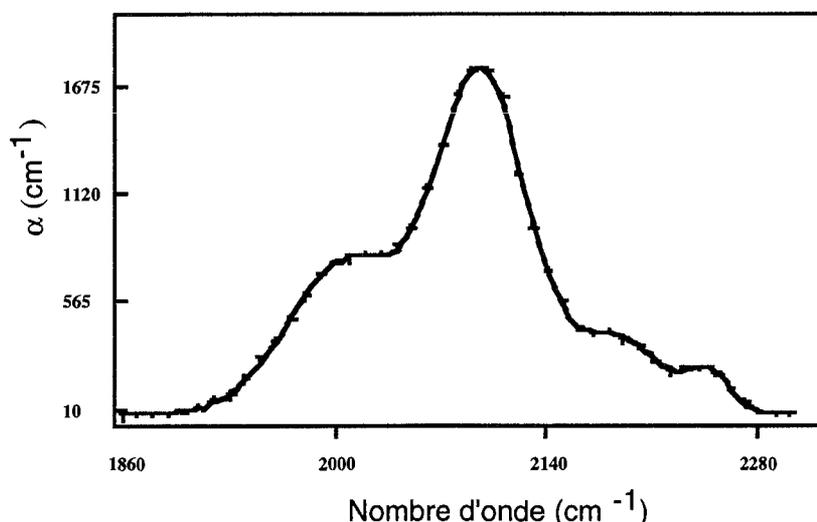


Figure B.42: ajustement du spectre d'absorption (a) de la figure B.41 dans le domaine des modes d'élongation de la liaison Si-H à l'aide du programme ABFfit

la bande d'élongation à 2096 cm^{-1} sur la somme des aires intégrées relatives aux bandes à 2096 et 2000 cm^{-1} [98], donne: $R = 0.65$.

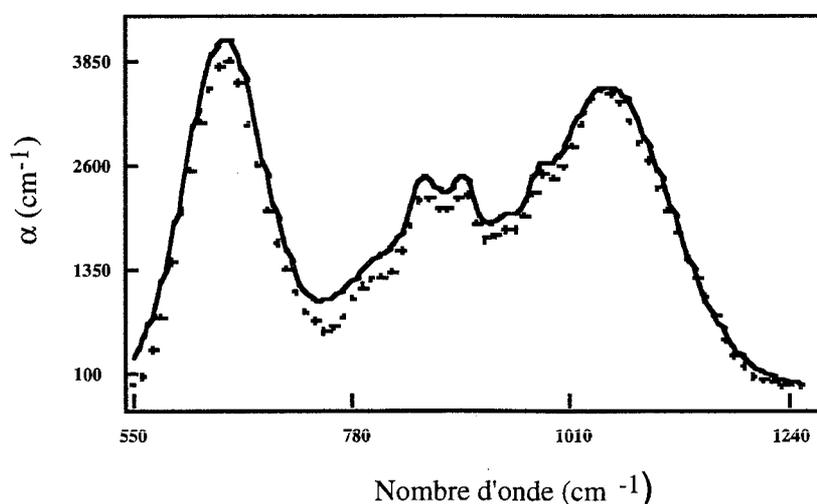


Figure B.43: ajustement du spectre d'absorption (a) de la figure B.41 dans le domaine (550-1250 cm^{-1}) à l'aide du programme ABFfit

la constante de calibration de Shanks *et al.* [74]:

L'ajustement des spectres avec le programme *ABFfit*, réalisé dans le domaine des modes d'élongation de la liaison Si-H, est représenté sur la figure B.42. Les quatre bandes dénombrées dans ce domaine sont exactement positionnées à: 2004, 2096, 2185 et 2244 cm^{-1} . Le calcul du facteur de microstructure R , défini comme le rapport de l'aire intégrée de

la bande d'élongation à 2096 cm^{-1} sur la somme des aires intégrées relatives aux bandes à 2096 et 2000 cm^{-1} [98], donne: $R = 0.65$. La variation du coefficient $\alpha(\omega)$ dans le domaine 550-1250 cm^{-1} est représentée sur la figure B.43. Le traitement de cette portion du spectre général par le même programme d'ajustement *ABFfit* permet de déterminer la concentration totale d'hydrogène dans l'échantillon à partir de la bande de balancement et de bascule autour de 650 cm^{-1} , en utilisant la

$$(B.18) \quad N_H (\text{cm}^{-3}) = 1.6 \times 10^{19} \int_{650 \text{ cm}^{-1}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

Le calcul donne, dans le cas de l'échantillon a-Si:H en question, une concentration atomique C_H évaluée à ~ 20 at. %.

Les résultats obtenus lors de l'analyse de cet échantillon par spectrométrie infrarouge sont résumés dans le tableau B.9.

ω_{pic} (cm^{-1})	$\int \alpha(\omega) d\omega$ (10^3 cm^{-2})	$\int \alpha(\omega) d\omega / \omega$ (cm^{-1})	Identification
2244	6.0	4	Modes d'élongation des liaisons Si-H dans des groupes H_xSiO_y
2185	28	9	
2096	125	65	Modes d'élongation des liaisons Si-H dans des groupes $\{(SiH_2)_n\}$
2004	72	35	Modes d'élongation des liaisons Si-H dans des groupes isolés SiH
1050	545		Modes d'élongation des liaisons Si-O-Si et de flexion des liaisons Si-H dans des groupes H_xSiO_y
975	13		
936	42		
803	58		
856	28		Doublet caractéristique des modes de cisaillement des liaisons Si-H dans des groupes $\{(SiH_2)_n\}$
896	35		
644	432		Modes de balancement et de bascule des liaisons Si-H

Tableau B.9: identification des principales bandes d'absorption du spectre (a) de la figure B.41

En conclusion, il semble bien, d'après les résultats obtenus sur l'échantillon a-Si:H étudié, que les atomes d'hydrogène sont plutôt incorporés dans des groupes $\{(SiH_2)_n\}$ et, en plus faible quantité, dans des groupes SiH. Il n'est pas toujours aisé de déterminer la contribution de chacune des bandes à 2000 et 2096 cm^{-1} à la concentration totale d'hydrogène dans le matériau pour deux raisons principales: i) ce calcul doit prendre en compte la proportion des liaisons arrières Si-Si oxydées qui est malheureusement difficile à évaluer (ce phénomène se traduit par l'apparition des bandes à 2185 et 2244 cm^{-1}); ii) les constantes de calibrage associées aux bandes à 2000 et 2096 cm^{-1} , qui peuvent être différentes, ne sont pas connues.

Toutefois, le calcul du rapport des aires à 2000 et 2096 cm^{-1} donne : $[2096 \text{ cm}^{-1}]/[2000 \text{ cm}^{-1}] = 1.7$.

b.- échantillons deutériés

Le spectre d'absorption infrarouge relatif à un échantillon a-Si:D, préparé dans les mêmes conditions que l'échantillon a-Si:H précédent, est montré sur la figure B.41(b). La comparaison de ce spectre avec celui de la couche hydrogénée montre que toutes les bandes où interviennent des liaisons Si-D sont décalées vers les basses fréquences. Ainsi, dans le domaine 1400-1700 cm^{-1} la bande principale autour de 1520 cm^{-1} est reliée aux modes d'élongation des liaisons Si-D soit dans des groupes SiD en interaction, soit des groupes SiD₂ ou $\{(\text{SiD}_2)_n\}$. La bande équivalente apparaît dans l'échantillon a-Si:H vers 2096 cm^{-1} . La bande moins intense positionnée aux alentours de 1455 cm^{-1} correspond aux modes d'élongation des liaisons Si-D dans des groupes isolés SiD (dans a-Si:H ces modes donnent la bande à 2000 cm^{-1}). Enfin dans le même domaine spectral, l'épaule vers 1630 cm^{-1} témoigne de l'incorporation de l'oxygène dans les liaisons arrière Si-Si et la formation de structures -O_ySiD_x. Cette oxydation est par ailleurs confirmée par la présence dans le domaine 800-1200 cm^{-1} d'une bande assez intense autour de 1040 cm^{-1} accompagnée d'un épaulement à plus haute fréquence. Cette bande a pour origine (comme dans le cas de l'échantillon a-Si:H) les modes d'élongation des liaisons Si-O-Si et suggère l'existence d'un environnement de type SiO₂.

A plus basse fréquence, la structure autour de 650 cm^{-1} doit correspondre aux modes de flexion-cisaillement des liaisons Si-D dans des groupes SiD₂ ou $\{(\text{SiD}_2)_n\}$ et, peut être aussi, dans les groupes -O_ySiD_x. On remarque que l'on n'observe pas de doublet caractéristique équivalent au doublet (845-890 cm^{-1}) présent dans le cas de la couche a-Si:H. On peut cependant supposer que les deux pics se recouvrent et ne forment plus qu'une seule bande. Cet "inconvenient" peut s'avérer contraignant dans la mesure où, dans l'interprétation des résultats, subsistera une incertitude quant à l'existence ou non de configurations polymériques $\{(\text{SiD}_2)_n\}$. Ce problème représente une des motivations essentielles qui nous ont incité à utiliser des échantillons a-Si:H au lieu de a-Si:D dans les études par spectrométrie infrarouge.

La bande à 520 cm^{-1} , quant à elle, pourrait bien correspondre aux modes de balancement et de bascule des liaisons Si-D. Dans a-Si:H, cette bande se trouve entre 630 et 650 cm^{-1} selon le degré d'oxydation du matériau.

Notons, pour compléter cet inventaire, la présence sur certains échantillons d'une structure généralement de faible intensité dans le domaine des modes d'élongation des liaisons Si-H entre 2000 et 2100 cm^{-1} . Dans le cas étudié, cette bande se trouve vers 2090 cm^{-1} (figure

B.41(b)) et pourrait avoir pour origine une contamination par l'hydrogène résiduel de l'enceinte d'évaporation et/ou par l'hydrogène et la vapeur d'eau de l'air ambiant.

B.5.3.2 Influence des conditions de préparation

L'étude du spectre d'absorption infrarouge de la figure B.39(a) relatif à un échantillon a-Si:H préparé par évaporation sur un substrat maintenu à la température $T_s = 120$ °C et sous une pression $P_{H_2} = 4 \times 10^{-5}$ Torr, a montré que ces conditions de dépôt favorisaient la formation d'une structure peu dense, donc facilement oxydable. Il est intéressant de suivre par spectrométrie infrarouge l'évolution des propriétés structurales du matériau lorsque les paramètres de dépôt (en particulier la température T_s et la tension de polarisation V_s du substrat) varient. Il est tout aussi utile et opportun de suivre cette évolution par des mesures d'effusion d'hydrogène¹² et de tenter de corréler les résultats obtenus par les deux techniques.

Le tableau B.10 résume les valeurs des paramètres de dépôt utilisés ainsi que les valeurs de la concentration d'hydrogène C_H calculées à partir de la bande d'absorption infrarouge de balancement et de bascule et des spectres d'effusion (TDS).

échantillon	T_s (°C)	V_s (V)	C_H (at. %)	
			TDS	Infrarouge
SiH66	120	0	20.0	20.3
SiH67	240	0	14.0	13.8
SiH68	360	0	6.0	7.0
SiH69	120	- 235	21.0	23.4
SiH70	240	- 235	12.0	14.0
SiH71	360	- 235	5.5	8.0

Tableau B.10: comparaison des valeurs de la concentration d'hydrogène calculées d'après les spectres TDS et infrarouges en fonction des paramètres de dépôt

On remarque que les valeurs de C_H obtenues par les deux méthodes de calcul sont assez voisines, avec la constatation que celles déterminées par TDS sont presque toujours plus faibles. Ce (léger) désaccord peut avoir pour origine le départ de l'hydrogène sous la forme d'autres entités volatiles telles que SiH_3 (qui correspond à la masse $m/q = 31$) que nous voyons effectivement sortir à 360 °C (figure B.44). La présence de SiH_3 , lorsque cette entité

¹²Les spectres d'effusion d'hydrogène obtenus sont faiblement contaminés; ils sont toutefois corrigés par rapport au "bruit de fond" inévitable. L'emploi de deutérium n'est par conséquent plus nécessaire d'autant plus qu'il ne permet d'aboutir à des mesures de concentration fiables que dans certaines conditions.

existe, n'est pas visible sur les spectres d'absorption infrarouge pour deux raisons essentielles: la première tient au fait que ces groupes sont en faible nombre et la deuxième au fait que les modes d'élongation de Si-H dans SiH_3 se situent vers 2140 cm^{-1} et sont vraisemblablement masqués par les mêmes types de modes de Si-H dans les groupes SiH et SiH_2 . Quant aux modes de flexion-déformations, ils sont situés dans un domaine où dominent les modes de cisaillement des liaisons Si-H dans les groupes SiH_2 et certains modes de vibration introduits par les atomes d'oxygène.

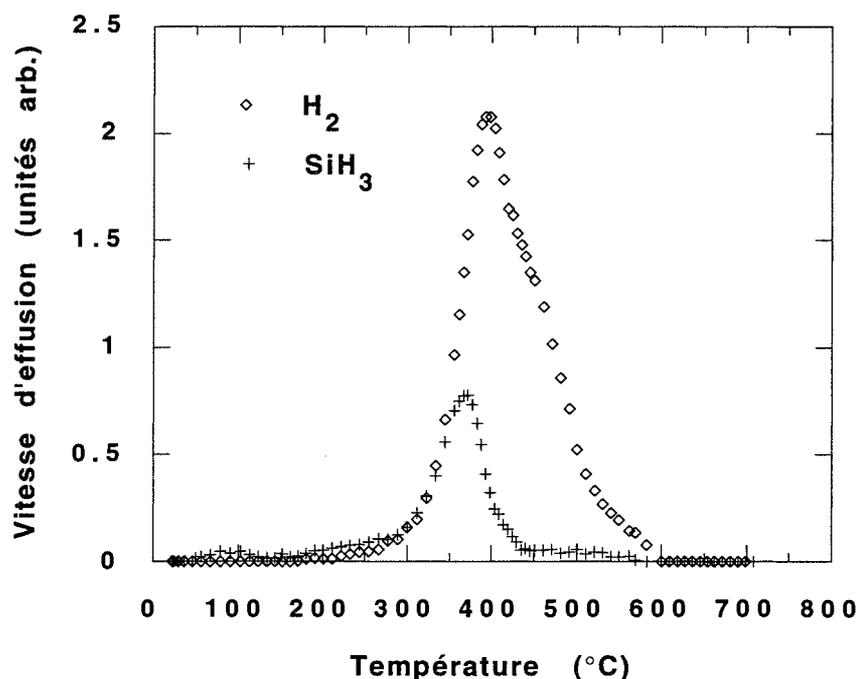


Figure B.44: spectres TDS d'un échantillon a-Si:H représentant l'effusion de H_2 et de l'entité correspondant à $m/q = 31$ (SiH_3)

A l'examen du tableau B.10, d'autres constatations peuvent être faites. On note, en particulier, que le contenu d'hydrogène diminue d'environ $2/3$ lorsque T_s passe de 120 à 360 °C pour la même tension de polarisation. Il semble par ailleurs évident que les couches préparées à des températures T_s intermédiaires (120 et 240 °C) contiennent beaucoup moins d'oxygène lorsque le substrat est polarisé à $V_s = -235 \text{ V}$, comme le montrent les spectres d'absorption des divers échantillons sur les figures B.45 et B.46. Pour fixer les idées, nous avons considéré l'exemple des couches SiH67 et SiH70 déposées sur des substrats à $T_s = 240 \text{ °C}$ et différemment polarisés (0 volts pour SiH67 et -235 volts pour SiH70). Le calcul des concentrations d'oxygène C_O à partir de la bande autour de 1040 cm^{-1} donne d'après la relation B.17:

$$C_O(\text{SiH67}) \approx 3.4 \text{ at.}\% \text{ et } C_O(\text{SiH70}) \approx 1 \text{ at.}\%.$$

Pour ces mêmes échantillons, qui contiennent sensiblement la même quantité d'hydrogène (voir tableau B.10), le rapport des aires intégrées $r = I(2000 \text{ cm}^{-1})/I(2100 \text{ cm}^{-1})$ donne, d'après les spectres correspondants de la figure B.45:

$$r = 0.84 \text{ pour SiH67}$$

et

$$r = 1.96 \text{ pour SiH70.}$$

Ce dernier résultat montre que la polarisation du substrat entraîne également une augmentation de la quantité d'hydrogène incorporée dans les groupes isolés SiH.

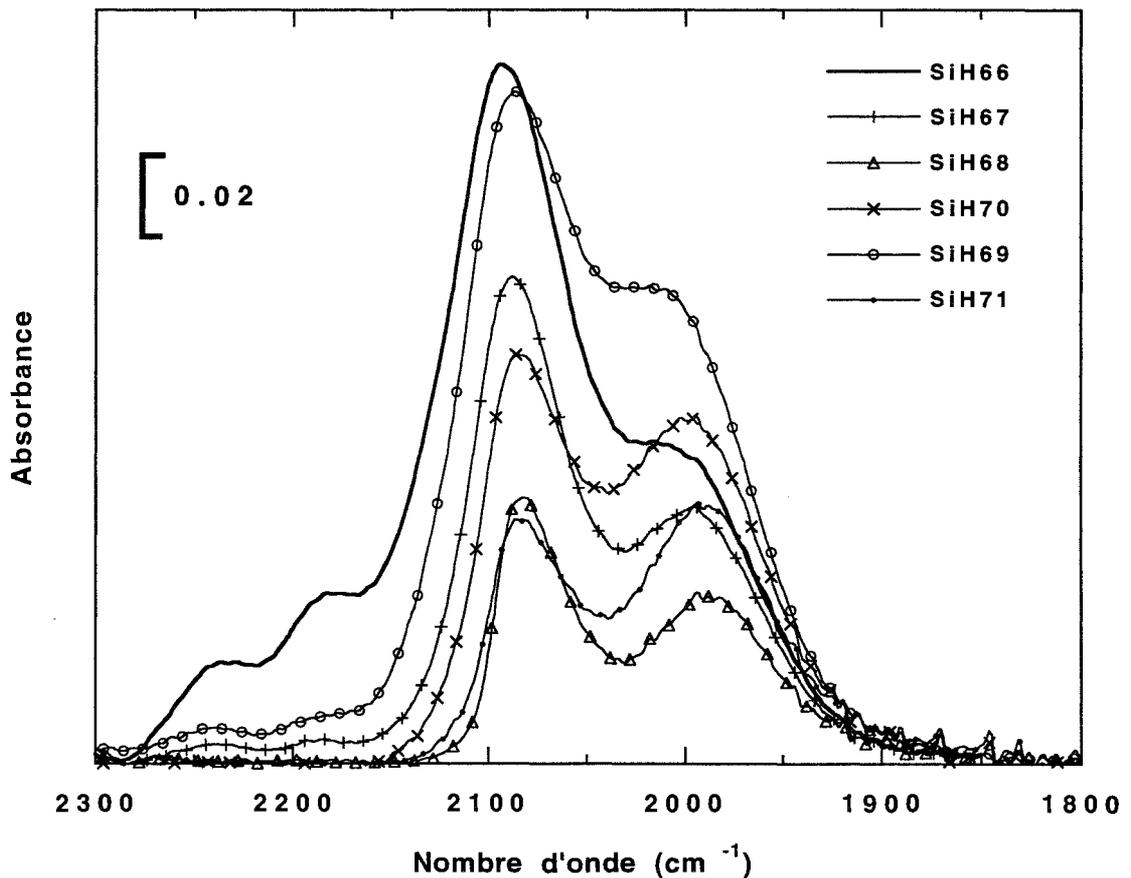


Figure B.45: représentation des spectres d'absorption infrarouge des divers échantillons a-Si:H étudiés dans le domaine des modes d'élongation de la liaison Si-H

Pour la température de substrat la plus grande ($T_s = 360 \text{ °C}$), on obtient des échantillons où l'oxydation a pratiquement disparu (échantillons SiH68 et SiH71, figure B.46) même lorsque la tension de polarisation V_s est nulle.

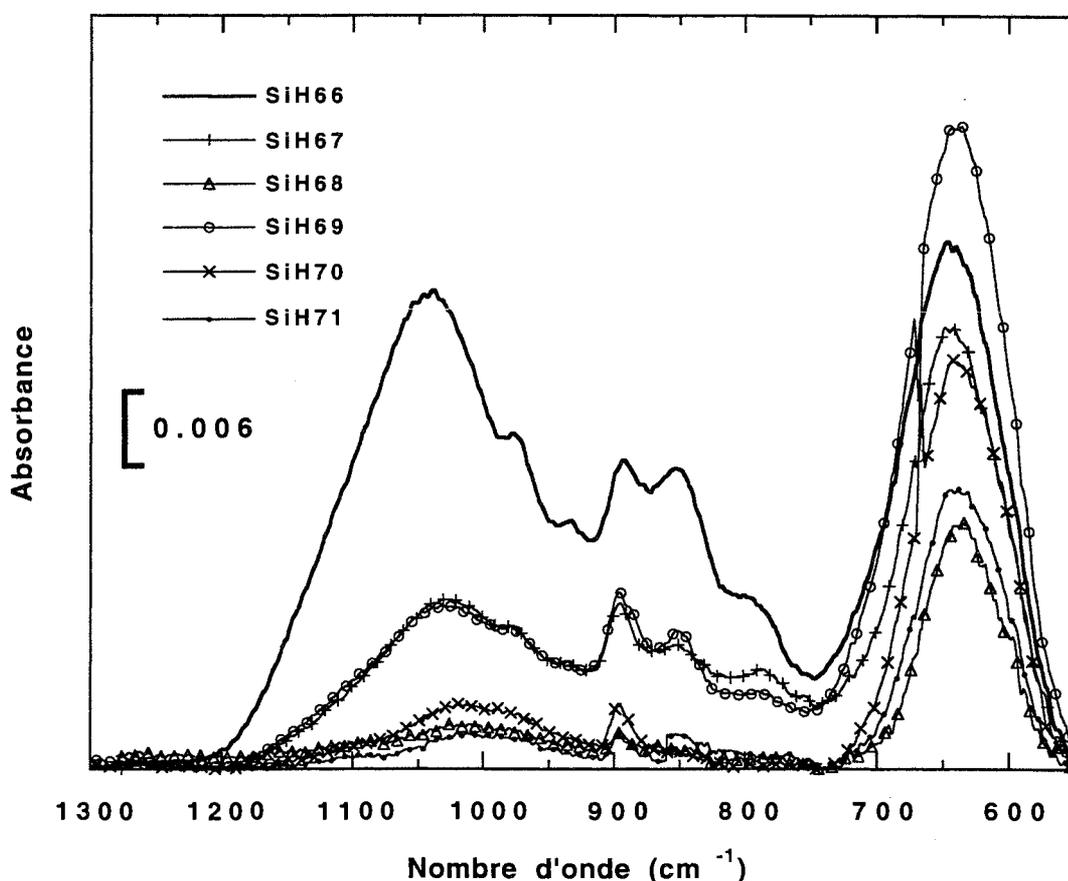


Figure B.46: représentation des spectres d'absorption infrarouge des divers échantillons étudiés dans le domaine 550-1300 cm^{-1}

S'il est pratiquement établi que la bande d'absorption vers 2000 cm^{-1} doit être attribuée à des groupes SiH isolés, il n'en demeure pas moins que l'origine de la bande autour de 2100 cm^{-1} n'est pas parfaitement déterminée. Pour tenter de répondre à cette dernière question, reportons nous dans le domaine des modes de flexion-cisaillement des liaisons Si-H (figure B.46) et intéressons nous à l'évolution des structures en présence. On y observe, en particulier dans le cas des échantillons déposés à $T_s = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ (SiH66 et SiH69), l'apparition d'un doublet vers 855 et 895 cm^{-1} qui semble s'identifier avec le doublet caractéristique des liaisons Si-H (845 et 890 cm^{-1})¹³ qui, lorsqu'il apparaît conjointement avec la bande à 2100 cm^{-1} , indique la présence de groupes $\{(\text{SiH}_2)_n\}$. Quand la température du substrat passe à $T_s = 240 \text{ }^\circ\text{C}$, l'intensité du doublet s'amenuise, en particulier celle de sa composante basse

¹³pour nos échantillons, l'apparition de ce doublet à des fréquences légèrement supérieures est certainement une conséquence de l'oxydation.

fréquence. Le doublet a pratiquement disparu lorsque T_s est fixée à 360 °C et ne subsiste alors à sa place qu'une faible structure résiduelle autour de 890 cm^{-1} , témoignant de la présence d'une quantité d'oxygène tout aussi infime (cas des échantillons SiH68 et SiH71, même figure). Notons dans la foulée, que la disparition de ces structures ne laisse apparaître aucune bande autour de 875 cm^{-1} , bande due aux modes de flexion-cisaillement des liaisons Si-H dans les groupes isolés SiH₂.

A mesure que T_s augmente, on remarque un net décalage de la bande de balancement et de bascule ($\sim 650 \text{ cm}^{-1}$) vers des fréquences plus basses ($\sim 635 \text{ cm}^{-1}$) en raison de la diminution du degré d'oxydation.

Signalons enfin, dans le domaine des hautes fréquences, la présence permanente des deux bandes respectives autour de 2000 et 2100 cm^{-1} quelle que soit la température du substrat.

a.- Discussion

Les résultats qui viennent d'être exposés montrent que l'on assiste, de toute évidence, à une modification profonde de la structure des couches a-Si:H lorsque la température de dépôt T_s change. Ainsi, pour des températures T_s peu élevées ($\leq 120 \text{ °C}$), il apparaît que ces couches sont peu denses et incorporent une quantité relativement importante d'oxygène ($> 10 \text{ at.}\%$) lors de leur remise à l'air. Cette structure semble favoriser la fixation de l'hydrogène dans des groupes $\{(\text{SiH}_2)_n\}$ comme l'attestent la présence de la bande à 2096 cm^{-1} et le doublet caractéristique à 850-895 cm^{-1} , mais également dans des groupes isolés SiH en quantité cependant plus faible. Le fait d'augmenter T_s a pour effet de provoquer une réduction sensible puis la disparition totale des groupes $\{(\text{SiH}_2)_n\}$. Cette observation, en plus du fait que le matériau devient de plus en plus difficilement oxydable, est la preuve d'une *densification* de la structure. Cette évolution se traduit par une incorporation plus importante de l'hydrogène dans des groupes SiH isolés comme en témoigne l'augmentation de l'aire intégrée de la bande à 2000 cm^{-1} par rapport à celle de la bande autour de 2100 cm^{-1} (figure B.45). La bande d'absorption vers 875 cm^{-1} étant manquante et celle autour de 2100 cm^{-1} existant toujours, il semble que le matériau contienne des groupes SiH en *interaction* au niveau des parois de microcavités (formation d'agrégats). En résumé, on voit bien que lorsque la température de dépôt augmente, on passe d'une structure moins dense à une structure beaucoup plus compacte. Cette structure contiendrait des atomes d'hydrogène liés dans des groupes SiH soit isolés dans la matrice amorphe, soit en interaction à la surface de cavités internes. La persistance d'une telle structure même pour des températures T_s plus élevées caractérise les matériaux évaporés. La présence d'une bande d'absorption relativement importante autour de 2100 cm^{-1} accompagnée du doublet caractéristique à 845-890 cm^{-1} n'est pas une caractéristique exclusive du silicium amorphe a-Si:H préparé par évaporation et ne doit pas toujours être associée à un matériau de

"mauvaise qualité" comme il est spécifié par certains auteurs [69, 98]. En effet, une étude faite sur des couches préparées par décomposition du mélange (silane-40% hélium) dans un plasma RF sur des substrats chauffés à 250 °C [99], a montré la présence dans les spectres d'absorption d'une bande intense autour de 2090 cm^{-1} , bien que le matériau obtenu soit exempt de défauts et possède de bonnes propriétés optoélectroniques.

b.- essai de corrélation

A la lumière des résultats obtenus tout au début de la caractérisation de nos échantillons a-Si:H par les techniques TDS et d'absorption infrarouge, il nous avait paru possible de corréler de manière simple et directe le pic BT ($T_p \approx 400$ °C) avec la bande d'absorption à 2100 cm^{-1} , d'une part, et le pic HT ($T_p \approx 460 - 470$ °C) avec la bande à 2000 cm^{-1} , d'autre part. Cependant, la suite de l'étude (en fonction des conditions de préparation) devait démontrer que cette correspondance n'était pas toujours évidente.

Sur la base des résultats obtenus, nous avons tout de même pu établir une correspondance entre le pic BT, la bande d'absorption à 2100 cm^{-1} et les deux bandes qui composent le doublet à 850-895 cm^{-1} .

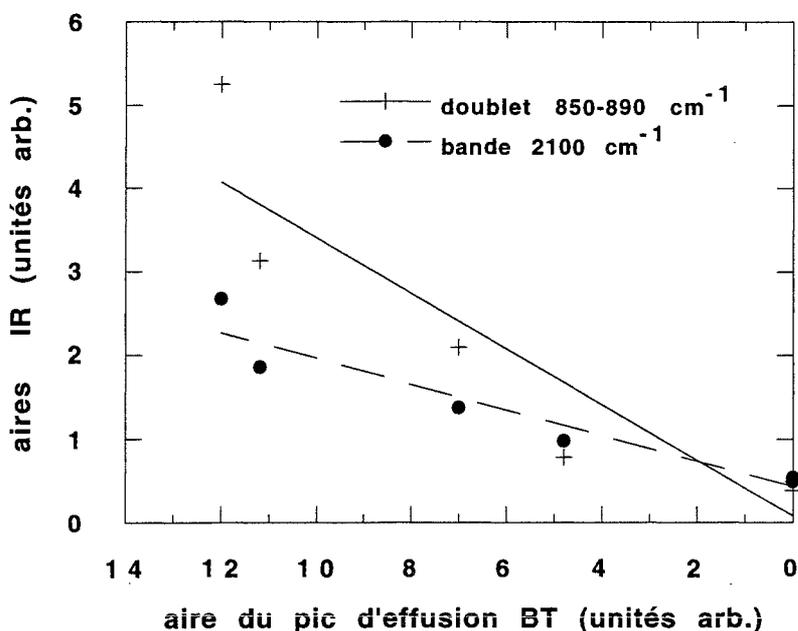


Figure B.47: représentation de la variation de l'aire de la bande d'absorption infrarouge à 2100 cm^{-1} et l'aire du doublet caractéristique à 850-890 cm^{-1} en fonction de l'aire du pic d'effusion BT

disparaît, il en est de même du doublet caractéristique;

En effet, si l'on trace l'aire de ces bandes d'absorption infrarouge en fonction de la concentration d'hydrogène déterminée à partir de l'aire du pic BT pour les divers échantillons étudiés (figure B.47), on constate que:

i) le doublet à 850-895 cm^{-1} évolue dans le même sens que le pic BT: quand ce dernier

ii). de manière similaire, lorsque l'aire du pic BT diminue celle de la bande d'absorption infrarouge diminue également. Néanmoins, quand le pic BT n'existe plus (c'est-à-dire quand son aire devient nulle) la bande à 2100 cm^{-1} subsiste toujours.

Nous déduisons de ces résultats que le pic d'effusion BT ($T_p \approx 400\text{ °C}$) peut être corrélé avec la bande d'absorption infrarouge à 2100 cm^{-1} tant que le matériau a-Si:H contient des groupements $\{(\text{SiH}_2)_n\}$, autrement dit tant que le doublet caractéristique de ces groupements à $850\text{-}895\text{ cm}^{-1}$ est présent. La disparition de ce doublet coïncide avec un changement de structure du matériau et la bande d'absorption infrarouge est maintenant associée à des liaisons Si-H en interaction.

La corrélation entre le pic d'effusion HT ($T_p \approx 460\text{-}470\text{ °C}$) et la bande d'absorption infrarouge à 2000 cm^{-1} (généralement associée à la présence de groupements isolés SiH) n'est pas aussi simple. En effet, le pic d'effusion HT peut avoir pour origine la désorption de l'hydrogène exclusivement à partir des sites SiH isolés; c'est le cas des échantillons peu denses. Lorsque la structure du matériau évolue en fonction des conditions de préparation (en particulier la température du substrat) vers une structure plus dense (mais néanmoins toujours poreuse), le pic HT peut être associé aux groupements isolés mais également à de nouveaux groupements SiH en interaction situés à la surface de microcavités.

Pour résumer, nous pensons que, pour les échantillons dont la concentration des groupes "polymérisés" du type $\{(\text{SiH}_2)_n\}$ n'est pas négligeable -c'est le cas de SiH66, SiH67 et SiH69-, il est possible d'établir une correspondance entre le pic BT d'effusion de H_2 et la bande d'absorption infrarouge à 2100 cm^{-1} , d'une part et le pic HT et la bande à 2000 cm^{-1} , d'autre part. Dans cette perspective, le pic BT serait dû au départ d'hydrogène à partir des sites Si- H_2 appartenant aux chaînes $\{(\text{SiH}_2)_n\}$ et le pic HT à la libération de H_2 à partir des groupes isolés SiH. Dans le cas des échantillons où il n'existe plus de groupements $\{(\text{SiH}_2)_n\}$ ni de pic d'effusion BT mais où les bandes d'élongation à 2000 et 2100 cm^{-1} sont toujours présentes, la situation nous paraît être tout autre. Nous croyons que dans ce dernier cas, la bande à 2100 cm^{-1} serait plutôt due aux modes d'élongation de la liaison Si-H dans des groupes SiH en interaction et le pic HT serait associé à l'effusion de H_2 à partir des sites SiH isolés dans la matrice et ceux en interaction présents sur des parois internes. Cette interprétation ne semble cependant pas applicable au cas de l'échantillon SiH70 qui ne contient apparemment plus (ou en quantité négligeable) des groupes $\{(\text{SiH}_2)_n\}$ (ou même des groupes isolés SiH $_2$) mais où le spectre d'effusion de H_2 comporte les deux pics usuels (pics BT et HT) et le spectre d'absorption infrarouge les deux bandes d'élongation vers 2000 et 2100 cm^{-1} .

B.6. Conclusion

Nous avons présenté dans cette partie une méthode de préparation des couches de silicium amorphe hydrogéné. Le dépôt s'effectue par évaporation en présence d'ions hydrogène (deutérium) sur des substrats de verre ou de silicium cristallin maintenus à des températures $T_s \geq 20$ °C. Les ions hydrogène (deutérium) sont produits dans un plasma de type ECR. Ce procédé d'hydrogénation permet d'étudier l'influence de la polarisation du substrat. Les matériaux amorphes préparés dans de telles conditions sont caractérisés par une valeur importante de la photoconductivité à l'ambiante.

Les échantillons a-Si:H (a-Si:D) préparés par cette méthode, ont été étudiés (en fonction de la température T_s , la tension de polarisation V_s et la nature du substrat) par la spectrométrie de désorption thermique (TDS) et la spectrométrie infrarouge.

Les résultats montrent que, pour des températures T_s intermédiaires (20 °C $\leq T_s \leq 240$ °C) et des tensions de polarisation V_s comprises entre 0 et -235 V, les spectres d'effusion H_2 des échantillons a-Si:H déposés sur verre ou sur Si cristallin présentent généralement deux composantes: un pic bien visible dont le maximum se situe autour de 400 °C appelé pic BT et un second pic (en réalité un épaulement) situé à plus haute température (maximum entre 460 et 470 °C) appelé pic HT. Pour des températures T_s plus importantes (> 240 °C), le pic BT est éliminé et les spectres ne se composent plus que du pic HT. La simulation numérique des spectres d'effusion H_2 a été réalisée à l'aide de la théorie d'Eyring. Elle montre que le pic BT peut être associé à une réaction de désorption des molécules H_2 du premier ordre, à partir des sites dihydrogénés SiH_2 et le pic HT à une réaction de désorption du second ordre des molécules H_2 qui se forment à partir des atomes H liés dans des groupes monohydrogénés SiH. On rappelle que le pic HT est associé, dans le cas des films préparés par décomposition de silane sous décharge lumineuse, à un processus de diffusion des atomes H dans le volume.

Dans le cas des échantillons deutériés a-Si:D déposés sur des substrats de Si cristallin maintenus à des températures T_s comprises entre 20 °C et 240 °C et polarisés à $V_s = -235$ V, les spectres d'effusion D_2 se composent de deux pics bien séparés. Le pic BT (avec un maximum à 400 °C environ) correspond à une réaction de désorption du premier ordre alors que le pic HT (avec un maximum autour de 600 °C) semble refléter un processus cinétique de diffusion des atomes H qui sont libérés par la rupture de liaisons isolées Si-H dans le volume. Ce phénomène montre qu'il se produit, dans ces conditions, un changement de la structure des films qui favorise une densification du matériau. Cette modification structurale est causée par un transfert d'énergie beaucoup plus important aux atomes de Si, durant le dépôt. Bien que ce phénomène n'a pas été observé sur des films hydrogénés (a-Si:H) préparés dans les mêmes

conditions expérimentales, on pense qu'il doit certainement apparaître pour des tensions de polarisation V_s plus grandes ($|V_s| \geq 400$ V).

L'analyse par spectrométrie infrarouge montre que les échantillons a-Si:H préparés sur des substrats maintenus à des températures peu élevées (≤ 120 °C) contiennent de l'hydrogène lié, en majorité, dans des groupements polyhydrogénés $\{(\text{SiH}_2)_n\}$ comme l'indique la présence de la bande d'absorption autour de 2100 cm^{-1} et la présence du doublet caractéristique à $(850-895) \text{ cm}^{-1}$. Une faible proportion d'hydrogène est liée dans des groupements SiH isolés dans la matrice amorphe. Une propriété particulière de ces films est leur oxydation rapide dès la remise à l'air. Ces propriétés suggèrent une structure colonnaire de ces films. Par ailleurs, dans le domaine de températures T_s considéré, il est possible d'établir une corrélation entre le pic d'effusion H_2 BT et la bande d'absorption infrarouge à 2100 cm^{-1} .

Lorsque la température du substrat devient plus importante, on assiste à un changement de structure des films qui tendent à devenir plus denses mais conservent tout de même un caractère poreux. Ces films contiennent des liaisons Si-H isolées dans le volume mais aussi de nombreuses microcavités dont les surfaces internes sont tapissées de liaisons Si-H en interaction. La concentration des liaisons Si-H isolées augmente avec la tension de polarisation.

Bien qu'incomplète, cette étude avait pour objectif de démontrer qu'il était possible d'élaborer, par évaporation sous un flux d'ions hydrogène fournis par un canon ECR, des couches a-Si:H avec des propriétés de photoconduction intéressantes. Cet objectif est atteint puisqu'un rapport $\frac{\sigma_{\text{phot.}}}{\sigma_{\text{obsc.}}} \approx 3000$ a été obtenu pour certains échantillons à 300 K, éclairés par une simple lampe de tungstène de 75 W.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. M. Vergnat, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Nancy 1, 1983
- [2]. M. Vergnat, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Nancy 1, 1988
- [3]. N. Maloufi, Thèse de Doctorat, Université de Nancy 1, 1986
- [4]. S. Houssaini, Thèse de Doctorat, Université de Nancy 1, 1991
- [5]. S. Tolansky, *Multiple beam interferometry of surfaces and films*, Oxford Clarendon Press (1948)
- [6]. L. Holland, *Vacuum deposition of thin films*, Chapman and Hall Ltd, London (1961), p. 45
- [7]. H. R. Kaufman, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 272(1978)
- [8]. J. Asmussen, R. Fritz, L. Mahoney, G. Fournier et G. Demaggio, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 282(1990)
- [9]. A. Takamori, S. Sugata, K. Asakawa, E. Miyauchi et H. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L635(1989)
- [10]. M. Kitagawa, K. Setsune, Y. Manabe et T. Hirao, *J. Appl. Phys.* **61**, 2084(1987)
- [11]. Y. Manabe et T. Mitsuyu, *J. Appl. Phys.* **66**, 2475(1989)
- [12]. T. Aïda, A. Tsukamoto, K. Imagawa, T. Fukazawa, S. Saito, K. Shindo, K. Takagaki et K. Miyauchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L635(1989)
- [13]. K. Morikawa, Y. Enomoto, S. Kubo et T. Murakawi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L2075(1988)
- [14]. B. Grolleau, *J. Appl. Phys.* **45**, 3385(1974)
- [15]. Documentation ASTEX (Applied Science and Technology, Inc), *Compact ECR™ Plasma Source*, Woburn, USA, 1990
- [16]. B. Grolleau, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Nantes, 1973
- [17]. S. Ishii and H. Amamiya, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, (1990)
- [18]. A. Triska, D. Dennison et H. Fritzsche, *Bull. Am. Phys. Soc.* **20**, 392(1975)
- [19]. H. Fritzsche, C.C. Tsai et P. Persans, *Solid State Technol.* **21**, 55(1978)
- [20]. M.H. Brodsky, M.A. Frisch, J.F. Ziegler et W.A. Lanford, *Appl. Phys. Lett.* **30**, 561(1977)
- [21]. J.A. Mc Millan et E.M. Peterson, *J. Appl. Phys.* **50**, 5238(1979)
- [22]. K.J. Matysik, C.J. Mogab et B.G. Bagley, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 302(1978)
- [23]. D.K. Biegelsen, R.A. Street, C.C. Tsai et J.C. Knights, *Phys. Rev. B* **20**, 4839(1979)
- [24]. W. Beyer et H. Wagner, *J. Phys. (Paris)* **42**, C4-783(1981)
- [25]. S. Oguz et M.A. Paesler, *Bull. Am. Phys. Soc.* **23**, 247(1977)
- [26]. M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **16**, 3556(1977)
- [27]. J.C. Knights, G. Lucovsky et R.J. Nemanich, *Phil Mag. B* **37**, 467(1978)
- [28]. E.C. Freeman et W. Paul, *Phys. Rev. B* **18**, 4288(1978)
- [29]. S. Oguz, R.W. Collins, M.A. Paesler et W. Paul, *J. Non-Cryst. Solids*, **35&36**, 231(1980)
- [30]. S. Oguz et M.A. Paesler, *Phys. Rev. B* **22**, 6213(1980)
- [31]. W. Beyer, *Physica B* **170**, 105(1991)
- [32]. W. Beyer et H. Wagner, *J. Non-Cryst. Solids* **59&60**, 161(1983)
- [33]. W. Beyer, in : *Tetrahedrally-bonded Amorphous Semiconductors*, editeurs S.D. Adler et H. Fritzsche (Plenum, New York, 1985), p.219
- [34]. H. Fritzsche, M. Tanelian, C.C. Tsai et P.J. Gaczi, *J. Appl. Phys.* **50**, 3366(1979)
- [35]. A.J. Leadbetter, A.A.M. Rashid, R.M. Richardson, A.F. Wright et J.C. Knights, *Solid State Commun.* **33**, 973(1980)

- [36]. W. Beyer, H. Wagner, J. Chevallier et K. Reichelt, *Thin Solid Films* **90**, 145(1982)
- [37]. W. Beyer, J. Herion, H. Mell et H. Wagner, *M.R.S. Symp. Proc.* **118**, 291(1988)
- [38]. J. Kakalios, in: *Semiconductors and Semimetals*, vol.34, editeurs J.I. Pankove et N.M. Johnson, (Academic Press, New York, 1991)
- [39]. K. P. Huber, *AIP Handbook of Physics*, éditeur D. E. Grey, McGraw Hill, New York (1972)
- [40]. M. Stutzmann et M. S. Brandt, *J. Appl. Phys.* **68**, 1406(1990)
- [41]. H. Richter, J. Trodhal et M. Cardona, *J. Non-Cryst. Solids*, **59&60**, 181(1983)
- [42]. Y. J. Chabal et K. Raghavachari, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 282(1984)
- [43]. G. Lucovsky, R. J. Nemanich et J. C. Knights, *Phys. Rev. B* **19**, 2064(1979)
- [44]. G. Schulze et M. Henzler, *Surf. Sci.* **124**, 336(1983)
- [45]. E. H. Hirsch et I. K. Varga, *Thin Solid Films* **69**, 99(1980)
- [46]. D. L. Williamson et S. K. Deb, *J. Appl. Phys.* **54**, 2588(1983)
- [47]. K. M. Jones, D. L. Williamson et B. G. Yacobi, *J. Appl. Phys.* **56**, 1220(1984)
- [48]. A. H. Mahan, D. L. Williamson et A. Madan, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 220(1984)
- [49]. M. Vergnat, G. Marchal et Ph. Mangin, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2300(1993)
- [50]. S. Houssaini, M. Vergnat, A. Bruson, G. Marchal et C. Vettier, *J. Appl. Phys.* **73**, 483(1993)
- [51]. F. Kozlowski, V. Petrova-Koch, A. Kux, W. Stadler, A. Fleischmann et H. Sigmund, *J. Non-Cryst. Solids*, **137&138**, 91(1991)
- [52]. D. Girginoudi, A. Thanailakis et A. Christou, in: *Interfaces, Superlattices and Thin Films*, vol.77, Materials Research Society Symposium Proceedings, editeurs J. D. Dow et I. K. Schüller (MRS, Pittsburg, 1987), p. 603
- [53]. K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1725(1959)
- [54]. S. Houssaini, M. Vergnat, A. Bruson, G. Marchal, Ph. Mangin et C. Vettier, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2109(1993)
- [55]. W. Beyer, J. Herion, H. Wagner et U. Zastrow, *Philos. Mag. B* **63**, 269(1991)
- [56]. M. Abo Ghazala, W. Beyer et H. Wagner, *J. Appl. Phys.* **70**, 4540(1991)
- [57]. R. J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic Press, New York, (1972)
- [58]. P. R. Griffiths, *Chemical Infrared Fourier transform Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York, (1975)
- [59]. D. R. Mattson, *Appl. Spectrosc.* **32**, 335(1978)
- [60]. M. H. Brodsky et A. Lurio, *Phys. Rev. B* **9**, 1646(1974)
- [61]. J. C. Knights, *AIP Conf. Proc.* **31**, 296(1976)
- [62]. J. C. Knights, G. Lucovsky et R. J. Nemanich, *Philos. Mag. B* **37**, 467(1978)
- [63]. W. B. Pollard et G. Lucovsky, *Phys. Rev. B* **26**, 3172(1982)
- [64]. G. Lucovsky et W. B. Pollard, in: *The physics of hydrogenated amorphous silicon vol. II*, (Springer Verlag, Berlin, 1984), p.301
- [65]. R. J. Nemanich, D. K. Biegelsen et M. P. Rosenblum, *J. Phys. Soc. Jap.* **49**, 1189(1980)
- [66]. E. C. Freeman et W. Paul, *Phys. Rev. B* **18**, 4288(1978)
- [67]. R. A. Rudder, J. W. Cook Jr., J. F. Schetzina et G. Lucovsky, *J. Vac Sci. Technol. A* **2**, 326(1984)
- [68]. G. N. Parsons, D. V. Tsu et G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids* **97&98**, 1376(1987)

- [69]. G. Lucovsky, B. N. Davidson, G. N. Parsons et C. Wang, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 154(1989)
- [70]. G. Lucovsky et G. N. Parsons, *Optoelectronics* **24**, 119(1990)
- [71]. W. B. Pollard et G. Lucovsky, *J. Phys. (Paris) C4* **42**, 353(1981)
- [72]. G. Lucovsky, in: *Springer Ser. in Solid State Sci.* **22**, 87(1981)
- [73]. M. Cardona, *Phys. Stat. Sol. (b)* **118**, 463(1983)
- [74]. H. Shanks, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, J. F. Demond et S. Kalbitzer, *Phys. Stat. Sol. (b)* **100**, 43(1980)
- [75]. H. Wagner et W. Beyer, *Solid State Commun.* **29**, 571(1983)
- [76]. G. Lucovsky, *Solid State Commun.* **29**, 571(1979)
- [77]. M. A. Paesler, D. A. Anderson, E. C. Freeman, G. Moddel et W. Paul, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1492(1978)
- [78]. B. G. Yacobi, R. W. Collins, G. Moddel, P. Viktorovitch et W. Paul, *Phys. Rev. B* **24**, 5907(1981)
- [79]. J. C. Knights, R. A. Street et G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids* **35&36**, 279(1980)
- [80]. G. Lucovsky et W. Pollard, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 313(1983)
- [81]. G. Lucovsky, *Solar Energy Mat.* **8**, 165(1982)
- [82]. G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Teyler et W. Czubytyj, a) *Phys. Rev. B* **28**, 3225(1983); b) *Phys. Rev. B* **29**, 3202(1984); c) *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 470(1986)
- [83]. P. G. Pai, S. S. Chao et Y. Takagi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 689(1986)
- [84]. D. A. Anderson, G. Moddel, M. A. Paesler et W. Paul, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 906(1979)
- [85]. T. Imura, K. Ushita et A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, L65(1980)
- [86]. R. A. Street et J. C. Knights, *Philos. Mag.* **43**, 1091(1981)
- [87]. N. Kniffer, B. Schroder et J. Geiger, *J. Non-Cryst. Solids* **58**, 153(1983)
- [88]. P. John, I. M. Odeh, M. J. K. Thomas, M. J. Tricker et J. I. B. Wilson, *Phys. Stat. Solidi (b)* **105**, 499(1981)
- [89]. G. A. N. Connell et J. R. Pawlik, *Phys. Rev. B* **13**, 787(1976)
- [90]. O. S. Heavens, *Optical properties of thin solid films*, (Dover, New York, 1965), p.197
- [91]. C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, G. Muller et S. Kalbitzer, *J. Non-Cryst. Solids* **35&36**, 255(1980)
- [92]. G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Teyler et W. Czubytyj, *J. Non-Cryst. Solids*, **59&60**, 609(1983)
- [93]. D. Masson, E. Sacher et A. Yelon, *Phys. Rev. B* **35**, 1260(1987)
- [94]. A. A. Langford, E. Sacher et A. Yelon, *Phys. Rev. B* **42**, 7245(1990)
- [95]. X. Chen, J. S. Chang, A. A. Berezin, S. Ono et E. Teii, *J. Appl. Phys.* **69**, 1678(1991)
- [96]. A. Antoniadis, J. Berruyer et A. Filhol, "ABFFit Manuel de la version 3.0 pour le Macintosh", Grenoble, note interne ILL 87AN22T (1988)
- [97]. E. Bhattacharya et A. H. Mahan, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1587(1988)
- [98]. J. C. Knights, G. Lucovsky et R. Nemanich, *J. Non-Cryst. Solids* **32**, 393(1979)
- [99]. P. Roca i Cabarrocas, Z. Djebbour, J. P. Kleider, C. Longeaud, D. Mencaraglia, J. Sib, Y. Bouizem, M. L. Thèye, G. Sardin et J. P. Stoquert, *J. Phys. I (Paris)* **2**, 1979(1992)

PARTIE C

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DU SILICIUM POREUX

La présente partie a pour objet l'étude des propriétés physico-chimiques¹ des couches de silicium poreux par spectrométrie de désorption thermique (TDS) et par spectrométrie d'absorption infrarouge. Trois sections la constituent:

i) dans une première section, nous rappelons le principe des méthodes de préparation du silicium poreux, qui sont de deux sortes: électrolyse dans un bain d'acide fluorhydrique concentré ou trempage chimique dans des solutions du type HF/HNO₃/H₂O et NaNO₂/HF. Les mécanismes de formation des pores sont également discutés dans cette section;

ii) dans une deuxième section, un rappel des propriétés générales du matériau est exposé en premier lieu. Comme l'émission de lumière dans le visible à température ambiante est sans doute la propriété la plus intéressante de ce matériau, la large place qui lui est réservée dans les rappels bibliographiques est justifiée. Dans ce contexte, les principaux modèles proposés pour expliquer la photoluminescence sont ensuite passés en revue. On verra que quoique la physique du phénomène ne soit pas totalement comprise pour l'heure, les divers travaux scientifiques montrent que le modèle qui expliquera la luminescence du silicium poreux doit impérativement prendre en compte les états de surface;

iii) dans une troisième et dernière section, nous exposons nos propres résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons préparés par trempage chimique dans une solution NaNO₂/HF. Nous avons adopté cette méthode de préparation en raison de sa simplicité et de la qualité des couches poreuses qu'elle assure. Une innovation a été introduite dans cette méthode: elle consiste à abraser mécaniquement la surface des substrats Si destinés au trempage chimique. Cette opération permet d'obtenir une émission de lumière (sous éclairage UV) plus homogène. L'analyse de ces échantillons par TDS représente un volet important dans cette section. Cette analyse montre que diverses espèces sont libérées durant une expérience TDS dont les plus importantes sont H₂, SiH₃ et SiF₃. Une étude fine des spectres d'effusion de ces espèces par simulation numérique (à l'aide de la théorie d'Eyring) a permis la détermination de leurs paramètres cinétiques ainsi que des valeurs des énergies des liaisons Si-H et Si-Si dans le silicium poreux. Cette étude a été complétée par la caractérisation des couches par spectrométrie d'absorption infrarouge. Après un rappel bibliographique, la présentation commentée du spectre infrarouge typique d'un échantillon de silicium poreux est faite. Dans une deuxième étape, nous exposons les résultats d'une étude de l'influence des recuits thermiques sur les spectres infrarouges et les spectres de photoluminescence. Une corrélation entre ces résultats et ceux obtenus par TDS permettra d'expliquer la dégradation de la photoluminescence qui se produit pour des températures de recuit relativement faibles $T_R \leq 400$ °C. Enfin, dans une dernière étape, les effets de l'oxydation à l'air des échantillons préalablement recuits à $T_R \approx 400$ ou 450 °C sont analysés par TDS et par spectrométrie d'absorption infrarouge.

¹on entend par propriétés physico-chimiques, la composition des couches, les modes de liaison des atomes H et F, la stabilité de l'hydrogène, etc...

C.1. Généralités

Parce qu'il est à la base du développement de la microélectronique en particulier, le silicium est l'un des matériaux semiconducteurs les plus étudiés et les mieux maîtrisés. Il est également largement utilisé (sous ses formes amorphe et cristalline) dans d'autres applications, telles que la conversion photovoltaïque. Néanmoins et à cause de sa structure de bandes, il n'a pu être utilisé dans la fabrication des composants optoélectroniques. En effet, le silicium possède un gap indirect de valeur 1.1 eV environ ce qui, à priori, exclut toute possibilité d'obtenir une émission de lumière notable dans le visible et à température ambiante. Ainsi, pour la réalisation de dispositifs émetteurs de lumière tels que les diodes électroluminescentes (LED), fait-on appel à d'autres matériaux dont l'élaboration est plus onéreuse comme les composés III-V.

La luminescence du silicium cristallin massif a été étudiée durant plusieurs décennies. Ce furent Haynes et ses collaborateurs [1] qui observèrent, au début des années cinquante, une faible émission dans le proche infrarouge à partir d'un échantillon de Si éclairé et à partir de diodes polarisées dans le sens passant. En général, les rendements quantiques obtenus par excitation optique ou électrique sont très faibles (de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-3} %) [2,3]. Le rendement quantique de l'émission dans le même domaine spectral est nettement augmenté dans le cas d'échantillons de Si "pur" (parfaitement passivé) où les processus non radiatifs (recombinaison en surface, processus de type Auger, etc...) sont (virtuellement) éliminés [4]. Notons enfin l'observation de la luminescence (photo- et électroluminescence) à $\lambda \approx 1.54 \mu\text{m}^2$ avec un rendement quantique de 0.05 % à 77 K dans des structures épitaxiées de Si dopé à l'erbium [5,6]. Ce rendement a été amélioré par l'incorporation d'oxygène dans ces structures [7,8] et une émission a même été obtenue à température ambiante très récemment [9]. Mais l'erbium étant peu soluble dans Si -d'où l'impossibilité d'y introduire une concentration importante de cet élément³- et la physique du phénomène étant encore mal comprise, il est difficile d'escompter des applications optoélectroniques pratiques avec de tels dispositifs, du moins dans l'immédiat.

Arriver à stimuler l'émission de lumière dans le visible et à température ambiante à partir du silicium constitue en fait un enjeu économique très important et, dans ce but, on a essayé différentes formes du silicium parmi lesquelles on peut citer: le silicium amorphe hydrogéné [10], le silicium microcristallin ($\mu\text{c-Si:H}$) [11] ou encore des microprécipités de silicium noyées dans la silice SiO_2 [12]. Toutefois, malgré des résultats scientifiques intéressants, ces

²cette longueur d'onde est utilisable dans les fibres optiques

³la luminescence dans les structures Si-Er est due aux transitions internes $4f-4f$ dans Er^{3+}

différentes tentatives n'ont pas conduit à des rendements d'émission suffisamment élevés pour permettre des applications pratiques. Il existe cependant une forme particulière du silicium qui permet l'obtention d'une émission intense de lumière dans le visible connue sous le nom de *silicium poreux*.

La photoluminescence du silicium poreux (c'est à dire l'émission de lumière provoquée par un rayonnement incident de longueur d'onde adéquate) a été découverte pour la toute première fois en 1990 par Canham [13]. En fait, le silicium poreux est un matériau connu depuis que Ulhir [14] puis Turner [15], constatèrent que la dissolution anodique à faible potentiel du silicium cristallin pouvait aboutir à la formation d'une couche superficielle colorée pouvant atteindre plusieurs dizaines de microns. La nature exacte de cette couche est restée durant plusieurs années mal connue et ce n'est qu'en 1972 qu'on montra qu'elle était due à une dissolution sélective de certaines zones du silicium conduisant à la formation d'un réseau de pores de taille nanométrique [16].

La première propriété du silicium poreux qui fut exploitée, bien avant la découverte de la photoluminescence, est sa forte réactivité vis-à-vis de l'oxygène: avec un tel matériau, il est possible de réaliser des couches épaisses d'oxyde avec une bonne maîtrise des propriétés de ces couches. Le silicium poreux trouve donc des applications immédiates dans le domaine de l'isolation électrique des dispositifs en microélectronique. L'application la plus étudiée jusqu'à présent est sans doute la réalisation de structures SOI (Silicon On Insulator) [17]. Par rapport aux technologies classiques de la microélectronique qui utilisent des substrats épais de silicium (env. 500 μm), dans les technologies SOI les circuits sont réalisés sur une couche mince (1 μm maximum) de silicium monocristallin séparée du substrat massif de silicium par un film isolant. La structure SOI est donc formée d'un sandwich Si massif/isolant/Si mince. Le principe de réalisation de cette structure, qui utilise une couche de silicium poreux comme isolant, est le suivant:

- i). sur un substrat de type p peu dopé, on crée (par implantation ionique) des îlots de type n;
- ii). on transforme par anodisation électrochimique les régions p en une couche de silicium poreux d'épaisseur et de porosité définies; cette couche doit entourer les îlots n;
- iii). on transforme, par oxydation⁴, la couche de silicium poreux en une couche de silice dense obtenue après le comblement des pores qui résulte de l'augmentation de volume lors de ce traitement. On obtient finalement un matériau SOI.

⁴ce traitement se déroule en trois étapes: la première étape consiste à réaliser un recuit dans une atmosphère O₂ à T \approx 300 °C pour éviter la restructuration du matériau; ce traitement stabilise la texture du matériau vis-à-vis du traitement d'oxydation à haute température (T \approx 900 °C) qui a lieu dans une deuxième étape. Dans une troisième étape, la densification de l'oxyde est obtenue au terme d'un recuit thermique à des températures supérieures à 1000 °C.

C.2. Rappels bibliographiques

C.2.1. Formation du silicium poreux

Le silicium poreux est préparé très simplement par électrolyse de silicium cristallin dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) [13] ou de manière alternative par simple trempage chimique dans un mélange HF/HNO₃ ou HF/NaNO₂ [18].

C.2.1.1. Voie électrochimique

L'attaque électrochimique (ou électrolyse) est la technique la plus souvent utilisée pour la fabrication des films de Si poreux. Le schéma de principe de la cellule d'électrolyse est représenté sur la figure C.1 où le substrat (c'est à dire le Si cristallin) forme l'anode du système et une électrode en platine joue le rôle de cathode. L'électrolyte se compose d'acide HF dilué dans un mélange d'eau (généralement désionisée) et d'éthanol absolu. L'éthanol est ajouté à la solution pour abaisser la tension superficielle de la solution afin de décrocher les bulles de gaz (H₂) qui se forment à la surface de l'échantillon et qui provoquent l'arrêt de la réaction en ces points. De plus, la solution est constamment agitée durant l'électrolyse.

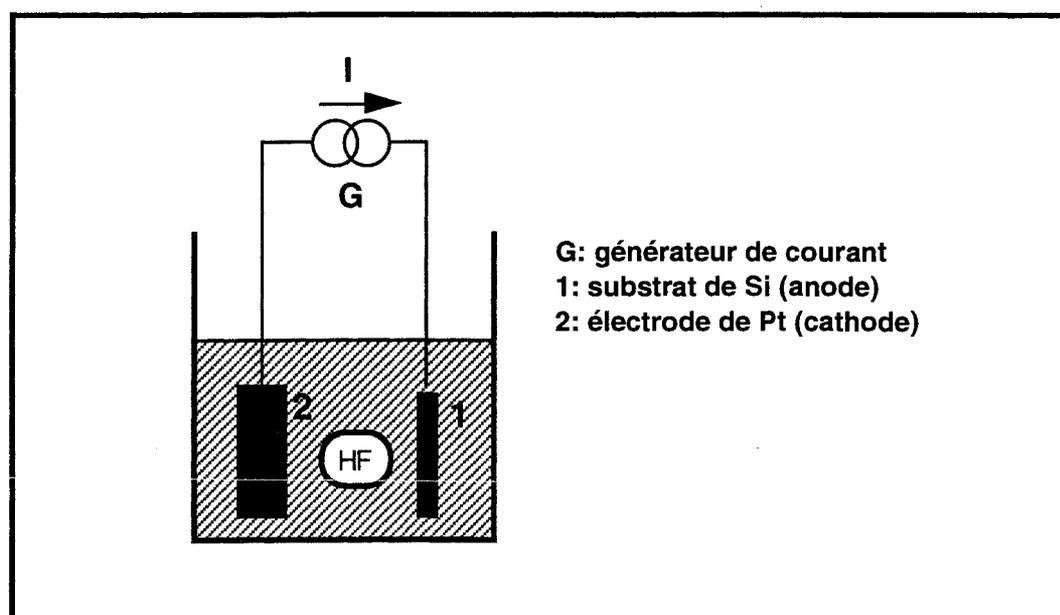


Figure C.1: schéma de principe du dispositif d'électrolyse utilisé pour la préparation du silicium poreux

La polarisation appliquée entre l'anode et la cathode permet le passage d'un courant électrique et entraîne, dans certaines conditions de densité de courant (j) et de concentration en HF ($[HF]$) et selon la nature du substrat de départ, la formation d'une couche poreuse à la surface du substrat en contact avec l'électrolyte. Généralement cette anodisation se traduit par une dissolution homogène du silicium mais, si j et $[HF]$ sont bien choisies, la dissolution est localisée et conduit à l'apparition d'une structure poreuse. Cette dissolution progresse dans l'épaisseur du substrat en laissant des pans entiers de silicium non attaqués. Les pores qui se forment sont très petits: entre 1 et 10 nm de diamètre selon les conditions de formation. La porosité, c'est à dire le pourcentage de vide dans la couche, peut atteindre des valeurs très élevées (jusqu'à 90%). Cette porosité est contrôlée par les conditions de formation. A titre d'illustration, la diminution de $[HF]$ ou l'augmentation de j favorise le développement de porosités élevées. L'épaisseur de la couche poreuse dépend de la durée de l'électrolyse. Il est intéressant de noter que la surface spécifique (c'est la surface développée du matériau par unité de volume) peut atteindre des valeurs considérables: de l'ordre de 500 à 1000 m²/cm³ dans le cas d'un substrat de type p.

Durant la réaction de dissolution anodique, la caractéristique courant-tension (I-V) montre globalement deux régimes de conduction:

- un régime de faible conduction qui permet la formation des pores;
- un régime de forte conduction (plateau de polissage) où a lieu la dissolution effective du matériau; c'est le régime de polissage. Le diamètre des pores augmente très rapidement lorsqu'on se rapproche du plateau de polissage.

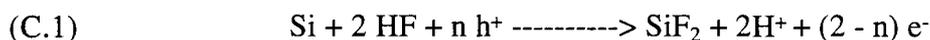
Mécanismes de formation des pores

Les mécanismes réactionnels de dissolution du silicium et de formation des pores ne sont pas parfaitement compris à l'heure actuelle. Il est néanmoins admis que la présence des trous (porteurs de charge h^+) à l'interface substrat-électrolyte est indispensable pour initier et poursuivre la formation des pores. Ainsi, sur du silicium de type n, la réaction de dissolution ne se produit que sous éclaircissement.

Parmi les modèles réactionnels proposés, certains furent écartés puisqu'ils étaient basés sur le recouvrement final de la surface par des liaisons Si-F [10,11] plus stables que les liaisons Si-H. Il est cependant actuellement admis que la surface de Si devient (presque) totalement recouverte d'hydrogène lorsqu'elle est trempée dans une solution de HF même en l'absence de passage du courant électrique [21,22]. En réalité les mécanismes réactionnels sont très

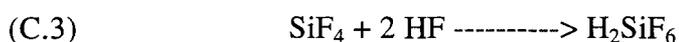
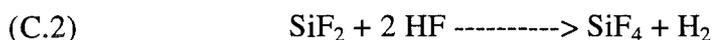
complexes et doivent tenir compte des conditions expérimentales dans lesquelles intervient la formation du silicium poreux. Ces conditions sont différentes de celles conduisant à la dissolution *homogène* (et non localisée) du silicium. La réaction de dissolution proposée se déroule en deux étapes:

i) oxydation électrochimique:



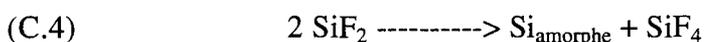
L'espèce SiF_2 issue de la réaction (C.1) est très instable (silicium divalent) et peut ensuite réagir avec l'électrolyte suivant une réaction d'oxydo-réduction pour conduire à la formation de l'acide hexafluorosilicique (H_2SiF_6).

ii) étape de réaction avec l'électrolyte:

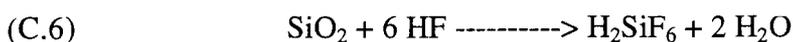
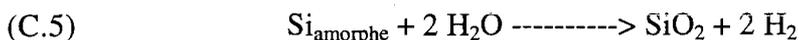


Lors de l'anodisation du silicium, on observe un dégagement important d'hydrogène qui serait donc dû à la réaction (C.2).

D'après la réaction (C.1), les échanges de charges mis en jeu sont essentiellement des échanges de trous avec la bande de valence ($n = 2$). La valence effective de dissolution devrait donc être de 2 mais, en réalité, on observe expérimentalement une valence comprise entre 2 et 3. Pour expliquer cette différence, un processus plausible serait la dismutation du composé SiF_2 qui conduirait à un redépôt de silicium amorphe [19]:



Le silicium amorphe formé serait ensuite lentement dissous par une réaction d'oxydation:



Ces approches sont en fait incomplètes car elles ne tiennent compte que des réactions qui font intervenir des phases liquides et ne sont vraiment applicables que dans le cas de la

dissolution homogène du silicium alors que la formation de silicium poreux est un phénomène de dissolution localisée. Une autre approche consiste à prendre en considération le caractère semiconducteur de l'anode et à traiter le système électrolyte-silicium comme une diode Schottky polarisée dans le sens passant [23].

Dans cette hypothèse, on peut d'abord envisager que l'attaque électrochimique soit dans

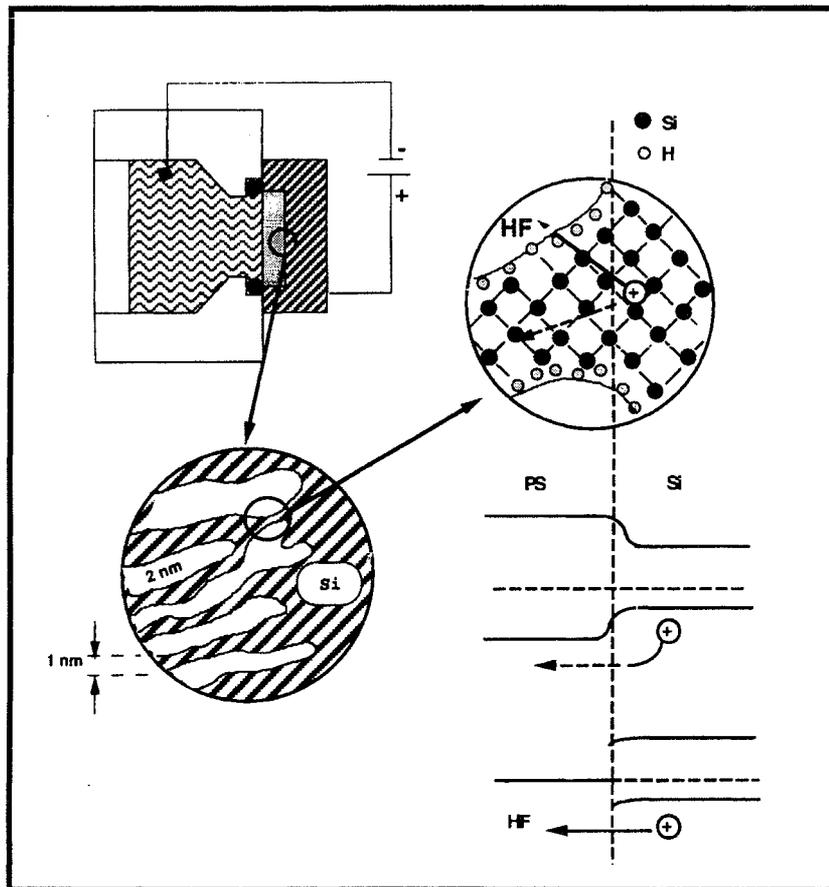


Figure C.2: vue en coupe de l'interface silicium poreux-silicium massif montrant les deux chemins possibles pour les trous et diagramme énergétique correspondant [d'après V. Lehmann et U. Gösele, Adv. Mat. 4, 114(1992)]

un premier temps initiée localement en des sites hétérogènes du point de vue microscopique (adsorption d'espèces chargées ou passivantes).

La figure C.2 représente une vue de l'interface silicium poreux silicium massif et le diagramme des bandes correspondant. Lorsqu'un trou dans le Si massif s'approche de l'interface, il ne pénétrera dans les pans (ou murs) de silicium séparant les pores que s'il possède une énergie suffisante (flèche en pointillés) alors qu'il pourra plus facilement atteindre le fond d'un pore (flèche en trait

plein) où l'attaque se poursuivra. De cette manière, les pans de Si sont appauvris en trous et deviennent chimiquement inertes alors que la réaction de dissolution continuera en fond de pores. Ce processus basé sur des effets de *confinement quantique* des porteurs de charge [24] est auto-régulé: un mur épais signifie que la barrière énergétique à l'interface est faible et dans ce cas la dissolution électrochimique assistée par les trous peut se poursuivre à l'intérieur des murs de Si; elle s'arrêtera jusqu'à ce que la barrière de potentiel devienne importante et empêche tout passage des trous. Il a été prouvé expérimentalement que la résistivité du silicium poreux était importante ($> 10^6 \Omega.cm$), ce qui peut constituer une preuve de l'appauvrissement en trous du

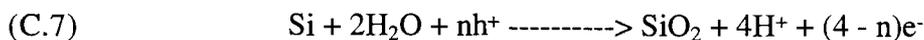
matériau. Il faut cependant noter qu'une dissolution sélective des dopants donnerait également le même résultat.

C.2.1.2. Trempage chimique

Une méthode alternative beaucoup plus simple que l'anodisation a été récemment utilisée pour produire du silicium poreux luminescent [18]. Elle consiste en une simple attaque chimique du Si cristallin dans un mélange aqueux HF/HNO₃ ou une solution préparée par dissolution d'une faible quantité de nitrite de sodium (NaNO₂) dans HF. En réalité, Archer [25] a montré que l'attaque de Si par le mélange HF/HNO₃ n'était pas homogène et produisait des taches composées en fait de silicium poreux. La nature poreuse des taches produites dans le cas du trempage de Si dans des solutions NaNO₂/HF et CrO₃/HF a été récemment confirmée [26].

Les mécanismes réactionnels qui ont lieu durant l'attaque chimique de Si par le système HF/HNO₃ ont été bien étudiés [27-31]. La dissolution chimique se déroule en fait en deux étapes: en premier lieu, la surface de silicium est oxydée par HNO₃ et en second lieu, l'oxyde formé réagit avec HF pour donner un complexe soluble dans l'eau (H₂SiF₆). Cette attaque chimique peut être considérée comme un processus électrochimique localisé dans lequel la réaction est chimiquement "amorcée". A la surface de Si, des sites microscopiques se comportent comme des anodes et des cathodes entre lesquelles a lieu un transfert de charges électriques. A l'anode se produit la dissolution de Si alors qu'à la cathode se déroule une réduction complexe de HNO₃ qui induit une injection de trous dans Si. Les mécanismes réactionnels proposés [32] sont les suivants:

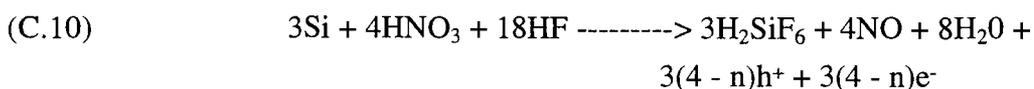
- à l'anode:



- à la cathode:



- réaction globale:



n est le nombre moyen de trous nécessaires à la dissolution d'un atome de silicium.

L'attaque chimique par HNO_3 a lieu préférentiellement au niveau des "imperfections" ou défauts à la surface du silicium tels que les dislocations, joints de grain, etc. [27]. Ces sites ainsi attaqués jouent le rôle de cathodes localisées et assurent l'injection de trous dans le semiconducteur. Les trous injectés participent activement à la dissolution d'un atome de silicium par formation de SiO_2 (réaction C.7) puis de H_2SiF_6 (réaction C.8), la cathode en cet endroit s'étant spontanément transformée en anode. Les ions résiduels H^+ peuvent alors de nouveau réagir avec HNO_3 (réaction C.9) et le cycle se répéter. Cette transformation alternative des sites en anode \leftrightarrow cathode résulte en une dissolution quasi-homogène du silicium et ne conduit pas à la formation de couche poreuse. L'apparition d'une structure de silicium poreux n'est possible que si la dissolution devient non homogène comme dans le cas de l'anodisation. Cela est possible car les trous issus de la réaction (C.7) au niveau de la cathode peuvent se déplacer vers un autre site ou se recombiner avec des électrons libres dans la solution avant de réagir avec les atomes de Si au niveau du site original. En d'autres termes, le site original garde sa nature cathodique beaucoup plus longtemps et la dissolution n'a lieu que sur un autre site plus éloigné jouant le rôle d'anode. Dans ces conditions, la dissolution n'est pas homogène et il y a formation de silicium poreux à la surface.

En réalité, la réaction de dissolution de Si dans une solution aqueuse HF/HNO_3 n'est pas immédiate; un temps "d'incubation" de plusieurs minutes est généralement nécessaire avant que ne débute l'attaque (signalée par un dégagement gazeux probablement dû à NO dans la réaction C.9). Certaines études ont montré que cette réaction ne pouvait se dérouler qu'en présence de HNO_2 [33]. Ce temps "d'incubation" serait donc celui au bout duquel se formerait HNO_2 . Cette durée est d'autant plus brève que la concentration en HNO_3 est grande. Dans la pratique, une proportion importante de HNO_2 est immédiatement produite en trempant un petit morceau de Si cristallin dans le mélange ($\text{HF}+\text{HNO}_3$) pur avant de le diluer dans H_2O .

Les mécanismes réactionnels de dissolution de Si dans une solution NaNO_2/HF doivent être similaires à ceux dans $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. Cependant, la réaction de dissolution dans NaNO_2/HF est spontanée et le temps "d'incubation" y est nul. De plus, elle est accompagnée dès le début d'un dégagement gazeux qui peut être très important selon la concentration de la solution. Ces effets sont certainement liés à la présence dans la solution des agents oxydants NO_2 , et probablement HNO_2 [25] qui doivent intervenir dans une réaction de réduction du type (C.9). Toutefois, une étude très récente [34] indique que les ions NO^+ seraient à l'origine d'une injection plus efficace des trous nécessaires à la dissolution du silicium.

C.2.2. Propriétés du silicium poreux

C.2.2.1. Propriétés structurales

Un certain nombre d'études [18,25,26,32] ont montré que la structure des couches de silicium poreux obtenues par trempage chimique dans une solution HF/HNO₃/H₂O ou NaNO₂/HF était similaire à celle des couches préparées par électrolyse.

A porosités égales, il est possible d'obtenir des films de silicium poreux de textures fort différentes. Ce sont la nature et le niveau de dopage du substrat Si de départ qui déterminent les propriétés structurales du matériau poreux. A titre d'exemple, l'utilisation d'un substrat de type p ou n fortement dopé (10^{18} à 10^{19} at/cm³) conduit à la formation -par anodisation- d'une structure poreuse anisotrope où les pores, de forme cylindrique, ont une orientation principale perpendiculaire à l'échantillon. Le diamètre de ces pores varie entre 40 et 120 Å suivant les conditions de préparation. La porosité (ou taux de vide) est comprise entre 20 et 80 % et la surface spécifique développée peut dépasser 200 m²/cm³ [35]. Par contre, la texture poreuse d'un film préparé à partir d'un substrat de type p de plus faible dopage ($< 10^{17}$ at/cm³) est différente et apparaît comme un assemblage désordonné de cavités plus ou moins sphériques de très petites dimensions (< 10 Å). Quoique le caractère cristallin semble pratiquement conservée dans les films poreux [26,36,37], certaines études [38-40] rapportent l'existence d'une couche amorphe à la surface des couches de silicium poreux de porosité supérieure à 60 % préparées par électrolyse ou par trempage dans une solution NaNO₂/HF [40].

C.2.2.2. Propriétés de luminescence

a.- La photoluminescence

Pour obtenir une luminescence significative dans le visible à partir de Si cristallin, il faudrait pouvoir, d'une part passer outre la règle de conservation du vecteur d'onde pour favoriser les processus de recombinaison radiative et, d'autre part, augmenter la valeur du gap optique. On comprend aisément, vu les difficultés rencontrées pour produire une émission de lumière même modeste dans l'infrarouge, les espoirs suscités par la découverte de la photoluminescence du silicium poreux dans le visible et qui plus est, de manière très simple et à température ambiante.

Lorsqu'un échantillon de silicium poreux est éclairé avec un rayonnement de faible longueur d'onde (lumière UV, bleue ou verte), il émet de la lumière généralement dans le

domaine rouge-orange (entre 700 et 800 nm). L'intensité de la lumière émise dépend des conditions de préparation de la couche poreuse et de la qualité du substrat utilisé.

La figure C.3 montre un spectre de photoluminescence d'un échantillon de Si poreux et pour comparaison celui d'une diode électroluminescente commerciale AlGaAs émettant dans le

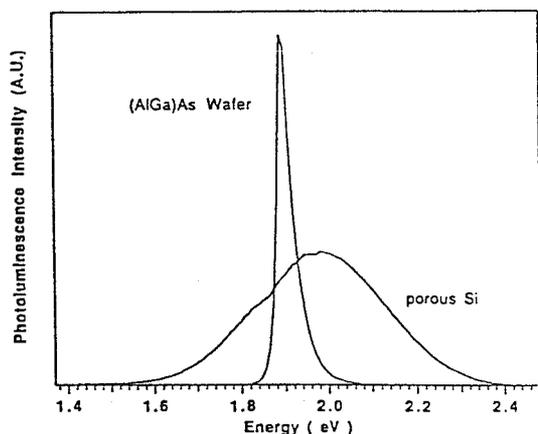


Figure C.3: comparaison des spectres de luminescence d'une diode commerciale (AlGaAs) et d'un échantillon de silicium poreux [d'après Zheng et al., Appl. Phys. Lett. 60, 986(1992)]

même domaine spectral. La largeur à mi-hauteur du spectre de luminescence des échantillons de Si poreux est habituellement de l'ordre de 300 à 350 meV.

Les premières études traitant de la luminescence du Si poreux ont montré que l'émission de lumière dans le visible n'était en fait possible que lorsque la porosité du matériau en question excédait 80 %. Les couches poreuses sont en réalité obtenues en deux temps: tout d'abord des substrats de silicium sont anodisés dans des conditions électrochimiques conduisant à une porosité comprise entre 60 et 70 %. A ce stade, aucun phénomène de luminescence

n'est décelé. Les échantillons sont ensuite laissés dans une solution de HF concentré pendant

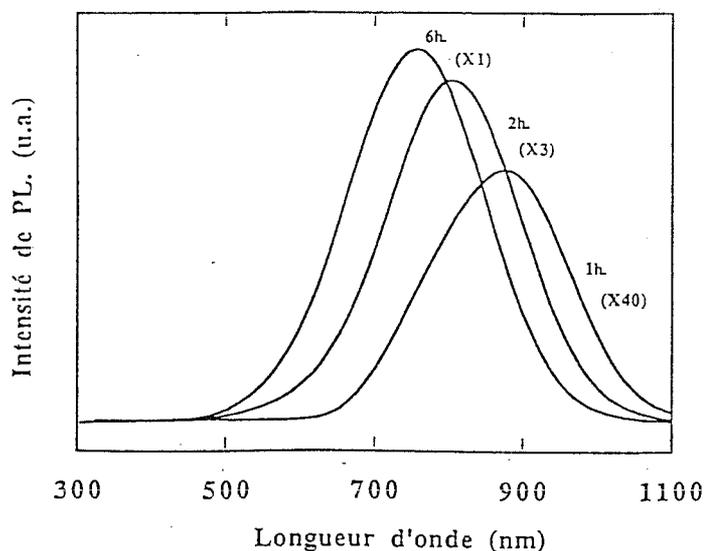


Figure C.4: spectres de photoluminescence à température ambiante obtenus sur des échantillons de Si de type p après anodisation et immersion dans une solution de HF concentrée pendant trois durées différentes (d'après [13])

quelques heures afin que la porosité soit augmentée par un phénomène de dissolution assez lent.

A l'issue de ce traitement, les échantillons deviennent luminescents. Lorsque la durée du trempage dans la solution concentrée HF augmente, on observe un déplacement du spectre d'émission du proche infrarouge vers le visible accompagné d'un renforcement de l'intensité du rayonnement émis (figure C.4).

b.- L'électroluminescence

A la suite de la découverte de la photoluminescence dans le silicium poreux, un phénomène d'électroluminescence a été mis en évidence en phase liquide [41]. L'électroluminescence est observée durant l'oxydation anodique du matériau. Cette oxydation anodique a lieu juste après la formation des couches poreuses, dans les mêmes conditions d'anodisation, mais en remplaçant la solution de HF par une solution aqueuse de KNO_3 ou de HCl. Au cours de cette réaction électrochimique, une émission de lumière relativement intense de couleur rouge-orange est visible sur toute la surface de l'échantillon.

Cette découverte a permis de démontrer, sur le plan expérimental, la possibilité d'obtenir une émission de lumière par excitation électrique du silicium poreux. Néanmoins, pour la réalisation pratique de dispositifs optoélectroniques, il s'agit d'aboutir à un résultat similaire en phase solide. Des tentatives ont bien eu lieu, notamment sur des structures Au/Si poreux/Si [42,43], mais ont donné des rendements quantiques très faibles (typiquement de l'ordre de 10^{-5}). La raison principale en est que l'injection des porteurs n'est pas efficace car il est difficile d'établir un contact électrique avec la couche poreuse autrement qu'à sa surface externe (en phase liquide le contact avec l'électrolyte est bien meilleur et l'on obtient un rendement plus élevé). Les travaux actuels sont orientés vers l'utilisation de polymères conducteurs qui permettraient d'obtenir un bon contact avec la surface interne [44].

c.- Les modèles de luminescence

Le phénomène de photoluminescence dans le silicium poreux a été interprété, dès sa découverte, à l'aide d'un modèle basé sur la recombinaison des paires électron-trou dans des cristallites de Si de taille nanométrique qui constituent le matériau: c'est le modèle du confinement quantique [13,24]. Cette interprétation était soutenue par l'observation du décalage du spectre d'émission vers le bleu lorsque la durée de dissolution dans HF augmente comme le montre la figure C.4, mais aussi par des observations au microscope électronique [45] qui révèlent la présence de structures de dimensions nanométriques ($< 3 \text{ nm}$) dans des échantillons photoluminescents.

Parallèlement à ce modèle, des interprétations différentes du phénomène ont vu le jour, dont certaines ont été depuis écartées. Dans cette section, nous allons brièvement décrire les principaux modèles proposés.

i). Le modèle du confinement quantique

Les effets de confinement quantique n'apparaissent dans le silicium que si la dimension des cristallites devient inférieure à 50 Å environ. Ils se manifestent par une augmentation du gap optique et un renforcement de l'efficacité des processus de recombinaison radiative.

Effet sur le gap

D'un point de vue théorique, le confinement quantique induit une augmentation de l'énergie des états de la bande de conduction et une diminution de l'énergie des états de la bande de valence. En d'autres termes, il se produit un élargissement énergétique du gap. Cette variation de l'énergie du gap ΔE_g est d'autant plus grande que la dimension caractéristique des cristallites (d) est plus faible; ΔE_g varie en $1/d^2$. Ce phénomène est la conséquence de la relation de Heisenberg: $\Delta x \cdot \Delta p \approx \hbar$ qui, associée à l'énergie des porteurs de charge $E = p^2/2m$, conduit à une énergie de confinement qui varie comme $1/(\Delta x)^2$. De plus, le gap passerait d'un gap indirect à un gap direct et la probabilité de recombinaison radiative serait augmentée. Le déplacement spectral vers le visible ainsi que l'augmentation d'intensité mesurés lorsque la porosité devient plus importante (figure C.4.), semblent confirmer la validité de ce modèle. On parle souvent dans le silicium poreux de la formation de fils ou filaments quantiques (confinement suivant deux directions) mais également de points quantiques (confinement suivant les trois directions). La largeur du spectre d'émission est expliquée par la diversité des dimensions des entités quantiques constituant le matériau.

Divers calculs théoriques ont été utilisés pour obtenir la forme analytique du déplacement du gap suite au confinement quantique. A titre d'exemple, l'application de la théorie de la masse effective⁵ donne des résultats assez conformes à l'expérience dans l'hypothèse d'un fil quantique de section carrée (d^2). La variation ΔE_g s'écrit [46]:

$$(C.11) \quad \Delta E_g = \left[2(\gamma_1 - \gamma_2) + \left(\frac{1}{m_t} + \frac{1}{m_1} \right) \cdot C \left(\frac{m_t}{m_1} \right) \right] \frac{\hbar^2 \pi^2}{2d^2}$$

où:

- $\gamma_1 = 4.285$ et $\gamma_2 = 0.339$ sont appelés paramètres de Luttinger de la bande de valence; ils interviennent dans le terme cinétique du hamiltonien effectif des trous [47];

⁵l'application de cette théorie n'est valable que dans le cas des cristallites de dimensions $d > 23$ Å; pour $d < 23$ Å, la méthode des pseudo-potentiels donne de meilleurs résultats.

- m_t et m_l sont respectivement les masses effectives transversale et longitudinale de l'électron; $(m_t/m_l)^{1/2} = 2.27$ représente le rapport des demi-axes des ellipsoïdes de révolution qui sont les surfaces d'égale énergie au voisinage du minimum de la bande de conduction dans le silicium massif;

- la fonction $C\left(\frac{m_t}{m_l}\right)$ ne peut pas être exprimée sous forme analytique mais une valeur de 0.9 est obtenue par calcul numérique dans le cas de Si.

Effet sur la recombinaison radiative

Le confinement quantique a un effet immédiat sur le taux de recombinaison radiative. Dans un espace non confiné, le rendement de recombinaison radiative dépend de la densité des porteurs de charge car la recombinaison ne peut avoir lieu que si l'électron et le trou se trouvent au même endroit. De ce fait, on comprend que le confinement procure la proximité électron-trou qui est équivalente à une densité de porteurs élevée.

Dans un semiconducteur, la recombinaison non radiative dépend essentiellement des défauts qui introduisent des niveaux énergétiques dans la bande interdite. Parmi ces défauts, citons ceux liés à la croissance cristalline et un "défaut" inévitable que constitue la surface même du semiconducteur. Cette surface peut être la cause essentielle des pertes non radiatives dans le cas où elle n'est pas convenablement passivée. En effet, la présence de liaisons pendantes en surface introduit des niveaux profonds dans la bande interdite qui agissent en qualité de centres de recombinaison non radiative. On conçoit donc qu'une cristallite de taille nanométrique et constituée de silicium de très bonne qualité (i.e. exempt de défauts) a très peu de chances d'accueillir des centres de recombinaison non radiative. Si de plus, sa surface est bien passivée (par une "couverture" d'hydrogène ou mieux, d'oxyde), c'est à l'extérieur qu'il faudrait chercher les centres non radiatifs. Un mécanisme possible est la fuite des porteurs par *effet tunnel* à travers la barrière passivante [48]. Lorsque l'énergie des porteurs augmente par suite du confinement et se rapproche de la hauteur de la barrière passivante, la fuite par effet tunnel vers des cristallites de plus grande taille ou moins passivées devient plus importante. Cet effet se manifeste dans le silicium poreux où il contribue à limiter le décalage vers le bleu.

Une variante du modèle que nous venons d'exposer a été proposée par l'équipe de F. Koch (Université Technique de Munich) [49]. Tout en reconnaissant que l'élargissement du gap était dû à des effets de confinement quantique, ces auteurs attribuent plutôt l'émission à un processus de recombinaison électron-trou via les défauts de surface. L'électron confiné dans

une cristallite serait d'abord piégé sur un tel défaut et perdrait de manière non radiative une partie de son énergie. Ce n'est que dans une deuxième étape qu'il se recombinerait avec un trou en émettant un photon de plus faible énergie comme si la recombinaison avait lieu directement, sans le piégeage sur un défaut. La variation de l'énergie perdue d'un défaut à l'autre suffirait à elle seule à expliquer la largeur du spectre d'émission.

ii). Autres interprétations

D'autres modèles alternatifs expliquant la photoluminescence ont vu le jour. Ils accordent un rôle fondamental à des espèces chimiques particulières en surface. L'une des premières hypothèses avancées stipule que la photoluminescence observée proviendrait de certains dérivés du *siloxène* qui se forment à la surface du silicium poreux [50].

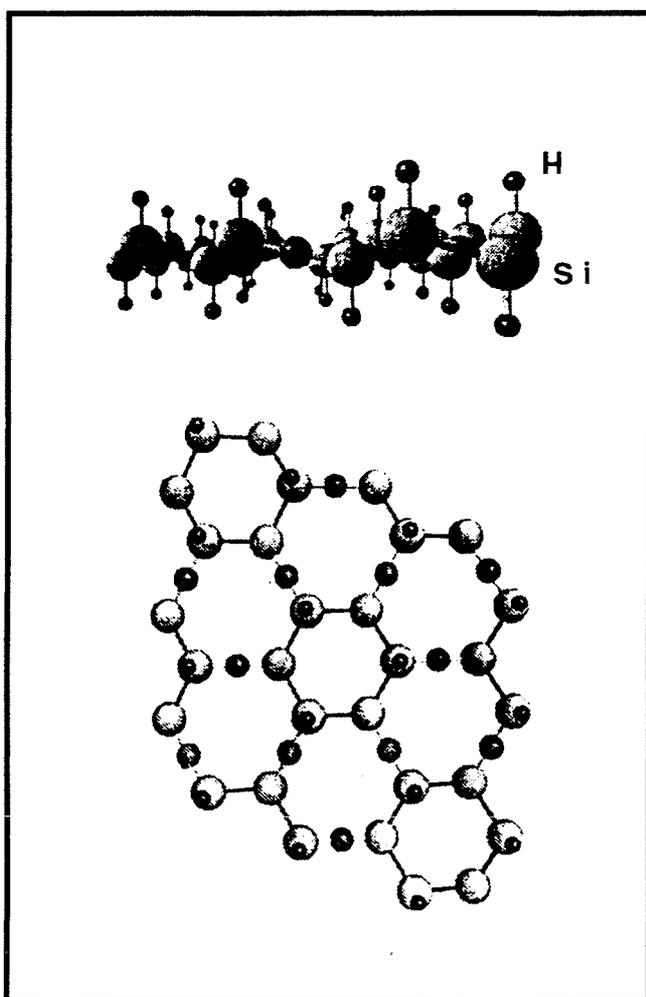


Figure C.5: structure du siloxène de Kautsky

Les siloxènes

Les siloxènes sont des composés moléculaires de formule $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ obtenus par attaque chimique du disilicure de calcium CaSi_2 dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique HCl . Ce sont les seuls composés du silicium qui sont luminescents dans le visible à température ambiante. Ils existent sous trois formes structurales différentes dont une, connue sous le nom de siloxène de Kautsky, est représentée sur la figure C.5. Le siloxène de Kautsky fluoresce dans le vert mais lorsqu'il est recuit à 400°C à l'air, son spectre infrarouge est très semblable à celui du silicium poreux (oxydé). Ces observations auxquelles s'ajoutent d'autres similitudes (spectres Raman, mesures des

durées de vie et des intensités de la photoluminescence,...) entre les deux matériaux ont amené Brandt *et al.* [50] à suggérer que des siloxènes (ou des composés dérivés) seraient responsables de la photoluminescence.

L'interprétation basée sur l'explication de la photoluminescence par la formation de siloxène à la surface du silicium poreux a été vivement contestée par certaines équipes [40,51,52] arguant que les mesures par spectrométrie infrarouge et par XPS ne révèlent pas la présence d'une quantité significative d'oxygène⁶ dans des couches poreuses fraîchement préparées.

Sur la base d'une étude de corrélation entre la désorption d'hydrogène et la dégradation de la photoluminescence, Prokes *et al.* [53,54] proposent un modèle différent qui accorde une importance fondamentale aux complexes silicium-hydrogène en surface. Dans ce modèle, ce sont des polysilanes $\{(\text{SiH}_2)_n\}$ (et/ou des hydrides SiH_x , $x = 1, 2$ ou 3) qui seraient à l'origine de la photoluminescence comme dans le silicium amorphe préparé par HOMOCVD et très riche en hydrogène pour lequel on rapporte effectivement une émission de lumière à température ambiante [10]. La perte de photoluminescence, que l'on observe lorsque la température de recuit augmente, serait une conséquence directe de la diminution de la concentration des polysilanes suite au départ progressif d'hydrogène. Cette dégradation s'accompagne d'un déplacement du spectre d'émission vers le rouge (faibles énergies) à mesure que la température de recuit augmente; ce décalage serait causé par le rétrécissement du gap qui lui-même est dû à la diminution de la longueur moyenne des chaînes $\{(\text{SiH}_2)_n\}$ et à la concentration d'hydrogène [55,56].

Signalons, dans le même contexte, la corrélation établie par Tsai *et al.* [57] entre l'intensité de la photoluminescence et la concentration des groupements dihydrogénés SiH_2 présents à la surface.

iii). Discussion

Bien que controversée avant même de recevoir le moindre début de confirmation quantitative, l'interprétation basée sur les effets de confinement quantique reste cependant la seule à avoir reçu un support tant théorique qu'expérimental. Les effets de confinement quantique ne sont certainement pas capables, à eux seuls, d'expliquer tous les phénomènes observés, mais de manière générale, les interprétations monolithiques sont également à exclure [58]. Ainsi, il n'y a pas de complexes SiH_x (et encore moins de polysilanes) sur les couches

⁶du moins par rapport à la quantité d'oxygène dans le siloxène vu sa stœchiométrie

poreuses totalement oxydées par flash de température $T_{ox} \geq 700$ °C (procédé RTO: Rapid Thermal Oxidation) [59] tout comme il ne peut y avoir présence de siloxènes (ou leurs dérivés) à la surface d'échantillons luminescents fraîchement préparés et qui ne contiennent pas d'oxygène.

Ces interprétations alternatives ont néanmoins eu le mérite de mettre en exergue le rôle important des phénomènes de surface. En effet, l'amélioration des propriétés de luminescence du silicium poreux passe nécessairement par la maîtrise des traitements de surface qui, selon leur nature, influent considérablement sur ces propriétés. Ainsi, certaines études [48,59] ont montré qu'une bonne passivation des défauts en surface (centres de recombinaison non radiative) permettait d'obtenir une meilleure stabilité de l'émission de lumière dans le temps [59] mais également un meilleur rendement quantique [48].

Comme dans le cas du silicium rincé dans une solution d'acide fluorhydrique HF [22], le silicium poreux est (presqu') entièrement recouvert d'hydrogène juste après sa formation. Cette couverture d'hydrogène assure en principe une passivation très efficace de la surface mais n'est, malheureusement, pas permanente. Il semble bien qu'une passivation meilleure et durable puisse être obtenue par oxydation de la couche poreuse. En général, cette oxydation peut être réalisée de trois manières différentes: i. une manière lente et naturelle par vieillissement des couches à l'air; ii. par recuit thermique dans une atmosphère oxydante et enfin, iii. par attaque électrochimique. Si la première méthode, quoique relativement efficace, est difficilement contrôlable, la seconde ne donne de bons résultats que dans le cas où le traitement a lieu à haute température sans qu'il ne provoque un quelconque changement de structure. C'est le cas des échantillons traités par RTO qui exhibent une bonne stabilité (avec néanmoins une diminution de la photoluminescence) [59] notamment vis-à-vis d'un bombardement électronique ou sous illumination [60]. L'oxydation thermique "classique" n'est par contre pas efficace car, au-delà d'une certaine température (environ 450 °C), il se produit une coalescence des pores [61]. Enfin, l'oxydation anodique (iii) présente quant à elle l'avantage de se dérouler à la température ambiante ce qui évite tout risque de restructuration du matériau. Cette oxydation qui a lieu juste après la formation des couches poreuses a été décrite précédemment car elle s'accompagne du phénomène d'électroluminescence (voir § C.2.2.2). Dans ces conditions on forme une couche de SiO₂ qui tapisse les parois des pores et la réaction électrochimique s'interrompt en fait bien avant l'oxydation totale et ce, par rupture du contact électrique entre la couche poreuse et le substrat. En plus d'une bonne passivation et de l'augmentation de l'intensité de l'émission de lumière obtenues, on assiste également à un renforcement des propriétés mécaniques des couches [62].

C.2.2.3. Composition chimique

Durant la formation du silicium poreux, sa surface oscille de manière alternative entre une couverture par des liaisons Si-F et une couverture par des liaisons Si-H, tant que l'injection de trous h^+ est assurée suivant les mécanismes réactionnels décrits dans le paragraphe C.2 [24]. En fin de réaction, c'est-à-dire lorsque cesse tout apport de trous, la surface finale est saturée par des atomes H.

L'adsorption de fluor à la surface du silicium poreux est une étape aussi importante dans la formation du matériau que celle de l'hydrogène. L'énergie de la liaison Si-F étant élevée⁷, on s'attend à trouver une concentration finale de fluor nettement plus importante que celle d'hydrogène à la surface. Il n'en est rien puisqu'un certain nombre de mesures spectroscopiques (SIMS [63], analyses nucléaires NRA et RBS [64], XPS [65]) ont montré que les couches poreuses ne contiennent en fait qu'une faible quantité de cet élément (~ 0.1 at.%). De plus, il semble que les liaisons Si-F en surface se transforment en groupements Si-OH et Si-H en présence d'eau (réaction d'hydrolyse).

A l'heure actuelle, il est admis que l'hydrogène est lié à la surface du silicium poreux dans les phases monohydride (SiH) et dihydride (SiH₂) [22,66-68] mais probablement aussi sous une troisième forme SiH₃ [69] comme dans le cas des surfaces Si(111) rincées dans HF [70].

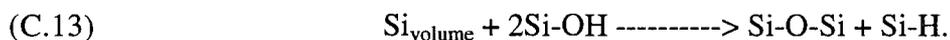
A cause de la surface considérable développée, le silicium poreux a été suspecté de contenir de grandes quantités d'impuretés après une exposition prolongée à l'air. En effet, Canham *et al.* [71] ont montré que des couches ayant séjourné à l'air durant quelques semaines étaient fortement contaminées par le carbone mais surtout par l'oxygène.

Au cours de l'oxydation du silicium poreux, l'oxygène s'insère en pont dans les liaisons arrières Si-Si plutôt que dans les liaisons superficielles Si-H à cause de la différence entre les énergies $E_{\text{Si-H}}$ et $E_{\text{Si-Si}}$. En d'autres termes, le processus Si-Si \rightarrow Si-O-Si est favorisé par rapport au processus Si-H \rightarrow Si-O-H [67,72]. L'oxydation qui a lieu suite à la décomposition de H₂O à la surface du matériau à 300 K se déroulerait, quant à elle, selon la réaction suivante [73]:



⁷ $E_{\text{Si-F}} \sim 5.8 \text{ eV} > E_{\text{Si-O}} \sim 4 \text{ eV} > E_{\text{Si-H}} \sim 3 \text{ eV} > E_{\text{Si-Si}} \sim 1.8 \text{ eV}$

Si l'échantillon est alors recuit à 650 K, il en résulte un réarrangement des groupements Si-OH:



En principe, ce processus de décomposition de H₂O (s'il a effectivement lieu) doit augmenter la concentration d'hydrogène.

C.3. Caractérisation du silicium poreux

Les premiers échantillons de silicium poreux que nous avons étudiés ont été préparés par électrolyse dans une solution concentrée d'acide fluorhydrique. L'étude s'est toutefois poursuivie sur des échantillons élaborés par trempage chimique dans une solution NaNO₂/HF en raison, entre autres, de la simplicité de cette méthode. En effet, lorsqu'on utilise des substrats de silicium résistifs pour préparer du silicium poreux par électrolyse, il est nécessaire de métalliser la face arrière de ces substrats. Ce dépôt métallique (en général de l'aluminium) est souvent suivi d'un recuit thermique sous vide à 450 °C pour obtenir un bon contact ohmique entre le métal et le semiconducteur. Enfin, pour effectuer des mesures de transmission en spectrométrie infrarouge (par exemple) ce dépôt métallique doit être retiré. Cette opération s'avère souvent délicate, la couche de silicium poreux pouvant être attaquée par la solution chimique employée pour le décapage du contact métallique.

Divers substrats provenant de plaquettes Si de type p ou n, avec différentes résistivités et des orientations cristallographiques (111) ou (100) ont été testés. En général, tous les échantillons préparés à partir de ces substrats dans des conditions identiques luminescent dans le rouge-orange. Cependant, nous avons le plus souvent travaillé avec des substrats de type p (dopés au bore), d'orientation (111) et de résistivité comprise entre 87 et 112 Ω.cm. Ce choix était en fait imposé par les mesures de transmission en spectrométrie infrarouge qui ne peuvent être réalisées que sur des substrats semiconducteurs de résistivité élevée.

Nous décrivons ci-après les conditions expérimentales de réalisation des échantillons par les deux techniques.

C.3.1. Conditions expérimentales de préparation

C.3.1.1. Electrolyse

Le schéma de la cellule d'électrolyse est représenté sur la figure C.6. Cette cellule se compose des éléments suivants:

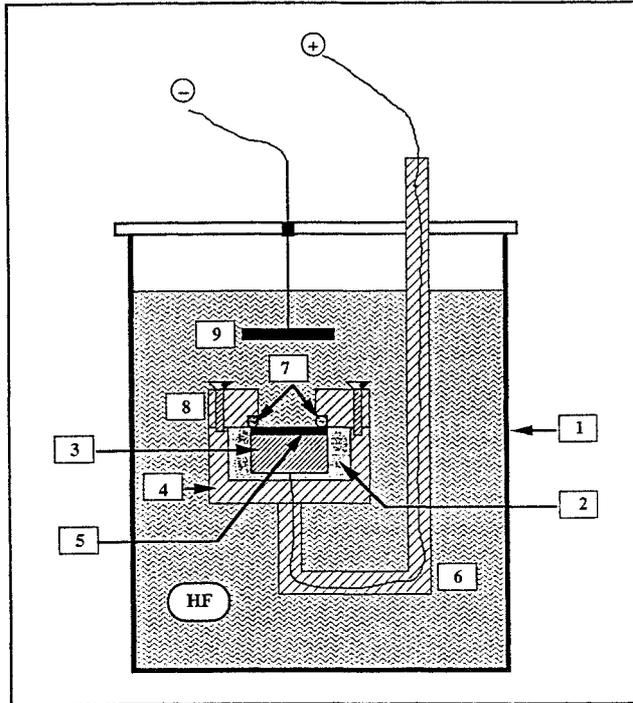


Figure C.6: représentation schématique de la cellule d'électrolyse

- une cuve en Téflon (1) résistant aux solutions d'acide fluorhydrique;

- un dispositif constitué d'une bague en Téflon (2) dans laquelle est encastrée une pièce circulaire pleine en aluminium (3), le tout étant logé dans une pièce de diamètre plus grand réalisée en acier inoxydable (4). Le substrat de Si (5), qui constitue l'anode du système, est positionné horizontalement sur la pièce métallique (3). Un fil électrique est soudé à la base de la pièce (3) et passe dans une gaine de protection en acier inoxydable (6). Un joint en Viton (7) assure l'étanchéité entre l'extérieur et la face arrière du substrat. Il délimite par sa dimension la surface d'anodisation. Le contact entre le substrat et la pièce métallique (3) est obtenu par serrage mécanique d'une pièce circulaire (également en acier inoxydable) (8);

- d'une cathode circulaire (9) en platine, positionnée à quelques centimètres au-dessus de l'anode.

Durant la formation du matériau qui a lieu à la lumière ambiante, la cellule d'électrolyse est placée dans un agitateur à ultrasons.

Les conditions expérimentales ayant conduit à l'obtention d'échantillons présentant une bonne homogénéité de surface et une photoluminescence relativement intense, sont les suivantes:

- composition de l'électrolyte: 1 volume HF (48%) + 1 volume d'éthanol absolu;
- densité de courant: 10 mA/cm²;
- durée de l'électrolyse: variable entre 5 et 30 minutes.

A la fin de la préparation, les échantillons sont rincés dans de l'eau distillée (ou de l'éthanol) puis rapidement séchés. En général, la couleur des échantillons fraîchement préparés varie en fonction de l'épaisseur des couches qui est fonction de la durée de l'anodisation. Généralement, l'émission de lumière sous éclairage ultraviolet est rouge-orange.

Les échantillons de silicium poreux préparés dans ces conditions présentent une morphologie particulière comme le révèlent des observations au microscope électronique à balayage. Les micrographies de la figure C.7 montrent la formation d'une structure "cellulaire" à la surface des échantillons, dans le cas d'un substrat de silicium de type p (fig.C.7.a) et de type n (fig.C.7.b).

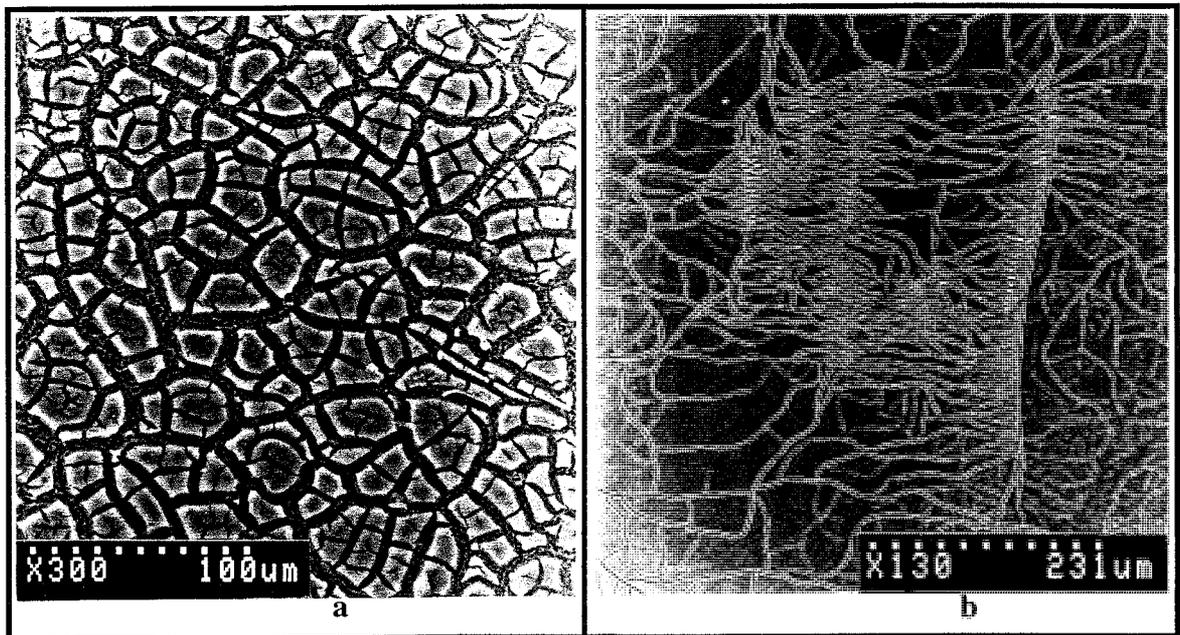


Figure C.7: micrographies montrant la morphologie d'une couche obtenue par anodisation d'un substrat Si de type p(111) et de résistivité $\rho \approx 100 \Omega.cm$ (fig.C.7.a) et d'une couche préparée par la même technique à partir d'un substrat de type n(100) avec $\rho \approx 10^{-2} \Omega.cm$ (fig.C.7.b). Les conditions de préparation sont identiques dans les deux cas: électrolyte composé de 50% HF/H₂O + 50% C₂H₅OH, $J = 10 \text{ mA/cm}^2$ et durée de l'anodisation $\Delta t \approx 20 \text{ min}$

Les régions intercellulaires sont de nature spongieuse et sont composées de cavités cylindriques de diamètre moyen égal à $4\ \mu\text{m}$ comme le montrent les micrographies de la figure C.8.

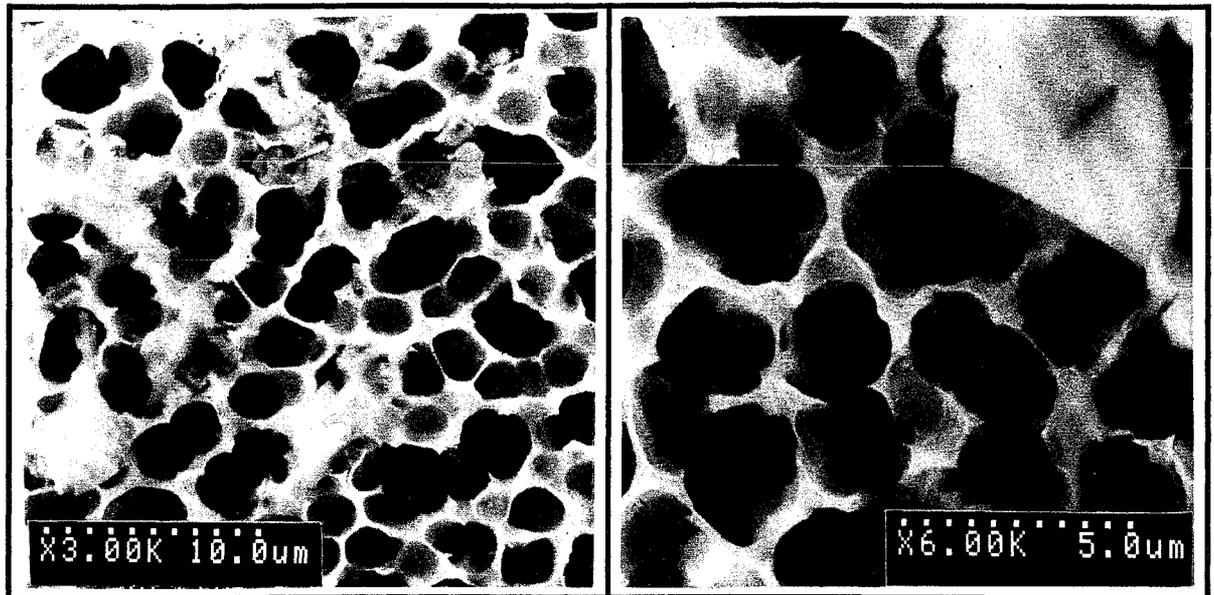


Figure C.8: micrographies de la couche de silicium poreux de la figure C.7.a dévoilant la nature spongieuse des zones intercellulaires et l'élargissement des pores (cavités) par coalescence des pores voisins

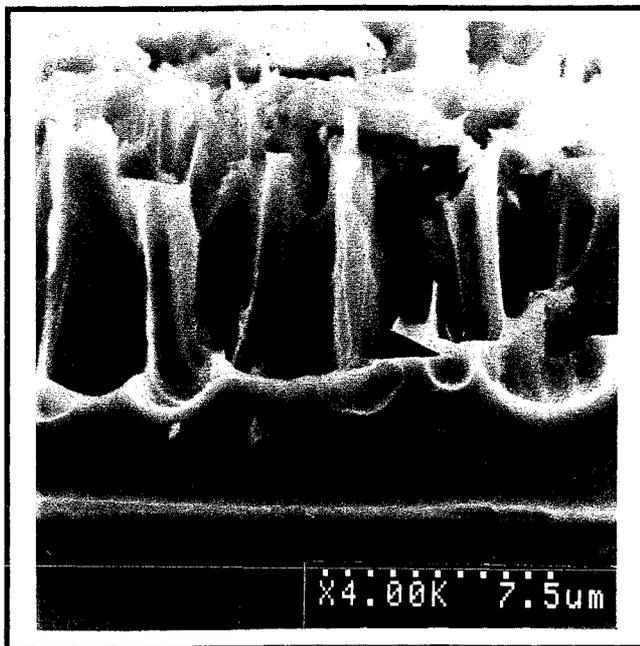


Figure C.9: micrographie d'une vue en tranche d'un échantillon préparé à partir d'un substrat de type p(111) montrant la couche superficielle et les cavités cylindriques

Une vue en tranche (figure C.9) montre que ces cavités se propagent perpendiculairement au substrat et les cellules (que l'on arrive à distinguer dans la partie supérieure de la micrographie) sont partiellement "attachées" à la surface. La même micrographie permet d'estimer l'épaisseur du matériau attaqué qui est de $9\ \mu\text{m}$ environ. En réalité, ces "cellules" appartiennent à une couche superficielle qui se fracture sous l'effet de contraintes mécaniques pour donner naissance à la structure montrée sur la figure C.7.

La formation de la couche superficielle a été confirmée par certaines équipes [74-76] et sa

fissuration se produirait à la sortie des échantillons de la solution chimique et après évaporation de l'électrolyte [74]. L'obtention d'une telle structure peut être expliquée par ce qui suit. Au début de l'électrolyse, la dissolution du silicium commence en certains points de la surface et conduit à la formation de pores de faibles dimensions le long des lignes de courant perpendiculairement au plan du substrat. Au cours de l'électrolyse, il se produit une attaque latérale qui a pour conséquence l'élargissement des pores initiaux à cause de la coalescence de pores voisins comme on peut parfaitement le voir sur les micrographies de la figure C.8. Ce processus d'attaque latérale a pour conséquence supplémentaire la production d'une couche (ou pellicule) à la surface du matériau (la couche superficielle) dont l'épaisseur est fonction de la durée du trempage. Après séchage des échantillons, cette couche superficielle est soumise à des contraintes mécaniques et se fissure laissant entrevoir le réseau de pores (ou cavités) macroscopiques. Ce processus de fissuration débute aux endroits les plus fragiles de la surface et se propage de façon à minimiser l'énergie totale du système [76].

C.3.1.2. Trempage chimique

Des couches poreuses ont été préparées avec les deux types de solutions suivantes:

- I. solutions HF/HNO₃/H₂O;
- II. solutions NaNO₂/HF.

L'attaque chimique du silicium par ces solutions produit des taches luminescentes à la surface [18]. Nous avons montré [77,78] qu'un traitement préalable de la surface des substrats par abrasion mécanique la rendait plus réactive chimiquement et conduisait à une émission de lumière plus homogène sous éclairage ultraviolet. Une abrasion efficace est obtenue par projection de particules de SiO₂ ou d'alumine Al₂O₃ de 27 µm de diamètre (technique de sablage). L'augmentation de la réactivité chimique de la surface abrasée peut être expliquée par la présence d'une rugosité plus importante qui favorise l'attaque chimique [79].

a.- solutions HF/HNO₃/H₂O

Diverses solutions de ce type ont été testées. Il s'agit des solutions suivantes où la part en volume de chaque solvant est indiquée: HF(48%)/HNO₃(70%)/H₂O = 4/1/5 (i); 1/5/10 (ii) et 5/1/5 (iii).

Comme nous l'avions précisé au paragraphe C.2.2, l'obtention de la solution de trempage finale se fait en deux étapes: dans un premier temps, un morceau de silicium est tout d'abord trempé durant deux à trois secondes dans le mélange HF+HNO₃ pour produire une concentration importante de HNO₂; en deuxième lieu H₂O est rajouté à ce mélange.

Le trempage dans une solution de type HF/HNO₃/H₂O d'un substrat de silicium non abrasé ne s'accompagne généralement pas d'un dégagement gazeux très important. Les échantillons de silicium poreux obtenus à la fin de cette attaque chimique ne sont pas homogènes et comportent de nombreuses taches plus ou moins larges et disséminées à la surface. A la lumière ambiante, ces taches reflètent diverses couleurs avec souvent une dominante verte. Lorsqu'elles sont éclairées par un rayonnement ultraviolet ($\lambda \approx 365$ nm), elles émettent une lumière rouge-orange avec une intensité relativement faible. L'émission de lumière ne devient pas plus intense même pour une durée de trempage prolongée.

b.- solutions NaNO₂/HF

Le trempage du silicium dans ce type de solutions produit un dégagement gazeux beaucoup plus important que dans le cas précédent. Les échantillons poreux (non abrasés) obtenus présentent des taches superficielles beaucoup plus larges et de couleur plus sombre, par rapport aux échantillons préparés par trempage dans la solution HF/HNO₃/H₂O. De plus, ces taches émettent une lumière qui paraît plus importante à l'oeil nu sous rayonnement UV.

Des solutions de ce type ont été préparées par dissolution de 10 à 60 grammes de NaNO₂ par litre de HF: i). 10 g/l; ii). 30 g/l et iii). 60 g/l. Des substrats abrasés ont été trempés dans chacune de ces trois solutions. Les résultats montrent que la première solution (i) donne des échantillons peu luminescents même au bout d'un temps d'attaque relativement long (~ 30 min). Avec la solution (iii), la réaction chimique est très rapide et des épaisseurs importantes du substrat sont dissoutes dans un intervalle de temps assez court. Bien que les couches obtenues aient une intensité lumineuse plus importante, la majorité d'entre elles se détachent facilement du substrat sous forme de poudre. Finalement, la solution du type (ii) représente un bon compromis: elle donne des échantillons homogènes qui émettent une lumière rouge-orangée assez intense lorsqu'ils sont éclairés par un rayonnement ultraviolet. De plus, une bonne reproductibilité des résultats est obtenue avec cette solution.

Pour les raisons que nous venons d'exposer, presque toutes nos études ont été réalisées sur des échantillons de silicium poreux élaborés par trempage chimique dans une solution de NaNO₂/HF à 30 g/l. Les substrats, de dimensions 1.5 × 1.5 cm², sont découpés dans des

plaquettes de Si de type p, d'orientation cristallographique (111) et de résistivité comprise entre 87 et 112 Ω .cm. La face destinée à l'attaque chimique est ensuite soumise à une abrasion pour augmenter sa réactivité comme nous l'avons précisé plus haut. Généralement, la durée du trempage chimique est de dix minutes et la porosité P et l'épaisseur e des couches sont respectivement de 75 % et 12 μ m, dans ce cas. Ces paramètres sont mesurés par la technique gravimétrique décrite dans le paragraphe suivant.

C.3.1.3. Détermination de la porosité et de l'épaisseur des couches

Le principe est simple et repose sur la réalisation de trois pesées à l'aide d'une balance de grande sensibilité.

Les substrats de silicium sont pesés une première fois avant l'attaque chimique (la pesée donne m_1), puis une deuxième fois après formation de la couche poreuse (m_2) et enfin une troisième fois après dissolution complète de cette couche dans une solution NaOH/H₂O⁸ (m_3). La porosité moyenne est donnée par:

$$(C.14) \quad P(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}$$

et l'épaisseur moyenne par:

$$(C.15) \quad e = \frac{m_1 - m_3}{S \cdot \rho_{Si}}$$

où S est la surface attaquée et ρ_{Si} est la masse volumique du silicium.

C.3.2. Résultats expérimentaux

C.3.2.1. Spectres de photoluminescence

Qu'ils soient préparés par anodisation ou par trempage chimique dans une solution NaNO₂/HF, nos échantillons de silicium poreux luminescent tous dans la bande 0.65-0.80 μ m

⁸La vitesse de dissolution du silicium poreux dans les solutions alcalines est particulièrement élevée (>1 μ m/min). Par contre dans l'attaque du silicium massif avec ce type de solution, les vitesses mises en jeu sont beaucoup plus faibles (quelques dizaines d'Å/min). De plus la vitesse de dissolution des faces (111) est deux ordres de grandeur plus faible que pour les autres orientations [58].

(1.5-1.9 eV). Cette propriété est indépendante de la nature et de la résistivité du substrat de départ.

Les mesures de photoluminescence ont été réalisées avec un monochromateur type Coderg T800 couplé à un photomultiplicateur. La lumière excitatrice, de longueur d'onde $\lambda_{exc} = 5145 \text{ \AA}$, est délivrée par un laser à argon. Généralement, la puissance du rayonnement incident sur l'échantillon est fixée à 20 mW. Les angles d'incidence et de mesure sont de 45° .

a.- Présentation d'un spectre de photoluminescence typique

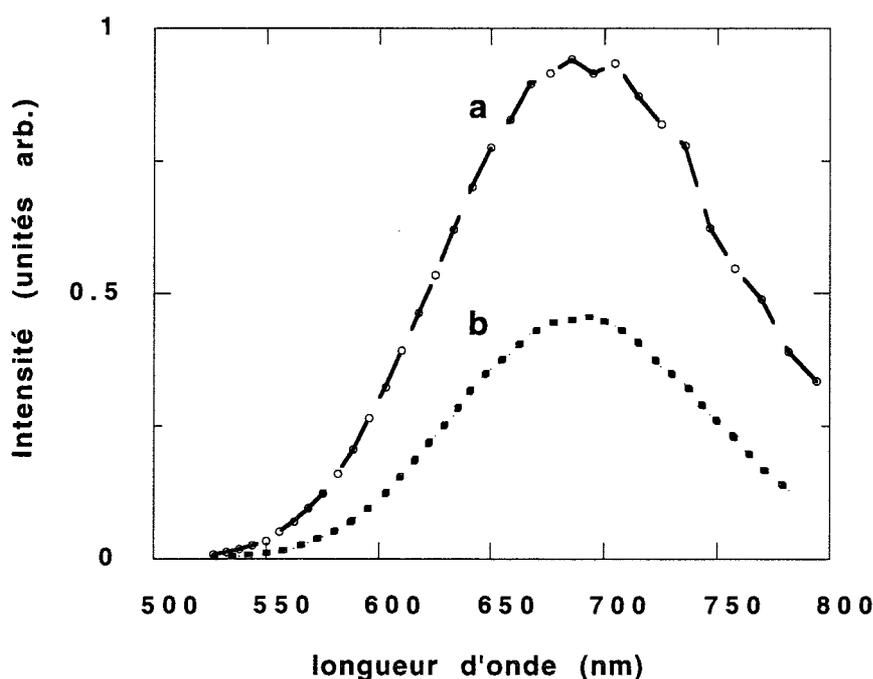


Figure C.10: comparaison entre les spectres de photoluminescence de deux échantillons poreux préparés par anodisation (a) dans un mélange HF/H₂O/C₂H₅OH et par trempage chimique (b) dans NaNO₂/HF

La figure C.10 montre les spectres de photoluminescence de deux échantillons élaborés par anodisation (a) et par trempage chimique dans NaNO₂/HF (b). Les spectres ont été enregistrés dans des conditions expérimentales identiques. Dans les deux cas, les substrats utilisés sont de type p(111) et de même résistivité (87-112 Ω.cm).

Les conditions de préparation sont les suivantes:

(a) électrolyte composé de 1 volume HF (à 48%) + 1 volume C₂H₅OH, durée de l'électrolyse: 10 minutes et densité de courant: 10 mA;

(b) solution préparée par dissolution de 3 g de NaNO₂ dans 100 ml de HF (à 48%), durée du trempage: 10 minutes.

La majorité des échantillons obtenus par anodisation dans les mêmes conditions présentent une photoluminescence plus intense que celle des meilleurs échantillons préparés par trempage dans NaNO_2/HF comme en témoigne la figure C.10. Toutefois, les intensités maximales des spectres des deux types d'échantillons correspondent à la même longueur d'onde $\lambda \approx 690 \text{ nm}$ (1.8 eV). Les largeurs à mi-hauteur sont comparables et valent 350 meV environ.

b.- Influence de l'état de surface

Nous avons examiné l'influence de l'abrasion préalable des substrats de départ sur la photoluminescence des échantillons préparés par trempage dans NaNO_2/HF . Les résultats que montrent la figure C.11 indiquent que ce traitement provoque une augmentation non négligeable de l'intensité lumineuse, sans déplacement notable du spectre. Ce phénomène a été principalement attribué à une augmentation de la surface induite par l'abrasion [77].

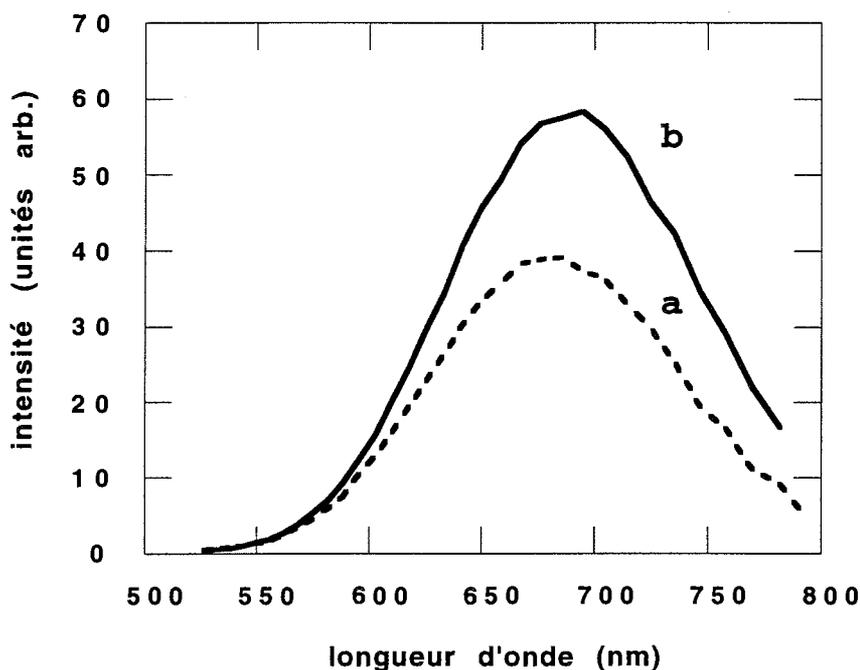


Figure C.11: spectres de photoluminescence à l'ambiante d'échantillons poreux préparés à partir de substrats de type p(111). (a) correspond à un substrat non abrasé et (b) à un substrat abrasé par sablage

C.3.2.2. Spectres de désorption thermique (TDS)

a.- Les spectres d'effusion de H₂

Comme l'hydrogène est le principal élément étranger introduit en grande quantité durant la préparation du silicium poreux, les études TDS antérieures ont surtout été consacrées à ses modes de liaison avec les atomes de Si et à sa stabilité, en suivant l'effusion de H₂. Cependant l'hydrogène moléculaire n'est pas le seul élément qui désorbe lorsque les échantillons de silicium poreux sont soumis à un recuit thermique et Hardeman *et al.* [80] ont montré que d'autres espèces volatiles telles que SiH₃ et SiF₃ étaient également détectées. Dans une étude TDS plus complète [81], nous avons confirmé ces résultats et avons montré que d'autres composés du type SiH_xF_y étaient également susceptibles de désorber dans le même intervalle de températures que SiH₃ et SiF₃. De plus, la simulation numérique des spectres d'effusion de H₂, SiH₃ et SiF₃ a été réalisée à l'aide de la théorie d'Eyring (partie A, § A.2). Cette simulation a permis de calculer les paramètres cinétiques qui caractérisent chacune de ces espèces.

Avant d'exposer les résultats de cette étude, nous avons cependant jugé utile de rappeler les principaux résultats obtenus dans la littérature sur les couches de silicium poreux et sur les surfaces hydrogénées de silicium massif.

Dans le cas du silicium poreux, le spectre d'effusion de l'hydrogène moléculaire se compose de deux pics bien définis. Ces pics, appelés β_2 et β_1 , sont généralement associés à un processus de désorption à partir, respectivement, des sites dihydrides (SiH₂) et monohydrides (SiH). A partir de l'étude des spectres d'absorption infrarouge en fonction des recuits thermiques, Gupta *et al.* [68] ont déduit, de ces mesures, les paramètres cinétiques de désorption de H₂ qui permettent le tracé d'un spectre TDS théorique. Ce spectre TDS, obtenu par simulation numérique, s'étale entre 320 et 620 °C et se compose effectivement de deux pics, β_2 et β_1 , qui sont respectivement centrés à $T_{p2} = 410$ °C et $T_{p1} = 530$ °C. Ils correspondent tous deux à une cinétique de désorption d'ordre $n = 2$.

Dans une étude expérimentale portant sur des échantillons de silicium poreux préparés par anodisation, Fuchs *et al.* [82] montrent un spectre d'effusion relevé à $\beta \approx 20$ K/min avec des pics centrés à $T_{p2} = 400$ °C et $T_{p1} = 540$ °C. Ces auteurs associent le pic β_2 avec une cinétique de désorption en surface de molécules H₂ issues de la rupture des liaisons Si-H suivie de la recombinaison des atomes d'hydrogène. Le pic β_1 aurait pour origine, selon ces auteurs, la rupture de liaisons Si-H isolées situées dans le volume du matériau, suivie de la diffusion des atomes H issus de cette rupture vers la surface puis de leur recombinaison. Ce pic serait

l'équivalent du pic HT caractéristique des spectres d'effusion de H₂ dans le cas du silicium amorphe (partie B, § B.4.1).

Les spectres TDS de l'hydrogène moléculaire libéré par le silicium poreux ressemblent aux spectres équivalents obtenus dans le cas des surfaces cristallines Si(111) et Si(100) [83-87]. En particulier, on remarque la présence des pics β_2 et β_1 qui sont également associés aux groupes SiH₂ et SiH. En réalité, alors que le pic β_1 apparaît vers 500 °C même pour les faibles concentrations d'hydrogène, le pic β_2 ne devient visible (avec un maximum vers 400 °C) que pour des concentrations plus élevées. L'effusion de H₂ montre que l'hydrogène est lié aux atomes Si à la surface dans des groupements de type SiH et SiH₂ mais elle ne permet pas de savoir s'il y a formation de groupements trihydrides SiH₃. Dans leur étude des surfaces hydrogénées Si(111) par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons EELS⁹, Kobayashi *et al.* [88] ont observé la désorption de SiH₄ et de SiH₃. Les groupements trihydrides ont été par la suite identifiés par spectrométrie d'absorption infrarouge sur des surfaces Si(111) rincées dans HF [89]. Dans une étude combinée SIMS-TDS, Greenlief *et al.* [85] ont prouvé l'existence de ces configurations sur des surfaces Si(100) et (111). Ils ont de plus calculé, pour la première fois, les paramètres cinétiques (énergie d'activation et facteur de fréquence) liés à la désorption de ces entités.

Comme pour les surfaces Si(100) et (111), les groupements SiH₃ existent également dans les couches de silicium poreux. La détection de SiH₃, qui correspond à $m/q = 31$, a été signalée par Hardeman *et al.* [80]. Le pic d'effusion obtenu, beaucoup moins intense que celui de H₂, est large et son maximum se situe autour de 300 °C. De plus, ces auteurs détectent d'autres espèces volatiles telles que:

- i). SiH ($m/q = 29$), SiH₂ ($m/q = 30$) dans le même domaine de températures que SiH₃;
- ii). SiF₃ ($m/q = 85$) avec un maximum de désorption autour de 700 °C;
- iii). et enfin d'autres entités, en quantité beaucoup plus faible, correspondant à SiH₂F ($m/q = 49$) et SiHF₂ ($m/q = 67$) autour de 400 °C et 500 °C, respectivement.

Nos couches de silicium poreux ont également été analysées par la technique TDS.

Bien que cette étude devait concerner aussi bien les échantillons anodisés que ceux élaborés par trempage chimique dans NaNO₂/HF, nous avons en fait constaté que seuls les résultats obtenus sur les couches préparées par la seconde méthode étaient exploitables. En

⁹EELS pour: Electron Energy Loss Spectroscopy

effet, les couches élaborées par anodisation sont rapidement contaminées dès leur remise à l'air. Cette contamination semble être principalement causée par la décomposition de H_2O à la surface des échantillons. Elle se traduit par une modulation du spectre d'effusion de l'hydrogène moléculaire par les molécules d'hydrogène "parasites" issues de cette décomposition. Rappelons que la décomposition de H_2O à la surface du silicium poreux produit des liaisons Si-H supplémentaires dont la rupture à $T > 650$ K donne lieu à la formation de molécules H_2 . Ces processus de décomposition de la vapeur d'eau sont schématisés par les réactions C.12 et C.13. Les spectres d'effusion de H_2 des échantillons anodisés sont larges et ne montrent pas des pics de désorption bien distincts. Pour ces raisons, l'étude par TDS sur ce type d'échantillons n'a pu être poursuivie.

L'analyse des couches poreuses préparées par trempage chimique dans $NaNO_2/HF$ par la technique TDS a, quant à elle, été très fructueuse. En particulier, les spectres d'effusion de H_2 sont bien nets et indemnes de toute contamination. Un spectre d'effusion typique de H_2 est montré sur la figure C.12.

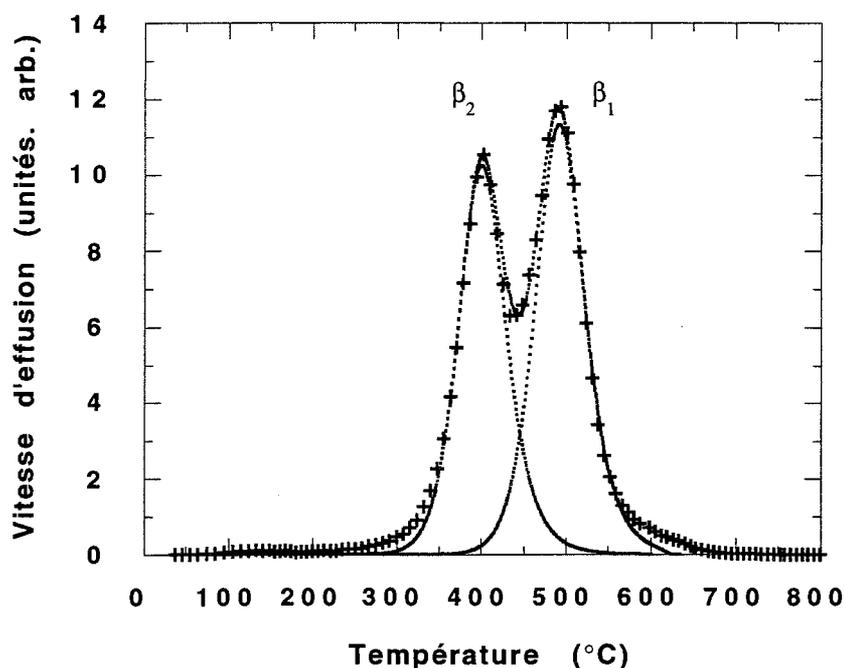


Figure C.12: spectre d'effusion de H_2 d'un échantillon de silicium poreux préparé dans les conditions suivantes: substrat Si de type p(111) abrasé, solution $NaNO_2/HF$ (30 g/l), durée du trempage $t = 12$ min, $\beta = 15$ K/min. Le symbole + représente les points expérimentaux et les pointillés la simulation des pics β_2 et β_1

On remarque sur cette figure que la libération de l'hydrogène commence vers 300 °C et se termine à 600 °C environ. Deux pics bien séparés sont visibles sur ce spectre; leurs intensités maximales correspondent aux températures 400 °C et 500 °C. Ils s'identifient avec les pics β_2 et β_1 signalés dans la littérature [68] et qui sont respectivement associés aux sites de désorption SiH_2 et SiH . Le rapport des aires β_2/β_1 , qui est proportionnelle au rapport des concentrations d'hydrogène dans chacune des configurations, est dans notre cas égal à 0.71.

Simulation numérique du spectre d'effusion de H_2

Le spectre expérimental de la figure C.12 a été simulé numériquement, comme dans le cas du silicium amorphe. Le résultat obtenu est montré sur la même figure. La simulation consiste à ajuster ce spectre par une courbe théorique calculée d'après la théorie d'Eyring développée en annexe. Rappelons que les paramètres introduits pour chacun des pics dans le programme informatique sont: la température du pic T_p , la concentration d'hydrogène N_{H}^{10} proportionnelle à l'aire de ce pic, l'énergie d'activation E_d et l'ordre n de la cinétique de désorption. La température T_p est mesurée directement sur le spectre; la détermination des autres grandeurs se fait comme suit.

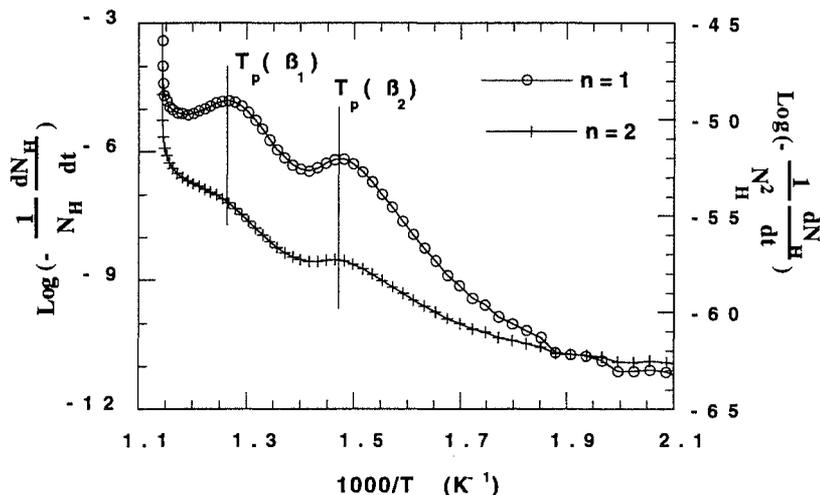
i). Détermination des énergies d'activation

Nous avons utilisé la méthode de Falconer-Madix décrite au paragraphe A.3.1.2 pour calculer les énergies E_{d1} et E_{d2} des pics β_1 et β_2 respectivement. Cette méthode est basée sur le relevé de plusieurs spectres d'effusion en fonction de la vitesse de chauffage β . Le tracé de la quantité $\text{Log}(\beta/T_p^2)$ en fonction de l'inverse de $1/T_p$ est normalement une droite dont la pente est égale à E_d/k , k étant la constante de Boltzmann. Nous avons appliqué cette méthode en changeant la vitesse β entre 5 et 20 K/min. La représentation de $\text{Log}(\beta/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ est approximativement une droite pour chacun des deux pics. Le calcul des énergies à partir des pentes de ces droites donne: $E_{d1} \approx 2.0$ eV et $E_{d2} \approx 1.7$ eV.

¹⁰en réalité, comme on ne connaît pas la surface réelle développée, c'est plutôt le nombre d'atomes H qui est introduit.

ii). Détermination de l'ordre n

L'ordre de la réaction de désorption pour chacun des deux pics peut, en théorie, être déduit du tracé de la quantité $\text{Log}\left(-\frac{1}{N_H^n} \frac{dN_H}{dt}\right)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$).



La valeur de n (1 ou 2) qui donne une représentation linéaire de cette courbe est celle que l'on cherche.

L'application de cette méthode au cas qui nous intéresse donne les résultats montrés sur la figure C.13.

Figure C.13: détermination expérimentale de l'ordre de la réaction de désorption pour les deux pics β_2 et β_1

A première vue, il semble difficile de déterminer l'ordre de la réaction de

désorption associé à β_2 et β_1 à partir des courbes obtenues sur la figure C.13. On peut toutefois supposer que le pic β_1 est du second ordre à cause de l'allure de son flanc droit (fig.C.12). Un examen plus fin de ces deux courbes dans les intervalles de températures suivants:

i). intervalle β_2 : 300 - 400 °C ou $1,74 \times 10^{-3} - 1,48 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

ii). intervalle β_1 : 500 - 600 °C ou $1,29 \times 10^{-3} - 1,14 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

montre que la meilleure linéarité obtenue correspond, dans les deux cas, à $n = 2$.

La simulation numérique du spectre débute par l'ajustement du flanc gauche du pic β_2 par une courbe théorique avec les paramètres cinétiques déterminés expérimentalement. La valeur de N_{H1} introduite doit être celle pour laquelle la courbe théorique passe par le nombre maximal de points expérimentaux et impérativement par le sommet du pic. La même procédure est appliquée au pic β_1 en cherchant à ajuster le flanc droit et le sommet du pic. La valeur N_{H2} est simplement calculée connaissant la concentration totale N_H : $N_{H2} = N_H - N_{H1}$.

L'ajustement du spectre expérimental est impossible à réaliser en utilisant les valeurs des énergies d'activation déterminées par la méthode de Falconer-Madix, $E_{d2} \approx 1,7 \text{ eV}$ et

$E_{d1} \approx 2.0$ eV. Le meilleur ajustement du spectre (voir figure C.12, courbe en pointillés) est obtenu en utilisant les valeurs suivantes pour les énergies d'activation et l'ordre n:

$$E_{d2} = 2.0 \text{ eV et } n = 2 \text{ pour le pic } \beta_2;$$

et

$$E_{d1} = 2.5 \text{ eV et } n = 2 \text{ pour le pic } \beta_1.$$

On remarque que les énergies pratiques qui permettent un bon ajustement du spectre expérimental sont très différentes des valeurs déterminées par la méthode de Falconer-Madix: $E_{d2} \approx 1.7$ eV et $E_{d1} \approx 2.0$ eV. Nous pensons que cette méthode n'est plus très précise quand il s'agit d'un spectre comportant deux ou plusieurs pics. Par ailleurs, nos valeurs pratiques $E_{d1} \approx 2.5$ eV et $E_{d2} \approx 2.0$ eV sont légèrement différentes de celles utilisées par Gupta *et al.* [68] dans leur étude de simulation, soient: $E_{d1} \approx 2.82$ eV et $E_{d2} \approx 1.86$ eV.

En fin de simulation, il est possible d'accéder à la valeur de l'enthalpie libre de désorption ΔG_{exp}^* et à celle du facteur de fréquence ν pour chacun des deux pics (voir § B.5.1.3). Ces calculs donnent:

$$\nu = 1.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ et } \Delta G_{\text{exp}}^* = 2.07 \text{ eV pour } \beta_2;$$

et

$$\nu = 3.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ et } \Delta G_{\text{exp}}^* = 2.30 \text{ eV pour } \beta_1.$$

La valeur du facteur de fréquence associé au pic β_2 caractérise une réaction de désorption dite "normale" (voir partie A, § A.2.1). Pour une telle réaction, l'énergie d'activation E_d doit s'identifier avec l'enthalpie libre ΔG_{exp}^* . En effet, on constate que $E_d \approx \Delta G_{\text{exp}}^*$. La valeur $\nu = 3.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ associée au pic β_1 traduit quant à elle une réaction de désorption plus rapide.

ΔG_{exp}^* correspond à l'énergie nécessaire à la rupture de deux liaisons Si-H diminuée de l'énergie de formation d'une molécule d'hydrogène:

$$(C.16) \quad \Delta G_{\text{exp}}^* = 2E_{(\text{Si-H})} - E_{(\text{H-H})}$$

Sachant que $E_{(\text{H-H})} = 4.5$ eV et d'après les valeurs de ΔG_{exp}^* calculées ci-dessus, la valeur de l'énergie de la liaison Si-H dans les configurations SiH_2 et SiH est respectivement de 3.28 eV et 3.40 eV. Ce résultat montre que cette énergie n'a pas rigoureusement la même valeur

selon qu'il s'agisse d'une configuration SiH_2 ou SiH , en accord avec Gupta *et al.* [68] qui trouvent: $E_{(\text{Si-H})} \approx 3.19$ eV dans SiH_2 et $E_{(\text{Si-H})} \approx 3.67$ eV dans SiH . Il signifie que la liaison Si-H est plus forte dans la configuration SiH que dans SiH_2 .

Une réaction de désorption du second ordre ($n = 2$) à partir des groupes dihydrides signifie qu'une molécule H_2 est formée par la recombinaison de deux atomes H appartenant à deux groupes voisins SiH_2 . Ce processus, s'il est valable, implique que le pic β_1 correspond à la désorption de H_2 à partir des liaisons Si-H créées durant la formation du matériau, plus celles qui résultent de la dissociation des liaisons Si-H restantes dans les configurations initiales SiH_2 .

b.- Autres entités détectées

Mis à part l'hydrogène moléculaire qui désorbe en grande quantité, d'autres entités non moins importantes sont également détectées dans des proportions relativement plus faibles. Ce sont les entités: SiH , SiH_2 , SiH_3 et SiF_3 . Les spectres de SiH , SiH_2 et SiH_3 présentent tous trois un pic unique centré à 360 °C et ont des intensités comparables. Quant au spectre de SiF_3 , il se compose de trois pics dont un (le plus intense) apparaît dans le même domaine de températures que SiH , SiH_2 et SiH_3 .

L'étude des spectres SiH_3 et SiF_3 fait l'objet de cette section. Nous discuterons également l'origine des entités SiH , SiH_2 et SiH_xF_y qui sont détectées en quantité beaucoup plus faible.

i). Spectres d'effusion de SiH_3

Le spectre d'effusion de l'entité correspondant à $m/q = 31$, que nous avons associée à SiH_3 , est montré sur la figure C.14. Ce spectre, relevé à une vitesse de chauffage $\beta = 15$ K/min, se compose d'un pic unique relativement étroit (largeur à mi-hauteur $\Delta W_{1/2} = 55$ °C) dont le maximum se situe à $T_p \approx 360$ °C. La désorption des groupes SiH_3 débute à une température plus basse (~ 200 °C) que celle de l'hydrogène moléculaire (voir figure C.12) et se termine vers 400 °C, comme on peut le constater.

Le fait que la désorption de SiH_3 ait lieu avant celle de H_2 lorsqu'on chauffe l'échantillon, peut s'expliquer par les considérations physiques suivantes: i). la libération de SiH_3 nécessite la rupture d'une seule liaison Si-Si alors que la formation de H_2 requiert la

rupture de deux liaisons Si-H; ii). l'énergie de la liaison Si-Si est plus faible que celle de la liaison Si-H (1.83 eV contre 3.05 eV).

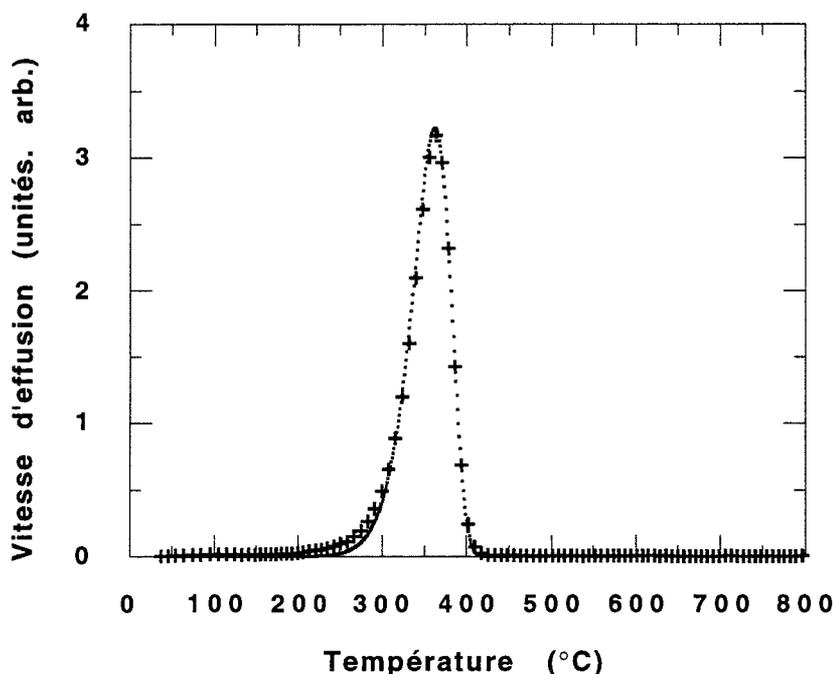


Figure C.14: spectre d'effusion de SiH₃. Le symbole + représente les points et les pointillés le pic simulé

Il est important de noter que nous n'avons pas détecté l'entité SiH₄ de configuration plus stable que SiH₃. Il n'est pas exclu que cette entité désorbe mais que le craquage au niveau du spectromètre de masse ne fasse apparaître que SiH₃. Des études TDS antérieures sur le silicium poreux [80] et sur les surfaces Si rincées dans HF [90] signalent également la détection de SiH₃ mais pas de SiH₄. Dans notre cas, la présence des groupes trihydrides SiH₃ à la surface des couches de silicium poreux a été confirmée par des mesures d'absorption infrarouge (voir § C.3.2.3).

La simulation numérique du spectre de SiH₃ de la figure C.14 à l'aide de la théorie d'Eyring a également été faite. Les paramètres cinétiques qui donnent le meilleur ajustement de la courbe expérimentale sont:

- ordre de la réaction: $n = 1$;
- énergie d'activation: $E_d = 1.5$ eV;
- température du pic: $T_p = 362$ °C.

L'attribution d'une cinétique d'ordre $n = 1$ à la désorption de SiH_3 est triviale puisqu'elle correspond à la rupture d'une liaison Si-Si. De plus, l'allure asymétrique du pic d'effusion est caractéristique d'une cinétique $n = 1$.

L'énergie d'activation E_d a été calculée par la méthode CAW (voir partie A, § A.3.1.2). Rappelons que, dans cette méthode, la mesure de la largeur à mi-hauteur $\Delta W_{1/2}$ ou aux trois-quarts de hauteur $\Delta W_{3/4}$ et de la température du maximum du pic T_p permet de calculer très simplement l'énergie E_d d'après l'une des expressions suivantes:

$$(C.17) \quad E_{d_{1/2}} = kT_p \left[-1 + \frac{\sqrt{\Delta W_{1/2}^2 + 5.832T_p^2}}{\Delta W_{1/2}} \right]$$

$$(C.18) \quad E_{d_{3/4}} = kT_p \left[-1 + \frac{\sqrt{\Delta W_{3/4}^2 + 2.353T_p^2}}{\Delta W_{3/4}} \right]$$

Sachant que $\Delta W_{1/2} = 55$ K, $\Delta W_{3/4} = 35$ K et $T_p = 635$ K, les calculs donnent:
 $E_{d_{1/2}} \approx E_{d_{3/4}} \approx 1.46$ eV.

On constate que la méthode CAW donne des résultats très précis car la valeur pratique de l'énergie d'activation qui donne le meilleur ajustement du spectre expérimental est $E_d = 1.5$ eV. La courbe théorique obtenue est représentée en pointillés sur la figure C.14. Le calcul du facteur de fréquence et de l'entropie expérimentale de désorption donne: $\nu \approx 8.4 \times 10^9$ s⁻¹ et $\Delta S_{\text{exp}}^* = -7 \times 10^{-4}$ eV/K. Ces valeurs sont en bon accord avec celles déterminées par Greenlief *et al.* [85] dans le cas de la désorption de SiD_3 à partir des surfaces Si(111). De plus, le calcul de l'enthalpie libre de désorption donne: $\Delta G_{\text{exp}}^* \approx 1.9$ eV. Si cette énergie est assimilée à l'énergie nécessaire à la rupture de la liaison Si-Si à laquelle est rattachée le groupe SiH_3 , on a donc: $E_{(\text{Si-Si})} \approx 1.9$ eV. Cette valeur est en bon accord avec la valeur généralement admise pour cette liaison et égale à 1.83 eV.

ii). Spectres d'effusion de SiF₃

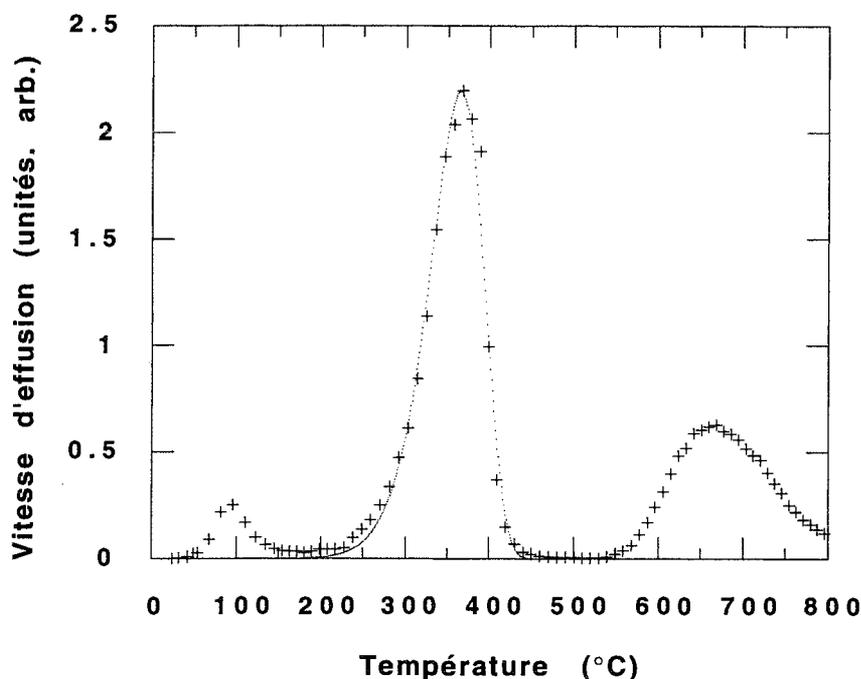


Figure C.15: spectre d'effusion de SiF₃. Le symbole + représente les points expérimentaux et les pointillés les pics simulés. $\beta = 15 \text{ K/min}$

Le spectre d'effusion de SiF₃ est plus complexe et se compose de trois pics distincts comme le montre la figure C.15:

- un premier pic de faible intensité dont le maximum se situe autour de $T_{p_1} = 100 \text{ °C}$;

- un deuxième pic beaucoup plus intense de largeur $\Delta W_{1/2} \approx 78 \text{ °C}$ centré à $T_{p_2} = 360 \text{ °C}$;

- et enfin un troisième pic apparaissant à plus haute température ($T_{p_3} \approx 650 \text{ °C}$). Ce pic est plus large que le pic central et son intensité est plus faible.

Un rinçage des échantillons, même de brève durée dans H₂O après leur préparation, se traduit par une élimination du pic à 100 °C. Si ce rinçage est prolongé, on constate une réduction de l'intensité du pic à 360 °C.

Durant le trempage chimique dans NaNO₂/HF, il n'est pas exclu que des molécules SiF₄ se forment à la surface du matériau comme dans le cas des processus réactionnels qui ont lieu durant le processus de dissolution anodique (voir équations C.2 et C.3). Certaines molécules peuvent s'adsorber (par physisorption) à la surface et demeurer dans cet état. Lorsqu'on chauffe l'échantillon, ces molécules désorbent à basse température et le phénomène de craquage au niveau du spectromètre produit des entités SiF₃ qui donnent le pic à 100 °C.

Le deuxième pic apparaît dans le même domaine de températures que le pic de désorption de SiH₃ et son maximum se situe également à 360 °C. Par conséquent, il correspond

certainement à la libération effective des entités SiF_3 suite à la rupture des liaisons Si-Si comme pour SiH_3 . La simulation numérique de ce pic avec les paramètres suivants: $n = 1$, $E_d = 1.05$ eV et $T_p = 360$ °C a permis d'obtenir un bon ajustement du spectre expérimental (figure C.15). L'ordre de la réaction de désorption $n = 1$ se justifie comme dans le cas de SiH_3 . L'énergie E_d est également déterminée par la méthode CAW. Les grandeurs calculées directement à partir du pic: $\Delta W_{1/2} = 78$ K et $\Delta W_{3/2} = 49$ K et $T_p = 633$ K, injectées dans les relations (C.17) et (C.18) permettent d'accéder à E_d ; on trouve: $E_{d_{1/2}} \approx 1.02$ eV et $E_{d_{3/4}} \approx 1.03$ eV. Une démarche identique à celle faite dans le cas de SiH_3 conduit à la même valeur de l'énergie de liaison, soit: $E_{(\text{Si-Si})} \approx 1.9$ eV.

La présence d'un pic d'effusion de SiF_3 à haute température peut être expliquée si l'on prend en compte les résultats d'une étude récente réalisée par Jeng *et al.* [91] sur des substrats Si soumis à une implantation de fluor. Cette étude rapporte que pour $T \geq 550$ °C, les atomes F sont très mobiles à la surface et peuvent s'attirer pour former, avec les atomes de silicium, des composés volatils. Ce phénomène ne se produit pas pour des températures plus basses. Dans notre cas, on peut suggérer le mécanisme suivant. Après la désorption des entités SiF_3 et SiH_3 à 360 °C, la surface reste encore tapissée principalement de liaisons Si-H dans des groupements SiH et SiH_2 mais aussi de liaisons Si-F dans des groupements équivalents SiF et SiF_2 . Lorsque la température augmente, les groupements SiH_2 et SiH libèrent l'hydrogène moléculaire ce qui donne lieu aux pics β_2 et β_1 , respectivement. Comme la liaison Si-F est plus forte que la liaison Si-H, il n'y a pas, par analogie, de désorption de molécules F_2 . Par conséquent, les groupements SiF et SiF_2 existent toujours à la surface. Pour $T \geq 550$ °C, des atomes F provenant des sites SiF et SiF_2 peuvent diffuser et se regrouper pour former de nouvelles entités SiF_3 qui désorbent alors immédiatement.

iii). SiH, SiH_2 et SiH_xF_y

Comme nous l'avions signalé au début de cette étude, des entités autres que H_2 , SiH_3 et SiF_3 ont effectivement été détectées. Les signaux les plus intenses correspondent aux espèces SiH ($m/q = 29$) et SiH_2 ($m/q = 30$) dont les spectres d'effusion ressemblent au spectre SiH_3 . Ces spectres se composent d'un pic unique centré à 360 °C et dont l'intensité est comparable à celle du pic SiH_3 . Comme ces entités sont détectées en même temps que SiH_3 , il est permis de penser qu'elles correspondent, *à priori*, à la libération des groupes monohydrides (SiH) et dihydrides (SiH_2). Dans cette hypothèse, tout l'hydrogène présent à la surface du matériau désorberait sous la forme d'entités SiH_x ($x = 1-3$) et l'on ne devrait pas détecter d'hydrogène moléculaire pour des températures plus élevées. En réalité, on constate que la majeure partie de l'hydrogène contenu à la surface de l'échantillon est libéré sous forme de H_2 . De plus, la

désorption de SiH et de SiH₂ nécessite la rupture de trois et deux liaisons Si-Si, respectivement, alors que la libération de SiH₃ exige la rupture d'une seule liaison Si-Si. C'est évidemment ce dernier processus qui est favorable du point de vue thermodynamique. La détection de SiH et de SiH₂ résulte probablement du craquage de SiH₃ dans le spectromètre de masse.

Signalons, pour terminer cet inventaire, que d'autres entités d'intensité relativement plus faible ont été détectées. Ces entités, identifiées d'après la valeur de leur rapport m/q, sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

m/q	47	48	49	56	57	58	59	60	61	62	66	67
entité	SiF	SiHF	SiH ₂ F	Si ₂	Si ₂ H	Si ₂ H ₂	Si ₂ H ₃	Si ₂ H ₄	Si ₂ H ₅	Si ₂ H ₆	SiF ₂	SiHF ₂

Tableau C.1: inventaire des autres entités désorbant à 360 °C

Pour toutes ces entités, le maximum de désorption a lieu à la température $T_p \approx 360$ °C. L'avènement de la série Si₂H_x (x = 0-5) peut correspondre à un phénomène successif de craquage des configurations Si₂H₆ qui résultent, elles, de l'association de deux entités SiH₃. Toutefois, si on admet que l'entité Si₂H₅ (m/q = 61) de structure -Si=H₂-Si≡H₃ existe à la surface et désorbe à 360 °C suite à la rupture de la liaison Si-Si₂H₅, la série Si₂H_y (y = 0-4) serait due, dans cette hypothèse, au craquage successif de Si₂H₅. Par ailleurs, comme les entités SiH₂F et SiHF₂ ont une structure identique à celle de SiH₃ et sont présentes à la surface du matériau, il est donc évident qu'elles désorbent à la même température. Les espèces SiHF, SiF et SiF₂ proviennent certainement du craquage de SiH₂F et de SiHF₂, par perte successive d'atomes H.

C.3.2.3. Spectres d'absorption infrarouge

La spectrométrie d'absorption infrarouge apporte des renseignements complémentaires et confirme dans certains cas les résultats obtenus au cours de l'étude par TDS des échantillons de silicium poreux. En particulier, la distribution et les modes de liaisons des atomes d'hydrogène et d'oxygène sont mieux identifiés.

En général, les spectres d'absorption infrarouge du silicium poreux préparé par trempage chimique ou par électrolyse présentent les bandes caractéristiques des liaisons Si-H et Si-O dans les mêmes domaines de fréquence.

Sur un spectre typique, les bandes d'absorption associées à la présence d'hydrogène, d'oxygène et de fluor se trouvent dans cinq domaines de fréquence principaux: 425-470 cm^{-1} , 610-670 cm^{-1} , 800-1000 cm^{-1} , 1165-1175 cm^{-1} et 2080-2250 cm^{-1} .

A la surface du matériau, l'hydrogène peut se lier aux atomes de Si pour former des groupements de type SiH, SiH₂ et SiH₃. Les bandes d'absorption qui correspondent aux modes d'élongation de la liaison Si-H dans ces groupements apparaissent dans le domaine 2080-2250 cm^{-1} . Ces bandes se présentent sous la forme d'un doublet à 2080 et 2100 cm^{-1} , flanqué d'un épaulement à 2140 cm^{-1} . L'attribution exacte des deux composantes du doublet est quelque peu le sujet d'une controverse. Toutefois, sur la base des études infrarouges faites sur le silicium amorphe hydrogéné a-Si:H [82,93], le pic à 2100 cm^{-1} est attribué aux modes d'élongation de Si-H dans la configuration SiH₂ et celui à 2080 cm^{-1} , aux mêmes modes de vibration dans la configuration SiH. Pour mémoire, rappelons que les modes d'élongation de Si-H dans les groupes monohydrides (SiH) donnent une bande à 2000 cm^{-1} dans le cas de a-Si:H et des surfaces hydrogénées de silicium cristallin [70,92]. L'épaulement à 2140 cm^{-1} est attribué aux modes d'élongation de Si-H dans les groupes SiH₃ [70] mais peut être également dû à un mode d'élongation différent de Si-H dans SiH₂, selon Pollard *et al.* [94] ou dans des configurations -O_ySiH_x qui résultent de l'oxydation des liaisons arrières Si-Si. Dans le domaine 800-1000 cm^{-1} , la présence de l'hydrogène est signalée par un pic d'absorption intense autour de 910 cm^{-1} . Ce pic est généralement attribué au mode de cisaillement de SiH₂ [68] mais un mode de déformation asymétrique de SiH₃ peut également apparaître à cette fréquence, accompagné le plus souvent d'un second pic à 850 cm^{-1} [95]. Dans le domaine 610-670 cm^{-1} , les bandes d'absorption autour de 630 et 670 cm^{-1} correspondent aux modes de déformation des SiH_x (x = 1-3) [68].

L'incorporation de l'oxygène dans le matériau se traduit, comme dans le cas de a-Si:H, par le développement de nouvelles bandes dans le domaine des modes d'élongation de Si-H. Ces bandes apparaissent à 2200 et 2250 cm^{-1} et sont dues à l'insertion des atomes O en pont dans les liaisons arrières Si-Si des groupements SiH_x (x = 1-3) [96]. La bande à 2200 cm^{-1} serait due à la contribution des configurations 1Si,1O-Si=H₂ et 1Si,2O-Si-H et la bande à 2250 cm^{-1} aurait pour origine les configurations 3O-SiH mais peut aussi englober la contribution des configurations 2O-Si=H₂ et 1O-Si≡H₃. De plus, le même processus d'oxydation induit l'émergence d'une bande d'absorption vers 1050 cm^{-1} qui est due aux modes d'élongation de la liaison Si-O dans les groupes Si-O-Si. A mesure que la teneur en oxygène augmente dans le matériau, cette bande devient plus intense, s'élargit et se déplace vers les fréquences plus élevées. Souvent une structure moins importante croît vers 880 cm^{-1} au cours de l'oxydation. Elle a été initialement associée avec l'apparition du pic à 2200 cm^{-1} [96,97] mais certains auteurs l'attribuent plutôt au mode de flexion de Si-O-Si [98] bien que ce

mode ait été signalé vers 780 cm^{-1} [97]. La bande autour de 475 cm^{-1} , quand elle est visible, a pour origine le mode de balancement des liaisons Si-O dans Si-O-Si [97]. Lorsque les couches de silicium poreux séjournent pendant un certain temps dans une atmosphère chargée d'humidité, on assiste au développement de nouvelles bandes entre 3300 et 3700 cm^{-1} . Ces nouvelles bandes témoignent de la formation de liaisons du type Si-OH à la surface.

La présence de fluor à la surface des échantillons poreux est souvent difficile à détecter à partir des spectres d'absorption infrarouge. Les modes d'élongation des liaisons Si-F sont des modes localisés qui apparaissent dans le domaine 825 - 1025 cm^{-1} alors que les modes de déformation (flexion et balancement) dans les groupes SiF, SiF₂ et SiF₃ sont des modes résonants de fréquences inférieures à 400 cm^{-1} . Comme la concentration de fluor est généralement très faible dans le silicium poreux, les bandes d'absorption associées aux modes d'élongation de Si-F sont masquées par les bandes dues aux modes de déformation de Si-H et d'élongation de Si-O.

Présentation et description d'un spectre d'absorption infrarouge

Le spectre d'absorption infrarouge d'un échantillon de silicium poreux obtenu par trempage chimique dans une solution NaNO₂/HF durant 12 minutes est représenté sur la figure C.16.

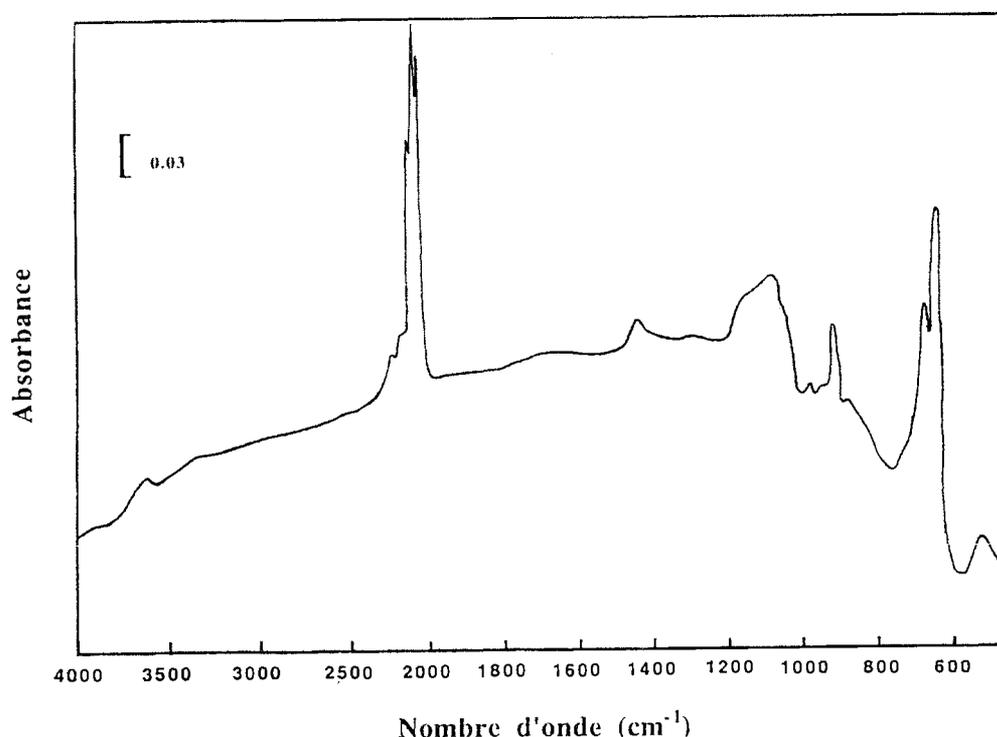


Figure C.16: spectre général d'absorption infrarouge d'un échantillon de silicium poreux préparé par trempage chimique dans une solution NaNO₂/HF

Le substrat utilisé provient d'une plaquette de silicium de type p, d'orientation cristallographique (111) et de résistivité comprise entre 87 et 112 Ω .cm. Ce substrat est abrasé par sablage avant le trempage chimique. Les mesures infrarouges, en mode de transmission, ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier de type Perkin Elmer 2000 avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Ce spectre montre les bandes d'absorption caractéristiques du silicium poreux. On distingue, en particulier:

- i). les bandes attribuées aux modes d'élongation de Si-H dans les groupements SiH_x ($x = 1-3$) entre 2000 et 2300 cm^{-1} ;
- ii). la bande due aux modes d'élongation de Si-O entre 1000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} ;
- iii). le pic autour de 910 cm^{-1} qui correspond vraisemblablement au mode de cisaillement dans SiH_2 ;
- iv). enfin les modes de déformation des liaisons Si-H vers 630 cm^{-1} et 670 cm^{-1} .

La représentation du spectre d'absorption du même échantillon dans le domaine des modes d'élongation de Si-H (figure C.17) montre la présence de trois bandes bien séparées centrées autour de 2090, 2115 et 2140 cm^{-1} . Ces bandes sont respectivement associées avec les groupements monohydrure (SiH), dihydrure (SiH_2) et trihydrure (SiH_3).

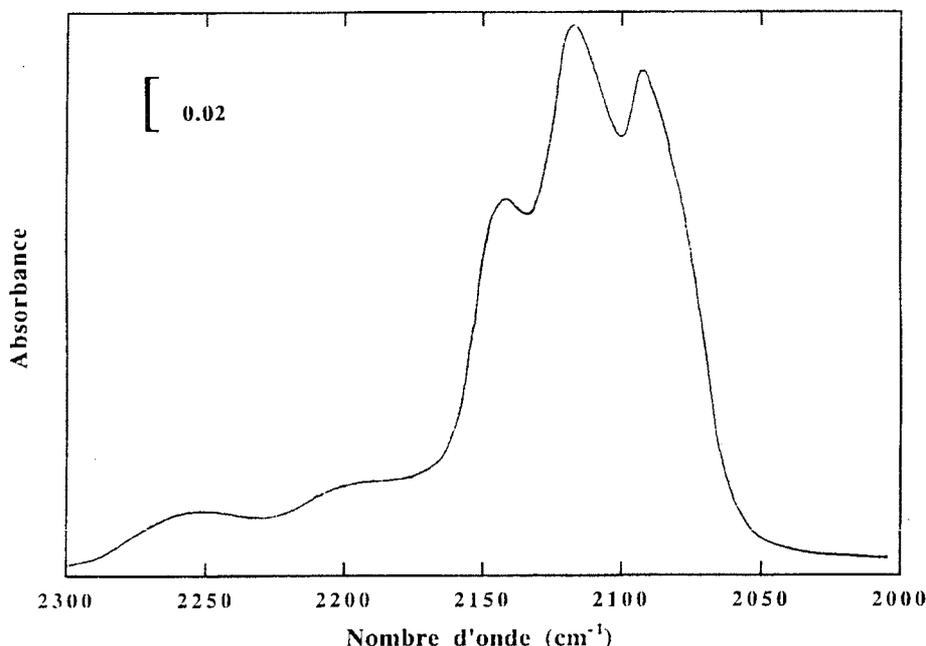


Figure C.17: représentation du spectre de la figure C.16 dans le domaine 2000-2300 cm^{-1}

Les bandes d'absorption de faible intensité que l'on observe à des fréquences plus élevées (2200 et 2250 cm^{-1}) traduisent l'oxydation des liaisons arrières Si-Si.

La représentation du spectre de la figure C.16 dans le domaine 450-1200 cm^{-1} est montrée sur la figure C.18.

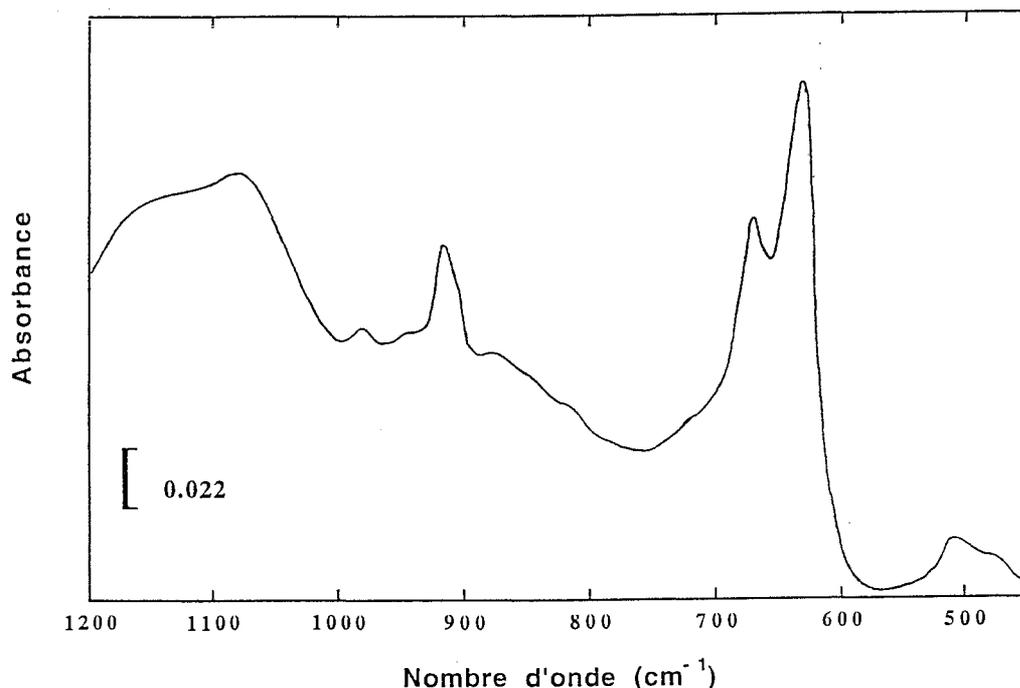


Figure C.18: représentation du spectre de la figure C.16 dans le domaine 450-1200 cm^{-1}

La bande la plus intense dans ce domaine apparaît vers 630 cm^{-1} ; elle est flanquée d'une contribution de plus faible intensité à 670 cm^{-1} . Nous avons constaté que les aires de ces deux bandes variaient avec la concentration d'hydrogène: la bande à 630 cm^{-1} peut être due au mode de flexion de la liaison Si-H dans les groupes SiH et la bande à 670 cm^{-1} peut être associée au mode de balancement de la même liaison dans les groupes SiH_x ($x = 1-3$). Le pic centré autour de 915 cm^{-1} peut englober deux contributions: le mode de cisaillement de SiH_2 et un mode de déformation de SiH_3 . Comme la structure à 850 cm^{-1} qui accompagne la contribution SiH_3 n'est pas visible sur le spectre, on peut supposer que le pic à 915 cm^{-1} ne correspond qu'au mode de cisaillement de SiH_2 . La large bande comprise entre 1000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} montre un pic autour de 1075 cm^{-1} et un épaulement vers 1170 cm^{-1} qui suggèrent un environnement de type SiO_2 . Des structures de moindre importance apparaissent également avec l'oxydation: i). un pic à 513 cm^{-1} dont l'identification exacte n'a pu être précisée mais qui est certainement en rapport avec l'oxydation puisqu'il n'existe pas sur les spectres des échantillons non oxydés. Ce pic est accompagné d'un épaulement à 480 cm^{-1} qui correspond au mode de bascule de Si-O

dans Si-O-Si; ii). une bande de faible intensité autour de 980 cm^{-1} et qui est attribuée au mode d'élongation asymétrique de Si-O dans Si-O-Si.

Signalons enfin que la structure à 1460 cm^{-1} , que l'on observe sur le spectre général de la figure C.16, est peut être due à la présence de liaisons C-H car un mode de déformation de CH_3 apparaît à cette fréquence.

C.3.2.4. Etude de l'influence de l'état de surface

Les échantillons de silicium poreux obtenus à partir de substrats Si n'ayant subi aucune abrasion préalable (échantillons de type **A**) et de substrats abrasés par sablage (type **B**) ont été étudiés par spectrométrie infrarouge et par spectrométrie de désorption thermique. Cette étude comparative a été réalisée en fonction de la durée du trempage t dans une solution NaNO_2/HF à 30 g/l .

Les figures C.19 et C.20 représentent, respectivement, les spectres d'effusion de H_2 et les spectres infrarouges (dans le domaine $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$) de deux échantillons de type A et B de même surface plane ($\sim 3\text{ cm}^2$).

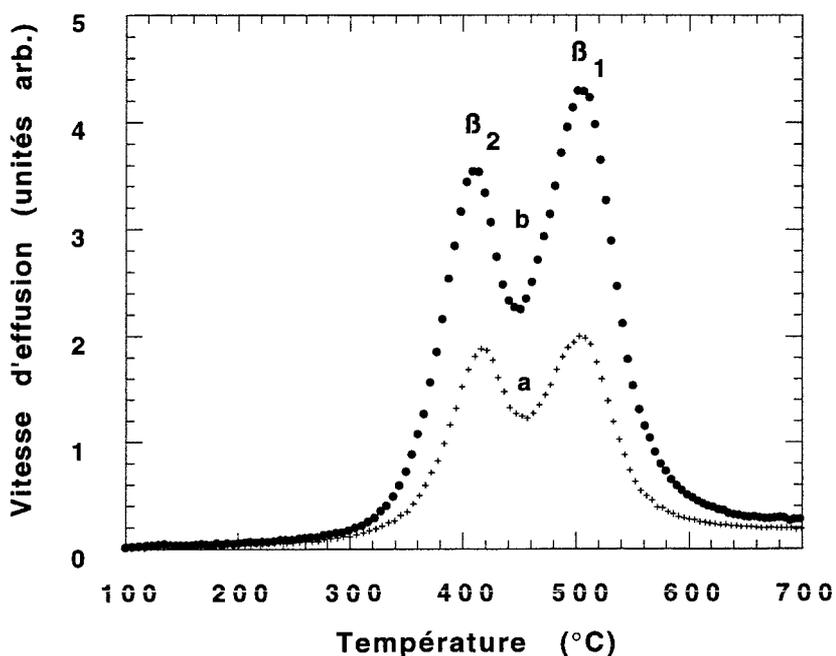


Figure C.19: spectres d'effusion de H_2 pour les deux types d'échantillons: A (spectre a) et B (spectre b). La durée du trempage chimique est dans les deux cas égale à 12 min. La vitesse de chauffage est $\beta \approx 15\text{ K/min}$. Ces spectres sont normalisés par rapport à la même surface attaquée dans les deux cas

Les spectres d'effusion de la figure C.19 montrent que les pics β_2 et β_1 (qui correspondent respectivement aux sites de désorption SiH_2 et SiH) sont situés, pour les deux types d'échantillons, aux mêmes températures: $T_{p_2} \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_{p_1} \approx 500 \text{ }^\circ\text{C}$. On constate sur cette figure que la quantité d'hydrogène moléculaire libérée par l'échantillon B (courbe b) est beaucoup plus importante que celle qui sort de l'échantillon A (courbe a). Ces résultats montrent bien que l'abrasion de la surface augmente considérablement l'incorporation de l'hydrogène dans le matériau. Le rapport des aires β_1/β_2 est égal à 1.4 pour l'échantillon de type B et 1.0 pour l'échantillon de type A, ce qui semble indiquer que la proportion de H_2 libérée par les sites SiH est plus importante par rapport à celle libérée par les sites SiH_2 , dans le cas B. Néanmoins, si on suppose que le processus de désorption de H_2 à partir des sites SiH_2 obéit à une cinétique du second ordre ($n = 2$), il faudrait tenir compte des liaisons Si-H nouvellement créées lors du recuit thermique et qui contribuent au pic β_1 .

La simulation numérique des pics β_2 et β_1 a été faite à l'aide de la théorie d'Eyring en considérant une cinétique de désorption du second ordre dans les deux cas et pour les deux types d'échantillons. Les résultats obtenus montrent que les énergies d'activation pour les deux spectres a et b ont pour valeurs: $E_d \approx 1.9 \text{ eV}$ pour le pic β_2 et $E_d \approx 2.4 \text{ eV}$ pour le pic β_1 .

Les spectres d'absorption infrarouge a et b de ces échantillons (figure C.20) confirment bien que la teneur en hydrogène C_H dans les couches de type B est supérieure à celle des couches de type A. Le rapport des concentrations donne une valeur $C_{H_B} / C_{H_A} \approx 5$.

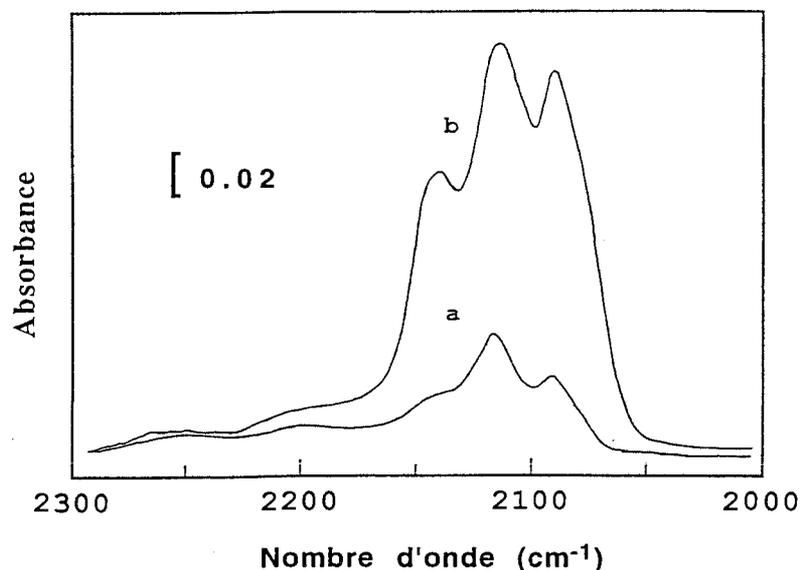


Figure C.20: comparaison des spectres infrarouges des deux types d'échantillons A (spectre a) et B (spectre b) dans le domaine des modes d'élongation de la liaison Si-H

Les spectres de la figure C.20 se composent des bandes d'absorption habituelles à 2090, 2115 et 2140 cm^{-1} . Ces bandes sont respectivement associées aux configurations SiH , SiH_2 et SiH_3 . Les bandes de faible intensité autour de 2200 et 2250 cm^{-1} correspondent à l'oxydation des liaisons arrières Si-Si.

La comparaison des spectres a et b montre que le pic à 2140 cm^{-1} est mieux résolu dans le cas des échantillons de type B. De plus, les pics à 2090 et 2115 cm^{-1} ont pratiquement la même intensité pour ces échantillons, ce qui n'est pas le cas des échantillons de type A.

Les spectres d'effusion (figure C.19) aussi bien que les spectres d'absorption infrarouge (figure C.20), montrent que les échantillons de type B contiennent beaucoup plus d'hydrogène que les échantillons du type A. En réalité, la concentration d'hydrogène calculée à partir du spectre TDS H_2 , pour un échantillon donné, est toujours plus faible que celle déterminée à partir du spectre d'absorption infrarouge correspondant. Cette différence peut s'expliquer par le fait qu'une quantité non négligeable d'hydrogène, qui est libérée sous la forme d'entités SiH_3 , n'est pas comptabilisée dans le calcul des concentrations à partir des spectres d'effusion alors que le calcul de la concentration totale d'hydrogène dans le matériau est plus précise à partir des spectres infrarouges (dans le domaine 2000-2300 cm^{-1}), puisque ce calcul tient compte de toutes les configurations SiH_x .

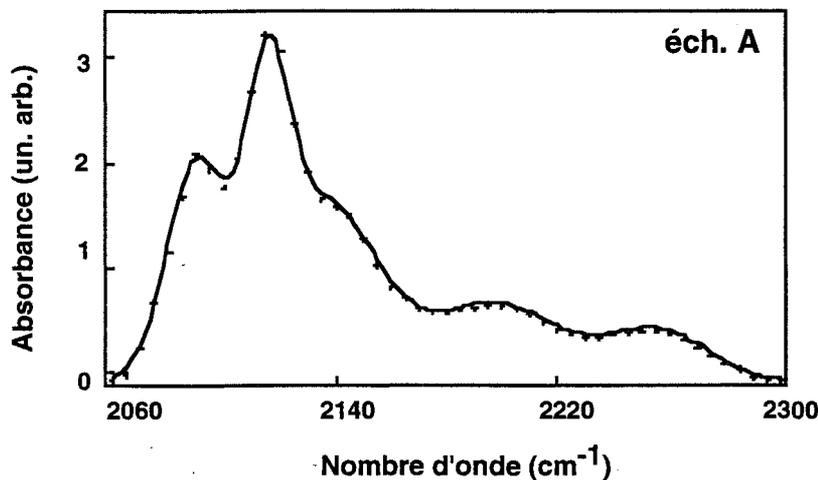


Figure C.21: ajustement des bandes d'absorption infrarouge dans le domaine des modes d'élongation de la liaison Si-H. Cas d'un échantillon de type A

Pour compléter cette étude, nous avons déconvolué les spectres d'absorption de la figure C.20 à l'aide du programme d'ajustement *ABFfit* [99] qui a été utilisé dans le cas du silicium amorphe hydrogéné (partie B). Les meilleurs résultats ont été obtenus en simulant les bandes d'absorption par des lorentziennes (figures C.21 et C.22).

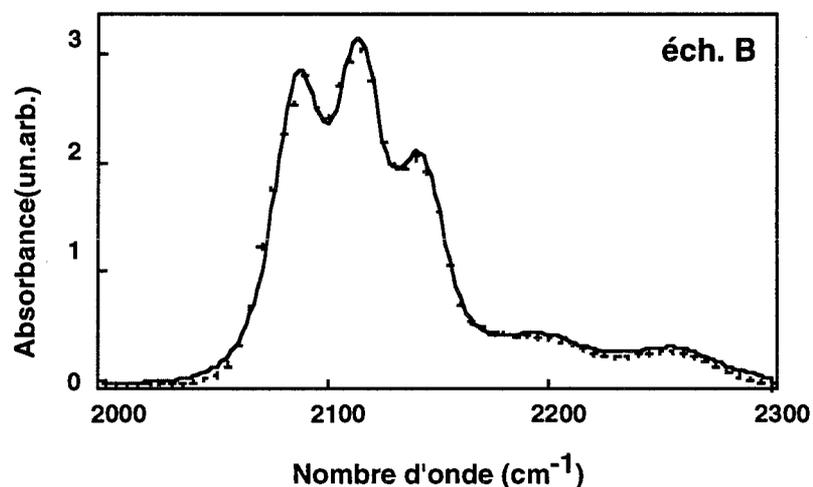


Figure C.22: ajustement des bandes d'absorption infrarouge dans le domaine des modes d'élongation de la liaison Si-H. Cas d'un échantillon de type B

Le traitement des données donne les résultats regroupés dans le tableau ci-après.

type d'échantillon	position du pic (cm ⁻¹)	aire (un. arb.)	largeur $\Delta W_{1/2}$ (cm ⁻¹)	amplitude (un. arb.)
Ech. A	2089	0.9	22.0	0.30
	2116	1.1	21.7	0.50
	2141	1.2	42.0	0.20
	2200	0.7	52.5	0.15
	2256	0.4	44.8	0.10
Ech. B	2086	6.7	26.0	2.10
	2114	6.6	25.0	2.20
	2142	4.6	26.0	1.40
	2195	2.4	57.0	0.30
	2257	1.4	47.0	0.15

Tableau C.2: résultats de la déconvolution des spectres infrarouges des échantillons A et B dans le domaine 2000-2300 cm⁻¹ à l'aide du programme ABFfit

Ces résultats montrent que les bandes à 2086 et 2114 cm⁻¹ pour l'échantillon de type B sont très similaires: elles ont pratiquement les mêmes aires, largeurs et amplitudes. Ces mêmes

bandes (localisées plus précisément à 2089 et 2116 cm^{-1}) ont des largeurs identiques mais des aires et des amplitudes légèrement différentes dans le cas de l'échantillon A. La largeur plus faible du pic à 2140 cm^{-1} pour l'échantillon B indique qu'il est mieux résolu.

Le degré d'oxydation des liaisons arrières Si-Si peut être estimé en calculant le rapport $I(2200 + 2250) / \sum_i I_i$ où:

$I(2200 + 2250)$ est la somme des aires des bandes à 2200 et 2250 cm^{-1} ;

et

$\sum_i I_i$ est l'aire totale de toutes les bandes dans le domaine 2000-2300 cm^{-1} .

Ce rapport a pour valeur 0.25 dans le cas des échantillons du type A et 0.17 dans le cas des échantillons du type B. Il indique que la proportion des liaisons arrières Si-Si oxydées est plus faible dans les couches poreuses préparées à partir des substrats préalablement abrasés.

Il est intéressant de suivre l'évolution de la concentration totale d'hydrogène C_H dans le matériau en fonction de la durée du trempage t dans la solution NaNO_2/HF . Cette concentration est proportionnelle à l'aire totale du spectre entre 2000 et 2300 cm^{-1} . La variation de C_H en fonction de la durée de trempage t est représentée sur la figure C.23 pour les deux types d'échantillons.

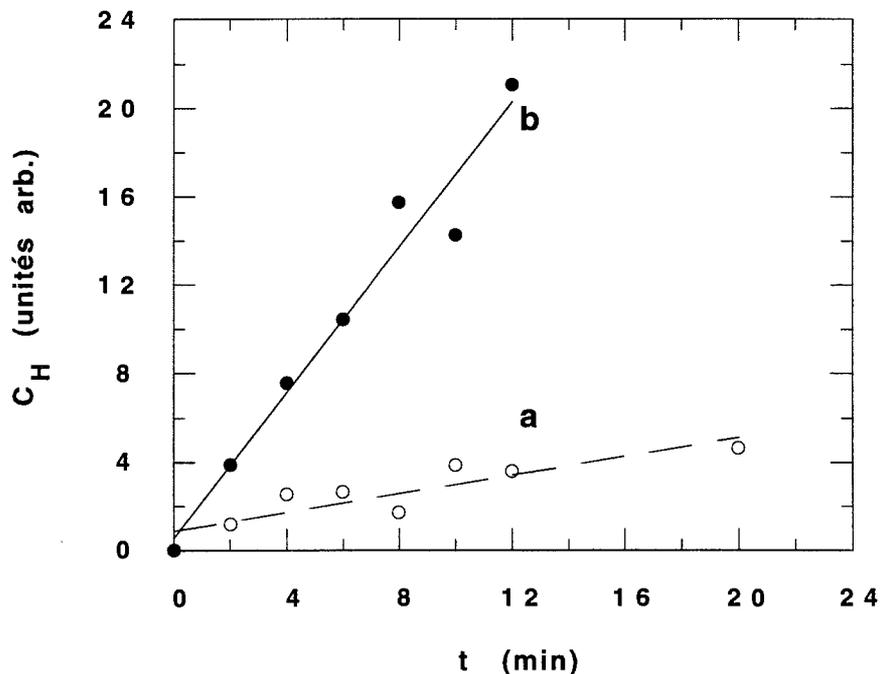


Figure C.23: variation de C_H en fonction de la durée de trempage t pour un échantillon de type A (a) et un échantillon de type B (b)

La concentration C_H augmente linéairement avec la durée du trempage t pour les deux types d'échantillons comme on peut le constater sur la figure ci-dessus. Cependant, cette augmentation est beaucoup plus rapide dans le cas des échantillons de type B. La comparaison des valeurs des pentes des deux droites montre que $\left(\frac{\Delta C_H}{\Delta t}\right)_B \approx 8 \times \left(\frac{\Delta C_H}{\Delta t}\right)_A$. Ce résultat indique que la vitesse de la réaction chimique dans la solution NaNO_2/HF est plus grande pour les substrats abrasés. Cette incorporation plus rapide de l'hydrogène dans le matériau est une conséquence de l'abrasion qui crée des irrégularités à la surface et augmente la réactivité chimique. La dissolution chimique est plus homogène dans ce cas.

L'évolution des spectres d'effusion de H_2 en fonction de la durée du trempage t est montrée sur la figure C.24, dans le cas des échantillons de type B.

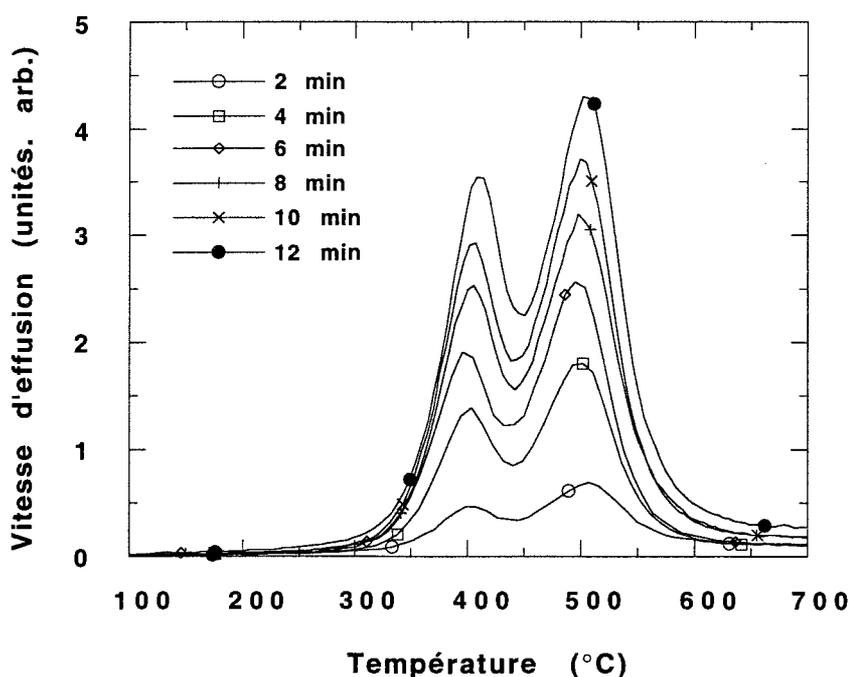


Figure C.24: évolution des spectres d'effusion de H_2 pour les échantillons de type B en fonction de la durée du trempage

L'examen des spectres de la figure C.24 montre que les pics β_2 et β_1 apparaissent et croissent en même temps à mesure que la concentration C_H dans l'échantillon augmente. Il en est de même pour les pics des spectres des échantillons du type A (non abrasés). La situation est tout autre dans le cas des surfaces hydrogénées de silicium cristallin: seul le pic β_1 est observé pour des valeurs de la couverture en hydrogène $\theta < 0.5\theta_s$, où θ_s est la couverture de saturation. Le pic β_2 n'est visible que pour des valeurs plus importantes de θ . A noter qu'une surface $\text{Si}(111)$

obtenue par rinçage dans une solution concentrée de HF est entièrement saturée par une monocouche d'hydrogène, mais elle est rugueuse à l'échelle atomique et contient par conséquent des groupements SiH, SiH₂ et SiH₃. La formation de ces groupements (en particulier SiH₂ et SiH₃) dépend de la régularité de la surface: une surface rigoureusement plane¹¹ ne contient que des groupements SiH alors que si cette surface présente des "marches" (steps) elle favorise l'apparition des autres groupements. Pour nos échantillons, l'état de saturation en hydrogène des surfaces internes créées par la dissolution chimique dans la solution NaNO₂/HF est immédiatement atteint comme le montre l'apparition simultanée des pics β₂ et β₁ mais également la formation

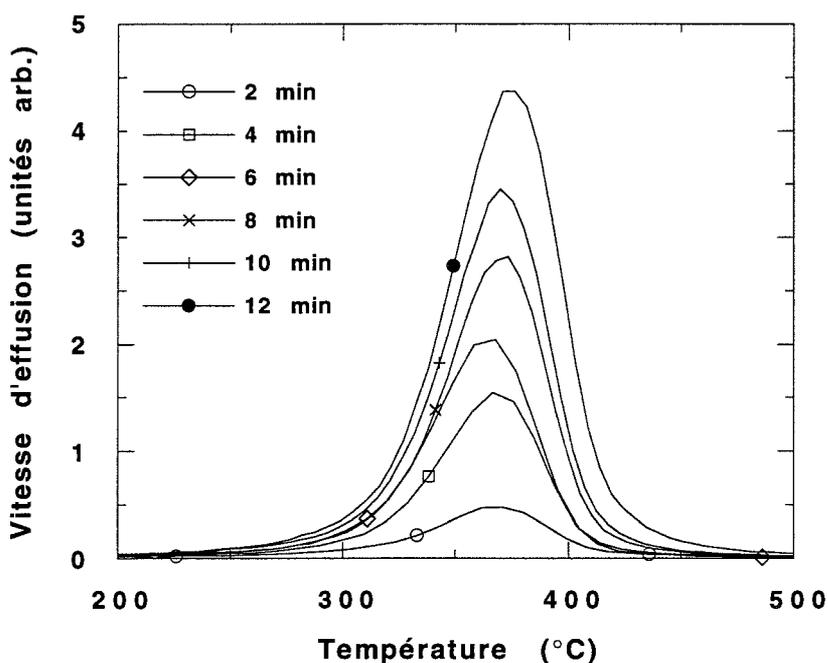


Figure C.25: évolution des spectres d'effusion de SiH₃ pour les échantillons de type B en fonction de la durée du trempage chimique

des groupements SiH₃ (figure C.25), même pour des durées de trempage relativement brèves. L'augmentation progressive de la concentration d'hydrogène C_H correspond à la saturation des nouvelles surfaces créées par l'attaque chimique. De plus, le rapport des aires β₂/β₁ est indépendant de la durée du trempage et a pour valeur approximative 0.7. Par comparaison,

ce rapport est égal à 0.3 dans le cas des surfaces hydrogénées Si(111) saturées. Ces résultats montrent que l'hydrogène est incorporé en plus grande quantité dans les groupements SiH₂ par rapport aux groupements SiH dans le cas des couches poreuses, quel que soit la durée du trempage chimique. Cette propriété, ajoutée au fait que la concentration des groupements SiH₃ est importante (fig. C.25), indique que l'attaque chimique des substrats abrasés dans la solution

¹¹une telle surface est obtenue par rinçage dans des solutions de pH élevés, par exemple les solutions à base de NH₄F.

NaNO_2/HF rend la surface extrêmement rugueuse à l'échelle atomique avec probablement la création de surfaces cristallographiques (100) importantes.

C.3.2.5. Effets des recuits thermiques isothermes

L'étude de l'évolution de la photoluminescence du silicium poreux en fonction des recuits thermiques fournit des informations importantes, en particulier lorsque ces mesures sont complétées par des expériences d'absorption infrarouge et de désorption thermique.

Nous avons caractérisé des échantillons de silicium poreux préparés dans les mêmes conditions et recuits à différentes températures sous vide, par des mesures de photoluminescence à la température ambiante et par spectrométrie d'absorption infrarouge.

La figure C.26 représente la photoluminescence mesurée en fonction de la température de recuit T_R pour des échantillons préparés par trempage chimique dans une solution NaNO_2/HF à 30 g/l. La durée du trempage est constante et égale à 10 min.

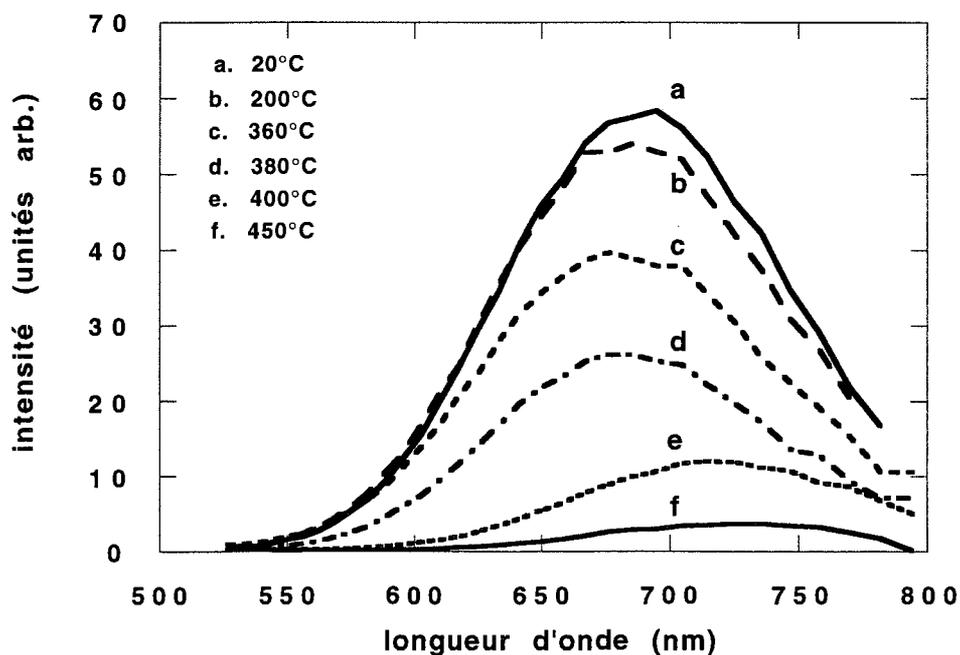


Figure C.26: évolution de la photoluminescence d'un échantillon préparé par trempage d'un substrat abrasé de type p(111) en fonction des recuits thermiques sous vide entre 200 et 450 °C

On constate sur cette figure que l'augmentation graduelle de T_R provoque une perte de plus en plus importante de la photoluminescence. La diminution de l'intensité de la lumière émise est perceptible à l'œil nu sous éclairage UV; cette émission n'est plus visible pour des

températures de recuit supérieures à 400 °C. La disparition de lumière coïncide avec un déplacement notable du spectre vers les faibles énergies (ou les longueurs d'onde plus élevées).

Le déplacement du spectre d'émission vers le "rouge" est expliqué, dans certaines études [53,54], par le rétrécissement du gap qui accompagne le départ d'hydrogène qui se produit dans ce domaine de températures. Dans le cadre du modèle de confinement quantique, la diminution de la photoluminescence serait causée par la dépassivation de la surface suite à la perte d'hydrogène lors de la rupture des liaisons Si-H. Le résultat en est la création de liaisons pendantes qui agissent comme des centres de recombinaison non radiative pour les porteurs de charge. Dans ce modèle, la barrière énergétique passivante qui correspond à la fuite des porteurs par effet tunnel [48] est d'autant plus faible que les cristallites sont de petite taille. Comme le spectre de photoluminescence est la somme des contributions des cristallites de diverses tailles, on conçoit que ce sont les cristallites de plus petite taille qui sont les premières à perdre leur luminescence lorsqu'on augmente la température. Le spectre de photoluminescence est alors dominé, pour des températures supérieures ou égales à 400 °C, par la contribution des cristallites de grande taille auxquelles correspond une émission de lumière décalée vers les longueurs d'onde plus élevées.

Cependant, la perte d'hydrogène qui est toujours évoquée dans le processus de disparition progressive de l'émission de lumière, n'explique pas à elle seule la diminution qui se produit même pour des températures de recuit relativement faibles. En effet, on remarque sur la figure C.26 que la photoluminescence commence à diminuer avant même que l'hydrogène issu de la rupture des liaisons Si-H ne soit détecté (§ C.3.2.2, fig. C.12). De plus, la disparition de l'émission de lumière vers 400 °C ne correspond qu'au maximum du pic β_2 . En d'autres termes, même si l'échantillon n'est plus photoluminescent, il contient encore une quantité importante d'hydrogène. Si la proportion d'hydrogène libérée est suffisante pour créer des liaisons pendantes qui piègent les porteurs photogénérés, cela n'explique pas pour quelle(s) raison(s) la photoluminescence décroît avant que les premières molécules de H₂ ne soient libérées. Cette question ne peut être élucidée que si on suppose que la libération d'autres entités volatiles précède la désorption de l'hydrogène moléculaire. L'étude TDS que nous avons consacrée aux couches de silicium poreux (§ C.3.2.2) montre en effet que d'autres entités désorbent entre 200 et 400 °C parmi lesquelles les plus significatives sont, par ordre d'importance, SiH₃ et SiF₃. La désorption de ces espèces induit l'apparition de liaisons pendantes qui, en piégeant les porteurs de charge, provoquent la décroissance de la photoluminescence qu'on observe pour les faibles températures de recuit.

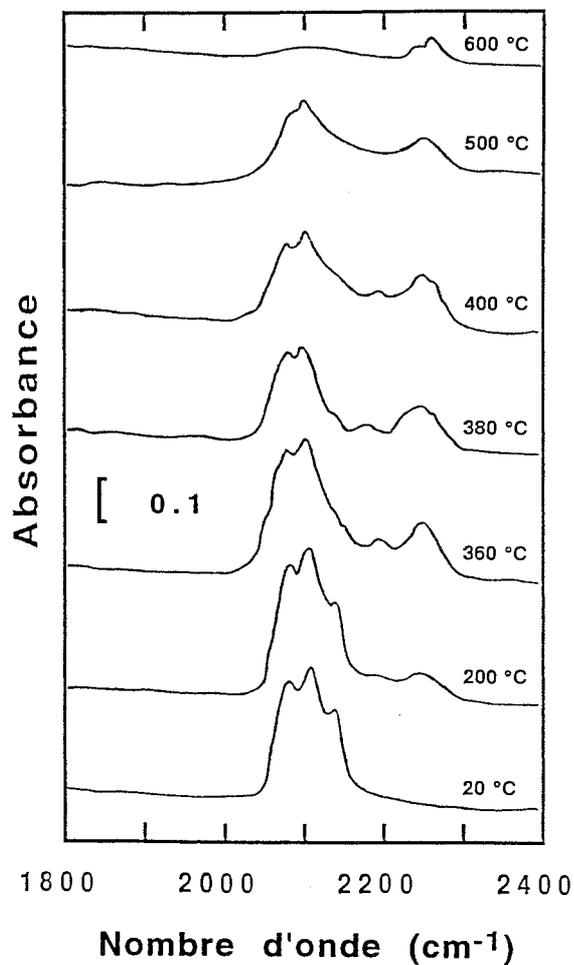


Figure C.27: évolution des spectres infrarouges dans le domaine 1800-2400 cm^{-1} en fonction de la température de recuit

augmente et s'annulent à 600 °C. Comme ces bandes diminuent en même temps, nous n'avons pas pu établir une corrélation entre elles et les pics β_2 et β_1 des spectres d'effusion de l'hydrogène moléculaire. Parallèlement à la décroissance des bandes à 2090 et 2110 cm^{-1} , on voit progressivement apparaître deux structures autour de 2200 et 2250 cm^{-1} qui correspondent à l'oxydation durant le recuit thermique des liaisons arrières Si-Si des sites SiH_x ($x = 1-3$). Ces bandes ne sont pas totalement éliminées par le recuit à 600 °C, à l'instar des bandes à 2090 et 2110 cm^{-1} .

Même si nous ne pouvons pas confirmer la présence des configurations SiF_3 par spectrométrie infrarouge, pour les raisons que nous avons citées précédemment (§ C.3.2.3), leur existence est possible puisqu'elles désorbent dans le même domaine de températures que

La libération de SiH_3 a été confirmée en étudiant le comportement des spectres d'absorption infrarouge dans le domaine des modes d'élongation de la liaison Si-H, en fonction de la température de recuit. Ces courbes sont représentées sur la figure C.27. Elles montrent, en particulier, que l'intensité de la bande d'absorption à 2140 cm^{-1} , qui correspond aux configurations SiH_3 , diminue rapidement lorsque T_R augmente; cette bande a complètement disparu à 400 °C. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats sur l'effusion de SiH_3 (§ C.3.2.2, fig. C.14) qui révèlent que ces entités désorbent entre 200 et 400 °C. Par conséquent, la bande d'absorption infrarouge autour de 2140 cm^{-1} correspond bien aux configurations trihydrides SiH_3 . Les intensités des bandes d'absorption à 2090 et 2110 cm^{-1} , qui sont respectivement associées aux configurations SiH et SiH_2 , diminuent plus lentement à mesure que T_R

les entités SiH_3 . La désorption de SiH_3 qui commence, tout comme celle de SiF_3 , bien avant la libération de H_2 , contribue donc à la formation des liaisons pendantes. Ce phénomène est responsable de la diminution de la photoluminescence observée pour les faibles températures de recuit.

C.3.2.6. Effets de l'oxydation à l'air

Plusieurs études [49,59,97,100] ont montré que l'oxydation du silicium poreux pouvait résulter en une amélioration considérable des propriétés de luminescence de ce matériau. L'oxydation thermique "classique" (dans un four à haute température) dégrade de manière irréversible la photoluminescence alors que les procédés d'oxydation par flash de température [59] et électrochimique [48] stabilisent et renforcent l'intensité de la lumière émise. Les résultats obtenus (amélioration ou détérioration de la photoluminescence) dépendent en fait du mode d'incorporation de l'oxygène à la surface des couches poreuses.

Un autre procédé consiste à dépassiver partiellement la surface initialement saturée d'hydrogène puis à la soumettre à un traitement d'oxydation adéquat. A titre d'exemple, Xiao *et al.* [97] ont utilisé un traitement où ils soumettent des échantillons de silicium poreux à un recuit thermique sous vide à $T_R = 450\text{ °C}$ et les exposent, après un bref séjour à l'air, à un plasma d'hydrogène. Les résultats obtenus montrent que ces échantillons sont fortement oxydés à la fin du traitement et leur photoluminescence devient beaucoup plus intense que celle des échantillons fraîchement préparés.

En nous inspirant de ces travaux, nous avons utilisé un traitement d'oxydation plus simple. Ce traitement consiste, dans sa première étape, à soumettre nos échantillons à un recuit thermique sous vide à une température de 400 ou 450 °C durant une trentaine de minutes. Dans une deuxième étape, les échantillons sont simplement laissés (pendant quelques semaines) à l'air ambiant. L'évolution des propriétés du matériau sont étudiées par les spectrométries de photoluminescence, d'absorption infrarouge et de désorption thermique.

La figure C.28 montre les spectres de photoluminescence obtenus au cours des différentes étapes du traitement. Le spectre de photoluminescence des échantillons fraîchement préparés présente un maximum autour de 690 nm (fig. C.28, spectre (a)). Après un recuit thermique à l'air ambiant à 400 °C (ou 450 °C), l'intensité du spectre de photoluminescence devient très faible. Elle s'accompagne d'une réduction de la contribution des faibles longueurs d'onde au spectre initial qui se traduit, *en apparence*, en un déplacement du spectre vers le "rouge". La décroissance de la photoluminescence correspond à la désorption de H_2 à partir

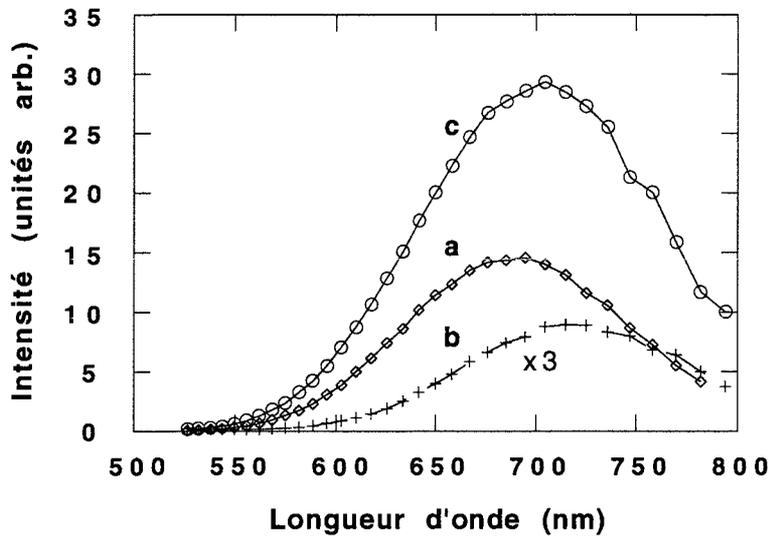


Figure C.28: évolution des spectres de photoluminescence des échantillons de silicium poreux au cours du traitement: (a) juste après la préparation; (b) après recuit à 400 °C et (c) après recuit et séjour à l'air durant deux mois

-essentiellement- du pic β_2 et à la désorption des entités SiH_3 (et SiF_3). Cette désorption a pour conséquence immédiate la création de liaisons pendantes à la surface qui piègent les porteurs de charge photogénérés.

Après un séjour de deux mois à l'air, l'intensité de la photoluminescence augmente de façon significative comme le montre le spectre (c) de la figure C.28. Cet accroissement de la photoluminescence

est certainement causé par un processus d'oxydation assez lent qui se produit naturellement à l'air ambiant. Un tel phénomène n'est pas observé sur des échantillons recuits à des températures supérieures à 500 °C, contrairement aux échantillons traités par la méthode RTO¹² [59]. Ce résultat peut être expliqué par la coalescence de la microstructure poreuse qui a lieu pour des températures supérieures à 500 °C, alors que le procédé RTO n'induit aucun changement de structure car le temps passé dans ce type d'expérience est très bref, de l'ordre de quelques secondes.

Des mesures d'absorption infrarouge ont été faites sur les mêmes échantillons poreux. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure C.29. Le spectre de l'échantillon fraîchement préparé (spectre (a)) exhibe des bandes d'absorption intenses dans le domaine des modes d'élongation de la liaison Si-H. Ces bandes, localisées à 2090, 2115 et 2140 cm^{-1} , correspondent aux configurations SiH_x ($x = 1-3$). Après un recuit thermique à 400 °C sous vide (spectre (b)), l'intensité de ces bandes diminue et on voit apparaître de nouvelles bandes dues à l'oxydation du matériau: la bande entre 1000 et 1200 cm^{-1} correspond aux modes d'élongation de la liaison Si-O dans Si-O-Si et les bandes à 2200 et 2250 cm^{-1} traduisent l'oxydation des liaisons arrières Si-Si des configurations SiH_x (cf. § C.3.2.3).

¹²RTO pour: Rapid Thermal Oxidation

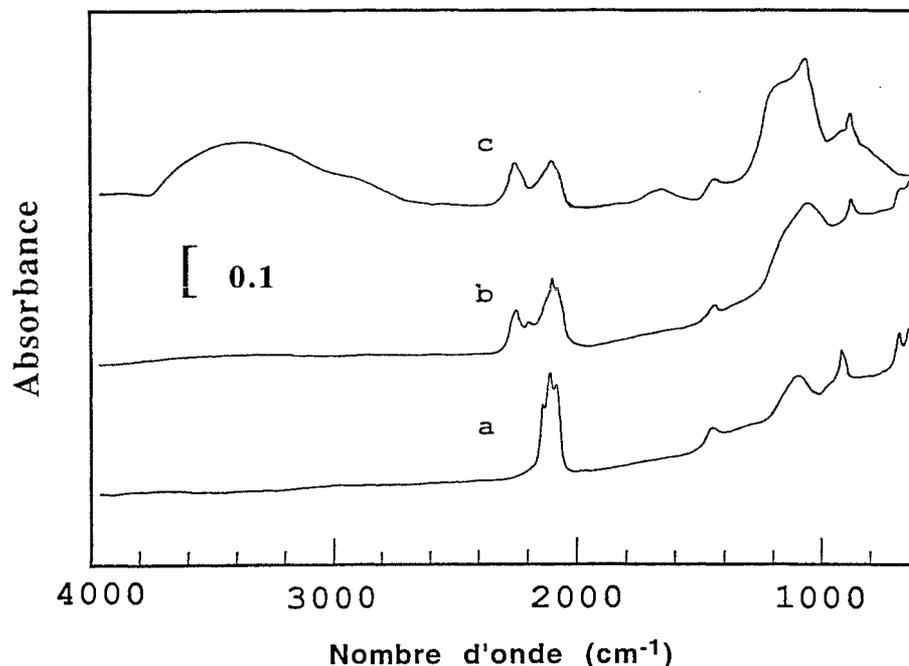


Figure C.29: évolution des spectres d'absorption infrarouge au cours du traitement d'oxydation: (a) juste après la préparation; (b) après recuit à 400 °C et (c) après recuit et séjour à l'air durant deux mois

Une exposition durant deux mois à l'air de ces échantillons, ne provoque pas un changement important de l'intensité des bandes à 2090, 2115 et 2140 cm^{-1} comme le montre le spectre (c) de la figure C.29. On constate cependant une augmentation relative des bandes à 2200 et 2250 cm^{-1} . Par ailleurs, la bande à 1000-1200 cm^{-1} s'est élargie et présente maintenant un épaulement bien visible à plus haute fréquence. Cette transformation s'interprète comme une conséquence de l'amélioration de la stoechiométrie des oxydes de surface SiO_x . Le changement le plus important que l'on observe sur ce spectre, est l'apparition d'une large bande d'absorption entre 3000 et 3800 cm^{-1} . Cette bande est certainement due à la superposition des bandes associées aux modes d'élongation de la liaison O-H dans les complexes SiOH et dans les molécules H_2O physisorbées. La structure de faible intensité autour de 1650 cm^{-1} , qui est associée au mode de cisaillement de H_2O , semble indiquer que la quantité d'eau physisorbée n'est pas très importante. Les complexes SiOH peuvent provenir de la décomposition des molécules d'eau et/ou de l'incorporation d'atomes O dans les liaisons Si-H.

Dans le but d'obtenir des informations plus précises, nous avons analysé ces échantillons par spectrométrie TDS. Les spectres TDS correspondant à la désorption de H_2O sont montrés sur la figure C.30.

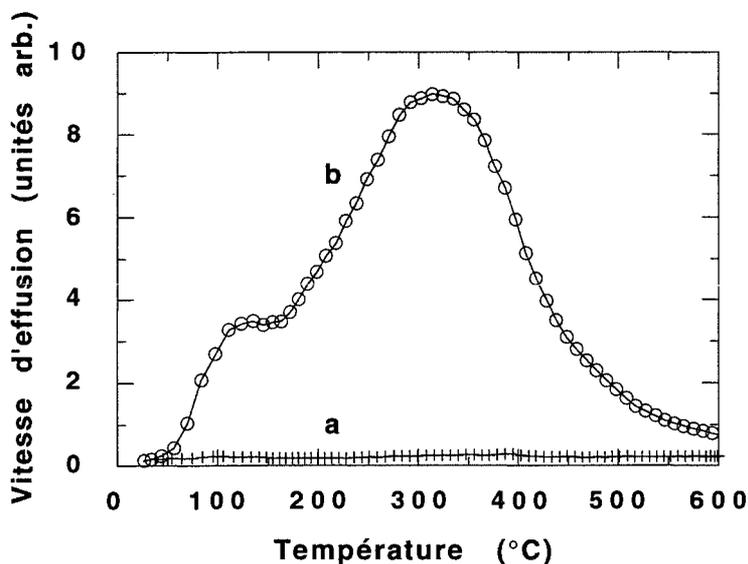


Figure C.30: spectres de désorption thermique de H_2O : le spectre (a) a été enregistré juste après la préparation et le spectre (b) après recuit à 400 °C et exposition durant deux mois à l'air

Le spectre (a) montre que l'échantillon poreux ne désorbe pas d'eau juste après sa formation. Il en est de même pour cet échantillon après le recuit thermique. Néanmoins, la situation est différente dans le cas où l'échantillon est laissé à l'air ambiant pendant deux mois. Le spectre (b) correspondant montre une désorption relativement importante d'eau dans ce cas. Ce spectre, très large, présente un pic principal autour de

300 °C flanqué d'un pic moins intense vers 130 °C qui est certainement dû à la désorption des molécules d'eau physisorbées à la surface. Le pic principal à 300 °C peut avoir pour origine un processus de recombinaison des molécules H_2O par la recombinaison des groupes OH et des atomes H. Ce processus influence considérablement la désorption de l'hydrogène moléculaire comme l'illustre la figure C.31.

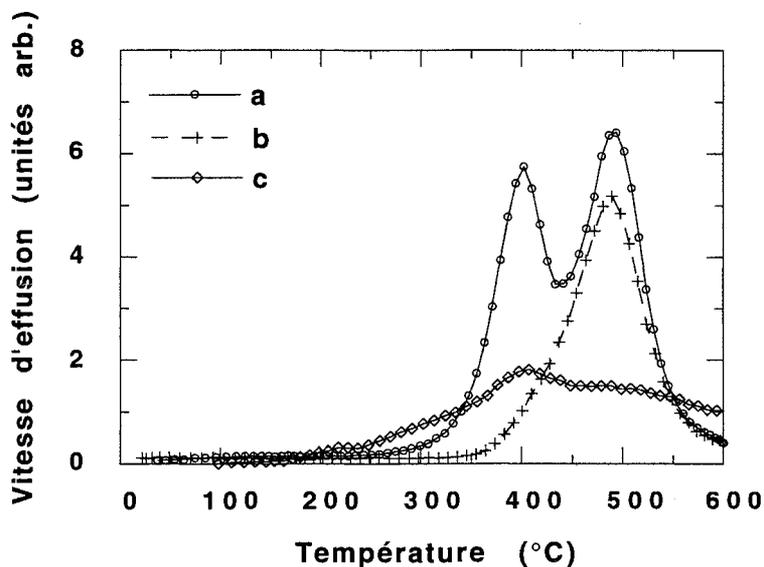


Figure C.31: spectres de désorption thermique de H_2 : le spectre (a) a été enregistré juste après la préparation, le spectre (b) après recuit à 400 °C et le spectre (c) après exposition durant deux mois à l'air

Le spectre de désorption de H_2 de l'échantillon fraîchement préparé (spectre (a)) se compose des pics habituels β_2 et β_1 associés respectivement avec les groupements SiH_2 et SiH . Le spectre (b) correspond à un échantillon préparé dans les mêmes conditions, recuit à $400\text{ }^\circ\text{C}$ sous vide puis laissé sous vide durant deux mois. Ce spectre ne se compose plus que du seul pic β_1 : le recuit thermique à $400\text{ }^\circ\text{C}$ a fait disparaître les configurations SiH_2 (donc le pic β_2), sans pratiquement affecter les configurations SiH . Ce résultat indique également qu'il ne se produit pas de redistribution des atomes H sur les sites SiH_2 . Un troisième échantillon, identique aux deux premiers, a été recuit dans les mêmes conditions ($T_R = 400\text{ }^\circ\text{C}$ sous vide) puis exposé à l'air ambiant pendant deux mois. Le spectre correspondant (spectre (c), fig.C.31) montre, fait inattendu, une disparition du pic β_1 . Ce résultat ne signifie pas pour autant une suppression des configurations SiH comme nous allons le voir. En effet, le spectre d'absorption infrarouge (c) de la figure C.29, montre que les liaisons Si-H ne sont pas supprimées par le séjour à l'air durant le même laps de temps. Ce phénomène peut s'expliquer par les considérations suivantes: au cours de l'expérience TDS (qui donne le spectre (c) de la figure C.31), il est possible que les atomes H appartenant aux configurations SiH (pic β_1) aient réagi avec des radicaux OH libérés pour former des molécules d'eau qui désorbent avant $500\text{ }^\circ\text{C}$ comme l'illustre le spectre (b) de la figure C.30.

En résumé, le traitement d'oxydation auquel sont soumis nos échantillons de silicium poreux se traduit par la formation de complexes Si-OH à la surface mais certainement aussi de groupements Si-O-Si. Ce traitement a pour résultat essentiel l'augmentation du signal de photoluminescence comme nous avons pu le constater (spectre (c), fig. C.28). Au cours de l'expérience TDS sur des échantillons ayant subi ce traitement d'oxydation, des molécules H_2O se reforment et désorbent suite à la recombinaison des radicaux OH et des atomes H issus en majorité des configurations SiH .

C.4. Conclusion

L'étude que nous venons de présenter a été réalisée sur des échantillons de silicium poreux photoluminescents préparés par trempage chimique dans une solution $NaNO_2/HF$. Les substrats utilisés subissent, avant le trempage, une abrasion mécanique qui a pour effet d'augmenter la réactivité chimique. Ce traitement donne des échantillons poreux qui présentent une photoluminescence plus homogène.

L'analyse de ces couches photoluminescentes par la spectrométrie de désorption thermique (TDS) et la spectrométrie infrarouge a montré que ces couches contiennent

principalement de l'hydrogène distribué à la surface dans les phases monohydrure (SiH), dihydrure (SiH₂) et trihydrure (SiH₃). Une des particularités de ces couches est qu'elles contiennent une quantité souvent non négligeable de fluor lié dans la phase SiF₃.

Les spectres d'effusion de l'hydrogène moléculaire sont caractérisés par deux pics, β_2 et β_1 , dont les maximum se situent respectivement à 400 et 500 °C. Le pic β_2 est associé aux sites de désorption SiH₂ alors que le pic β_1 correspond aux sites de désorption SiH. La cinétique de désorption serait du second ordre ($n = 2$) dans les deux cas. La simulation numérique des spectres d'effusion de H₂ à l'aide de la théorie d'Eyring a permis de déduire la valeur de l'énergie de la liaison Si-H dans chacune des deux configurations. On trouve: $E_{(\text{Si-H})} = 3.28 \text{ eV}$ dans la phase SiH₂ et 3.40 eV dans la phase SiH.

Les spectres d'effusion de l'entité SiH₃, qui résulte de la rupture d'une liaison Si-Si, montrent un pic unique relativement étroit centré à 360 °C. La concentration des groupements SiH₃ à la surface est plus faible que celle des groupements SiH et SiH₂. L'ajustement de ces spectres par une courbe de désorption théorique du premier ordre ($n = 1$), calculée d'après la théorie d'Eyring, permet de remonter à l'énergie de la liaison Si-Si. Les calculs donnent $E_{(\text{Si-Si})} \approx 1.9 \text{ eV}$, valeur en bon accord avec celle généralement admise pour cette liaison ($\sim 1.83 \text{ eV}$).

Un inventaire plus détaillé montre que toutes les entités ayant la même structure que SiH₃ sont libérées autour de 360 °C. Il s'agit de SiF₃, de SiH₂F et de SiHF₂ dont la désorption a lieu par suite de la rupture d'une seule liaison Si-Si. Par rapport au spectre d'effusion de SiH₃, celui de SiF₃ est plus complexe. Il exhibe trois pics à 100, 360 et 650 °C environ. Le premier pic résulte probablement de la désorption puis du craquage des molécules de SiF₄, le deuxième est dû à la désorption des entités SiF₃ et enfin le troisième est associé avec un processus de diffusion des atomes F en surface qui se regroupent pour former de nouvelles espèces SiF₃ qui sont aussitôt libérées.

Pour des températures de recuit $T_R \approx 400 \text{ °C}$, la désorption des entités SiH₃ et SiF₃, est en grande partie responsable de la dégradation de la photoluminescence car ce phénomène de dépassivation crée des liaisons pendantes qui piègent les porteurs de charge photogénérés. Cependant, la photoluminescence peut être restaurée (et son intensité augmentée) par un traitement d'oxydation naturel. Le principe consiste à exposer à l'air ambiant des échantillons ayant subi au préalable un recuit sous vide à 400 °C. Au bout d'un certain temps (en général, quelques semaines), on constate non seulement la réapparition de l'émission lumineuse qui redevient visible à l'œil nu, mais également un renforcement de son intensité. Cette propriété a été attribuée à une passivation beaucoup plus efficace de la surface par des oxydes SiO_x et des

complexes SiOH. Ce résultat montre que dans des échantillons photoluminescents, il n'est pas indispensable que la surface soit recouverte par l'hydrogène. De plus, nous avons réussi à obtenir, dans certaines conditions de préparation, des échantillons photoluminescents avec une concentration de fluor (évaluée d'après la quantité de SiF₃ libérée) beaucoup plus importante que celle d'hydrogène. Nous en déduisons que la couverture d'hydrogène à la surface n'est pas fondamentale dans le processus de luminescence: le rôle des atomes H, tout comme celui des atomes de fluor ou l'oxygène, est la passivation des centres de recombinaison non radiative.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. J. R. Haynes et H. B. Briggs, *Phys. Rev.* **86**, 647(1952)
- [2]. J. R. Haynes et W. C. Westphal, *Phys. Rev.* **101**, 1676(1956)
- [3]. W. Michaels et M. H. Pilkuhn, *Phys. Status Solidi* **36**, 311(1969)
- [4]. E. Yablonovitch et T. Gmitter, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 587(1986)
- [5]. H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke et A. Axmann, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 943(1983)
- [6]. H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele, W. Hadyl et J. Schneider, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 381(1985)
- [7]. J. Michel, J. L. Benton, R. F. Ferrante, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, E. A. Fitzgerald, Y. H. Xie, J. M. Poate et L. C. Kimerling, *J. Appl. Phys.* **70**, 2672(1991)
- [8]. D. L. Adler, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, M. A. Marcus, J. L. Benton, J. M. Poate et P. H. Citrin, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2181(1992)
- [9]. S. Coffa, G. Franzò, F. Priolo, A. Polman et R. Serna, *Phys. Rev. B* **49**, 16313(1994)
- [10]. D. J. Wolford, B. A. Scott, J. A. Reimer et J. A. Bradley, *Physica B* **117 & 118**, 920(1983)
- [11]. H. Tagaki, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki et T. Nakagiri, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2379(1990)
- [12]. D. J. Dimaria, J. R. Kirtley, E. J. Pakutis, D. W. Dong, T. S. Kuan, F. L. Pesavento, T. N. Theis, J. A. Cutro et S. D. Brorson, *J. Appl. Phys.* **56**, 401(1984)
- [13]. L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046(1990)
- [14]. A. Ulhir, *Bell System Techn. J.* **35**, 333(1956)
- [15]. D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 402(1958)
- [16]. M. J. J. Theunissen, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 351(1972)
- [17]. G. Bomchil, A. Halimaoui et R. Hérino, *Appl. Surf. Sci.* **41/42**, 604(1989)
- [18]. R. W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov et R. P. Vasquez, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 995(1992)
- [19]. R. Memming et G. Schwandt, *Surf. Sci.* **4**, 109(1966)
- [20]. M. J. Eddowes, *J. Electroanal. Chem.* **280**, 297(1990)
- [21]. G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi et Y. J. Chabal, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 504(1990)
- [22]. A. Venkateswara Rao, F. Ozanam et J. -N. Chazalviel, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 153(1991)
- [23]. M. I. J. Beale, N. G. Chew, M. J. Uren, A. G. Cullis et J. D. Benjamin, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 86(1985)
- [24]. V. Lehmann et U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856(1991)
- [25]. R. J. Archer, *J. Phys. Chem. Solids* **14**, 104(1960)
- [26]. M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew et A. G. Cullis, *J. Cryst. Growth* **75**, 408(1986)
- [27]. D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.* **107**, 810(1960)
- [28]. H. Robbins et B. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.* **106**, 505(1959)
- [29]. H. Robbins et B. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.* **107**, 108(1960)
- [30]. B. Schwartz et H. Robbins, *J. Electrochem. Soc.* **108**, 365(1961)
- [31]. B. Schwartz et H. Robbins, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1903(1976)
- [32]. S. Shih, K. H. Jung, T. Y. Hsieh, J. Sarathy, J. C. Campbell et D. L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1863(1992)

- [33]. S. K. Ghandi: *VLSI fabrication principles* (Wiley New York, 1983), pp. 478-482
- [34]. Michael T. Kelly, Jonathan K. M. Chun et Andrew B. Bocarsly, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1693(1994)
- [35]. R. Hérino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand et J. L. Ginoux, *J. Electrochem. Soc.* **68**, 721(1984)
- [36]. K. Barla, G. Bomchil, R.Hérino, J. C. Pfister et J. Baruchel, *J. Cryst. Growth* **68**, 721(1984)
- [37]. I. M. Young, M. I. J. Beale et J. D. Benjamin, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 1133(1985)
- [38]. C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson et R. Greef, *J. Phys. C* **17**, 6535(1984)
- [39]. N. Noguchi, I. Suemene, M. Yamanishi, G. C. Hua et N. Otsuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L490(1992)
- [40]. R. P. Vasquez, R. W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov et T. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1004(1992)
- [41]. A. Halimaoui, C. Oulès, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 304(1991)
- [42]. A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski et W. Lang, *IEEE Trans. Electron Device Lett.* **EDL-12**, 691(1991)
- [43]. N. Koshida, et H. Koyama, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 347(1992)
- [44]. N. Koshida, H. Koyama et Y. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2655(1994)
- [45]. A. G. Cullis et L. T. Canham, *Nature* **353**, 335(1991)
- [46]. A. J. Read, R. J. Needs, K. J. Nash, L. T. Canham, P. D. J. Calcott et A. Qteish, *Phys. Rev. B* **69**, 1232(1992)
- [47]. *Physics of Group IV elements and III-V compounds*, Landolt-Börnstein New Series, O. Madelung éditeur (Springer, New York, 1982), Vol. 17a.
- [48]. J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain et R. M. Macfarlane, *Phys. Rev. B* **45**, 14171(1992)
- [49]. F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov, V. Gavrilenko in: *Microcrystalline Semiconductors- Material Science and Devices Symposium*, Boston MA, USA (Pittsburg, PA, USA: Mater. Res. Soc. 1993), p. 179
- [50]. M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber et M. Cardona, *Solid State Commun.* **81**, 307(1992)
- [51]. M. A. Tischler et R. T. Collins, *Solid State Commun.* **84**, 819(1992)
- [52]. M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis et J. C. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 639(1992)
- [53]. S. M. Prokes, O. J. Glembocki, V. M. Bermudez et R. Kaplan, *Phys. Rev. B* **45**, 13788(1992)
- [54]. S. M. Prokes, *J. Appl. Phys.* **73**, 407(1993)
- [55]. D. A. Papaconstantopoulos et E. N. Economou, *Phys. Rev. B* **24**, 7233(1981)
- [56]. S. Yamasaki, N. Hata, T. Yoshida, H. Oheda, A. Matsuda, H. Okushi et K. Tanaka, *J. Phys. (Paris)* **42**, C4-298(1981)
- [57]. C. Tsai, K. -H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J. C. Campbell, B. K. Hance et J. M. White, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2814(1991)
- [58]. J. -N. Chazalviel, *J. Phys. IV, suppl. J. Phys. III (Paris)* **4**, C1-117(1994)
- [59]. V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch et V. Lehmann, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 943(1992)

- [60]. J. L. Batstone, M. A. Tischler et R. T. Collins, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2667(1993)
- [61]. R. Hérino, A. Perio, K. Barla et G. Bomchil, *Mat. Lett.* **2**, 519(1984)
- [62]. A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Müller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui et G. Bomchil, *Surf. Sci.* **254**, 195(1991)
- [63]. J. C. Barbour, D. Dimos, T. R. Guilinger, M. J. Kelly et S. S. Tsao, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2088(1991)
- [64]. C. Ortéga, J. Siekja et G. Vizhelethy, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **45**, 622(1990)
- [65]. T. Sunada, T. Yasaka, M. Takakura, T. Sugiyama, S. Miyazaki et M. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L2408(1991)
- [66]. L. M. Peter, D. J. Blackwood et S. Pons, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 308(1989)
- [67]. Y. Kato, T. Ito et A. Hiraki, *Appl. Surf. Sci.* **41**, 614(1989)
- [68]. P. Gupta, V. L. Colvin et S. M. George, *Phys. Rev. B* **37**, 8234(1988)
- [69]. N. Hadj Zoubir, M. Vergnat, T. Delatour, A. Burneau, Ph. de Donato, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 82(1994)
- [70]. V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari et S. B. Christman, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 998(1988)
- [71]. L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong, C. Pickering et J. M. Keen, *J. Appl. Phys.* **70**, 422(1991)
- [72]. T. Ito, T. Yasumatsu, H. Watabe et A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L201(1990)
- [73]. P. Gupta, A. C. Dillon, A. S. Bracker et S. M. George, *Surf. Sci.* **245**, 360(1991)
- [74]. L. E. Friedersdorf, P. C. Searson, S. M. Prokes, O. J. Glembocki, J. M. Macaulay, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2285(1992)
- [75]. N. Noguchi, I. Suemene, M. Yamanishi, G. C. Hua et N. Otsuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L490(1992)
- [76]. C. H. Lin, S. C. Lee et Y. F. Chen, *J. Appl. Phys.* **75**, 7728(1994)
- [77]. N. Hadj Zoubir, M. Vergnat, T. Delatour, A. Burneau et O. Barrès, *Solid State Commun.* **89**, 683(1994)
- [78]. M. Vergnat, N. Hadj Zoubir et A. Burneau, *Thin Solid Films* **255**, 231(1995)
- [79]. S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum (New York, London, 1977)
- [80]. R. W. Hardeman, M. I. J. Beale, D. B. Gasson, J. M. Keen, C. Pickering et D. J. Robbins, *Surf. Sci.* **152/153**, 1051(1985)
- [81]. N. Hadj Zoubir et M. Vergnat, *Appl. Surf. Sci.* **89**, 35(1995)
- [82]. H. D. Fuchs, M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deák et M. Cardona, *Phys. Rev. B* **48**, 8172(1993)
- [83]. G. Schulze et M. Henzler, *Surf. Sci.* **124**, 336(1983)
- [84]. B. G. Koehler, C. H. Mak, D. A. Arthur, P. A. Coon et S. M. George, *J. Chem. Phys.* **89**, 1709(1988)
- [85]. C. M. Greenlief, S. M. Gates et P. A. Holbert, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 1845(1989)
- [86]. C. C. Cheng et J. T. Yates, *Phys. Rev. B* **43**, 4041(1991)
- [87]. N. Yabumoto, K. Minegishi, Y. Komine et K. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L490(1990)
- [88]. H. Kobayashi, K. Edamoto, M. Onchi et M. Nishijima, *J. Chem. Phys.* **78**, 7429(1983)
- [89]. V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari et S. B. Christman, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 998(1988)
- [90]. H. Tomita, T. Kikuchi et K. Furuya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 897(1991)

- [91]. S. P. Jeng, T. P. Ma, R. Canteri, M. Anderle et G. W. Rubloff, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1310(1992)
- [92]. M. H. Brodsky, M. Cardona et J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **16**, 3556(1977)
- [93]. G. Lucovsky, R. J. Nemanich et J. C. Knights, *Phys. Rev. B* **19**, 2064(1979)
- [94]. W. B. Pollard et G. Lucovsky, *Phys. Rev. B* **26**, 3172(1982)
- [95]. S. Banerjee, K. L. Narasimhan et A. Sardesai, *Phys. Rev. B* **49**, 2915(1994)
- [96]. Y. Kato, T. Ito et A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1406(1988)
- [97]. Y. Xiao, M. J. Heben, J. M. MacCullough, Y. S. Tsuo, J. I. Pankove et S. K. Deb, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1152(1993)
- [98]. S. Shih, K. H. Jung, D. L. Kwong, M. Kovar et J. M. White, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1780(1993)
- [99]. A. Antoniadis, J. Berruyer et A. Filhol, "ABFfit Manuel de la version 3.0 pour le Macintosh", Grenoble, note interne ILL 87AN22T (1988)
- [100]. I. Suemene, N. Noguchi et M. Yamanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L494(1992)

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude développée dans ce mémoire avait pour objectif premier l'analyse de la stabilité et de la localisation de l'hydrogène dans deux matériaux semiconducteurs (le silicium amorphe et le silicium poreux) qui sont au cœur d'une activité de recherche intense à l'heure actuelle. Cette analyse a pu être menée à terme, au moyen de deux techniques de caractérisation efficaces que sont les spectrométries de désorption thermique (TDS) et d'absorption infrarouge.

Les premiers résultats de ce travail se rapportent aux méthodes de préparation des deux types de matériaux:

i. dans une étude préliminaire, nous avons démontré la faisabilité de l'élaboration de couches minces de silicium amorphe par évaporation et leur hydrogénation simultanée à l'aide d'un canon à ions de type ECR. Ces couches, si elles sont préparées dans certaines conditions, possèdent des propriétés de photoconduction très intéressantes;

ii. nous avons obtenu des films de silicium poreux de bonne qualité, par simple trempage chimique de substrats (préalablement abrasés) de Si cristallin dans une solution NaO_2/HF .

Le dépôt des couches de silicium amorphe (a-Si:H) s'est effectué sur des supports de verre ou de silicium cristallin pouvant être polarisés négativement et dont la température T_s est choisie entre 20 et 360 °C.

Pour des températures T_s peu élevées (i.e. ≤ 120 °C), qui correspondent à des concentrations en hydrogène $C_H > 20$ at.%, les couches de a-Si:H sont caractérisées la présence simultanée d'une bande d'absorption infrarouge à 2100 cm^{-1} et d'un doublet à $845\text{-}895 \text{ cm}^{-1}$. Dans ces couches, l'hydrogène est principalement présent dans des configurations polymérisées $\{(\text{SiH}_2)_n\}$ et, en quantité plus faible, dans des groupements isolés SiH. Une telle structure favorise une oxydation rapide des films amorphes lors de leur remise à l'air. L'analyse, par TDS, de ces mêmes films donne des spectres d'effusion de H_2 qui diffèrent sensiblement des spectres habituels obtenus sur des échantillons préparés par décomposition de silane sous décharge lumineuse. Nos spectres TDS de H_2 se composent (généralement) d'un pic principal centré à 400 °C (pic BT) qu'accompagne un épaulement (appelé par commodité "pic HT") situé vers 460-470 °C. Ces deux composantes, le pic BT et le pic HT, correspondent à des processus de désorption à partir, respectivement, des sites SiH_2 et SiH. Les réactions de désorption sont d'ordre $n = 1$ dans le cas du pic BT et $n = 2$, dans le cas du pic HT. Dans le domaine de températures T_s considéré, nous avons pu établir une correspondance entre le pic BT et la bande d'absorption infrarouge à 2100 cm^{-1} , d'une part, et le pic HT et la bande à 2000 cm^{-1} , d'autre part. Dans le même contexte, nous avons montré que la tension de polarisation V_s avait pour effet d'augmenter l'intensité du pic BT et celle de la bande à 2000 cm^{-1} . En d'autres termes, la concentration des groupements isolés SiH dans le volume devient plus importante. De plus, les échantillons préparés sur des substrats polarisés, sont moins sensibles à l'oxydation que ceux déposés à $V_s = 0 \text{ V}$.

Pour des températures T_s plus importantes (i.e. $>120^\circ\text{C}$) ou des concentrations $C_H < 20 \text{ at.}\%$, on assiste à une transformation de la structure initiale des couches de a-Si:H qui tend à devenir plus dense. Ce changement structural est signalé par les modifications que subissent les spectres infrarouges et, en particulier, la diminution de l'intensité du doublet caractéristique à $845\text{-}895 \text{ cm}^{-1}$. Ce doublet n'apparaît plus sur les spectres infrarouges lorsque la température des substrats est égale à 360°C . Dans ce cas, la structure (qui est devenue relativement plus dense) contient des groupements SiH isolés dans le volume, mais également de nombreuses microcavités tapissées de groupements SiH en interaction, comme en témoigne la présence des bandes d'absorption à 2000 et 2100 cm^{-1} . Pour ce type d'échantillons dont la teneur en hydrogène est de $8 \text{ at.}\%$ environ, les spectres TDS de H_2 ne comportent plus que le pic HT qui correspond toujours à une réaction de désorption du second ordre.

Ces résultats montrent que la structure de nos couches de silicium amorphe évaporé, dépend fortement de la température T_s du substrat. Néanmoins, si la structure devient plus dense, elle conserve tout de même un caractère poreux du fait de la présence de microcavités. Cette particularité de nos couches -persistance d'une microstructure même pour des valeurs élevées de T_s - les distingue des couches préparées par décomposition de silane et qui sont caractérisées par une structure dense pour $T_s > 200^\circ\text{C}$, comme l'indique la présence d'une bande d'absorption infrarouge prépondérante à 2000 cm^{-1} et celle du pic HT (seul) centré à 550°C associé à un processus de diffusion des atomes H en volume. Nous avons montré que la situation était tout autre, dans le cas des couches deutériées (a-Si:D) déposées sur des supports de Si cristallin polarisés à $V_s = -235 \text{ V}$. Les spectres TDS de D_2 se composent, contrairement aux spectres de H_2 des échantillons de a-Si:H, de deux pics BT et HT bien séparés et centrés respectivement à 400°C et 650°C . Si le pic BT correspond, comme pour les échantillons de a-Si:H, à un processus de désorption du premier ordre à partir des sites SiH_2 , le pic HT de D_2 est associé à une cinétique de diffusion atomique en volume, les atomes D provenant de la rupture de groupements isolés SiD. Ce résultat important (et inédit dans le cas des couches évaporées), que représente l'apparition d'un pic HT de diffusion, n'est pas la conséquence de la substitution isotopique (i.e. le remplacement de H par D). Il traduit certainement une reconstruction plus facile des liaisons Si-Si qui donne une structure plus dense. Ce phénomène est peut être dû à un transfert énergétique, en faveur des atomes de Si, plus important en présence des ions deutérium que des ions hydrogène soumis à la même tension de polarisation, et ce, en raison de la différence de masse entre H et D. En d'autres termes, le même phénomène doit pouvoir être observé sur les spectres TDS H_2 des échantillons de a-Si:H déposés sur des substrats soumis à des tensions V_s plus élevées. Cette prédiction reste à confirmer expérimentalement et constitue un de nos objectifs pour compléter cette étude.

Bien que nous n'ayons par réalisé une étude systématique des propriétés de photoconduction des échantillons de a-Si:H, nous avons tout de même

vérifié qu'ils étaient tous photoconducteurs. Les meilleurs échantillons ont un rapport $\sigma_{\text{phot}}/\sigma_{\text{obsc.}} \approx 3000$ à l'ambiante et sous un éclairage (en lumière blanche) avec une lampe de tungstène de 75 W. Ce résultat, bien que partiel, est encourageant dans la mesure où l'utilisation de ces couches dans la conversion photovoltaïque devient potentiellement envisageable si on arrive à les doper et à la condition que d'autres études complémentaires (qui permettront de mieux connaître le matériau) puissent être réalisées. Nous pensons notamment à des mesures de photoconductivité en fonction de la longueur d'onde, à une étude de l'effet Staëbler-Wronski qui constitue un facteur limitatif des performances des photopiles, à des mesures de densité d'états et d'absorption optique, entr'autres.

La deuxième partie de ce mémoire a été consacrée à l'étude des films de silicium poreux préparés par trempage chimique de substrats (de Si cristallin), préalablement abrasés, dans une solution NaNO_2/HF . Nous avons démontré, dans cette étude, que l'abrasion des substrats de Si permettait d'obtenir, à l'issue du trempage chimique, une photoluminescence beaucoup plus homogène. La caractérisation des couches poreuses a été réalisée à l'aide des mêmes techniques utilisées précédemment, à savoir la TDS et la spectrométrie d'absorption infrarouge. Les premiers résultats ont montré que l'hydrogène était lié sur les surfaces internes dans les configurations SiH , SiH_2 et SiH_3 , auxquelles correspondent, respectivement, les bandes d'absorption infrarouge à 2090, 2115 et 2140 cm^{-1} . Durant une expérience TDS, de nombreuses entités sont détectées dont l'hydrogène moléculaire qui désorbe dans la proportion la plus importante. Le spectre TDS de H_2 se compose de deux pics, appelés β_2 et β_1 , centrés respectivement à 400 et 500 °C. Le pic β_2 représente la désorption de H_2 à partir des sites SiH_2 suivant une réaction d'ordre cinétique $n=2$ qui signifie que chacune des molécules H_2 détectées se forme, en fait, à partir de deux atomes H appartenant à deux sites SiH_2 voisins. Cet ordre cinétique ($n=2$) diffère de celui relatif au pic BT (des spectres TDS de H_2 des échantillons de a-Si:H), équivalent à β_2 , et pour lequel $n=1$. Ce résultat signifierait que les groupements SiH_2 sont très proches les uns des autres sur les surfaces internes du silicium poreux (surfaces $\text{Si}(100)$?) et expliquerait la valeur $n=2$. Le pic β_1 reflète, quant à lui, la désorption de H_2 qui se produit suite à la rupture des liaisons Si-H des groupements SiH avec une cinétique d'ordre $n=2$ également. Une telle valeur de n est expliquée comme dans le cas précédent, c'est-à-dire par la désorption de H_2 à partir de sites SiH voisins. L'hydrogène contenu dans le matériau n'est pas uniquement détecté sous la forme de H_2 mais il sort également sous la forme d'autres entités volatiles telles que SiH_3 ($m/q = 31$). La désorption de SiH_3 a lieu avant celle de H_2 , parce qu'elle correspond à la rupture d'une liaison Si-Si, dont l'énergie (~ 1.83 eV) est plus faible que celle d'une liaison Si-H (~ 3 eV). Le spectre TDS de SiH_3 montre un pic unique relativement étroit et centré à 360 °C. La présence de ces configurations à la surface du silicium poreux a été confirmée par des mesures d'absorption infrarouge en fonction des recuits thermiques sous vide. Les résultats de ces mesures montrent que la bande d'absorption à 2140 cm^{-1} , attribuée aux modes d'élongation de la liaison Si-H dans SiH_3 ,

disparaît à une température ($T_R \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$) qui correspond à la désorption totale des espèces SiH_3 , comme le révèle le spectre TDS.

Dans cette étude TDS complète du silicium poreux, nous avons de plus montré que toutes les entités ayant la même structure que SiH_3 étaient libérées dans le même intervalle de températures. Parmi ces entités, celles qui désorbent en grande quantité sont sans doute les espèces SiF_3 ($m/q = 85$). Contrairement au spectre TDS de SiH_3 , celui de SiF_3 est plus complexe: de part et d'autre du pic centré à $360 \text{ }^\circ\text{C}$, on remarque la présence d'un pic à basse température ($\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$) que fait disparaître un simple rinçage dans H_2O , et celle d'un pic à haute température ($\sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$) qui est dû à la libération d'entités SiF_3 nouvellement formées par regroupement d'atomes F sur des sites Si.

Le traitement quantitatif des spectres TDS de H_2 , SiH_3 et SiF_3 a conduit au calcul des énergies des liaisons Si-H et Si-Si. On trouve: $E_{(\text{Si-H})} \approx 3.28 \text{ eV}$ et $E_{(\text{Si-Si})} \approx 1.9 \text{ eV}$. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs de ces énergies citées dans la littérature.

La désorption des espèces SiX_3 ($X = \text{H}$ ou F), qui précède celle de l'hydrogène moléculaire, a permis d'expliquer la diminution puis l'extinction de l'émission lumineuse qui se produit pour des températures de recuit $T_R \leq 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Le signal de photoluminescence des échantillons soumis à un tel recuit, est rétabli à une valeur supérieure à sa valeur initiale (i.e. avant recuit), par une simple exposition à l'air ambiant durant quelques semaines. Cette amélioration de la photoluminescence a été attribuée à une passivation plus efficace des surfaces internes du matériau par l'oxygène et la vapeur d'eau ambiantes, passivation qui augmente sensiblement le rendement de recombinaison radiative. Cette méthode d'oxydation étant difficilement contrôlable, il serait préférable de lui substituer d'autres procédés plus rapides et plus maîtrisables comme l'oxydation par flash de température (procédé RTO: Rapid Thermal Oxidation) ou par plasma d'oxygène de type ECR. D'autres études sont également nécessaires pour une meilleure connaissance de notre matériau, préparé par trempage dans NaNO_2/HF , et qui reste peu étudié par rapport au silicium poreux préparé par électrolyse. On peut citer, par exemple: des observations au microscope électronique pour la détermination de la structure, des mesures de RPE (Résonance Paramagnétique Electronique), initiées par H. J. von Bardeleben et son équipe (Groupe de Physique des Solides, Universités Paris VI et VII), mais qui doivent être poursuivies en corrélation avec des mesures de rétrodiffusion RBS (Rutherford BackScattering) et de XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

ANNEXE

LA THÉORIE D'EYRING

I. La théorie d'Eyring ou théorie de l'état de transition

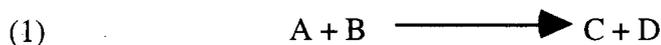
Cette théorie est souvent utilisée dans l'étude de la cinétique des réactions chimiques. Son application aux processus d'adsorption et de désorption des gaz en surface donne, en général, des résultats satisfaisants.

La théorie d'Eyring introduit la notion de complexe activé qui est une structure intermédiaire formée à partir des entités réagissantes (ou réactifs) au cours de la réaction. L'état associé au complexe activé est appelé état de transition. La durée de vie de cet état est extrêmement brève.

Dans cette partie, nous allons appliquer la théorie d'Eyring au cas d'une réaction chimique élémentaire, puis aux processus de désorption. Nous devons au préalable définir certaines notions essentielles, sur un exemple simple.

I.1. La coordonnée de réaction et l'état de transition

Considérons la réaction chimique élémentaire suivante:



où A et B sont les réactifs et C et D les produits de la réaction.

La figure 1 montre un profil énergétique possible pour cette réaction. Elle représente l'énergie potentielle du système en fonction d'une variable appelée "coordonnée de réaction". Cette variable traduit l'idée de progression du déroulement de la réaction (de gauche à droite). Elle est associée aux variations des distances inter-atomiques¹³. On voit, sur cette figure, que pour passer de l'état initial (A + B) à l'état final (C + D), le système doit franchir une barrière énergétique de hauteur E_a appelée *énergie d'activation*. Au moment de son passage par le maximum d'énergie, le système se trouve dans un état intermédiaire ou *état de transition*. La configuration particulière des atomes de A et de B dans cet état, que l'on note (A...B)*, est appelée *complexe activé*. Le complexe activé dans l'état de transition n'est pas une structure stable et, à ce stade, la réaction n'est pas encore réalisée. Les entités A et B ne forment alors

¹³par exemple, au cours de la réaction: $[X-Y + Z \rightarrow X + Y-Z]$, Y se rapproche de Z et s'éloigne de X et la coordonnée de réaction est la position de Y sur l'axe X—Z

dans cet état, qu'un seul agrégat dans lequel les liaisons sont partiellement rompues et partiellement formées. Au cours de la "désactivation", c'est-à-dire au-delà du sommet de la courbe, le système perd de l'énergie potentielle qui se transforme en énergie cinétique pour les entités C et D.

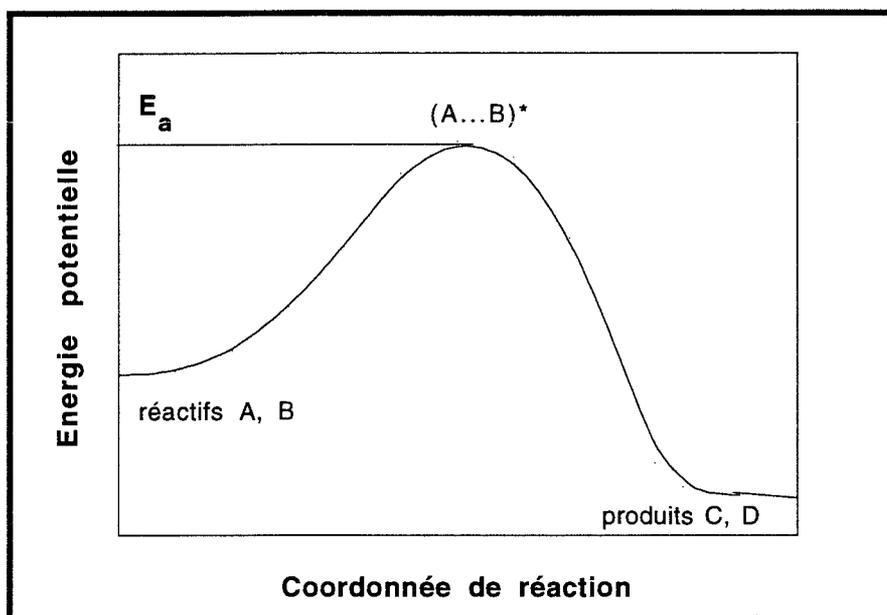


Figure 1: profil réactionnel de la réaction élémentaire (1)

1.2. Equation d'Eyring

La réaction (1) peut être schématisée, en faisant intervenir le complexe activé (A...B)*, comme suit:



La théorie d'Eyring postule qu'il y a équilibre chimique entre les réactifs A et B et le complexe activé (A...B)*. On peut, par conséquent, appliquer les résultats de la thermodynamique chimique à l'équilibre:



Soit K^* la constante d'équilibre (sans dimension), définie par:

$$(4) \quad K^* = \frac{[(A...B)^*]}{[A][B]}$$

où $[(A...B)^*]$, $[A]$ et $[B]$ représentent les concentrations respectives du complexe activé et des réactifs A et B par rapport à une concentration de référence C_0 :

$$(5) \quad [(A...B)^*] = \frac{C_{A,B}^*}{C_0}, \quad [A] = \frac{C_A}{C_0} \quad \text{et} \quad [B] = \frac{C_B}{C_0}$$

A titre d'exemple, $C_{A,B}^*$, C_A , C_B peuvent correspondre à des molarités et, dans ce cas, la concentration de référence peut être fixée à $C_0 = 1 \text{ M}$.

La vitesse de la réaction (1), qui a lieu par l'intermédiaire du complexe $(A...B)^*$, est définie par:

$$(6) \quad V = k^* C_{A,B}^*$$

En tenant compte des relations précédentes, cette vitesse peut être mise sous la forme:

$$(7) \quad V = k^* K^* \frac{C_A C_B}{C_0}$$

où k^* est la constante de vitesse, qui s'exprime par:

$$(8) \quad k^* = \chi v_0$$

χ est un *coefficient de transmission* qui traduit la probabilité que possède le complexe activé pour se transformer en produits C et D et v_0 (s^{-1}) est la fréquence de vibration du complexe activé le long de la coordonnée de réaction. Dans beaucoup de réactions, on considère que $\chi \approx 1$ et, dans ce cas, v_0 représente la fréquence de transformation en C et D. Néanmoins, on verra plus loin que χ peut être beaucoup plus faible dans certains cas.

On montre, en thermodynamique statistique¹⁴, que la constante d'équilibre K^* s'exprime en fonction de l'énergie d'activation E_a sous la forme d'une loi d'Arrhénius:

$$(9) \quad K^* = K_0^* \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue. $K_0^* = \frac{f^{**}}{f_A f_B}$, f^{**} , f_A et f_B étant respectivement les fonctions de partition du complexe activé et des réactifs A et B. La fonction de partition f^{**} peut se mettre sous la forme du produit d'une composante (f_0^*) associée avec le mouvement de vibration du complexe activé le long de la coordonnée de réaction et une composante (f^*) qui est la fonction de partition de tous les autres modes de vibration du complexe activé: $f^{**} = f_0^* \times f^*$. On montre, par un calcul de mécanique quantique, que:

$$(10) \quad f_0^* \approx \frac{kT}{hv_0}$$

h étant la constante de Planck et v_0 la même fréquence qui détermine k^* (relation 8). La constante d'équilibre K^* s'écrit alors:

$$(11) \quad K^* = \frac{kT}{hv_0} \bar{K}$$

où

$$(12) \quad \bar{K} = \frac{f^*}{f_A^* f_B^*} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

est une nouvelle "constante d'équilibre" dans laquelle le mode de vibration du complexe activé correspondant à v_0 a été supprimé.

La vitesse de la réaction s'écrit en fonction de \bar{K} :

$$(13) \quad v = \frac{\chi}{C_0} \left(\frac{kT}{h}\right) \left(\frac{f^*}{f_A^* f_B^*}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) C_A C_B = k_2 C_A C_B$$

¹⁴on pourra consulter à ce sujet: P. W. Atkins, *Physical Chemistry* (5ème édition), Oxford University Press, 1994

Cette équation est l'équation d'Eyring écrite sous la forme d'une loi d'Arrhénius. La constante de vitesse k_2 est égale à:

$$(14) \quad k_2 = \frac{\chi}{C_0} \left(\frac{kT}{h} \right) \left(\frac{f^*}{f_A f_B} \right) \exp \left(- \frac{E_a}{kT} \right)$$

Si on assimile \bar{K} à une constante d'équilibre, elle doit vérifier la relation d'équilibre thermodynamique:

$$(15) \quad \Delta G^* + kT \log \bar{K} = 0$$

où ΔG^* est l'enthalpie libre d'activation. Comme $G = H - TS$, on peut écrire:

$$(16) \quad \Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

ΔH^* et ΔS^* étant, respectivement, l'enthalpie et l'entropie d'activation.

D'après (15) et (16), on peut écrire:

$$(17) \quad \bar{K} = \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{kT} \right) = \exp \left(\frac{\Delta S^*}{k} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H^*}{kT} \right)$$

L'expression de la vitesse V de la réaction en fonction des grandeurs thermodynamiques ΔH^* et ΔS^* est alors donnée par:

$$(18) \quad V = \chi \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^*}{k} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H^*}{kT} \right) \frac{C_A C_B}{C_0} = k_2 C_A C_B$$

C'est l'équation d'Eyring exprimée en fonction des grandeurs thermodynamiques ΔH^* et ΔS^* . La constante de vitesse k_2 est égale à:

$$(19) \quad k_2 = \frac{\chi}{C_0} \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^*}{k} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H^*}{kT} \right)$$

Remarques:

a.- On appelle *molécularité* d'une réaction, le nombre de molécules qui figurent dans le premier membre de son équation-bilan; c'est la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs. A titre d'exemple, la molécularité de la réaction (1) est égale à 2. Il apparaît que l'ordre cinétique n des réactions élémentaires du type (1) est égal à leur molécularité. Ainsi, l'ordre cinétique global est de 2 pour la réaction (1) mais il est de 1 par rapport à A et de 1 également par rapport à B.

b.- La réaction (1): $A + B \rightarrow C + D$ peut être d'ordre global $n = 1$, si elle réalisée, par exemple, en présence d'un gros excès de B par rapport à A. Dans ces conditions, seule la concentration de A varie et influe sur la vitesse de la réaction qui devient:
$$V = - \frac{dC_A}{dt} = k_2' C_A \text{ avec } k_2' = k_2 C_B.$$

II. Cas de la désorption

Considérons une surface uniforme (substrat) qui contient, par unité de surface (cm^2), un nombre C_s de sites d'adsorption et C_0 entités (molécules ou atomes) effectivement adsorbées à l'instant $t = 0$. Si $C_s = C_0$, la surface est saturée. On suppose que la réaction de désorption qui a lieu, lorsqu'on élève la température du substrat, procède par l'intermédiaire d'un complexe activé de concentration C^* (nombre d'entités dans l'état activé par cm^2). A l'instant $t > 0$, la concentration des entités adsorbées est $C(t) = C$, inférieure à C_0 . Le processus de désorption est caractérisé par une énergie d'activation E_d .

II.1. Réaction de désorption d'ordre 1

Elle peut être schématisée par la désorption de molécules diatomiques adsorbées sur des sites identiques.

Par analogie avec la réaction chimique élémentaire (1) prise comme exemple précédemment, on peut définir une constante d'équilibre sans dimension, entre les réactifs (molécules adsorbées) et les complexes activés, par:

$$(20) \quad K_1^* = \frac{(C^*/C_s)}{(C/C_s)} = \frac{C^*}{C}$$

La vitesse de la réaction de désorption s'écrit:

$$(21) \quad V_1 = - \frac{dC}{dt} = k_1^* C^* = k_1^* K_1^* C$$

où $k_1^* = \chi v_0$, χ étant le facteur de transmission à travers la barrière d'énergie E_d et v_0 la fréquence de vibration du complexe activé le long de la coordonnée de réaction.

Comme dans l'exemple précédent, K_1^* s'écrit:

$$(22) \quad K_1^* = \left(\frac{kT}{hv_0} \right) \bar{K}_1$$

avec

$$(23) \quad \bar{K}_1 = \frac{f^*}{f_a} \exp\left(- \frac{E_d}{kT} \right)$$

où f^* et f_a sont, respectivement, les fonctions de partition du complexe activé et des entités adsorbées.

La vitesse de désorption V_1 s'exprime sous la forme d'une loi d'Arrhénius par:

$$(24) \quad V_1 = - \frac{dC}{dt} = v_1 C \exp\left(- \frac{E_d}{kT} \right)$$

où le facteur préexponentiel v_1 , qui a la dimension d'une fréquence, est appelé *facteur de fréquence*. Il a pour expression:

$$(25) \quad v_1 = \chi \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{f^*}{f_a}$$

En écrivant que $\bar{K}_1 = \exp(-\Delta G^*/kT)$, on obtient l'expression de la vitesse de désorption du premier ordre en fonction des grandeurs ΔH^* et ΔS^* où $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$:

$$(26) \quad v_1 = -\frac{dC}{dt} = \chi \left(\frac{kT}{h} \right) C \exp\left(\frac{\Delta S^*}{k} \right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{kT} \right)$$

En égalisant les expressions (24) et (26) de la vitesse de désorption et en tenant compte de (25), puis en prenant le logarithme népérien des deux membres de l'égalité obtenue et en différentiant par rapport à T, on obtient:

$$(27) \quad \Delta H^* = E_d$$

et

$$(28) \quad \Delta S^* = k \text{Log} \left(\frac{f^*}{f_a} \right)$$

On en déduit l'expression du facteur de fréquence v_1 en fonction de ΔS^* :

$$(29) \quad v_1 = \chi \left(\frac{kT}{h} \right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{k} \right)$$

Remarques:

a.- Comme il est difficile de connaître la valeur réelle de χ , qui peut être différente de 1, on l'inclut dans le terme exponentiel de l'entropie en définissant la valeur expérimentale de l'entropie d'activation par:

$$(30) \quad \Delta S_{\text{exp}}^* = \Delta S^* + k \text{Log} \chi$$

b.- En pratique, on utilise le facteur de fréquence v_{1p} calculé à la température $T = T_p$ pour laquelle la vitesse de désorption est maximale:

$$(31) \quad v_{1p} = \left(\frac{kT_p}{h} \right) \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{exp}}^*}{k} \right)$$

II.2 Réaction de désorption d'ordre 2

A titre d'exemple, une réaction de désorption d'ordre $n = 2$ peut être schématisée par le regroupement de deux atomes A de même nature, initialement adsorbés sur des sites voisins et identiques, et qui désorbent pour former une molécule diatomique A_2 .

Par analogie avec le cas $n = 1$ traité précédemment, on peut également définir une constante d'équilibre entre les réactifs et les complexes activés par:

$$(32) \quad K_2^* = \frac{(C^*/C_0)}{(C/C_0)^2} = \frac{C^*C_0}{C^2} = \frac{f^*}{f_a^2} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$$

Un calcul identique à celui réalisé dans le cas $n = 1$, donne les expressions de la vitesse de désorption du second ordre:

- sous la forme d'une loi d'Arrhénius:

$$(33) \quad V_2 = -\frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$$

où le facteur k_2 , qui s'exprime en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, est donné par:

$$(34) \quad k_2 = \frac{\chi}{C_0} \left(\frac{kT}{h}\right) \frac{f^*}{f_a^2}$$

Le facteur de fréquence ν_2 calculé à $T = T_p$, s'obtient en multipliant k_2 par la concentration C_0 :

$$(35) \quad \nu_{2p} = k_2(T_p)C_0 = \chi \left(\frac{kT_p}{h}\right) \frac{f^*}{f_a^2}$$

- en fonction des grandeurs thermodynamiques:

$$(36) \quad v_2 = - \frac{dC}{dt} = \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{C^2}{C_0} \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{exp}}^*}{k} \right) \exp\left(- \frac{\Delta H^*}{kT} \right)$$

où $\Delta H^* = E_d$ et $\Delta S_{\text{exp}}^* = \Delta S^* + \text{Log}\chi$ avec:

$$(37) \quad \Delta S^* = k \text{Log} \left(\frac{f^*}{f_a^2} \right)$$

Le facteur de fréquence v_{2p} , à la température T_p , a la même expression que v_{1p} en fonction de ΔS_{exp}^* , à savoir:

$$(37) \quad v_{2p} = \left(\frac{kT_p}{h} \right) \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{exp}}^*}{k} \right)$$

II.3. Influence du facteur de fréquence

Les réactions dites "normales" sont celles pour lesquelles la valeur du facteur de fréquence v_n , défini par (31) ou (35) selon que $n = 1$ ou $n = 2$, est de l'ordre de $kT_p/h \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Dans ce cas, la valeur de l'entropie expérimentale est $\Delta S_{\text{exp}}^* \approx 0$.

Si $v_n \ll \frac{kT_p}{h}$, la réaction est lente et ΔS_{exp}^* est négative: la structure des complexes activés est plus ordonnée que celle des réactifs. Dans le cas où $v_n \gg \frac{kT_p}{h}$, la réaction de désorption est rapide; on obtient alors une valeur positive de ΔS_{exp}^* : la structure des complexes activés est plus désordonnée que celle des réactifs.

Pour mieux illustrer l'influence de v_n , nous avons représenté sur les figures ci-dessous les variations (théoriques) de la vitesse de désorption en fonction de la température pour trois valeurs distinctes de v_n , dans le cas $n = 1$ et $n = 2$. Les paramètres introduits dans le programme de simulation sont, dans les deux cas: $E_d = 1.5 \text{ eV}$, $C_0 = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et $\beta = dT/dt = 2 \text{ K/min}$.

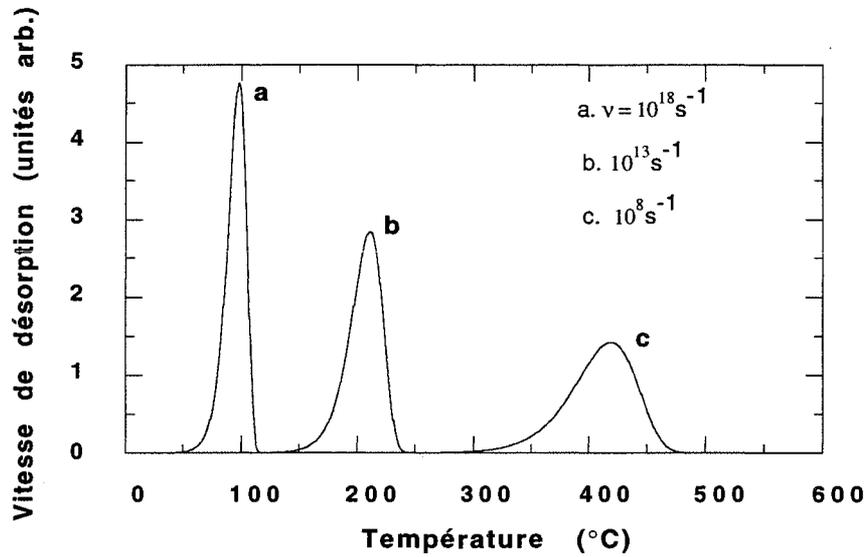


Figure 2.a: influence du facteur de fréquence sur l'allure du spectre TDS dans le cas $n = 1$

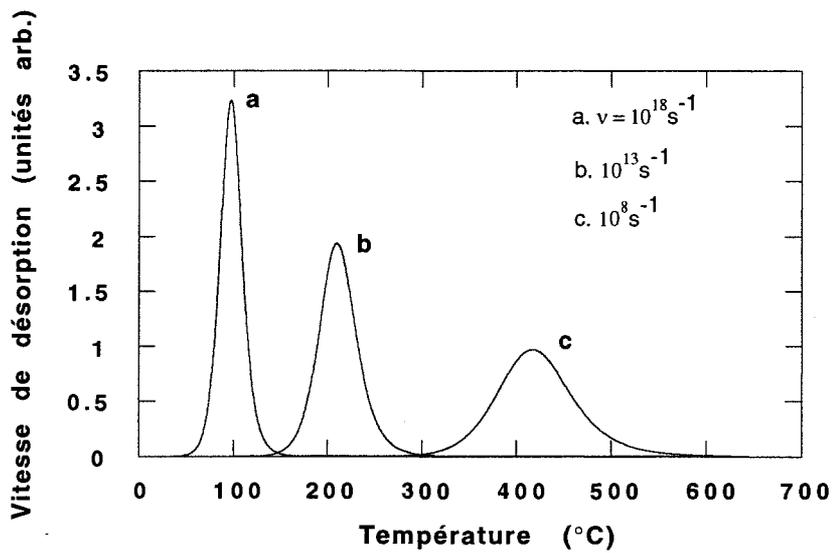


Figure 2.b: influence du facteur de fréquence sur l'allure du spectre TDS dans le cas $n = 2$

Le calcul de l'entropie ΔS_{exp}^* , d'après les relations (31) et (38), donne les valeurs suivantes dans les deux cas $n = 1$ et $n = 2$ (tableau 1).

ν (s ⁻¹)	10 ¹⁸	10 ¹³	10 ⁸
kT_p/h (s ⁻¹)	7.6×10 ¹²	~10 ¹³	1.4×10 ¹³
ΔS_{exp}^* (eV/K)	~10 ⁻³	0	-10 ⁻³

Tableau 1: valeurs de l'entropie expérimentale de désorption pour différentes valeurs du facteur de fréquence dans les cas $n = 1$ et $n = 2$

II.4. Validité des hypothèses sur le coefficient de transmission

II.4.1. Ordre de grandeur de χ

Le plus souvent, dans les études de spectroscopie de désorption, le coefficient de transmission χ est supposé égal à l'unité ou sa valeur n'est tout simplement pas mentionnée. En fait, ce coefficient peut prendre des valeurs différentes de 1 dans certains cas.

Considérons une réaction lente de désorption du premier ordre pour simplifier, le raisonnement restant valable dans le cas d'une réaction du second ordre. Cette réaction est caractérisée par $\nu_1 \ll 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ou encore $\chi \frac{f^*}{f_a} \ll 1$. La faible valeur de ν est généralement imputée à la faible valeur du rapport f^*/f_a et par conséquent à celle de l'entropie $\Delta S^* = k \text{Log}(f^*/f_a)$. Néanmoins, il peut exister des situations où c'est le coefficient χ qui est très inférieur à 1. En particulier, dans le cas extrême de la formation d'une molécule H₂ à partir de deux atomes H dans le vide, χ prend des valeurs très faibles: $10^{-14} \leq \chi \leq 10^{-13}$. En présence d'un troisième corps (surface solide par exemple), χ devient plus important mais pas nécessairement égal à 1. Le tableau 2 donne des valeurs possibles de χ , f^*/f_a et ν pour les trois types de réaction.

type de réaction	χ	f^*/f_a	ν (s ⁻¹)
normale	~ 1	~ 1	~ 10 ¹³
rapide	~ 1	max. ~ 100	max. ~ 10 ¹⁵
lente	min. ~ 10 ⁻¹³	min. ~ 10 ⁻⁵	min. ~ 10 ⁻⁵

Tableau 2: valeurs possibles de χ , de f^/f_a et de ν pour les trois types de réactions*

II.4.2. Cas où χ dépend de la température

Nous allons maintenant examiner l'influence de la dépendance de χ par rapport à T, sur la cinétique de désorption. Pour simplifier, on considère le cas d'une réaction de désorption du premier ordre. L'équation (26) régissant ce processus est écrite sous la forme suivante:

$$(39) \quad - \frac{1}{C} \frac{dC}{dt} = \chi \left(\frac{kT}{h} \right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{k} \right) \exp\left(- \frac{\Delta H^*}{kT} \right)$$

La validité de la théorie d'Eyring peut être simplement vérifiée en traçant $\text{Log} \left[- \frac{1}{C} \left(\frac{h}{kT} \right) \frac{dC}{dt} \right]$ en fonction de $1/T$. Si les grandeurs $\Delta S_{\text{exp}}^* = \Delta S^* + k \text{Log} \chi$ et ΔH^* sont bien définies et constantes dans le domaine de températures pris en considération, le tracé sera un segment de droite de pente $-\Delta H^*/k$ et d'ordonnée à l'origine: $\text{Log} \chi + \Delta S^*/k$.

Si χ est une fonction de T, la détermination graphique donnera des valeurs apparentes ΔH_{app}^* et ΔS_{app}^* dont la signification physique n'est pas évidente. Il faut remarquer que si ΔS^* dépend de T, un effet identique est obtenu. Pour cette raison, nous supposerons que l'entropie est *indépendante* de la température.

Nous avons représenté sur la figure 3, la variation de $\text{Log} \left[- \frac{1}{C} \left(\frac{h}{kT} \right) \frac{dC}{dt} \right]$ en fonction de $1/T$ pour une réaction hypothétique dans deux cas de figure: χ constant et χ variant avec la température. Pour l'expérimentateur, chacun des deux segments de droite est une preuve de la validité de la théorie d'Eyring mais dans un cas, les valeurs réelles de l'enthalpie et de l'entropie d'activation sont déterminées alors que dans l'autre, des valeurs apparentes différentes sont calculées. Les relations entre ces diverses grandeurs, pour toute température T_m appartenant au domaine d'étude, sont données par:

$$(40) \quad \Delta H_{\text{app}}^* = \Delta H^* - k \frac{d \text{Log} \chi}{d(1/T)}$$

et

$$(41) \quad \Delta S_{\text{app}}^* = \Delta S^* - \frac{k}{T_m} \frac{d \text{Log} \bar{\chi}}{d(1/T)}$$

D'où :

$$(42) \quad \Delta H_{app}^* - \Delta H^* = T_m (\Delta S_{app}^* - \Delta S^*)$$

Cette dernière relation entre les grandeurs thermodynamiques réelles et apparentes est appelée relation de compensation parce que, d'après (40), si $\Delta H_{app}^* < \Delta H^*$ (ce qui tend à accroître la vitesse de désorption) alors ΔS_{app}^* est plus négative (d'après (41)), ce qui tend à la diminuer. La relation (42) peut se mettre sous la forme:

$$(43) \quad \frac{\Delta S^*}{k} - \frac{\Delta H^*}{kT_m} = \frac{\Delta S_{app}^*}{k} - \frac{\Delta H_{app}^*}{kT_m}$$

ce qui permet d'exprimer l'équation (39) sous la forme équivalente :

$$(44) \quad \left[- \frac{1}{C} \frac{dC}{dt} \right]_{T_m} = \chi(T_m) \left(\frac{kT_m}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S_{app}^*}{k} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H_{app}^*}{kT} \right)$$

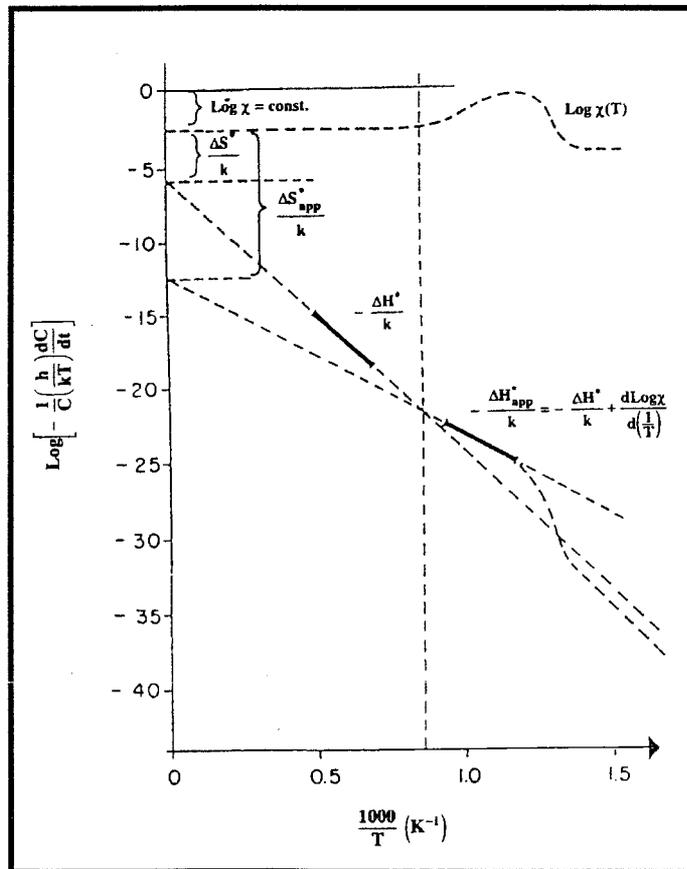


Figure 3

Expression du facteur de fréquence apparent

Dans le cas d'une réaction de désorption du premier ordre, le facteur de fréquence est donné par $v_1 = \chi \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{f^*}{f_a} = \chi \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^*}{k} \right)$. Si $\chi = \chi(T)$, alors

$$(45) \quad v_1 = v_{1_{app}} = \chi(T) \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S_{app}^*}{k} \right)$$

ou encore, en remplaçant ΔS_{app}^* par son expression (41), il vient:

$$(46) \quad v_{1_{app}} = \chi(T) \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^*}{k} \right) \exp \left(- \frac{1}{T} \frac{d \log \chi}{d(1/T)} \right)$$

Si on suppose que $\chi(T)$ peut se mettre sous la forme exponentielle suivante:

$$(47) \quad \chi(T) = \chi_0 \exp \left(- \frac{a}{T} \right)$$

alors, le facteur de fréquence apparent (éq. 45) aura pour expression:

$$(48) \quad v_{1_{app}} = \chi_0 \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^*}{k} \right) = \chi_0 \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{f^*}{f_a}$$

Comme le montre la figure 4, χ_0 peut être de plusieurs ordres de grandeur inférieur à χ . Ainsi, une variation modeste de χ dans le domaine de températures considéré peut être à l'origine d'un facteur de fréquence apparent très faible bien que, ni les valeurs du coefficient de transmission, ni celles du rapport f^*/f_a ne sont particulièrement faibles.

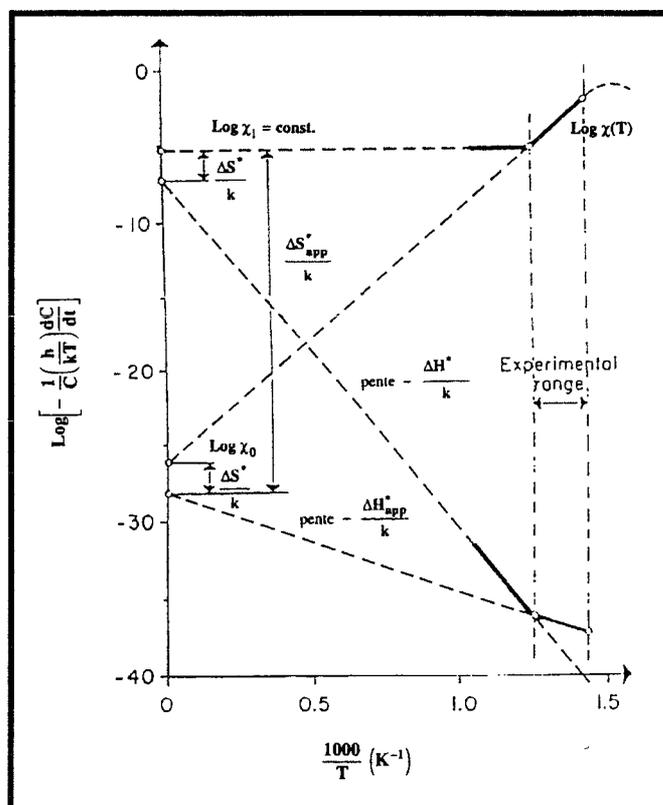


Figure 4

En résumé, nous venons de montrer que, dans le cas d'une réaction de désorption lente, la variation de χ avec la température pouvait avoir une grande influence sur le calcul du facteur de fréquence ν_1 et les grandeurs thermodynamiques ΔH^* et ΔS^* . En effet, si $\chi = \chi(T)$, on détermine en réalité une valeur ν_{1app} du facteur de fréquence qui peut être très faible devant la valeur réelle ν_1 et des valeurs ΔH_{app}^* et ΔS_{app}^* différentes des véritables grandeurs ΔH^* et ΔS^* . Néanmoins, une relation de compensation existe entre les grandeurs thermodynamiques réelles et apparentes qui fait que l'on mesure une même enthalpie libre de désorption $\Delta G_{app}^* = \Delta G^*$.

Nom: HADJ ZOUBIR

Prénom: Nasreddine

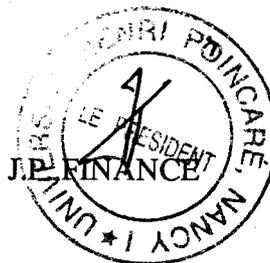
DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I

en SCIENCES & GÉNIE DES MATÉRIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 28 SEP. 1995 n° 339

Le Président de l'Université



RÉSUMÉ

Ce mémoire est consacré à l'étude des liaisons Si-H dans le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et le silicium poreux. Deux techniques de caractérisation bien adaptées à ce genre d'étude ont été utilisées: la spectrométrie de désorption thermique (TDS) et la spectrométrie d'absorption infrarouge.

Le silicium amorphe est déposé par évaporation réactive, en présence d'un plasma ECR d'hydrogène, sur des substrats maintenus à une température $T_s \geq 20^\circ\text{C}$. Cette technique d'hydrogénation a l'avantage de pouvoir modifier l'énergie des ions en changeant la tension de polarisation V_s du substrat. Pour des températures $T_s \leq 120^\circ\text{C}$, les couches amorphes sont poreuses et incorporent une quantité importante d'oxygène. L'hydrogène est principalement lié aux atomes de Si dans des groupements $(\text{SiH}_2)_n$. La structure de ces couches devient plus dense à mesure que la température du substrat augmente. A $T_s = 360^\circ\text{C}$, la contamination par l'oxygène est éliminée et seules les groupements SiH sont présents. Un phénomène de densification apparaît également dans des couches préparées en présence de deutérium lorsque la tension de polarisation du substrat est fixée à 235V.

Le silicium poreux est préparé par trempage de substrats de Si cristallin, préalablement abrasés, dans une solution chimique NaNO_2/HF . L'analyse TDS de ce matériau montre, qu'en plus de l'hydrogène moléculaire (H_2) qui désorbe à 400°C et 500°C , d'autres espèces sont également détectées à 360°C . Les plus intéressantes sont SiH_3 et SiF_3 dont le départ avant H_2 permet d'expliquer pourquoi la photoluminescence se dégrade aux faibles températures de recuit. Une étude du vieillissement à l'air de ces couches montre une augmentation de l'intensité du signal de photoluminescence. La spectrométrie de désorption thermique, complétée par une étude infrarouge, a permis d'attribuer cette amélioration de la photoluminescence à une meilleure passivation des liaisons pendantes en surface par les agents oxydants de l'air, O_2 et H_2O .

Mots-Clefs:

Silicium amorphe - Évaporation réactive - Spectrométrie de désorption thermique - Spectrométrie d'absorption infrarouge - Liaisons silicium-hydrogène - Silicium poreux - Photoluminescence - Oxydation douce.