

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Oran 1, Ahmed Ben Bella
Institut des Sciences et Techniques Appliquées

Thème

Analyse des propriétés physiques des couches minces de silicium
déposées par pulvérisation cathodique

Par FELLOUH Fatima

Mémoire présenté à l'institut des sciences et techniques appliquées
En vue de l'obtention du diplôme de Master professionnelle IM

Soutenu le 22 juin 2026 devant le jury composé de

M^r BENLAKEHAL Djamel

Président

M^{me} DAHO Nour El Houda

Examinatrice

M^{me} DJOUMI Siham

Encadreur

Année universitaire : 2025/2026

Remerciements

Je remercie Allah, le Tout-Puissant, de m'avoir accordé la santé, la patience et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail et achever ce mémoire.

J'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma chère mère pour son soutien moral, sa patience et ses encouragements constants tout au long de mon parcours. J'ai également une pensée pleine d'amour et de reconnaissance pour mon défunt père, qu'Allah lui accorde Sa miséricorde, qui a toujours été une source d'inspiration pour moi.

Je tiens à remercier vivement mon encadrante, **Madame DJOUMI Siham**, pour sa disponibilité, ses précieux conseils et son accompagnement tout au long de la réalisation de ce travail.

Je n'oublie pas d'adresser mes remerciements à mes chères amies et amis : **Ferdous, Khadidja, Mariam, Marwa, Laya, Zahia et Mohamed** pour leur soutien, leur aide et les moments de partage durant cette année.

Je tiens également à remercier les membres du jury :

- M^r BENLAKEHAL Djamel
- M^{me} DAHO Nour El Houda

Résumé

Les couches minces de silicium occupent une place importante dans le domaine des matériaux semi-conducteurs, en raison de leurs nombreuses applications dans les dispositifs électroniques et photovoltaïques. Cependant, l'optimisation de leurs propriétés physiques et optiques reste un défi majeur, car celles-ci dépendent fortement des conditions de dépôt et des paramètres expérimentaux.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés optiques et structurales des couches minces de silicium élaborées par pulvérisation cathodique (RF sputtering). Ce travail s'inscrit dans le cadre des recherches visant à améliorer la qualité des couches minces et à comprendre l'influence des paramètres de dépôt sur leurs caractéristiques.

Les couches ont été déposées sous différentes conditions expérimentales, en particulier en variant la puissance RF et la température de substrat. Afin de caractériser ces couches, plusieurs techniques ont été utilisées, notamment la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie infrarouge (FTIR). L'analyse des spectres obtenus a permis de déterminer des paramètres importants tels que l'épaisseur, l'indice de réfraction et le gap optique.

Les résultats expérimentaux montrent que la variation de la puissance RF a une influence significative sur les propriétés optiques des couches minces de silicium. Une amélioration de la qualité des films a été observée dans certaines conditions, ce qui permet d'identifier les paramètres optimaux pour l'élaboration de couches performantes.

Ces résultats confirment l'importance du contrôle des conditions de dépôt dans l'optimisation des propriétés des couches minces, et ouvrent des perspectives intéressantes pour leur utilisation dans des applications électroniques et optoélectroniques.

Tables de matières

Remerciements.....	1
Résumé.....	2
Liste des abréviations.....	5
Liste des tableaux.....	7
Liste des figures	8
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur le silicium.....	10
I.1. Introduction.....	10
I.2. Le silicium	10
I.3. Les types de silicium.....	11
I.3.1. Le silicium monocristallin :	11
I.3.2 Le Silicium amorphe (a-Si) :	12
I.3.3. Le silicium amorphe hydrogéné a-Si:H:.....	15
I.3.4. Le silicium micro/nanocristallin hydrogéné (μ /nc -Si:H).....	16
I.4.Conclusion	20
Chapitre II : Techniques expérimentales	27
II.1. Introduction	27
II.2. Méthodes générales de dépôt de Silicium en couches minces :	27
II.2.1 Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)	27
II.2.2 Dépôt physique en phase vapeur (PVD) :	30
II.3. La pulvérisation cathodique :	30
II.3.1 Historique :	30
II.3.2 Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique :	31
II.3.3 Mécanisme de pulvérisation :	32
II.3.4 Types de pulvérisation :	33
II.3.5 Effet magnétron :	34
II.4 Techniques de caractérisations	35
II.4.1 Transmission optique (TO)	35

II.5. Spectroscopie d'absorption infrarouge :	41
II.5.1. Mode des vibrations des liaisons Si-H:	42
II.5.2. Procédure de traitement des spectres infrarouge :	43
II.6. Conclusion.....	47
<i>CHPITRE III</i>	48
Résultats et discussions.....	48
Chapitre III : Résultats et Discussions	49
III.1. Conditions de dépôt des échantillons.....	49
III.1.1. Préparation des substrats :	49
III.1.2. Dépôt du couches minces de n-Si:H:	49
III.1.3. Conditions de dépôt des échantillons étudiés :	50
III.2. Caractérisation par Spectroscopie UV -Visible	51
III.2.1. Analyse des spectres de transmission	51
III.3. Méthodologie de détermination de l'épaisseur et de l'indice de réfraction	52
III.3.1. Calcul de l'indice de réfraction (n).....	52
III.3.2. Calcul de l'épaisseur (d).....	52
III.3.3. Calcul vitesse de dépôt.....	53
III.4. Résultats de l'épaisseur et vitesse de dépôt	53
III.6. Étude de l'indice de réfraction et Modèle de Cauchy.....	54
III.6.1. Analyse de la dispersion de l'indice $n(\lambda)$	54
III.6.2. Détermination de l'indice statique (n_0) par le modèle de Cauchy	55
III.7. Étude du gap optique (E_g).....	57
III.8. Caractérisation par Spectroscopie FTIR	60
III.8.1 Exploitation d'un spectre infrarouge :	60
III.8.2. Évolution des bandes d'absorption en fonction de la puissance RF.....	64
III.8.3. Concentration de l'hydrogène lié :	69
Conclusion générale et perspectives	50

Liste des abréviations

Silicium amorphe	a-Si:H :
Silicium amorphe hydrogéné	a-Si
Silicium cristallin	c-Si
Silicium microcristallin hydrogéné	μc-Si:H :
Silicium nanocristallin hydrogéné	nc-Si:H :
Silicium polymorphe hydrogéné	pm-Si:H :
Radio Frequency (Radiofréquence)	RF
Direct Current (Courant continu)	DC
Physical VaporDeposition	PVD
Chemical VaporDeposition	CVD
Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition	PECVD
Low Pressure Chemical Vapor Deposition	LPCVD
Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition	APCVD
Hot Wire Chemical Vapor Deposition	HWCVD
Homogeneous Metal Organic Chemical Vapor Deposition	HMOCVD
Photo Assisted Chemical Vapor Deposition	PACVD
Fourier Transform Infrared Spectroscopy	FTIR

Ultraviolet-Visible	UV-Visible
Transmission Optique	TO
Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Électronique	LPCMME
Bande de Valence	BV
Bande de Conduction	BC
Énergie du gap	Eg
Température du substrat	Ts
Électron-volt	eV
Angström	Å

Liste des tableaux

Table 1: Paramètres de dépôt des échantillons préparés par la technique de pulvérisation cathodique.	50
Table 2: Paramètres déduits des mesures de transmission optique.....	59
Table 3: Concentration de l'hydrogène lié de nos échantillons.	69

Liste des figures

Figure I.1: Représentations bidimensionnelles de la structure amorphe (a) et cristalline (b).....	11
Figure I.2: Bandes d'énergie dans le silicium	12
Figure I.3: Structure du silicium amorphe hydrogéné: des atomes d'hydrogène passivent la plupart des liaisons pendantes	14
Figure I. 4: Diagramme schématique de bandes des semi-conducteurs amorphes.....	14
Figure I. 5: Configurations structurales possibles de l'hydrogène dans a-Si-H	15
Figure I.6: Représentation schématique de silicium nanocristallin	17
Figure I.7: Schéma de la croissance d'une couche nano/microcristalline	18
Figure I.8: Coefficients d'absorption typiques de c-Si, a-Si-H et μ c -Si-H.....	19
Figure I.9: Spectre solaire AM1.5 (1000 W/m ²) en fonction de la longueur d'onde	19
Figure II.1 : Schéma du mécanisme de collision lors de la pulvérisation cathodique.....	31
Figure II. 2: Différentes régimes de pulvérisation.	32
Figure II. 3: Représentation schématique d'une cathode magnétron.	34
Figure II.4: Réflexion et transmission de la lumière d'une couche mince.	35
Figure II. 5: Spectre de transmission optique d'une couche de a-Si:H déposée sur le verre.	36
Figure II. 6: Comparaison entre les valeurs expérimentales de la partie réelle de l'indice de réfraction.	40
Figure II. 7: Variation de $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons incidents $\hbar\omega$	41
Figure II. 8: Modes de vibration du n-Si:H.....	43
Figure II.9: Spectre typique de transmission infrarouge.....	44
Figure III.1: Bain ultra-son.....	49
Figure III. 2 : Bâti du pulvérisateur cathodique magnétron R.F du Laboratoire LPCMME.....	49
Figure III.3 : Spectres de transmission UV-Visible des couches minces de silicium déposées à des différentes puissances RF (175W, 200W et 250W).....	51
Figure III. 4 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance RF	54

Figure III. 5 :Variations de l'indice de réfraction n en fonction de la longueur d'onde λ pour différentes puissances RF.....	55
Figure III. 6 : Représentation de l'indice de réfraction n en fonction de $1/\lambda^2$ pour différentes puissances RF (Modèle de Cauchy).....	56
Figure III. 7 : Représentation graphique de l'évolution de l'indice de réfraction statique en fonction de la puissance de dépôt.....	57
Figure III. 8 : Détermination du gap optique (E_g) par la méthode de Tauc	58
Figure III. 9 : Représentation graphique de l'évolution du gap optique (E_g) en fonction de la puissance de dépôt RF.	59
Figure III.10 : Spectres de transmission (en %) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) pour différentes puissances de dépôt.....	61
Figure III. 11 : Les bandes d'absorption liées aux modes wagging et stretching pour l'échantillon déposé à 175W.....	62
Figure III. 12: Les bandes d'absorption liées aux modes wagging et stretching pour l'échantillon déposé à 200 W.....	63
Figure III. 13: Les bandes d'absorption liées aux modes wagging et stretching pour l'échantillon déposé à 250 W.....	63
Figure III. 14: Décomposition de mode wagging (175W).....	64
Figure III. 15: Décomposition de mode wagging (200W).....	65
Figure III. 16 : Décomposition de mode wagging. (250W).....	66
Figure III. 17: Décomposition de mode stretching(175W).....	67
Figure III. 18: Décomposition de mode stretching (200W).....	67
Figure III. 19 : Décomposition de mode stretching(250W).....	68
Figure III.20: Spectres de transmission UV-Visible des couches minces de silicium déposées à T_{amb} et 175°C	70
Figure III.21: Spectres de transmission (en %) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) pour les échantillons déposés à T_{amb} et 175°C	71
Figure III.22: Déconvolution du mode de vibration wagging pour l'échantillon déposé à 175°C	72

INTRODUCTION

Introduction générale

Les semi-conducteurs possèdent la capacité unique de se comporter tantôt comme des conducteurs électriques, tantôt comme des isolants, selon les conditions physiques auxquelles ils sont soumis. Pour cerner les raisons de cette dualité, il faut se plonger dans la physique des bandes et la mécanique quantique ¹. Malgré cette complexité, ces matériaux constituent aujourd'hui la pierre angulaire de tous les composants électroniques et optoélectroniques intégrés dans les technologies de pointe : informatique, télécommunications, et conversion de l'énergie solaire ².

Parmi cette vaste famille, le silicium (Si) demeure le matériau le plus emblématique et le plus utilisé. Si la production de cellules solaires repose historiquement sur le silicium cristallin, le coût élevé des équipements et des procédés de purification reste un frein majeur. Pour s'affranchir de ces limitations économiques, les efforts de recherche se sont intensifiés vers l'étude et le développement des couches minces de silicium.³

Cependant, les propriétés de ces couches minces dépendent fortement et de manière critique des techniques de dépôt employées. Parmi les méthodes d'élaboration, la **technique de pulvérisation cathodique** (notamment en mode Radiofréquence - RF) se distingue par sa capacité à produire des films minces homogènes avec un contrôle rigoureux de la microstructure ⁴. Dans ce contexte, la compréhension de l'influence de la puissance injectée sur la qualité des films déposés constitue une étape fondamentale.

Objectif du travail : Ce travail de recherche s'inscrit précisément dans cette dynamique. Nous visons à étudier les propriétés optiques et structurales de couches minces de silicium élaborées par la

¹ Sze, S. M., & Lee, M. K. *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons (2012).

² Street, R. A. *Technology and Applications of Amorphous Silicon*, Springer (2000).

³ Shah, A. V. *Thin-film silicon solar cells*, EPFL Press (2010).

⁴ Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. *Thin Film Sputtering Technology and Applications*, William Andrew (2004).

Introduction

technique de pulvérisation cathodique. Nous nous intéressons particulièrement à l'influence de la puissance Radiofréquence (RF) et la température de substrat sur ces propriétés. À travers des analyses systématiques, notre but est d'extraire les principaux paramètres physiques clés tels que l'épaisseur, l'indice de réfraction et le gap optique à l'aide des spectroscopies UV-Visible et FTIR, afin de déterminer les conditions de dépôt optimales.

Enfin, ce manuscrit est structuré en trois chapitres principaux :

- **Le premier chapitre** traite des aspects généraux du silicium et de la physique des semi-conducteurs.
- **Le deuxième chapitre** présente les méthodes d'élaboration des couches minces et les techniques de caractérisation utilisées.
- **Le troisième chapitre** est consacré à la présentation et à la discussion des résultats.

Puis nous clôturons ce manuscrit par une conclusion générale et des perspectives.

C H A P I T R E I

Généralités sur le silicium

Chapitre I : Généralités sur le silicium

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter un bref rappel concernant les propriétés structurales et électroniques des différentes formes du silicium (monocristallin, amorphe, nano/microcristallin, ...).

I.2. Le silicium

Le silicium est un élément chimique de la famille des cristallogènes, il est représenté par le symbole « Si » et possède le numéro atomique 14. Il est le deuxième élément le plus abondant dans la croûte terrestre, avec une proportion de 27,80 % en masse, après l'oxygène.

Il ne peut pas être utilisé directement sous sa forme pure dans la vie quotidienne, car il se trouve essentiellement sous forme de **silice** (SiO_2), présente dans le sable, ou sous forme de **silicates**, qui sont des composés dérivés de la silice et constituent une grande partie des minéraux de la croûte terrestre, représentant environ 97 % de celle-ci.

Grâce à ses propriétés de semi-conducteur, il joue un rôle fondamental dans la fabrication des composants électroniques. Cependant, ces applications exigent un silicium d'une très grande pureté, ce qui rend son processus de production particulièrement coûteux.

Historiquement, un silicium impur a été isolé vers 1820 par le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius, mais ce n'est qu'en 1854 que le Français Henri Sainte-Claire Deville a réussi à produire un silicium cristallin et plus pur.

Comme de nombreux éléments, le silicium peut exister à température ambiante sous différentes structures selon le procédé de fabrication utilisé. Les deux formes extrêmes sont l'état amorphe et l'état cristallin (monocristallin ou multicristallin).

Chapitre I : Généralités sur le silicium

- **État cristallin** : il Cela correspond à une organisation régulière des atomes au sein d'un cristal. Ces derniers sont disposés de façon périodique dans l'espace, selon les opérations de symétrie du groupe d'espace, ce qui donne naissance à une structure cristalline ordonnée.(figure I.1.a).
- **État amorphe** : dans cette configuration, les atomes ne présentent aucun ordre à moyenne et à grande distance. Toutefois, un certain ordre local peut subsister (figure I.1.b).

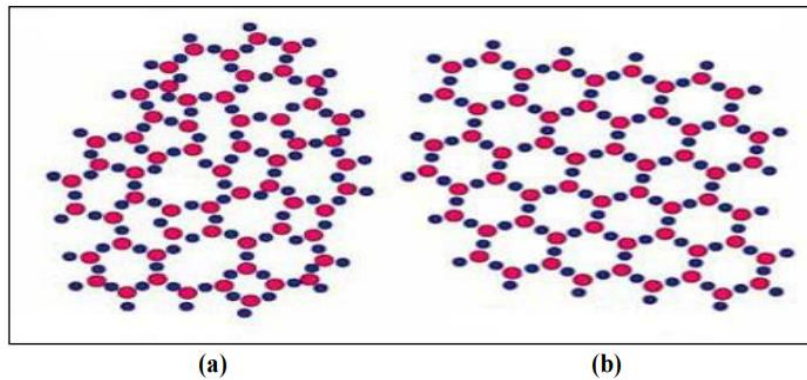


Figure I.1: Représentations bidimensionnelles de la structure amorphe (a) et cristalline (b).

I.3. Les types de silicium

Comme de nombreux éléments, le silicium peut exister sous différentes formes structurales, dont les deux cas extrêmes sont l'état cristallin et l'état amorphe.

I.3.1. Le silicium monocristallin :

Le silicium monocristallin (ou cristal de silicium « c-Si ») se caractérise par un ordre structural à longue distance. Dans un cristal idéal, les atomes de silicium sont arrangés aux nœuds d'un réseau cubique à faces centrées, où la moitié des sites tétraédriques est occupée. La distance interatomique est d'environ 2,37 Å.

Les liaisons entre atomes voisins présentent une hybridation de type sp^3 , avec un angle de liaison proche de $109^\circ 28'$. Ce type de liaison correspond à des états électroniques fortement couplés, dont les niveaux d'énergie se combinent pour former des bandes permises et interdites, donnant naissance à la structure de bandes du cristal.

Chapitre I : Généralités sur le silicium

Le silicium cristallin se distingue par un gap énergétique indirect d'environ 1,12 eV à température ambiante. Il présente une bonne absorption des phonons, une bande de valence complètement remplie et une bande de conduction vide, ce qui limite ses applications directes en optoélectronique comme les LED ou les lasers, car son émission lumineuse est très faible, surtout dans l'infrarouge.

Cependant, il reste un matériau essentiel pour la microélectronique. La fabrication de dispositifs repose sur des substrats monocristallins de haute pureté, notamment le silicium, le germanium ou l'arséniure de gallium. Pour le silicium, les principales techniques d'obtention de lingots monocristallins sont la fusion de zone et la méthode de Czochralski, permettant de produire des cristaux de grande taille (jusqu'à 300 mm de diamètre) et de haute qualité.

Enfin, le silicium monocristallin est largement utilisé en photovoltaïque, avec des rendements pouvant dépasser 15 %.

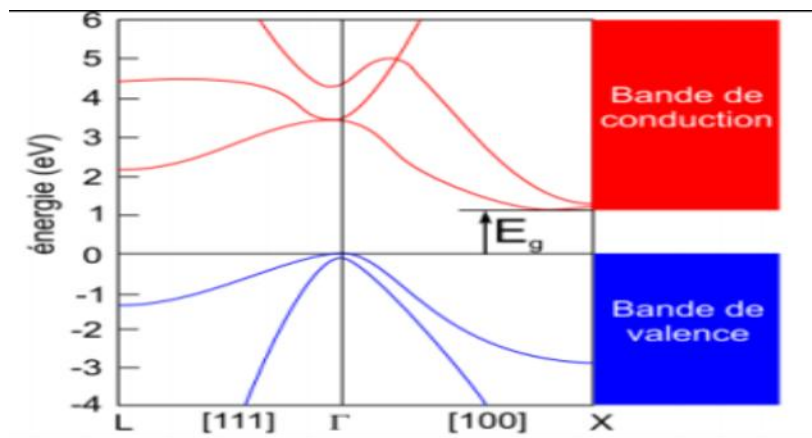


Figure I.2: Bandes d'énergie dans le silicium ⁵

I.3.2 Le Silicium amorphe (a-Si) :

Le silicium amorphe se présente sous forme de couche mince. Son caractère amorphe lui confère un désordre structural, avec une organisation en tétraèdres légèrement déformés, reliés de manière

⁵C. A. Hogarth (éd.), Interscience Publishers, New York, (1965).

Chapitre I : Généralités sur le silicium

continue mais aléatoire. Il s'agit donc d'un silicium non cristallin, dans lequel les atomes ne sont pas disposés de façon ordonnée.

La description de ce matériau repose sur la nature des liaisons chimiques : un ordre à courte distance est conservé, tandis que l'ordre à longue distance est absent. Chaque atome de silicium reste lié à quatre voisins par des liaisons covalentes Si-Si, mais les distances interatomiques ne sont pas uniformes et les angles de liaison varient légèrement autour des valeurs moyennes observées dans le cristal.

Ce désordre structural entraîne l'apparition de queues de bandes de conduction et de valence ⁶ dans la densité d'états du matériau. La dispersion augmente avec la distance, si bien qu'au-delà de quatre à cinq distances interatomiques, la position des atomes devient aléatoire. Une part importante des liaisons covalentes est alors rompue, ce qui génère des électrons non appariés. Ces défauts sont appelés liaisons pendantes (« dangling bonds »), caractérisées par la présence d'un électron célibataire. Ces liaisons jouent un rôle déterminant dans le comportement du matériau.

Dans le silicium amorphe non hydrogéné, la concentration de ces liaisons pendantes est de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} ⁷. Ces défauts introduisent des états électroniques au milieu du gap, rendant difficile, voire impossible, le dopage et l'utilisation du matériau.

Cependant, cet inconvénient peut être réduit en incorporant de l'hydrogène dans le silicium. Cette incorporation permet de passiver la majorité des liaisons pendantes (figure I. 3), ce qui améliore considérablement les propriétés du matériau. En effet, l'hydrogène diminue la densité de défauts jusqu'à des valeurs comprises entre 10^{15} et 10^{16} cm^{-3} , réduisant ainsi les états dans le gap et rétablissant les propriétés semi-conductrices du matériau.

C'est pour cette raison que ce matériau est appelé silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H).

⁶D. Adler, Solar Cells 2(1980) 199.

⁷G.W. Neudeck and A. K. Malhotra, J.Appl.Phys.46 (1975) 239.

Chapitre I : Généralités sur le silicium

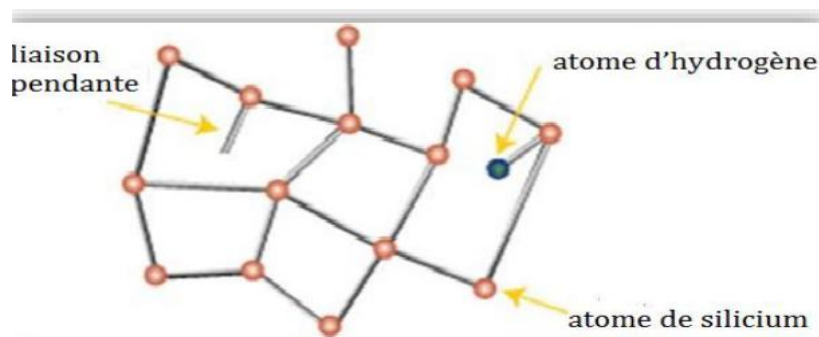


Figure I.3: Structure du silicium amorphe hydrogéné: des atomes d'hydrogène passivent la plupart des liaisons pendantes ⁸.

Lorsqu'un électron occupe un état situé au-dessus de la bande de valence (E_v) ou en dessous de la bande de conduction (E_c), sa fonction d'onde devient localisée, ce qui rend sa mobilité presque nulle. Dans ce cas, il n'est plus tout à fait exact de parler de bande interdite, en raison de la présence d'états dans le gap.

On appelle ainsi l'intervalle compris entre E_c et E_v , dans lequel les électrons sont immobiles, le « gap de mobilité » (figure I. 4). Pour le silicium amorphe hydrogéné, ce gap de mobilité est compris entre 1,90 eV ⁹ et 1,83 eV ¹⁰.

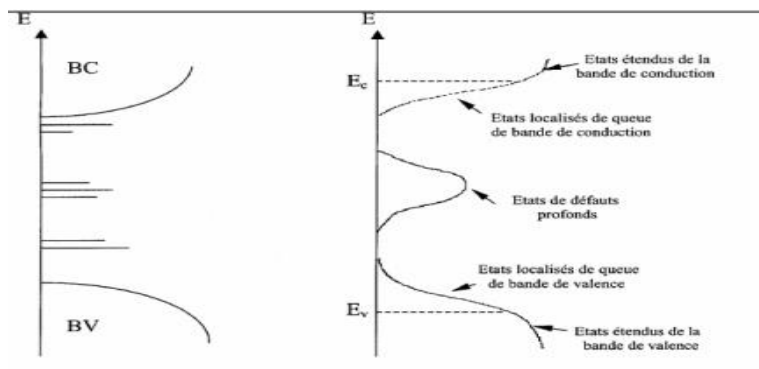


Figure I. 4: Diagramme schématisé de bandes des semi-conducteurs amorphes.

⁸J. Poortmans and V. Arkhipov, Thin Film Solar Cells, 2006. (Cité pages 8, 13, 15, 16 and 173).

⁹S.Lee, J. K. Arch, S. J. Fonash, C. R. Wronski, Proc. 21st IEEE-PVSEC (1990) 1624

¹⁰I. Cnen and Wronki, J. Non-Cryst. Solids 190 (1995) 58

I.3.3. Le silicium amorphe hydrogéné a-Si:H:

Historiquement, le silicium amorphe a été initialement élaboré par des méthodes telles que l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique. Toutefois, dès 1969, Chittick et al.¹¹ ont introduit une autre approche basée sur la décomposition du gaz silane au sein d'une décharge luminescente.

Le matériau obtenu par cette technique contenait de l'hydrogène, ce qui lui conférait des propriétés photoconductrices et permettait également son dopage.

De nos jours, une véritable industrie s'est développée autour du silicium amorphe hydrogéné et de ses alliages. Cette évolution s'explique en grande partie par la possibilité de déposer ce matériau à basse température sur divers types de substrats, tels que le verre, le métal ou encore le plastique.

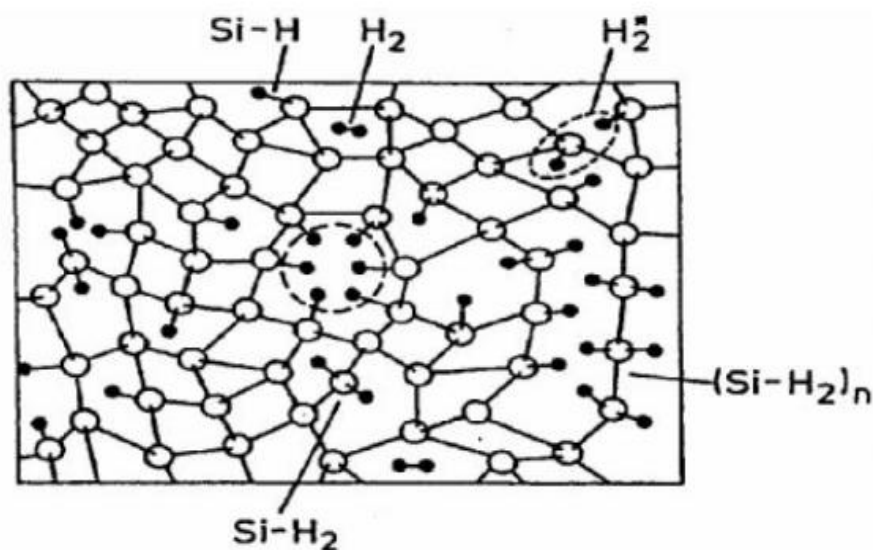


Figure I. 5: Configurations structurales possibles de l'hydrogène dans a-Si-H.

L'étude de l'hydrogène dans les semi-conducteurs a toujours été étroitement associée au développement des technologies électroniques et photovoltaïques. Ainsi, les effets de l'hydrogène sur

¹¹R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H. S. Sterling, J. Electrochem. Soc. 116, 77 (1969).

Chapitre I : Généralités sur le silicium

le silicium cristallin, tels que la passivation des défauts profonds ou la formation de complexes avec les dopants, ont fait l'objet de nombreuses recherches au cours des vingt dernières années ¹².

Par ailleurs, l'hydrogène a joué un rôle déterminant dans le développement du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). En effet, il a été démontré que l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice du silicium amorphe permet de réduire considérablement la densité de défauts dans la bande interdite ¹³ et de rendre possible son dopage ¹⁴.

Suite à ces avancées, scientifiques et industriels ont manifesté un intérêt croissant pour ce matériau ainsi que pour ses dérivés, tels que le silicium microcristallin, polymorphe et les différents alliages. Cet engouement s'explique principalement par son utilisation dans la conversion photovoltaïque du rayonnement solaire.

En outre, le silicium amorphe hydrogéné trouve des applications dans plusieurs domaines industriels, notamment dans les transistors à effet de champ, les transistors en couches minces utilisés pour l'adressage des pixels dans les écrans plats, la xérographie ainsi que dans les capteurs.

I.3.3.1 Rôle de l'hydrogène

L'hydrogène joue un rôle crucial dans l'amélioration des propriétés électroniques du silicium amorphe. Dans le a-Si non hydrogéné, la densité de liaisons non saturées peut atteindre 10^{19} – 10^{20} cm⁻³. L'incorporation d'environ 10 % d'hydrogène permet de neutraliser ces défauts en formant des liaisons Si–H, réduisant ainsi leur densité à 10^{15} – 10^{16} cm⁻³. Cette passivation améliore significativement la photoconductivité du matériau, le rendant particulièrement adapté aux applications photovoltaïques.

I.3.4. Le silicium micro/nanocristallin hydrogéné (μ /nc -Si:H)

Depuis les travaux fondateurs de Veprek et de ses collaborateurs en 1968, le silicium micro/nanocristallin hydrogéné (μ /nc-Si:H) s'est affirmé comme une alternative technologique

¹²Hydrogen in Semiconductors, editors M. Stutzmann, J. Chevallier. Series Editors: A. Frova and E. Tosatti. Sixth Trieste ICTP-IUPAP Semiconductor Symposium North- Holland (1990).

¹³M. H. Brodsky, D. Kaplan, J. Non-Cryst. Solids 32, 431-435 (1979)

¹⁴W.E. Spear, P. G. Lecomber, Solid. State Commun. 17, 1193 (1975) C. G. Van de walle, Y. Bar-Yam, and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. 60, 2761 (1988).

Chapitre I : Généralités sur le silicium

prometteuse au silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Ce matériau se caractérise par une structure biphasique constituée de cristallites de dimensions comprises entre 4 et 40 nm, dispersées au sein d'une matrice amorphe riche en hydrogène.

L'intérêt de ce semi-conducteur réside principalement dans sa conductivité électrique à l'obscurité (σ_d), significativement plus élevée que celle du silicium amorphe, avec des valeurs généralement comprises entre 10^{-7} et $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Par ailleurs, il présente une meilleure stabilité structurale et électronique lors d'expositions prolongées à l'illumination, ce qui constitue un avantage majeur pour les applications photovoltaïques et électroniques.

La synthèse du $\mu/\text{nc-Si:H}$ repose principalement sur plusieurs techniques de dépôt, notamment le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la pulvérisation cathodique ainsi que le recuit laser de couches initialement amorphes.

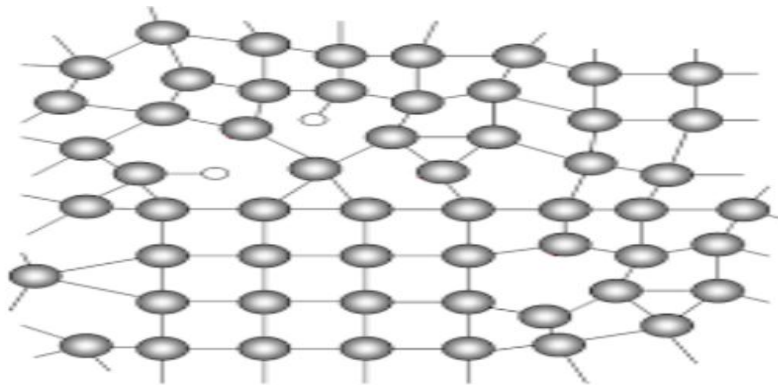


Figure I.6: Représentation schématique de silicium nanocristallin

La cinétique de croissance du ($\mu/\text{nc-Si:H}$) est pilotée par l'interaction de l'hydrogène atomique. Ce dernier agit comme un agent de structuration à travers trois mécanismes fondamentaux : l'augmentation de la mobilité des radicaux précurseurs (SiH_x), la gravure chimique (Etching) sélective des liaisons Si-Si faibles, et la promotion d'un réarrangement atomique vers un état de plus basse énergie favorisant l'ordre cristallin. Des analyses par ellipsométrie ont permis de modéliser ce développement en quatre zones de croissance colonnaire : une zone d'interface (incubation) souvent

Chapitre I : Généralités sur le silicium

amorphe, une zone de volume hautement cristallisée, une zone de sous-surface réactive et une couche de rugosité superficielle nait de la coalescence incomplète des colonnes ¹⁵.

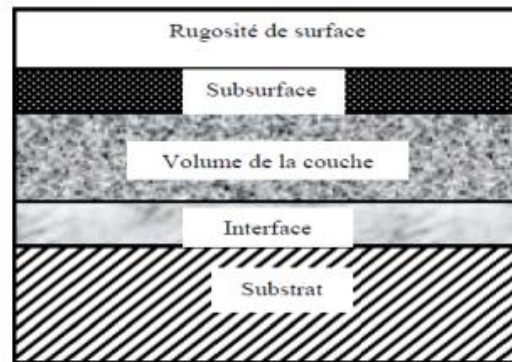


Figure I.7: Schema de la croissance d'une couche nano/microcristalline

Sur le plan optique, le (μ /nc -Si:H) présente des caractéristiques d'absorption remarquables. Sa fente optique (Optical Gap) varie typiquement entre 1.1 eV (proche du silicium monocristallin) et 1.6 eV selon la fraction cristalline. Pour les énergies supérieures à 1.8 eV, son coefficient d'absorption dépasse celui du silicium monocristallin (c-Si) en raison de la diffusion de la lumière entre les phases. Cette large réponse spectrale permet d'absorber efficacement les photons dans le proche infrarouge (au-delà de 800 nm), ce qui est un atout stratégique pour maximiser le rendement des cellules photovoltaïques tandem ¹⁶.

¹⁵ B. Kalache, A. I. Kosarev, R. Vanderhaghen and P. Roca iCabarrocas, J. Appl. Phys. 93, 1262 (2002)

¹⁶ W. B. Jackson, N. M. Johnson, D. K. Biegelsen, App. Phy. Lett. 195-197, 43, (1983)

Chapitre I : Généralités sur le silicium

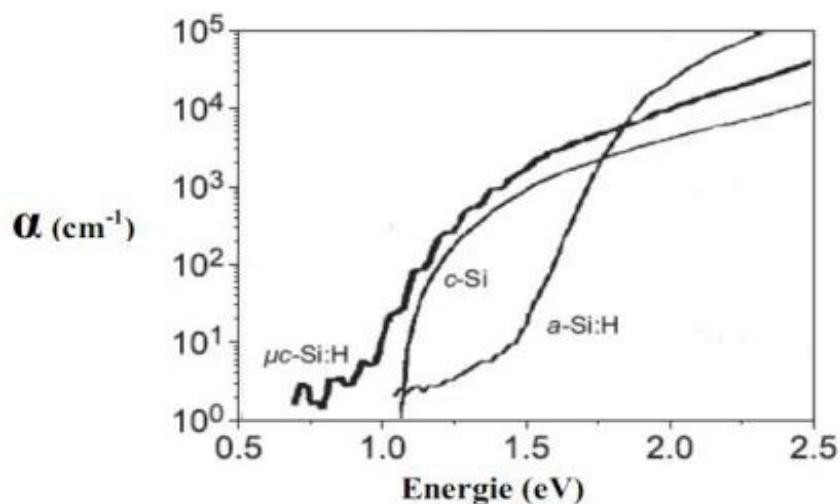


Figure I.8: Coefficients d'absorption typiques de c-Si, a-Si-H et μ c-Si-H

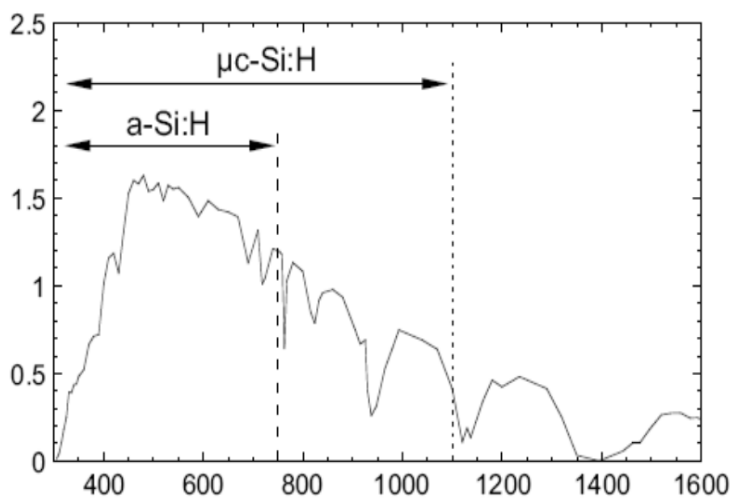


Figure I.9: Spectre solaire AM1.5 (1000 W/m^2) en fonction de la longueur d'onde

Enfin «le transport électronique est régi par les barrières de potentiel aux joints de grains » conformément au modèle de Seto. La qualité de ce transport est évaluée par l'énergie d'activation (E_a) «qui représente la barrière énergétique que les porteurs doivent franchir. Pour un matériau intrinsèque de haute performance «cette valeur se stabilise autour de 0.5 eV (soit environ la moitié de la bande interdite). Une valeur de E_a bien définie confirme la position centrale du niveau de Fermi et témoigne d'une passivation efficace des défauts structuraux par l'hydrogène «garantissant ainsi une mobilité optimale des charges pour les applications optoélectroniques.

I.4.Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principales propriétés du silicium ainsi que ses différentes formes, en mettant l'accent sur son rôle fondamental dans le domaine des semi-conducteurs. Cette présentation a permis de mieux comprendre le comportement global de ce matériau et les facteurs qui influencent ses propriétés physiques et optiques.

Ainsi, le silicium apparaît comme un matériau essentiel dans les études relatives aux couches minces, ce qui ouvre la voie à la partie expérimentale des chapitres suivants.

CHAPITRE II :
Techniques expérimentales

Chapitre II : Techniques expérimentales

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Introduction

Dans une première partie, nous donnons une description détaillée du système de pulvérisation cathodique que nous avons utilisé pour le dépôt de nos couches de silicium amorphe hydrogéné. En outre nous allons faire un descriptif des différents outils de caractérisation utilisés au cours de ce travail

II.2. Méthodes générales de dépôt de Silicium en couches minces :

Les techniques de dépôt des couches minces de silicium peuvent être classées en deux grandes catégories selon la nature du processus de dépôt, à savoir les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

Les méthodes physiques regroupent les procédés de dépôt en phase vapeur physique (PVD – Physical Vapor Deposition), tels que l’ablation laser, l’épitaxie par jets moléculaires (MBE), l’évaporation thermique ainsi que la pulvérisation cathodique (sputtering).

Les méthodes chimiques comprennent, quant à elles, les techniques de dépôt en phase gazeuse et celles utilisant des solutions. Parmi les méthodes en phase gazeuse, on trouve le dépôt à vapeur chimique (CVD – Chemical Vapor Deposition). D’autre part, les techniques comme la spray pyrolyse ¹⁷et la méthode sol-gel utilisent des solutions comme précurseurs.

II.2.1 Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)

II.2.1.1. Principe :

Cette technique consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer avec la surface du substrat, en présence ou non d’autres gaz. Il en résulte une ou plusieurs réactions

¹⁷Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, Phys. StatusSolidi a, 148, 485 (1995).

Chapitre II : Techniques expérimentales

chimiques conduisant à la formation d'un produit solide à la surface du substrat, tandis que les sous-produits formés doivent être volatils afin d'être évacués hors du réacteur.

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) se déroule généralement en cinq étapes principales :

- Transport des espèces réactives gazeuses vers le substrat.
- Adsorption des réactifs à la surface du substrat (avec ou sans dissociation).
- Réaction chimique en surface et croissance de la couche mince.
- Désorption des sous-produits volatils.
- Transport et évacuation des espèces gazeuses hors du système.

Le procédé CVD permet d'obtenir des couches minces de bonne qualité, avec un excellent recouvrement des surfaces et une bonne uniformité. Il est également compatible avec les procédés industriels et permet la réalisation de dépôts sélectifs, réduisant ainsi certaines étapes technologiques.

Limites de la méthode CVD :

Malgré ses avantages, la technique CVD présente certaines contraintes. Les couches obtenues peuvent être peu denses et contenir des impuretés issues des gaz réactifs (hydrogène, fluor, chlore, etc.). De plus, certains matériaux ne peuvent pas être déposés par cette méthode, et les installations nécessaires restent relativement complexes.

II.2.1.2. Les différentes techniques de type CVD :

Afin de réduire la température d'activation des réactions chimiques, plusieurs variantes de la technique CVD ont été développées :

Chapitre II : Techniques expérimentales

- **PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)** ¹⁸ :

Le gaz réactif est ionisé par un plasma généré par un champ électrique alternatif, généralement à une fréquence de 13,56 MHz.

- **LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition)** :

Le dépôt est réalisé à basse pression dans un four à parois chaudes, à des températures comprises entre 500°C et 600°C.

- **APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition)** ¹⁹ :

Cette technique s'effectue à pression atmosphérique, souvent à des températures élevées (environ 1000°C), notamment pour les semi-conducteurs.

- **HWCVD (Hot Wire Chemical Vapor Deposition)** ²⁰ :

La décomposition des gaz est assurée par un filament chauffé (souvent en tungstène) porté à des températures très élevées (1500 à 2200°C).

- **HMOCVD (Homogeneous Metal Organic Chemical Vapor Deposition)** :

Les gaz sont portés à haute température ($T_g > 550^\circ\text{C}$), puis les espèces formées diffusent vers un substrat maintenu à une température plus basse ($T_s < 400^\circ\text{C}$).

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par lumière, appelé **Photoassisted CVD (PACVD)**, repose sur l'activation des réactions chimiques grâce à un rayonnement lumineux. Dans les premières configurations, le gaz réactif utilisé est le SiCl_4 , activé par une lampe à mercure haute pression, ce qui permet de favoriser la décomposition des espèces et le dépôt du matériau sur le substrat.

¹⁸A-Z. FARDEHEB-MAMMERI, Dépôt par pulvérisation magnétron des couches minces de nitrure d'aluminium à axe C incliné en vue de la réalisation des dispositifs à ondes acoustique vibrant en mode cisaillement, Thèse de Doctorat, Université de Henry Poincarre Nancy 1, (2009).

¹⁹Y. Benlatreche, Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN , CrVN) et modification de l'arête de coupe, Thèse de Doctorat, ParisTech, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Spécialité : Mécanique et matériaux, (2011).

²⁰R. Amrani, Thèse de magistèrerescience de matériaux. Université d'Oran, Algérie (2006).

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.2.2 Dépôt physique en phase vapeur (PVD) :

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) présente plusieurs avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). En effet, les couches obtenues par PVD sont généralement plus denses, et le procédé offre un meilleur contrôle des paramètres de dépôt. De plus, contrairement aux techniques CVD, il ne génère pas de pollution atmosphérique significative.

Le principe du PVD repose sur la vaporisation du matériau à déposer, soit par évaporation soit par sublimation. Le matériau, placé dans un creuset sous vide, est porté à haute température à l'aide d'un filament chauffé par effet Joule, d'un faisceau d'électrons ou encore d'un laser. Une fois vaporisé, il se condense sur le substrat pour former une couche mince.

Les principales techniques de PVD incluent l'évaporation thermique, l'ablation laser et la pulvérisation. Le processus de dépôt se déroule généralement en trois étapes :

- La génération des espèces à déposer (atomes, molécules ou agrégats),
- Leur transport en phase vapeur jusqu'au substrat,
- Leur condensation et la croissance de la couche mince.

II.3. La pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique peut être réalisée selon différents systèmes, en fonction du mode de génération du plasma ou de la nature de la cible (conductrice ou isolante). Parmi les plus courants, on distingue le procédé à courant continu (DC) et le procédé radiofréquence (RF), ce dernier étant particulièrement adapté aux matériaux isolants et utilisé dans notre étude.

II.3.1 Historique :

Le phénomène de pulvérisation cathodique a été découvert en 1852 par Grove, puis approfondi par Plücker. Leurs travaux ont montré que lorsqu'une décharge électrique est établie entre deux électrodes dans un gaz inerte à basse pression, un dépôt mince peut se former sur l'anode à partir du matériau de la cathode.

Chapitre II : Techniques expérimentales

En 1877, Wright a proposé l'utilisation de ce procédé pour le dépôt de films métalliques. Toutefois, son développement initial a été limité en raison de faibles vitesses de dépôt et de problèmes de contamination liés à un vide insuffisant. Aujourd'hui, cette technique est largement utilisée dans les domaines de la microélectronique et du photovoltaïque.

II.3.2 Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est un procédé basé sur l'éjection d'atomes à partir d'une cible placée sur la cathode (dans notre cas, du silicium monocristallin), sous l'effet du bombardement par des particules énergétiques, généralement des ions d'argon. Ces ions, accélérés dans le plasma, percutent la surface de la cible et provoquent l'arrachement des atomes par collisions successives.

Les atomes ainsi éjectés se déplacent ensuite dans l'enceinte sous vide et se déposent par condensation sur un substrat placé en face, formant ainsi une couche mince.

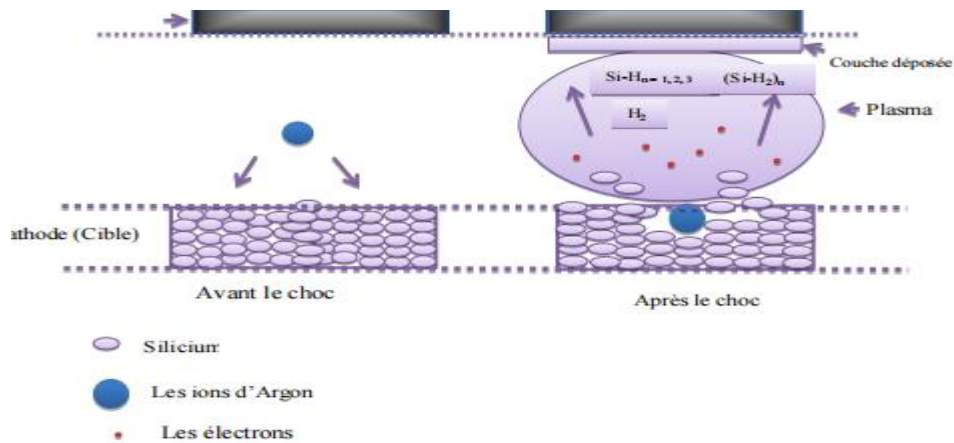


Figure II.1 : Schéma du mécanisme de collision lors de la pulvérisation cathodique.

Le bombardement de la cible est obtenu par l'ionisation d'un gaz inerte, généralement l'argon, sous l'effet d'une décharge électrique générée à proximité de la cible. Cette ionisation conduit à la formation d'un plasma composé d'atomes neutres, d'ions Ar^+ et d'électrons. La cible, soumise à une tension négative, est alors bombardée par les ions positifs Ar^+ .

Une partie de ces ions est réfléchi, tandis que la majorité transfère son énergie au matériau cible. Avec des énergies comprises entre 10 et 1000 eV, ces ions sont capables de rompre les

Chapitre II : Techniques expérimentales

liaisons chimiques et d'arracher des atomes de la surface. Une fraction de cette énergie (de l'ordre de 10 à 40 eV) est transmise aux atomes éjectés, leur permettant de traverser le plasma et de se déposer sur le substrat, formant ainsi une couche mince. Par ailleurs, ce bombardement provoque l'émission d'électrons secondaires, qui contribuent à l'ionisation du gaz et assurent le maintien de la décharge.

II.3.3 Mécanisme de pulvérisation :

La pulvérisation est un processus essentiellement mécanique basé sur le transfert de quantité de mouvement des particules incidentes vers les atomes de la cible, à travers des collisions élastiques. Lorsque l'énergie transmise aux atomes de surface dépasse leur énergie de liaison, ceux-ci sont éjectés et peuvent ensuite se déposer sur le substrat.

On distingue généralement trois régimes de collision, illustrant les différents mécanismes de la pulvérisation (Figure II. 2).

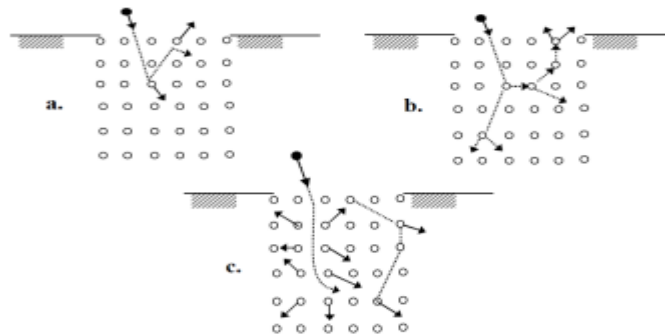


Figure II. 2: Différents régimes de pulvérisation.

Dans le régime dit en pointe (régime non linéaire), l'énergie des ions incidents est très élevée, pouvant dépasser 100 keV. Dans ce cas, un faible volume de la cible, appelé volume de cascade ou de pointe, est fortement perturbé : la majorité des atomes qu'il contient est mise en mouvement. Les interactions intenses entre ces atomes provoquent une élévation locale importante de la température.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Le rendement de pulvérisation, défini comme le nombre d'atomes éjectés par ion incident, dépend de plusieurs paramètres, notamment :

- L'énergie cinétique des ions,
- La masse des ions,
- L'angle d'incidence,
- La nature du matériau cible.

La pulvérisation cathodique peut être réalisée selon deux modes principaux : en régime continu (DC) ou en régime alternatif (RF).

II.3.4 Types de pulvérisation :

On distingue principalement deux types de pulvérisation cathodique : la pulvérisation en courant continu (DC) et la pulvérisation en radiofréquence (RF).

II.3.4.1. Pulvérisation cathodique en régime continu (DC) :

Ce procédé est principalement utilisé pour les matériaux conducteurs, notamment les métaux. Il consiste à appliquer une tension continue élevée (généralement entre 3 et 5 kV) à la cible. Les ions d'argon positifs bombardent alors la surface, provoquant l'éjection d'atomes qui se déposent sur le substrat pour former une couche mince. Toutefois, cette technique n'est pas adaptée aux matériaux isolants ou semi-conducteurs, en raison de l'accumulation de charges positives à la surface de la cible, ce qui empêche le maintien de la décharge. De plus, les couches obtenues peuvent contenir certaines impuretés.

II.3.4.2 Pulvérisation cathodique en régime radiofréquence (RF) :

Pour surmonter les limitations du mode DC, la pulvérisation RF utilise une tension alternative à haute fréquence (généralement 13,56 MHz). Cette méthode permet de déposer des matériaux isolants et semi-conducteurs. L'alternance du signal empêche l'accumulation de charges à la surface de la cible, assurant ainsi la stabilité du plasma. Elle favorise également la formation

Chapitre II : Techniques expérimentales

d'un potentiel d'auto-polarisation négatif, ce qui améliore le bombardement ionique et le dépôt du matériau.

II.3.5 Effet magnétron :

L'effet magnétron consiste à superposer un champ magnétique au dispositif de pulvérisation en plaçant un aimant sous la cible. Ce champ contraint les électrons à suivre des trajectoires hélicoïdales ou circulaires, augmentant ainsi leur temps de confinement à proximité de la cible. Cela accroît la probabilité d'ionisation du gaz, et donc la densité d'ions dans le plasma.

Cette augmentation améliore l'efficacité de la pulvérisation ainsi que la vitesse de dépôt des couches minces. De plus, elle permet de travailler à des pressions plus faibles, ce qui contribue à une meilleure pureté des films déposés. Toutefois, cette technique présente comme inconvénient une érosion non uniforme de la cible.

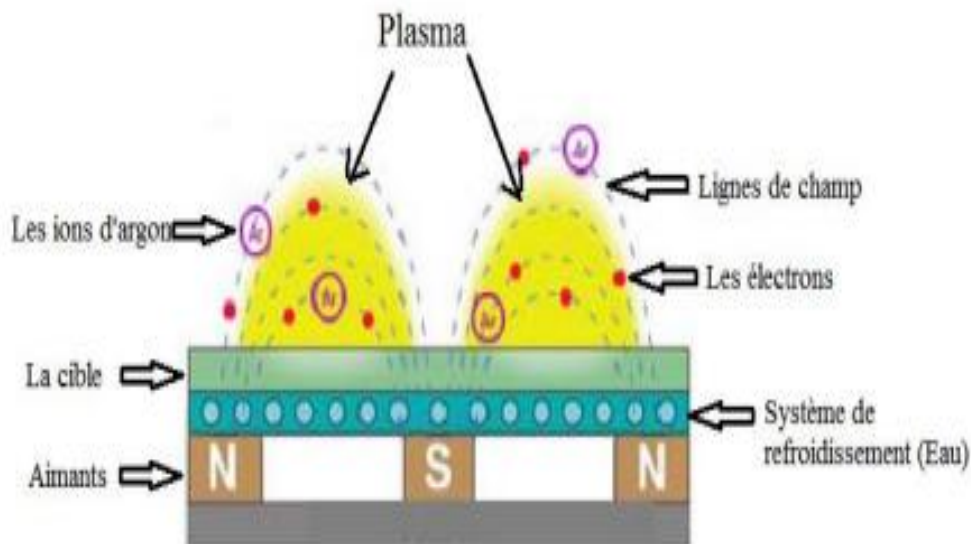


Figure II. 3: Représentation schématique d'une cathode magnétron.

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.4 Techniques de caractérisations

II.4.1 Transmission optique (TO)

II.4.1.1 Principe de la mesure

La spectrophotométrie est une technique d'analyse qui repose sur la mesure de la transmission de la lumière à travers un échantillon déposé sur un substrat (voir Figure II.4). Les spectres de transmission optique permettent d'extraire plusieurs paramètres physiques importants, tels que l'épaisseur des couches minces d , le coefficient d'absorption optique $\alpha(\lambda)$, le gap optique, ainsi que l'indice de réfraction statique, qui dépend de la densité du matériau et des variations du gap, ou des deux simultanément. Elle permet également d'étudier la loi de dispersion $n(\lambda)$.

L'absorption de la lumière incidente par un matériau transparent ne dépend pas de l'intensité lumineuse initiale. Le coefficient de transmission T est décrit par la loi de Lambert, où :

- I_0 représente l'intensité de la lumière incidente,
- I représente l'intensité de la lumière transmise, toujours inférieure à I_0 .

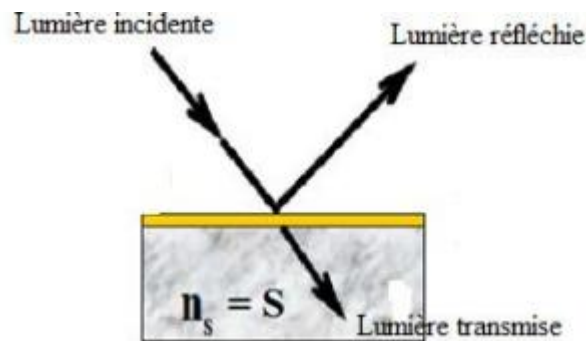


Figure II.4: Réflexion et transmission de la lumière d'une couche mince.

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.4.1.2 Traitement des spectres de transmission optique :

La figure II.5 présente un exemple de spectres de transmission d'une couche mince de a-Si:H déposée sur un substrat en verre. Dans la gamme spectrale étudiée, on distingue deux régions principales :

- **Une région de transparence (grandes longueurs d'onde) :**
dans cette zone, les extrema des franges d'interférences présentent des valeurs presque constantes. L'exploitation de cette région permet de déterminer l'indice de réfraction de la couche ainsi que son épaisseur, à partir des positions des franges et de leur intensité moyenne.
- **Une région d'absorption (faibles longueurs d'onde) :**
dans cette partie du spectre, l'absorption devient importante, ce qui entraîne un amortissement progressif des franges d'interférences ainsi qu'une diminution notable de la transmission moyenne. L'analyse du coefficient d'absorption dans cette région permet d'accéder à la détermination du gap optique.

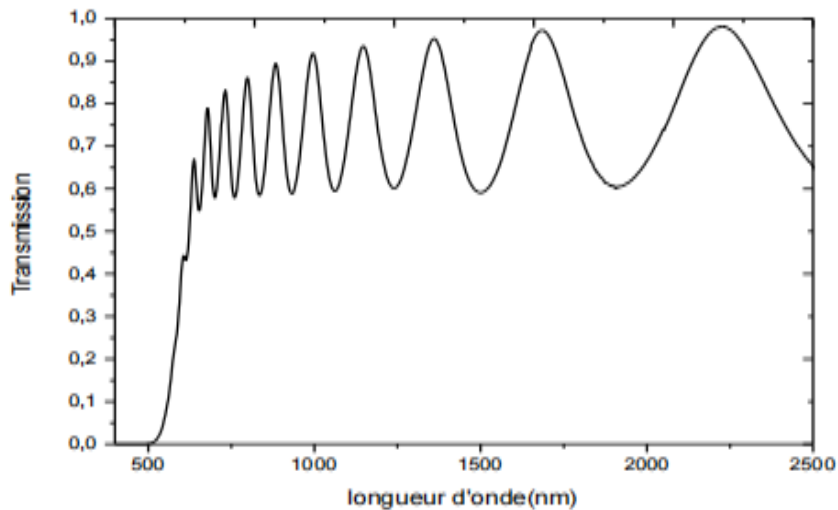


Figure II. 5: Spectre de transmission optique d'une couche de a-Si:H déposée sur le verre.

Notre situation expérimentale est celle d'une couche mince semi-transparente (supposée "idéale") d'épaisseur d déposée sur un substrat épais transparent d'épaisseur D , l'ensemble étant baigné dans l'air. Sachant que les propriétés optiques d'un matériau homogène et Dans notre

Chapitre II : Techniques expérimentales

cas expérimental, on considère une couche mince semi-transparente supposée idéale, d'épaisseur d , déposée sur un substrat transparent d'épaisseur D , l'ensemble étant en contact avec l'air. Les propriétés optiques d'un matériau homogène et isotrope sont entièrement décrites par son indice de réfraction complexe défini par $\tilde{n} = n + ik$, où n représente l'indice de réfraction réel et k l'indice d'extinction.

Ce dernier est directement lié au coefficient d'absorption optique α par la relation :

$$\text{Equation 1: } \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Dans la région de faible absorption, l'expression de la transmission du système film/substrat peut alors être établie comme suit :

$$\text{Equation 2: } T_{film} = \frac{Ae^{-\alpha d}}{B - C \cos x e^{-\alpha d}} + \frac{Ae^{-\alpha d}}{De^{-2\alpha d}}$$

Où:

$$A = 16n_1^2 n_2 \quad B = (1 + n_1)^3 (n_1 + n_2^2) \quad C = 2(1 - n_1^2)^3 (n_2^2 - n_1^2)$$

$$D = (n_1 - 1)^3 (n_1 - n_2^2)$$

$$\text{Equation 3: } X = \frac{4\pi n_1 d}{\lambda}$$

Dans la région de plus forte absorption l'expression de la transmission est donnée par :

$$\text{Equation 4: } T_{film} = \frac{Ae^{-\alpha d}}{B}$$

Cette relation est valable sous la condition que l'indice d'extinction k_i soit très faible devant l'indice de réfraction n_i , ce qui est généralement vérifié pour les couches étudiées dans le domaine spectral considéré. Ainsi, ces deux expressions de la transmission permettent de traiter, à l'aide d'approximations appropriées, aussi bien la région de transparence que la région de forte absorption des spectres obtenus.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Détermination de l'indice et de l'épaisseur :

Les extrema des franges d'interférences sont observés pour des longueurs d'onde vérifiant la condition suivante :

$$\text{Equation 5: } n_1 d = \frac{m\lambda}{2} \quad \text{Pour un maximum}$$

$$n_1 d = (2m+1) \frac{\lambda}{4} \quad \text{Pour un minimum}$$

Où m représente l'ordre d'interférence.

Afin de déterminer l'ordre du premier maximum, on identifie les positions de deux extrema successifs en supposant que le produit $n_1 d$ reste approximativement constant, ce qui est justifié par la faible dispersion de l'indice dans cette zone spectrale. La différence donnée par : $3\lambda_M/2(\lambda_M - \lambda_m)$ avec ($\lambda_M > \lambda_m$) (nous permet de remonter à l'ordre m du maximum pris en compte et de déterminer ainsi l'ordre de chacun des extrema du spectre. En reprenant l'expression de la transmission établie pour la zone de transparence, on remarque que cette transmission oscille entre deux enveloppes correspondant aux extrema des franges d'interférences (obtenus lorsque $\cos x = \pm 1$). En prenant une valeur sur chacune de ces enveloppes pour une même longueur d'onde (notées T_M et T_m) il vient :

$$\text{Equation 6: } (n_1^2)^2 - n_1^2(1 + n_2^2 + (\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M})4n_2) + n_2^2 = 0$$

Il suffit de résoudre cette équation du second degré afin de déterminer l'indice de réfraction de la couche. Ainsi, les valeurs de l'indice peuvent être calculées pour l'ensemble des extrema du spectre.

Par la suite, l'application d'une méthode des moindres carrés permet d'ajuster les résultats expérimentaux à l'aide d'une relation de dispersion, qui ne possède pas nécessairement de signification physique directe :

$$\text{Equation 7: } n(h\omega) = a_0 + a_1(h\omega - E_0) + a_2(h\omega - E_0)^2$$

Où E_0 est l'énergie correspondant à une longueur d'onde λ_0 choisie arbitrairement dans la région où la transmission moyenne est constante et que l'on la prend égale à $2\mu\text{m}$. Le premier ajustement nous donne alors l'indice a_0 correspondant à λ_0 ainsi que les paramètres a_1 et a_2 .

Chapitre II : Techniques expérimentales

Comme les indices des milieux entourant la couche sont connus, on calcule la valeur de la transmission moyenne de l'ensemble film + substrat pour λ_0 (Transmission correspondant à des réflexions multiples incohérentes dans le film) ²¹:

$$\text{Equation 8: } T_{\text{moy}} = \frac{Ae^{-ad}}{[(B - Ce^{-ad} + De^{-2ad})(B + Ce^{ad} + De^{-2ad})]^{\frac{1}{2}}}$$

Valeur qui sera ajustée sur celle déterminée expérimentalement en prenant la moyenne géométrique des enveloppes inférieure et supérieure des extrema :

$$\text{Equation 9: } T_{\text{moy}} = \sqrt{T_m T_M}$$

Cet ajustement donne une nouvelle valeur de a_0 et on procède ainsi de suite par itérations successives. Le produit $n_1 d$ devant rester constant, on impose ainsi aux paramètres a_1 et a_2 de varier dans le même sens que a_0 , et à l'épaisseur de varier dans le sens inverse :

$$\text{Equation 10: } \frac{a_0}{a_1} = \frac{a_1}{a_2} = \frac{a_2}{d} = \frac{d_0}{d}$$

De cette manière, l'indice de la couche et son épaisseur sont déterminés avec une précision.

²¹B. Kalache, A. I. Kosarev, R. Vanderhaghen, and P. Roca I Cabarrocas, J. Appl. Phys. 93, 1262 (2003)

Chapitre II : Techniques expérimentales

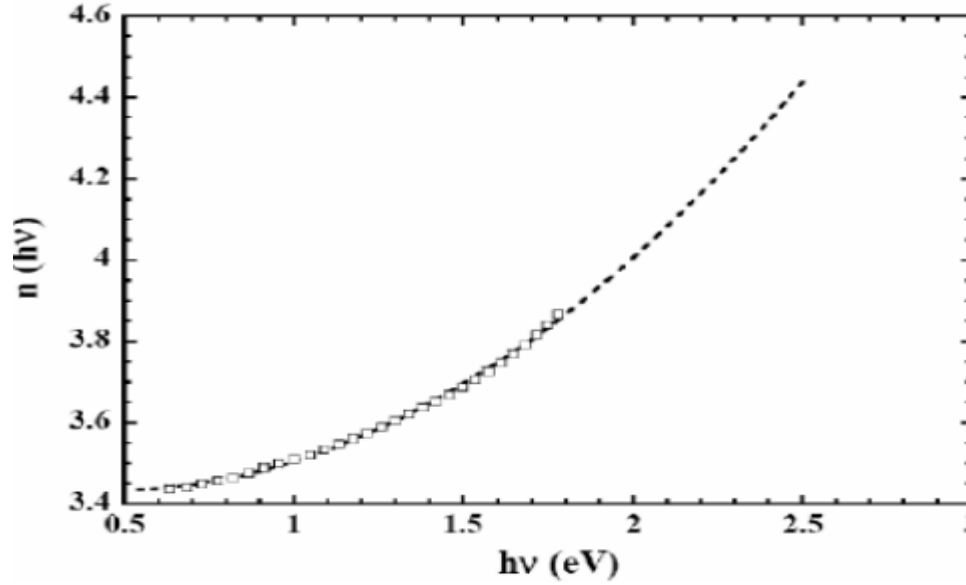


Figure II. 6: Comparaison entre les valeurs expérimentales de la partie réelle de l'indice de réfraction.

Détermination du coefficient d'absorption optique α :

Le coefficient d'absorption $\alpha(\hbar\omega)$ est déterminé dans la région de forte absorption, à partir de l'expression de la transmission moyenne (incohérente) établie par Perrin ²²:

$$\text{Equation 11: } T_{\text{moy}} = \frac{16n_s(n_2 + k_2)}{[(n+1)(n+n_s^2)^2 + k^2][(n+1)^2 + k^2]} e^{-\alpha d}$$

Dans ce domaine, le coefficient d'extinction k est encore négligeable devant l'indice de réfraction, l'approximation $k \ll n$ est donc clairement justifiée. L'expression de la transmission moyenne devient donc :

$$\text{Equation 12: } T_{\text{moy}} = \frac{Ae^{-\alpha d}}{B}$$

²²S. Kumar, R. Brenot, B. Kalache, V. Tripathi, R. Vanderhaghen, B. Dré villon and P. Roca I Cabarrocas, Solid State Phenomena, 80-81, 237 (2001).

Chapitre II : Techniques expérimentales

on a alors:

$$\text{Equation 13: } \alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{A}{B T_{moy}}\right)$$

La détermination du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie nécessite la connaissance de la transmission moyenne T_{moy} , ainsi que des valeurs de l'indice de réfraction n et de l'épaisseur de la couche. La transmission moyenne est obtenue à partir des enveloppes supérieure (T_M) et inférieure (T_m) du spectre. L'indice de réfraction et l'épaisseur de l'échantillon ayant été déterminés précédemment, l'utilisation de l'équation (13), associée à un calcul numérique, permet d'obtenir $\alpha(\hbar\omega)$.

La détermination du coefficient d'absorption optique permet ensuite d'accéder au gap optique selon deux approches. La première consiste à déterminer l'énergie E_{04} , correspondant à la valeur pour laquelle le coefficient d'absorption atteint 10^4 cm^{-1} . La seconde approche repose sur la méthode de Tauc, qui consiste à extrapoler la partie linéaire de $[\alpha(\hbar\omega) \hbar\omega]^{1/2}$ en fonction de $\hbar\omega$ jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies.

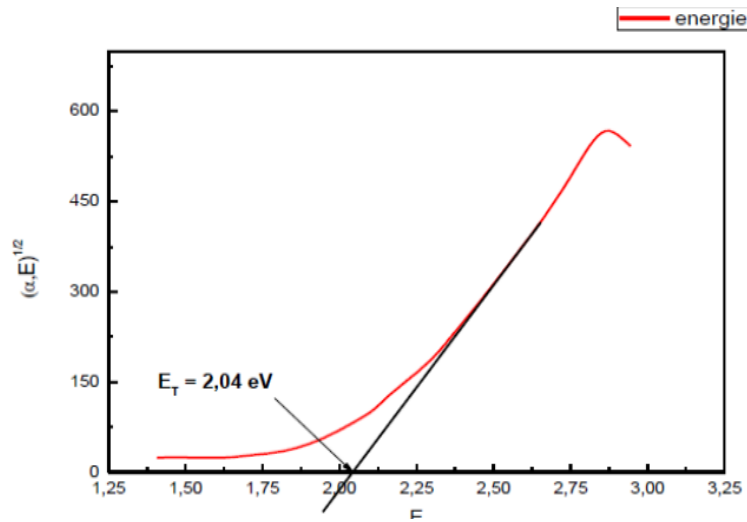


Figure II. 7 : Variation de $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons incidents $\hbar\omega$.

II.5. Spectroscopie d'absorption infrarouge :

La spectroscopie infrarouge (FTIR) constitue une méthode d'analyse physico-chimique non destructive, essentielle pour l'étude des liaisons atomiques et de leurs arrangements. Elle

Chapitre II : Techniques expérimentales

permet d'accéder directement aux informations moléculaires et à l'organisation structurale des matériaux. En mesurant l'atténuation de l'énergie absorbée en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}), cette technique vibrationnelle assure une identification précise des groupements chimiques ainsi qu'une évaluation qualitative et quantitative de leur concentration.

II.5.1. Mode des vibrations des liaisons Si-H:

Le spectre infrarouge du silicium amorphe se compose généralement de trois bandes d'absorption principales, associées aux différents modes de vibration des liaisons Si-H.

- **La bande de vibration wagging**, située autour de $630\text{--}640\text{ cm}^{-1}$, est généralement attribuée aux liaisons monohydrides Si-H ainsi qu'aux liaisons polyhydrides Si-H_n. Ce mode permet d'estimer la concentration totale d'hydrogène lié dans le matériau.
- **Le mode de vibration stretching**, centré vers 2000 cm^{-1} , caractérise les liaisons monohydrides Si-H isolées. Ce pic peut être décalé vers $2080\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ lorsqu'il correspond aux vibrations des groupes Si-H situés dans des microcavités et/ou aux liaisons dihydrides Si-H₂ et (Si-H₂)_n. Une troisième bande, plus rarement observée, apparaît autour de 2140 cm^{-1} et est attribuée aux liaisons Si-H₃ ou aux groupements (Si-H₂)_n²³.
- **Les bandes de vibration bending** n'apparaissent que pour les groupes polyhydrogénés Si-H₂, (Si-H₂)_n et Si-H₃. Deux cas peuvent être distingués :
 - Une bande unique située vers 875 cm^{-1} , associée aux groupes Si-H₂ et généralement corrélée à la bande de stretching autour de 2090 cm^{-1} ²⁴.
 - Un doublet situé entre 845 et 890 cm^{-1} , généralement lié à la présence des groupes Si-H₂ et (Si-H₂)_n. Ce doublet est également associé à la bande de stretching comprise entre 2090 et 2140 cm^{-1} .

²³M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, Phys. Rev B 16, 3556 (1977).

²⁴E. C. Freeman et W. Paul, Phys. Rev. B 18, 4288 (1978).

Chapitre II : Techniques expérimentales

L'ensemble des modes de vibration des liaisons Si-H est résumé sur la figure II.8.

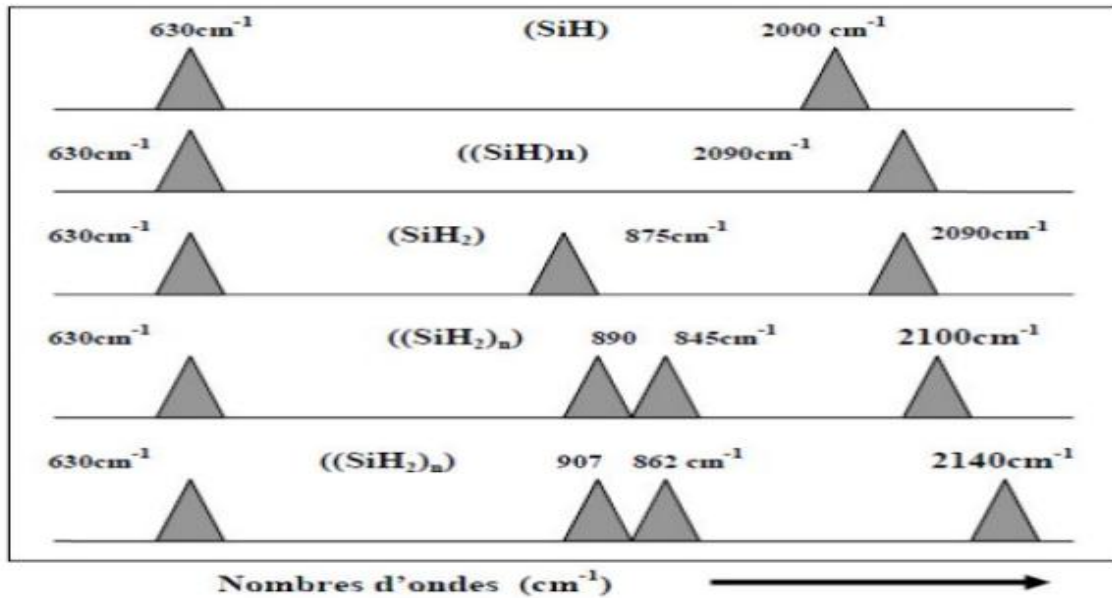


Figure II. 8: Modes de vibration du n-Si:H.

II.5.2. Procédure de traitement des spectres infrarouge :

La figure II.9 illustre les caractéristiques typiques d'un spectre de transmission infrarouge obtenu sur un échantillon de a-Si:H fortement hydrogéné. On observe un recouvrement des deux bandes correspondant aux modes de vibration stretching, centrées respectivement autour de 2000 et 2090 cm^{-1} . Ces bandes sont suivies par les modes bending situés vers 840 et 890 cm^{-1} , ce qui indique la présence de groupes polyhydrogénés et traduit une micro-hétérogénéité importante de l'échantillon.

Dans la région des basses fréquences, une bande intense apparaît autour de 640 cm^{-1} , associée aux modes wagging. Par ailleurs, une bande plus faible, centrée vers 500 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations transversales du réseau de silicium (phonons).

En complément de ces bandes d'absorption, on observe également des franges d'interférence bien marquées, résultant des réflexions multiples cohérentes de l'onde électromagnétique aux interfaces air/couche et couche/substrat. L'amplitude de ces franges varie selon les échantillons

Chapitre II : Techniques expérimentales

et dépend principalement du contraste entre les indices de réfraction de la couche mince et du substrat de silicium cristallin.

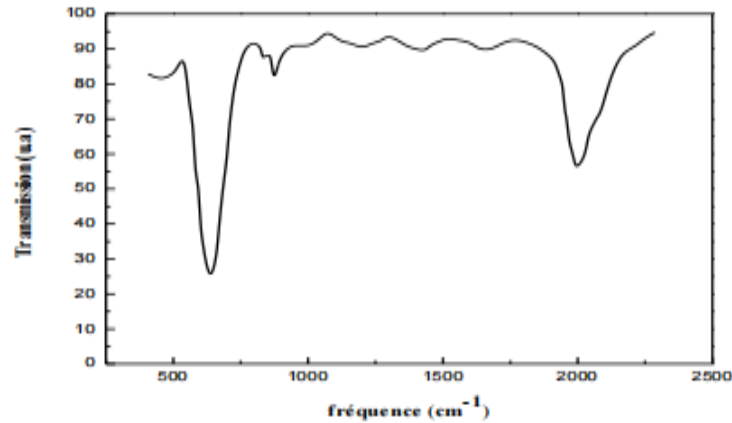


Figure II.9: Spectre typique de transmission infrarouge.

L'intensité absorbée par un échantillon soumis à un balayage infrarouge varie en fonction de la nature des éléments présents ainsi que des liaisons chimiques qui le composent. Les spectres obtenus représentent, pour chaque longueur d'onde, le rapport entre l'intensité transmise avec l'échantillon et celle mesurée sans échantillon.

Dans le cas des faibles absorptions, la transmission mesurée peut s'exprimer sous la forme suivante ²⁵:

$$\text{Equation 14: } T_{mes} = T_0 e^{-\alpha d}$$

T_0 est donné par :

$$\text{Equation 15: } T_0 = \frac{1}{A + B \cos \frac{4\pi n d}{\lambda}}$$

²⁵A. Benkada, "Rôle de l'hydrogène dans le silicium amorphe hydrogéné", Mémoire de Master, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella, 22 Juin 2017.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Ou A, B désignent respectivement la valeur moyenne et l'amplitude des oscillations et qui ne dépendent que des indices du substrat et de la couche ; d est l'épaisseur de la couche et α son coefficient d'absorption.

A partir du spectre de la transmission de la couche, on peut donc extraire le coefficient d'absorption α qui est donné par la relation suivante :

$$\text{Equation 16: } \alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

Le calcul du coefficient d'absorption α commence par la définition d'une ligne de base, ce qui nécessite l'élimination des franges d'interférences. Théoriquement, dans le cas des couches épaisses présentant un nombre suffisant de franges dans la région spectrale étudiée, et lorsque ces franges ne sont pas déformées (cas d'une couche mince idéale), il est possible de déterminer directement l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche à partir des extrema. On peut alors en déduire l'expression mathématique de la sinusoïde associée aux interférences.

En revanche, lorsque le nombre de franges est insuffisant, il est nécessaire d'ajuster le spectre expérimental en dehors des zones d'absorption. Dans ce cas, l'épaisseur utilisée est celle déterminée à partir des mesures de transmission dans le proche infrarouge, tandis que l'indice de la couche est considéré comme constant et pris égal à l'indice statique (correspondant à une énergie nulle). Celui-ci est obtenu à partir du modèle de Wemple-DiDomenico²⁶, via la loi de dispersion $n(\omega)$ déduite des mêmes mesures.

Une fois cette modélisation réalisée, une simple division du signal mesuré par l'expression de la sinusoïde permet d'extraire le coefficient d'absorption de la couche.

²⁶ S. H. Wemple-DiDomenico, 1971 Phys. Rev. B3, 1338.

Chapitre II : Techniques expérimentales

La figure II.10 illustre un exemple de détermination du coefficient d'absorption α .

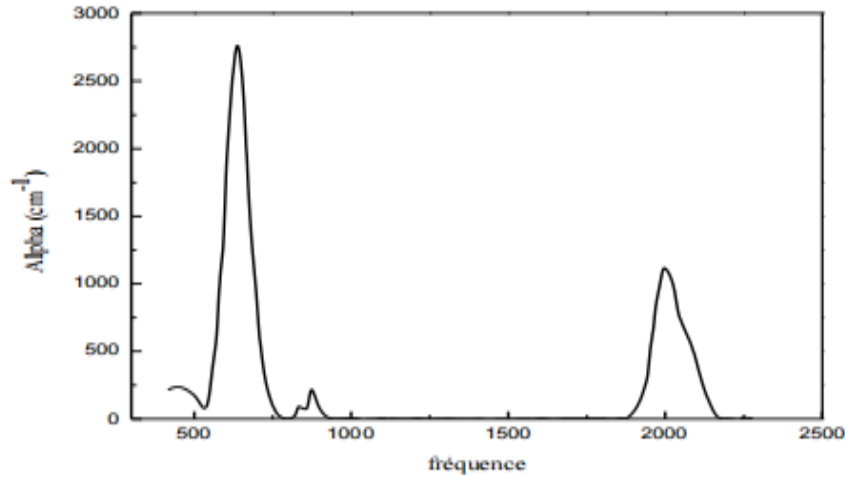


Figure II.10: Spectre d'absorption infrarouge.

Le nombre total d'hydrogène lié peut être déterminé à partir des spectres d'absorption infrarouge. L'activité infrarouge est liée soit à la variation, sous l'effet d'un champ électromagnétique appliqué, des moments dipolaires permanents dus à la présence d'atomes de différentes électronégativités, soit à l'apparition de moments dipolaires induits.

L'interaction entre la fréquence du champ électromagnétique ω et la fréquence propre du dipôle ω_0 engendre un mode de vibration caractéristique. La contribution de ce mode à la fonction diélectrique peut alors s'exprimer comme suit :

$$\text{Equation 17: } \Delta\epsilon(\omega) = \frac{4\pi N e^{*2}}{\mu \epsilon_0} \frac{1}{W^2 - W_0^2 - j\Gamma W}$$

Où N est le nombre de liaisons (oscillateurs) par unité de volume, Γ le facteur d'amortissement, μ la masse réduite et e^* la charge effective du dipôle.

La densité volumique d'oscillateurs se déduit alors de la règle de somme faisant intervenir la partie imaginaire de la constante diélectrique :

$$\text{Equation 18: } N = \frac{2N\epsilon_0}{\pi e^{*2}} \int_{W_1}^{W_2} W \Delta\epsilon_2 dW$$

Chapitre II : Techniques expérimentales

Soit :

$$\text{Equation 19: } N = \frac{2\mu\epsilon_0 c n}{\pi e^2} \int_{W_1}^{W_2} \alpha(W) dW$$

C étant la vitesse de la lumière et n l'indice de réfraction de la couche supposé constant dans cette zone de fréquence.

Ou encore pour une bande étroite et symétrique centrée en ω_0 :

$$\text{Equation 20: } N = \frac{2\mu\epsilon_0 c \omega_0 n}{\pi e^2} \int_{W_1}^{W_2} \frac{\alpha(W)}{W} dW = AI$$

Avec :

$$\text{Equation 21: } A = \frac{2\mu\epsilon_0 c \omega_0 n}{\pi e^2}$$

A : constante de proportionnalité représentant l'inverse de la force d'oscillateur de la liaison responsable de l'absorption.

Et

$$\text{Equation 22: } I = \int_{W_1}^{W_2} \frac{\alpha(W)}{W} dW$$

I : l'absorption intégrée.

La relation précédente prévoit donc une proportionnalité entre le nombre de liaisons dans une configuration donnée et l'absorption intégrée dans la bande correspondante.

Habituellement la concentration totale d'hydrogène lié est calculée à partir de l'intensité intégrée de la bande Wagging d'où la valeur de la constante $A = 1.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$. Cette concentration est donnée en pourcentage en utilisant la relation :

$$\text{Equation 23: } C_H(\text{at}\%) = \frac{1.6 \cdot 10^{19}}{\rho} I \cdot 100$$

Ou $\rho = 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ désigne la densité atomique du silicium cristallin.

II.6. Conclusion

À travers ce chapitre, nous avons pris connaissance des principales techniques utilisées pour la préparation et l'étude des couches minces de silicium, aussi bien en termes de dépôt que de caractérisation. Cette étape constitue une base importante pour l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux présentés par la suite.

CHPITRE III

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Conditions de dépôt des échantillons

III.1.1. Préparation des substrats :

Deux types de substrats ont été utilisés :

- Substrats en verre pour les mesures de transmission optique.
- Substrats en silicium cristallin intrinsèque orienté (100), fabriqué par la méthode de

Czochralski, polis sur une seule face pour les mesures de transmission infrarouge.

Ces substrats ont été nettoyés par un procédé chimique dans un bain ultrason. Pour cela on a utilisé trois solutions chimiques :

- Trichloréthylène pendant 20 minutes dans un bain ultrasons. Ce qui permet d'éliminer les contaminations organiques telles que les résines, les graisses, les hydrocarbures, et les oxydes qui se trouvent sur la surface des substrats.
- Acétone pure pendant 10 minutes dans un bain ultrasons, pour éliminer le trichloréthylène.
- Ethanol absolu pendant 7 minutes dans un bain ultrasons, pour éliminer l'acétone.

Le séchage des substrats se fait à l'air libre et lorsque les substrats sont soigneusement lavés et séchés, ils sont conservés dans des boîtes propres. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination. Une bonne qualité de dépôt nécessite un bon nettoyage de tout l'environnement du dépôt.

Chapitre III : Résultats et Discussions.



Figure III. 1: Bain ultra-son.

III.1.2. Dépôt du couches minces de n-Si:H:

Un bâti de pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron est disponible au niveau du Laboratoire LPCMME. Il est représenté par la figure (III.2). Le compartiment de dépôt contient :

- Une chambre à vide.
- Un générateur de tension.
- Un système de chauffage du porte substrat et de mesure de sa température.
- Chambre de chargement et de déchargement des échantillons (SAS).



Figure III. 2: Bâti du pulvérisateur cathodique magnétron R.F du Laboratoire LPCMME.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

III.1.3. Conditions de dépôt des échantillons étudiés :

La pulvérisation possède quatre paramètres expérimentaux principaux qui influent sur le dépôt :

- Température de substrat qui est ajustée par un système de chauffage qui se situe au niveau du porte substrat.
- Pression totale et les pressions partielles des gaz injectés dans l'enceinte.
- Puissance radiofréquence RF du plasma imposé entre les électrodes.
- Distance entre la cible et le porte- échantillon.
- Temps de dépôt.

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches de n-Si:H à partir d'une cible de silicium cristallin à haute pureté sont représentées sur le tableau1 en faisant varier uniquement la puissance alors que les autres paramètres du dépôt sont maintenus fixes pour la série des échantillons (E1, E2 et E3). En revanche, pour les échantillons E4, la température du substrat a été modifiée alors que les autres paramètres sont restés inchangés.

Les différents paramètres de dépôt de nos échantillons sont regroupés dans les deux tableaux suivants :

Pulvérisation cathodique						
Echantillons	Température de substrat T_s (°C)	Pression totale (Pa)	Pressions partielle		Puissance Radiofréquence (Watt)	Temps de dépôt (min)
			Ar(%)	H ₂ (%)		
E1	Ambiante	3	30	70	175	60
E2	Ambiante	3	30	70	200	60
E3	Ambiante	3	30	70	250	60
E4	175	3	30	70	250	60

Table 1: Paramètres de dépôt des échantillons préparés par la technique de pulvérisation cathodique.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

A. Effet de la puissance :

III.2. Caractérisation par Spectroscopie UV -Visible

III.2.1. Analyse des spectres de transmission

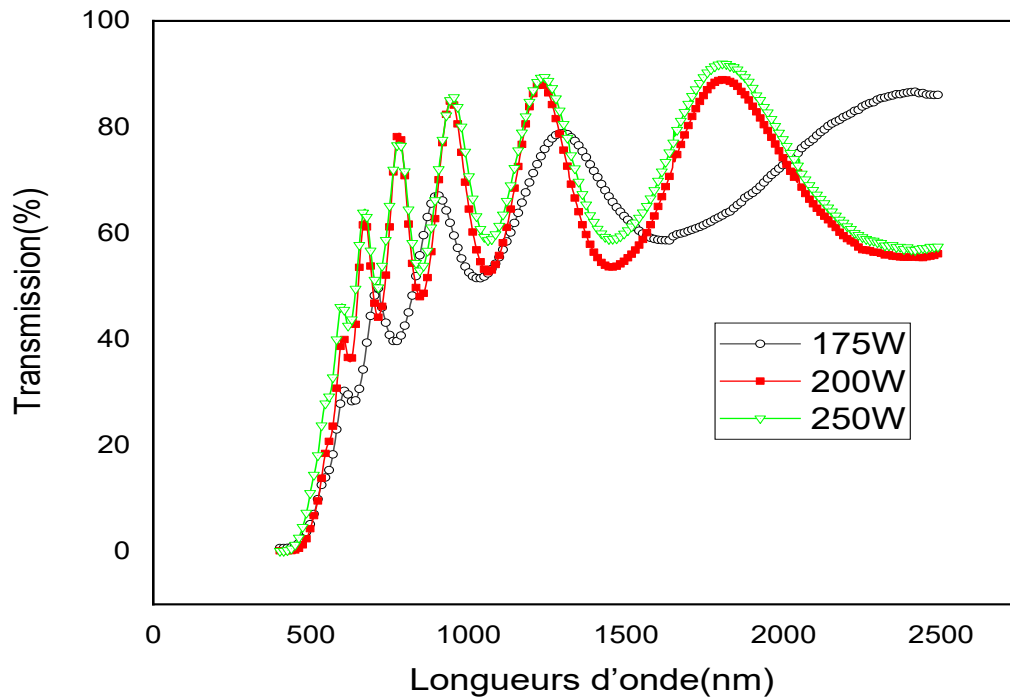


Figure III. 3 : Spectres de transmission UV-Visible des couches minces de silicium déposées à des différentes puissances RF (175W, 200W et 250W).

La figure III.3 présente l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les films de silicium élaborés par pulvérisation. On peut diviser ces spectres en deux régions distinctes :

Région d'absorption ($\lambda < 600$ nm) : On observe une chute brutale de la transmission. Cela correspond à l'absorption fondamentale du silicium où l'énergie des photons est supérieure à la largeur de la bande interdite (gap optique).

Chapitre III : Résultats et Discussions.

Région de transparence ($\lambda > 800$ nm) : Les films deviennent transparents avec une transmittance qui atteint environ 80% dans le proche infrarouge. L'apparition de franges d'interférence claires indique que les couches sont uniformes et possèdent une surface lisse.

L'effet de la puissance RF : On remarque un décalage des franges d'interférence en augmentant la puissance de 175W à 250W. Ce déplacement traduit une variation de l'épaisseur physique (d) et de l'indice de réfraction (n) des films, ce qui confirme que la puissance de décharge est un paramètre clé contrôlant la cinétique de croissance du silicium.

III.3. Méthodologie de détermination de l'épaisseur et de l'indice de réfraction

Après avoir analysé les spectres de transmittance, nous avons procédé à l'extraction des paramètres physiques en utilisant la méthode de Swanepoel²⁷. Cette méthode repose sur l'exploitation des franges d'interférence.

III.3.1. Calcul de l'indice de réfraction (n)

Pour chaque échantillon, nous avons tracé les enveloppes T_{max} et T_{min} . L'indice de réfraction est calculé via le facteur intermédiaire N :

$$\text{Equation 24: } N = 2S \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} T_{min}} + \frac{S^2 + 1}{2}$$

(Avec $s = 1.52$ l'indice du substrat).

Puis, l'indice n est donné par :

$$\text{Equation 25: } n = \sqrt{N} + \sqrt{N^2 - S^2}$$

III.3.2. Calcul de l'épaisseur (d)

L'épaisseur est déterminée à partir de deux pics adjacents (λ_1 et λ_2) par la relation :

$$\text{Equation 26: } d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)}$$

²⁷ R. Swanepoel, 1983 J. Phy. E Sci. Instrum 16 1214.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

III.3.3. Calcul vitesse de dépôt

$$\text{Equation 27: } v = \frac{d}{t}$$

III.4. Résultats de l'épaisseur et vitesse de dépôt

Les résultats expérimentaux montrent une dépendance directe entre la puissance RF appliquée et les taux de croissance. Pour un temps de dépôt constant de 60 minutes, nous avons enregistré les variations suivantes :

À une puissance de 175 W, l'épaisseur de la couche mince est de 448 nm, ce qui correspond à une vitesse de dépôt calculée de 0,1244 nm/s.

Lorsque la puissance augmente à 200 W, l'épaisseur atteint 602,2 nm, entraînant une élévation de la vitesse de dépôt à 0,1672 nm/s.

Enfin, pour une puissance maximale de 250 W, l'épaisseur s'élève à 698 nm, avec une vitesse de croissance qui atteint 0,1938 nm/s.

III.5. Interprétation de la cinétique de croissance

Afin d'analyser la cinétique de croissance des couches minces sur le substrat de silicium, nous avons étudié la variation de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance RF. L'analyse de cette évolution montre une tendance croissante, en accord avec les mécanismes physiques décrits dans la littérature ²⁸. En effet, l'augmentation de la puissance RF favorise l'intensification du bombardement ionique sur le substrat. Ce phénomène accroît la dissociation des radicaux réactifs au sein du plasma, ce qui accélère la cinétique de croissance du film de Si.

Ce comportement s'explique par l'amélioration du transfert d'énergie RF vers le plasma. Dans le régime de puissance utilisé, l'augmentation du flux d'ions Ar⁺ percutant la cible de silicium favorise une pulvérisation atomique plus efficace, menant à une augmentation directe de la vitesse de dépôt.

²⁸ Abbes, C. (2015). Caractérisation optique et structurale du silicium nanocristallin déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron [Thèse de doctorat]. Université d'Oran 1.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

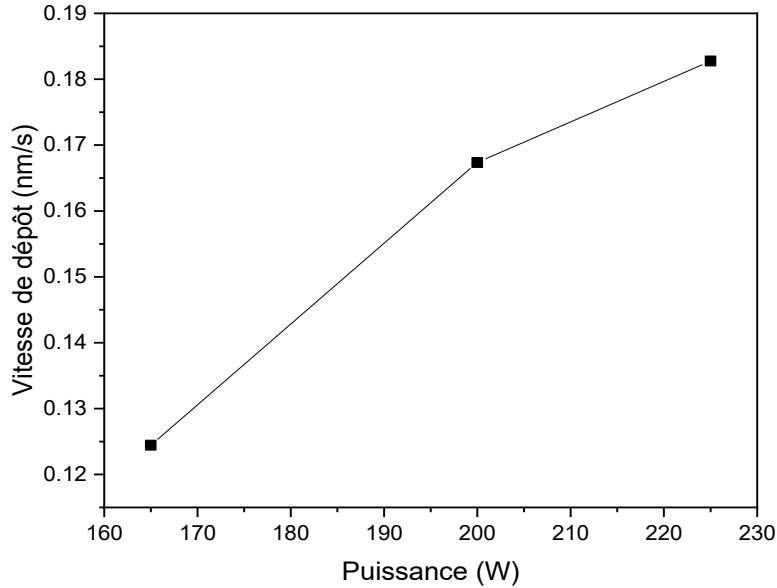


Figure III. 4 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance RF.

III.6. Étude de l'indice de réfraction et Modèle de Cauchy

L'indice de réfraction $n(\lambda)$ est un paramètre fondamental qui reflète la densité et la qualité structurale des couches minces.

III.6.1. Analyse de la dispersion de l'indice $n(\lambda)$

La figure III.5 illustre la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les différentes puissances RF. Nous observons clairement un comportement de dispersion normale : les valeurs de n diminuent progressivement à mesure que la longueur d'onde augmente.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

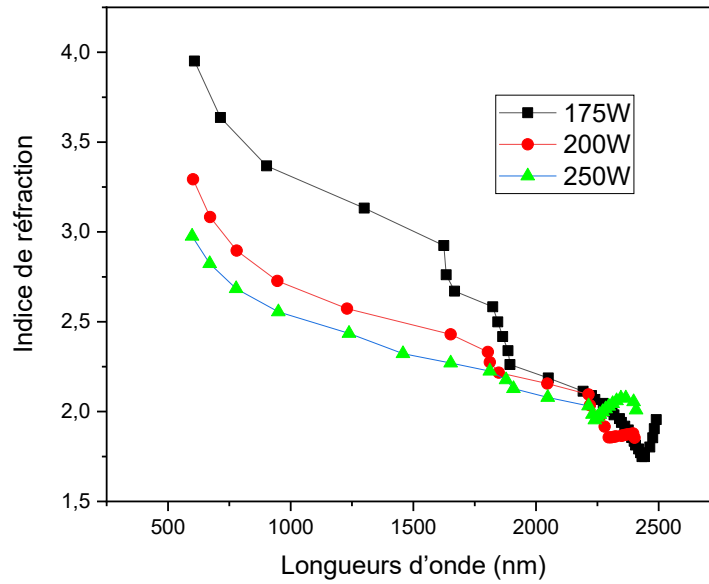


Figure III.5 : Variations de l'indice de réfraction n en fonction de la longueur d'onde λ pour différentes puissances RF.

De plus, nous constatons que pour une longueur d'onde fixe, l'indice de réfraction augmente avec l'accroissement de la puissance RF. Cette évolution suggère que l'augmentation de la puissance favorise la formation de couches de Si plus denses et influence la stœchiométrie des films déposés sur le substrat de silicium.

Il est à noter que les courbes présentent des fluctuations non-physiques (bruit), particulièrement une chute brusque entre 1600 nm et 1800 nm ainsi que des instabilités dans la zone infrarouge. Ces artefacts sont purement expérimentaux (probablement liés à des limites instrumentales lors de l'acquisition des spectres ou à des bruits de fond lors de la mesure). Ils ne représentent pas une propriété intrinsèque de notre matériau. Par conséquent, l'analyse physique ultérieure se concentrera principalement sur la région de dispersion stable.

III.6.2. Détermination de l'indice statique (n_0) par le modèle de Cauchy

Pour extraire l'indice de réfraction à fréquence nulle (n_0), nous avons utilisé le modèle de Cauchy défini par la relation suivante :

$$\text{Equation 28: } n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

Chapitre III : Résultats et Discussions.

Où :

A représente l'indice statique n_0

B est le coefficient de dispersion.

La procédure consiste à tracer n en fonction de $1/\lambda^2$. En effectuant une régression linéaire sur la zone de transparence (partie stable du spectre), nous obtenons une droite dont l'ordonnée à l'origine (Intercept) nous donne directement la valeur de n_0 , tandis que la pente de la droite correspond au paramètre B.

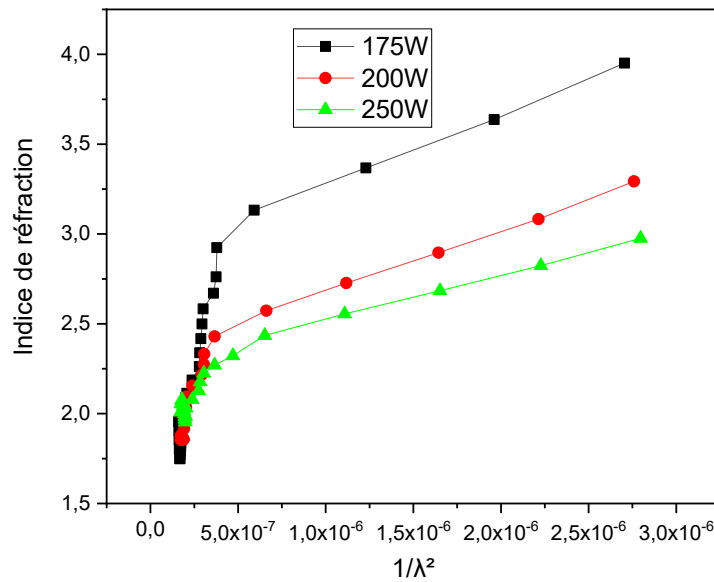


Figure III. 6 : Représentation de l'indice de réfraction n en fonction de $1/\lambda^2$ pour différentes puissances RF (Modèle de Cauchy).

La figure III.6 montre une parfaite linéarité entre n et $1/\lambda^2$, ce qui valide l'utilisation du modèle de Cauchy pour nos échantillons. Nous observons que l'indice statique n_0 augmente proportionnellement avec la puissance RF. Cette augmentation indique que les couches déposées à haute puissance (250 W) sont plus denses et possèdent une meilleure qualité optique par rapport à celles déposées à 175 W.

Les valeurs de l'indice de réfraction statique n_0 extraites à l'aide du modèle de Cauchy varient entre 1.89 et 1.99. Nous observons que l'échantillon déposé à la puissance la plus élevée (250 W) présente l'indice le plus grand ($n_0 = 1.996$).

Chapitre III : Résultats et Discussions.

Les résultats montrent une augmentation de l'indice de réfraction avec la puissance RF. Cette évolution est un indicateur direct d'une densification structurale du matériau. En effet, un bombardement ionique plus énergétique à haute puissance favorise une meilleure mobilité des atomes à la surface du film, réduisant ainsi sa porosité. Cette structure plus compacte conduit physiquement à une valeur d'indice plus élevée, un phénomène validé par les études antérieures²⁹

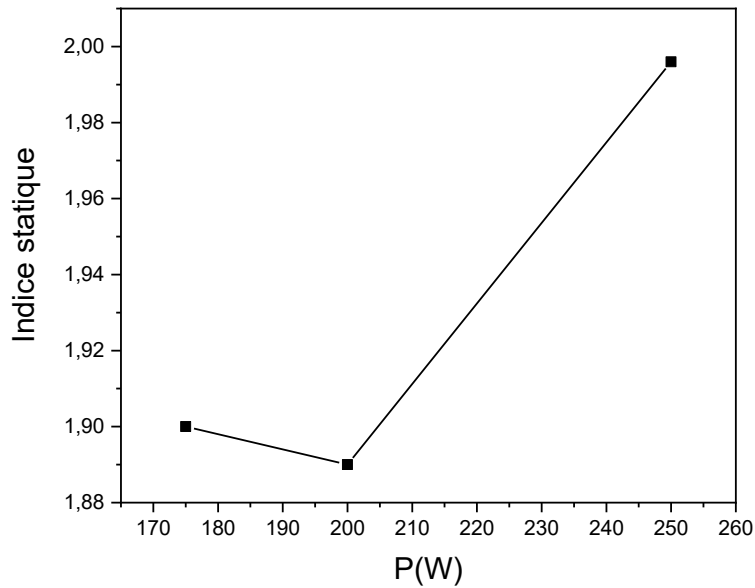


Figure III. 7 : Représentation graphique de l'évolution de l'indice de réfraction statique en fonction de la puissance de dépôt.

III.7. Étude du gap optique (E_g)

L'énergie de la bande interdite (gap optique) a été extraite en utilisant la méthode de Tauc. Pour un matériau à transition directe comme le Si-H, la relation est donnée par :

$$\text{Equation 29: } (\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

Nous avons tracé la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$. La valeur de E_g est obtenue par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'intersection avec

²⁹ D. L. Smith, "Thin-Film Deposition: Principles and Practice", McGraw-Hill, 1995.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

l'axe des abscisses. Cette méthode permet d'évaluer l'évolution de la structure électronique en fonction de la puissance de dépôt.

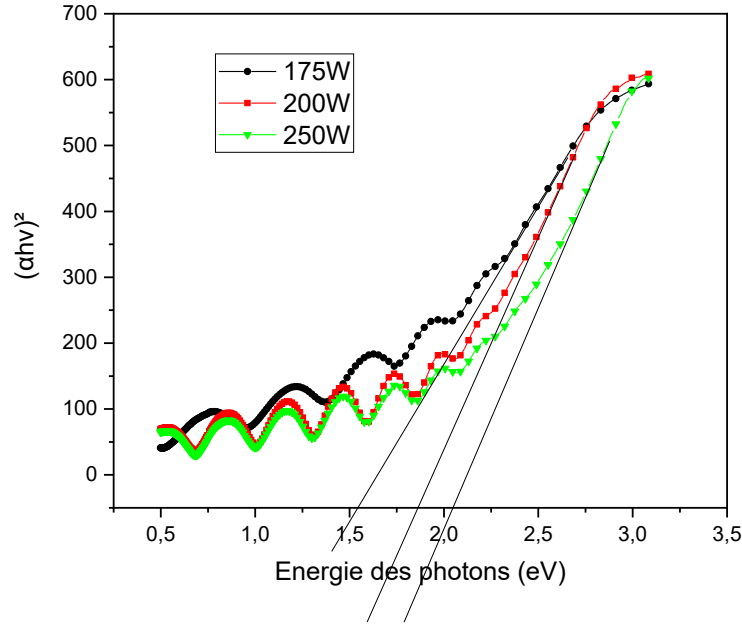


Figure III. 8: Détermination du gap optique (E_g) par la méthode de Tauc.

L'analyse des tracés de Tauc quantitative montre que le gap optique (E_g) augmente de façon quasi-linéaire avec la puissance de dépôt, en passant de 1.55 eV (à 175 W) à 1.86 eV (à 200 W), pour atteindre 2.04 eV (à 250 W). Cette augmentation suggère que l'énergie fournie par la puissance.

L'élargissement du gap optique observé lors de l'augmentation de la puissance RF témoigne d'une meilleure organisation structurale des couches déposées. L'apport d'énergie supplémentaire lors de la croissance réduit la densité des états localisés situés dans les queues de bandes (Urbach tails). Cette amélioration de la qualité du réseau cristallin ou amorphe se traduit par une augmentation de la valeur du gap optique, ce qui est en parfait accord avec les principes physiques documentés dans la littérature ³⁰.

³⁰ J. Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductors", Plenum Press, New York, 1974.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

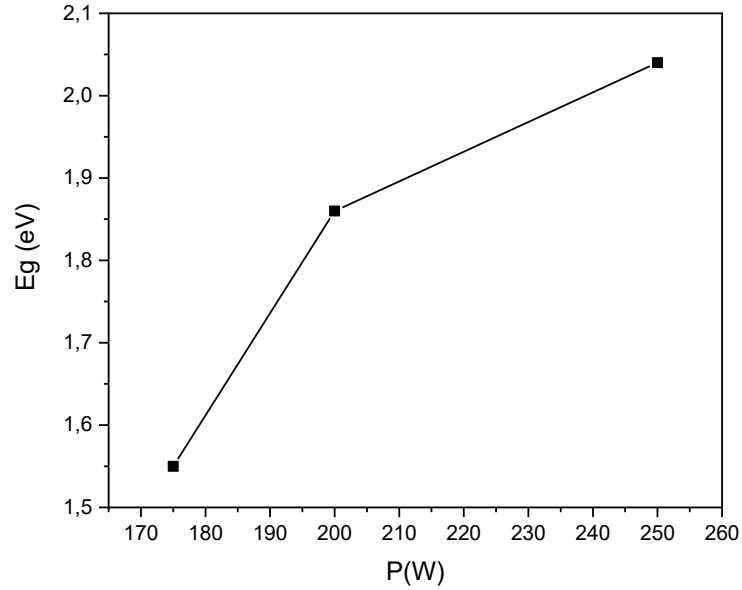


Figure III. 9: Représentation graphique de l'évolution du gap optique (E_g) en fonction de la puissance de dépôt RF.

Afin de donner une vue d'ensemble sur l'influence de la puissance de décharge RF et la température de substrat sur les propriétés des couches minces élaborées, nous regroupons dans le tableau suivant (Tableau 2) l'évolution de l'épaisseur, la vitesse de dépôt, l'indice de réfraction statique (n_0) ainsi que le gap optique (E_g).

Echantillon	Epaisseur d(nm)	Temps (min)	Vitesse de dépôt(nm/s)	Indice statique n_0	E_g (eV)
E1	448	60	0.1244	1.904	1.55
E2	602.2	60	0.1672	1.891	1.86
E3	698	60	0.1938	1.996	2.04
E4	344	60	0.0955	2.781	1.96

Table 2: Paramètres déduits des mesures de transmission optique.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

III.8. Caractérisation par Spectroscopie FTIR

III.8.1 Exploitation d'un spectre infrarouge :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée afin d'étudier l'incorporation de l'hydrogène ainsi que d'identifier les différentes liaisons chimiques présentes dans nos couches minces. La figure III.10 présente les spectres de transmission (en %) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) pour différentes puissances de dépôt. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 2500 cm^{-1} .

Pour l'ensemble des échantillons étudiés, trois principales bandes d'absorption caractéristiques des liaisons Si-H ont été observées :

- Mode wagging :

Cette bande est liée aux différents modes de vibration des liaisons hydrogène. D'après les spectres obtenus, elle apparaît dans la région comprise entre 520 et 700 cm^{-1} . Elle présente une forme asymétrique avec un maximum légèrement décalé vers des valeurs inférieures à 640 cm^{-1} , caractéristique du silicium amorphe.

- Mode bending :

Cette bande est localisée dans l'intervalle 800–990 cm^{-1} et centrée autour de 885 cm^{-1} . Elle est associée aux vibrations de flexion des liaisons Si-H.

- Mode stretching :

Cette bande est observée dans le domaine 1900–2160 cm^{-1} et présente également une forme asymétrique. Le pic principal est centré autour de 2090–2100 cm^{-1} .

Par ailleurs, une autre bande d'absorption a été détectée dans l'intervalle 1060–1220 cm^{-1} , attribuée aux liaisons Si-O, indiquant la présence d'une légère oxydation des couches.

Le calcul du coefficient d'absorption α passe d'abord par la définition de la ligne de base, en éliminant les franges d'interférences. Théoriquement pour les couches épaisses, ou le nombre de franges dans la région spectrale considérée est suffisant, et si ces franges ne sont pas déformées (cas d'une couche mince idéale), on détermine directement, à partir des extrema, l'indice de la couche et son épaisseur, puis l'équation mathématique de la sinusoïde. Si par contre le nombre de franges est insuffisant, on peut ajuster le spectre expérimental en dehors des bandes d'absorption, en prenant pour épaisseur celle déterminée à partir des mesures de transmission dans le proche infrarouge, et pour l'indice de la couche (constant), l'indice

Chapitre III : Résultats et Discussions.

statique (correspondant à une énergie nulle) déduit à l'aide du modèle de Wemple Didomenico de la loi de dispersion $n(\omega)$ obtenue à partir de ces mêmes mesures. Une simple division du signal mesuré par l'équation mathématique de la sinusoïde permet alors d'atteindre le coefficient d'absorption de la couche :

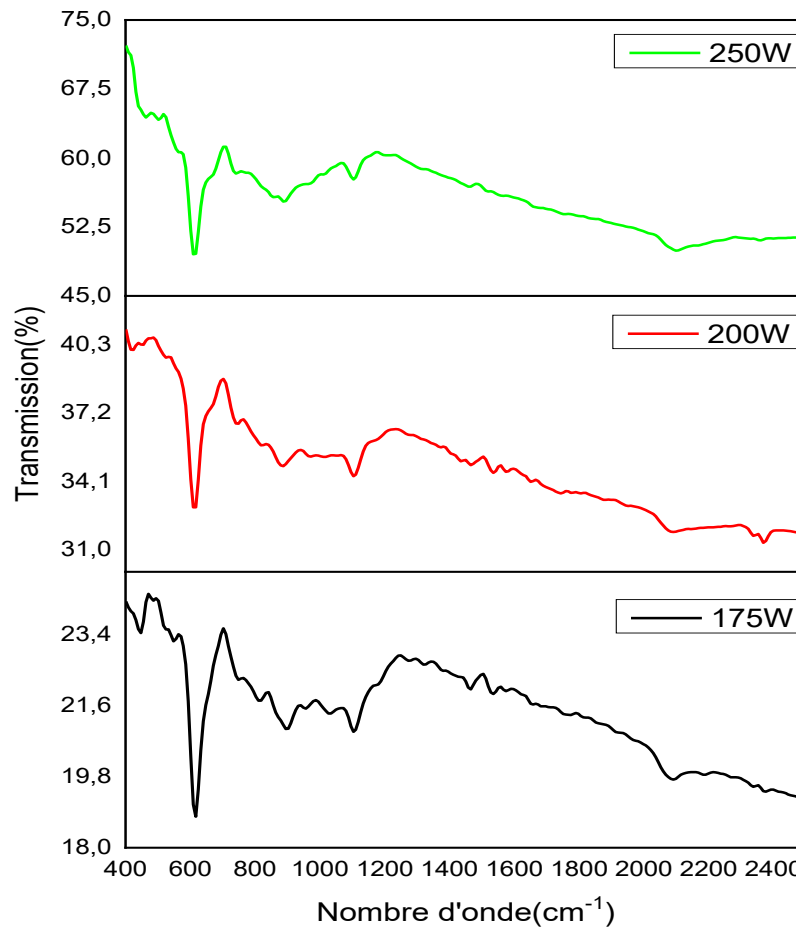


Figure III. 10: Spectres de transmission (en %) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) pour différentes puissances de dépôt.

En utilisant la relation mathématique (16) mentionnée précédemment, nous avons calculé le coefficient d'absorption pour chaque échantillon. L'évolution de ce coefficient en fonction du nombre d'onde est illustrée ci-dessous.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

Nous avons représenté sur les figures (III.11, III.12 et III.13), les bandes d'absorption liées aux modes wagging et stretching de nos échantillons :

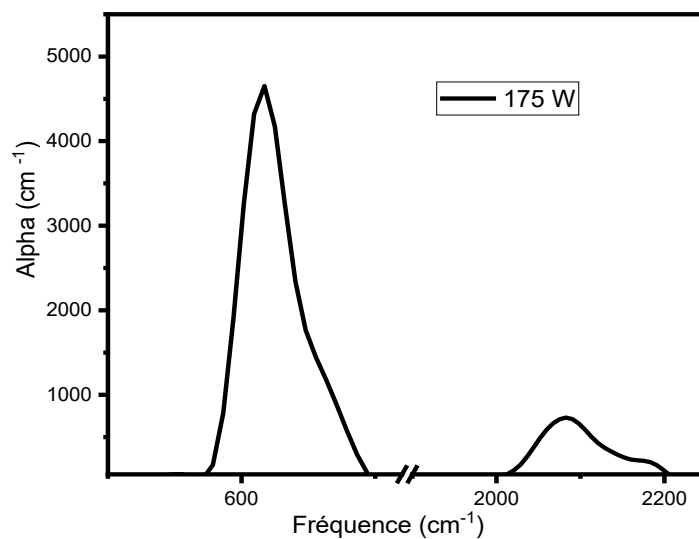


Figure III. 11 : Les bandes d'absorption liées aux modes wagging et stretching pour l'échantillon déposé à 175 W.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

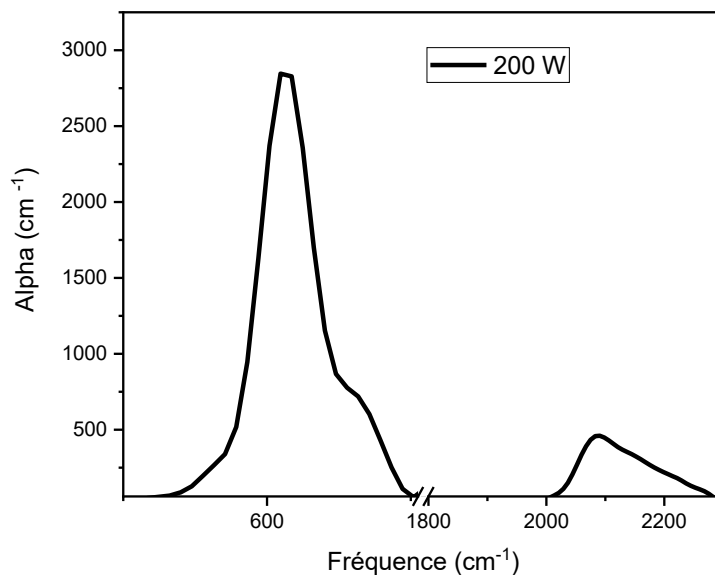


Figure III. 12: Les bandes d'absorption liées aux modes wagging et stretching pour l'échantillon déposé à 200 W.

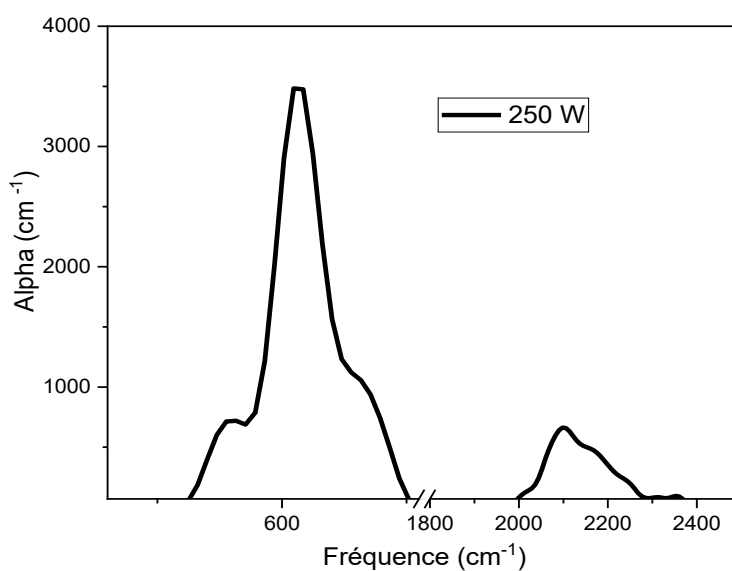


Figure III. 13 : Les bandes d'absorption liées aux modes wagging et stretching pour l'échantillon déposé à 250 W.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

III.8.2. Évolution des bandes d'absorption en fonction de la puissance RF

III.8.2.1. Analyse du mode de vibration Wagging (Figures III.14, III.15 et III.16)

Les figures III.14, III.15 et III.16 représentent la décomposition gaussienne de la bande d'absorption associée au mode de vibration wagging (située dans la région $[550-700\text{ cm}^{-1}]$) pour les trois puissances RF d'étude (175 W, 200 W et 250 W) :

La décomposition du mode wagging donne deux sous-bandes, l'une centrée vers 615 cm^{-1} , et l'autre située autour de 660 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées respectivement aux liaisons Si-H pour la première et aux liaisons Si-H₂ et Si-H₃ pour la deuxième. La présence de ces deux bandes dans le mode wagging est bien la signature de la présence des cristallites dans le matériau, contrairement au silicium amorphe hydrogéné classique où le mode wagging est formé d'une seule bande symétrique centrée autour de 640 cm^{-1} .

L'analyse comparative de ces spectres en fonction de la puissance RF montre une évolution non-monotone très marquée :

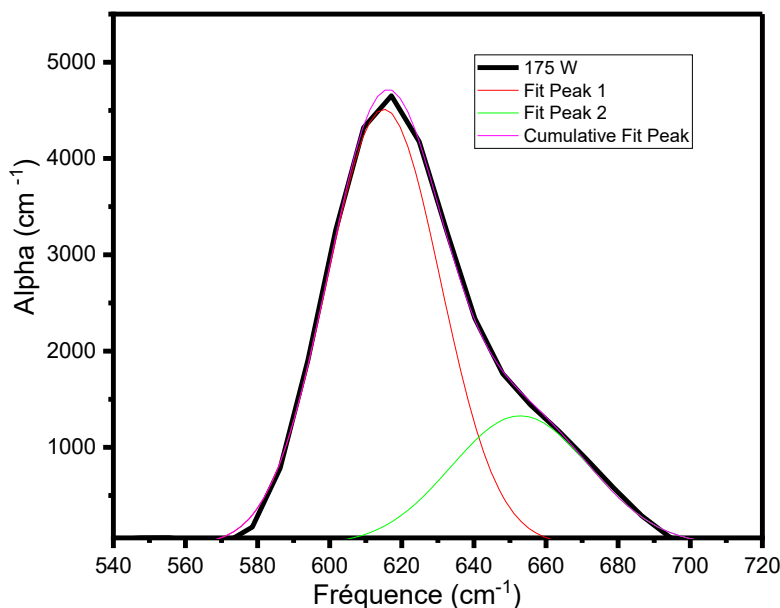


Figure III. 14 : Décomposition de mode wagging (175W).

Chapitre III : Résultats et Discussions.

- **À 175 W (Figure III.14) :** Les deux sous-bandes affichent leur intensité maximale, où la valeur du coefficient d'absorption cumulé dépasse 4500 cm^{-1} . Cela indique une forte incorporation locale d'hydrogène sous ces deux configurations moléculaires à faible puissance.
- **À 200 W (Figure III.15) :** On assiste à une chute drastique de l'intensité des deux sous-bandes, le maximum de la courbe globale chutant vers 2800 cm^{-1} . Ce comportement traduit une exodiffusion de l'hydrogène provoquée par l'effet du bombardement ionique à cette puissance intermédiaire.

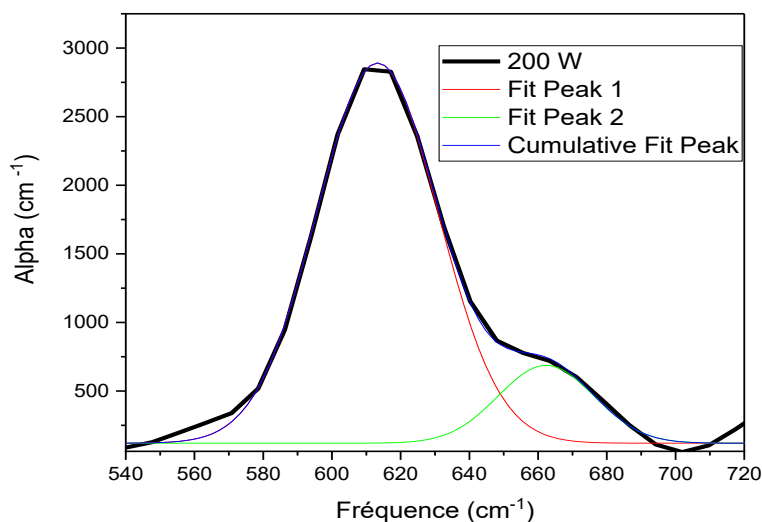


Figure III. 15 : Décomposition de mode wagging (200W).

Chapitre III : Résultats et Discussions.

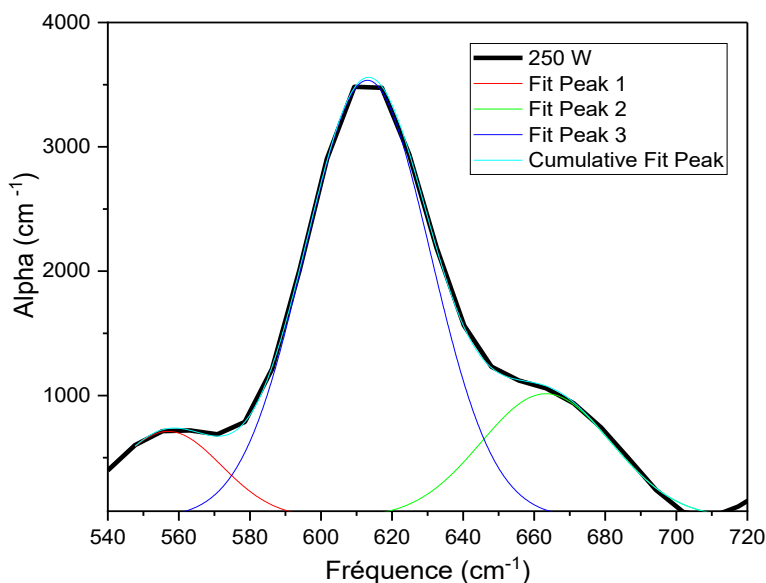


Figure III. 16 : Décomposition de mode wagging (250W).

- **À 250 W (Figure III.16) :** L'intensité globale enregistre un regain et une remontée significative (atteignant environ 3500 cm^{-1}). De plus, on remarque l'émergence d'une contribution aux très basses fréquences (autour de 550 cm^{-1}), associée aux vibrations du réseau de silicium (Si-Si), ce qui confirme le renforcement de l'ordre structural à haute puissance.

III.8.2.2. Analyse du mode de vibration Stretching (Figures III.17, III.18 et III.19)

Les figures III.17, III.18 et III.19 représentent la décomposition gaussienne de la bande d'absorption associée au mode de vibration stretching (située dans la région $[1900\text{--}2200\text{ cm}^{-1}]$) pour les puissances RF respectives de 175 W, 200 W et 250 W :

Chapitre III : Résultats et Discussions.

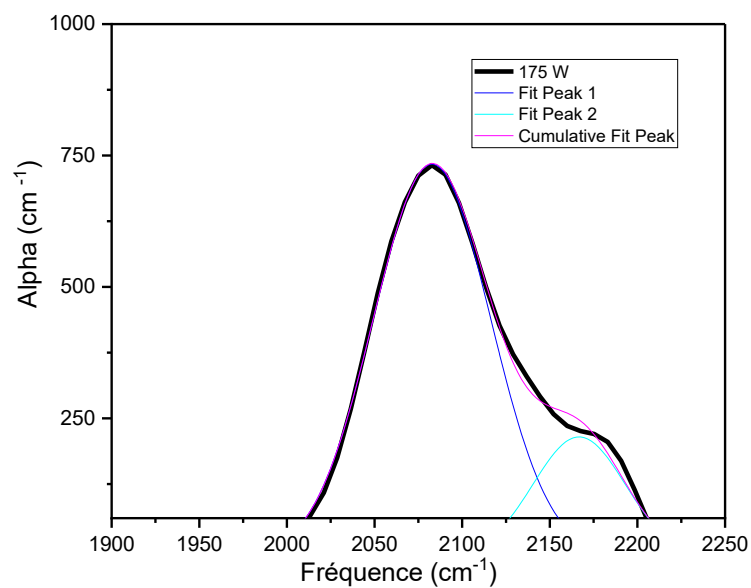


Figure III. 17 : Décomposition de mode stretching(175W).

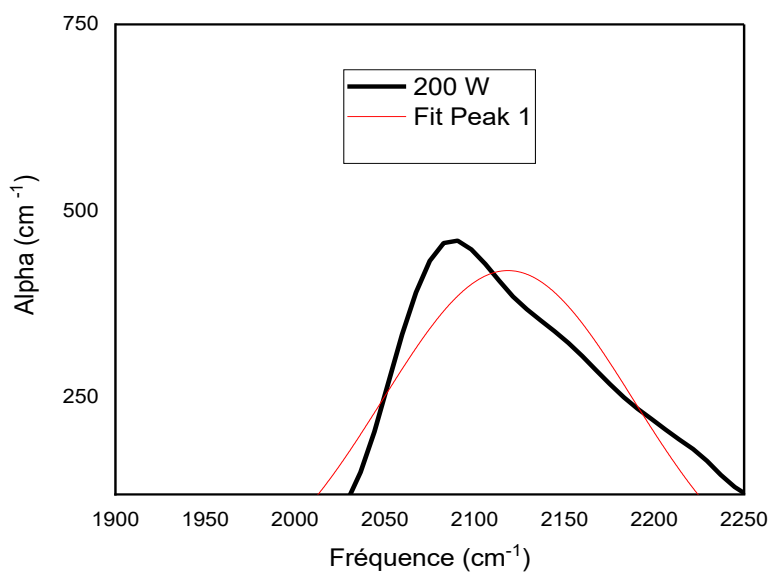


Figure III. 18: Décomposition de mode stretching (200W).

La décomposition de la bande du mode stretching montre une corrélation parfaite avec les résultats du mode wagging. Ce profil est résolu en deux contributions majeures : la contribution aux basses fréquences à 2000 cm^{-1} (monohydrures Si-H insérés dans une matrice amorphe

Chapitre III : Résultats et Discussions.

dense) et la contribution aux hautes fréquences à 2090–2100 cm^{-1} (dihydrures Si-H₂ ou liaisons de surface).

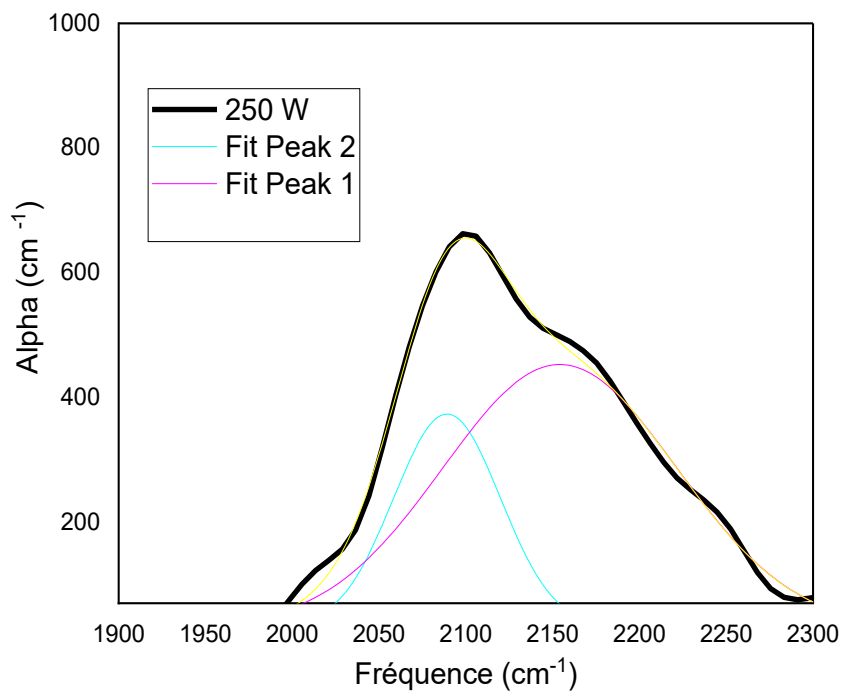


Figure III. 19 : Décomposition de mode stretching (250W).

L'effet de l'augmentation de la puissance RF se traduit par un changement radical du profil structural des films :

- **À 175 W (Figure III.17) :** La bande est relativement large avec une contribution visible du mode à 2000 cm^{-1} , typique d'une fraction amorphe encore importante.
- **À 200 W (Figure III.18) :** L'intensité de la bande s'affaiblit considérablement (le maximum chute en dessous de 500 cm^{-1}), ce qui confirme la baisse globale de la concentration d'hydrogène connecté.
- **À 250 W (Figure III.19) :** On observe une disparition quasi-totale de la sous-bande à 2000 cm^{-1} au profit d'une émergence étroite et d'une dominance absolue de la sous-bande à 2091 cm^{-1} .

Chapitre III : Résultats et Discussions.

III.8.3. Concentration de l'hydrogène lié :

D'après le spectre d'absorption infrarouge on peut évaluer la concentration de l'hydrogène lié en utilisant la relation (23):

Echantillons	C _H (at%) mode wagging.	C _H (at%) mode stretching
E1	11.93	5.50
E2	8.19	3.50
E3	11.17	4.59
E4	9.74	2.95

Table 3: Concentration de l'hydrogène lié de nos échantillons.

Le Tableau 3 montre que la puissance de dépôt (RF Power) exerce une influence directe et remarquable sur la concentration d'hydrogène lié (C_H) au sein des échantillons étudiés, bien que cet effet ne suive pas un comportement linéaire ou monotone. En effet, en passant d'une faible puissance (175w) à une puissance intermédiaire (200w) on observe une diminution nette de la concentration, qui atteint sa valeur minimale de 8.19 at% pour le mode de vibration Wagging et 3.50 at% pour le mode Stretching. Ce phénomène est attribué à l'exodiffusion induite par l'intensification du bombardement ionique qui favorise le départ de l'hydrogène. En revanche, lorsque la puissance est augmentée à sa valeur maximale (250w), la concentration réaugmente pour atteindre 11.17 at% (Wagging) et 4.59 at% (Stretching), ce qui s'explique par l'effet positif de la haute puissance sur l'augmentation du taux de dissociation des molécules de gaz d'hydrogène au sein du plasma et leur incorporation dans le réseau. De plus, le tableau montre clairement que les valeurs de concentration du mode Wagging restent systématiquement supérieures à celles du mode Stretching pour tous les échantillons, étant donné que la bande du wagging comptabilise la totalité des liaisons hydrogène, ce qui justifie son adoption comme référence principale et plus précise pour le calcul quantitatif de l'hydrogène lié.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

B. Effet de la température de substrat :

La figure III.20 représente les spectres de transmission des échantillons déposés à T ambiante et à 175 °C, La figure montre que l'échantillon déposé à T ambiante présente plus de franges d'interférence plus que ce ceux déposés à 175 °C ce qui peut être à l'origine d'une différence d'épaisseur.

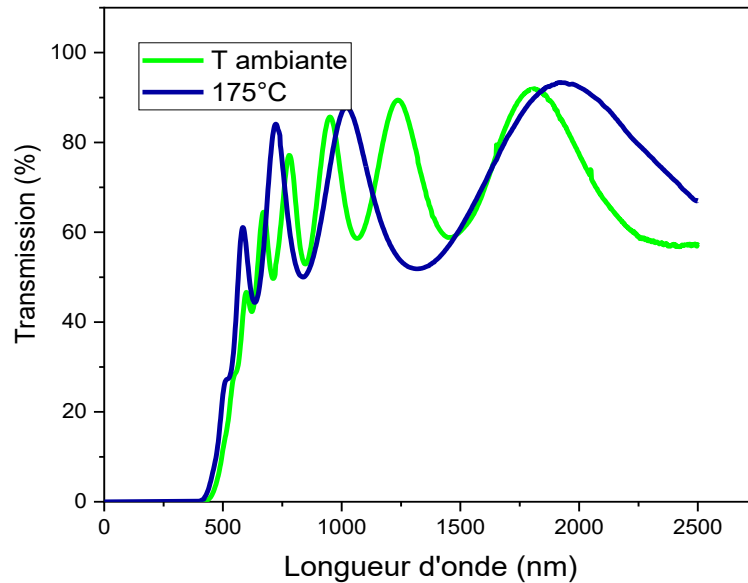


Figure III.20: Spectres de transmission UV-Visible des couches minces de silicium déposées à T_{amb} et 175°C.

Les résultats du Table 2 montrent que l'indice de réfraction statistique n_0 augmente avec la température, ce qui traduit une amélioration de la compacité et la densité du film. Les valeurs obtenues restent légèrement inférieures à celles rapportées dans la littérature pour le silicium amorphe hydrogéné ($n_0=3.55$) et pour des films élaborés par d'autres techniques³¹, ce qui suggère la présence d'une certaine porosité dans les couches étudiées. Ainsi, l'évolution de n_0 constitue un indicateur important des propriétés structurales du matériau.

³¹ A. Poruba, A. Fejfar, Z. Rames, J. Springer, M. Vanecek, J. Kouba, Meier, P. Torres et A. Shah, J. Appl. Phys. 88, 148(2000).

Chapitre III : Résultats et Discussions.

L'augmentation de la température de substrat entraîne une réduction de gap optique. Cody et al³² ont attribué cette diminution à la variation de la concentration de l'hydrogène au sein du matériau.

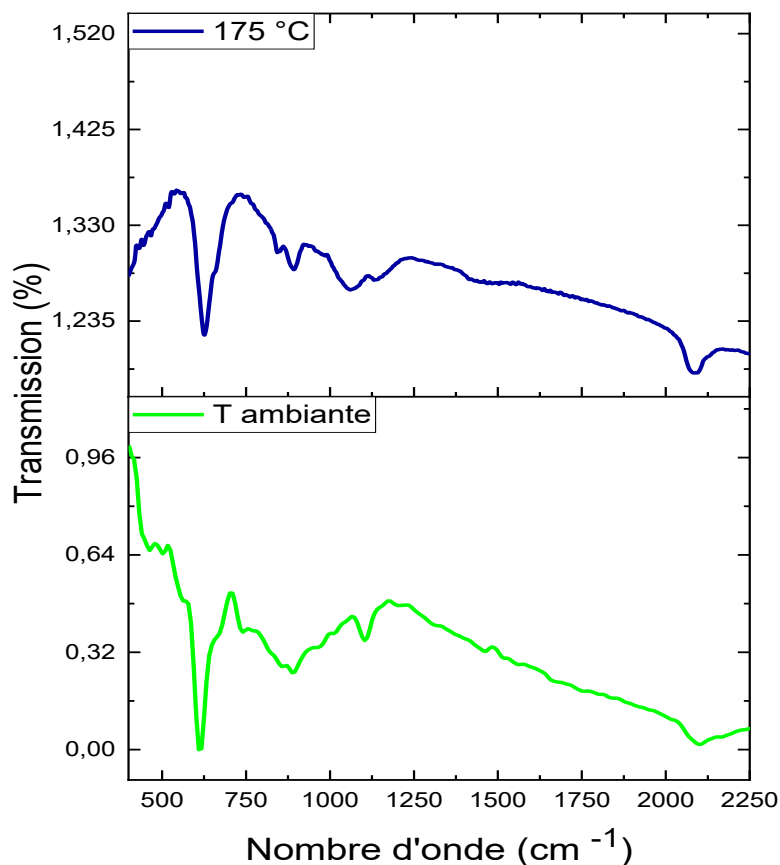


Figure III.21: Spectres de transmission (en %) en fonction du nombre d'onde (cm⁻¹) pour les échantillons déposés à T_{amb} et 175°C.

La figure III.21 représente les spectres de transmission infrarouge obtenus pour les échantillons déposés à T_{amb} et 175°C, dans une gamme de fréquence s'étendant de 400 à 2250 cm⁻¹. On observe que l'augmentation de la température entraîne une augmentation globale de la

³² G. D. Cody, C. R. Wronski, B. Abéles, R. B. Stephens and B. Brooks, 1980 Sol. Cells 2,227.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

transmission, traduisant une amélioration de la qualité structurale et une diminution des défauts dans le matériau.

La diminution de l'intensité de certaines bandes d'absorption pour l'échantillon E4 indique une réduction de la teneur en hydrogène lié dans le matériau (Table 3), ce qui est cohérent avec les résultats obtenus à partir des gaps optiques et traduit une densification du film.

La figure III.22 représente la décomposition gaussienne de la bande d'absorption associée au mode de vibration wagging pour l'échantillon déposé à 175°C. L'absence totale de la sous bande qui est située à 550 cm^{-1} , nous permet d'affirmer une microstructure différente entre les échantillons.

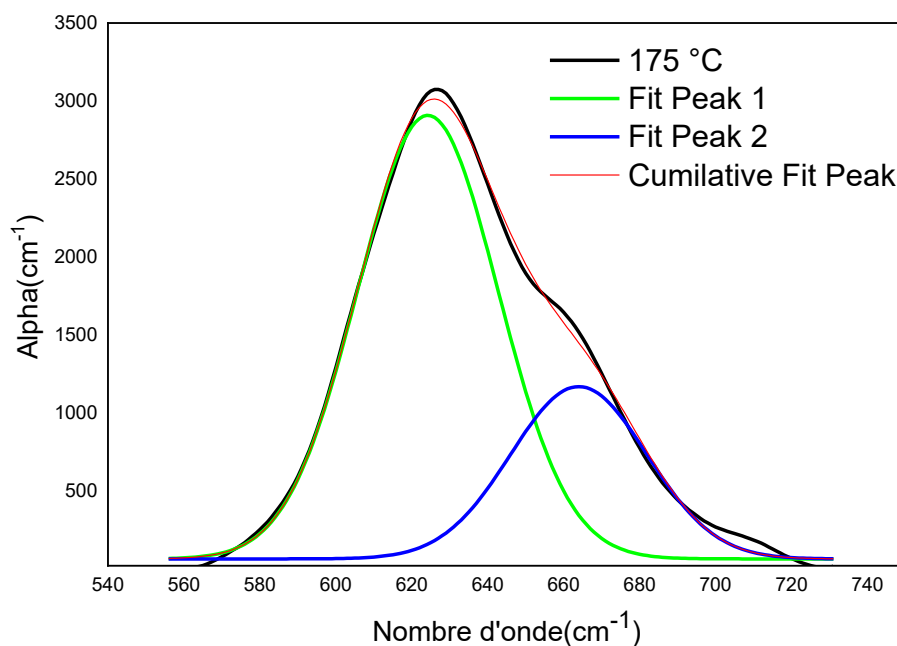


Figure III.22: Déconvolution du mode de vibration wagging pour l'échantillon déposé à 175°C.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés optiques des couches minces de silicium élaborées par la technique de pulvérisation cathodique RF. L'objectif principal était d'analyser l'influence de la puissance radiofréquence et la température de substrat sur les caractéristiques physiques et optiques des couches déposées.

Après avoir présenté les différentes formes du silicium ainsi que les principales techniques de dépôt et de caractérisation, nous avons réalisé plusieurs couches minces sous différentes puissances RF et différentes températures, puis nous avons étudié leurs propriétés à l'aide de la spectroscopie UV-Visible et de la spectroscopie infrarouge FTIR.

Les résultats obtenus ont montré que la puissance RF joue un rôle important dans la qualité des couches déposées. L'augmentation de la puissance entraîne une augmentation de l'épaisseur et de la vitesse de dépôt, ainsi qu'une amélioration de l'indice de réfraction, ce qui traduit une meilleure densité des couches minces élaborées. L'analyse optique des films montre que la température du substrat a un effet important sur l'indice statique et le gap optique.

Cette étude a donc permis de mieux comprendre l'effet des conditions expérimentales sur les propriétés des couches minces et de mettre en évidence l'importance du contrôle des paramètres de dépôt afin d'obtenir des films adaptés aux applications électroniques et photovoltaïques.

Enfin, ce travail constitue une base intéressante pour des études futures visant à optimiser davantage les conditions d'élaboration et à améliorer les performances des couches minces utilisées dans les dispositifs optoélectroniques.

Dans la continuité de ce travail, plusieurs perspectives peuvent être envisagées afin d'améliorer les propriétés des couches minces de silicium. Il serait intéressant d'étudier l'influence d'autres paramètres de dépôt, notamment la pression, le temps de dépôt ainsi que le débit d'hydrogène, sur les propriétés structurales, optiques et électroniques des couches déposées.

Conclusion générale et perspectives

Par ailleurs, des techniques de caractérisation complémentaires telles que la diffraction des rayons X (XRD) ou la microscopie électronique pourraient permettre une analyse plus approfondie de la structure des couches minces obtenues.

Enfin, une optimisation des paramètres de dépôt pourrait contribuer à améliorer les performances des couches pour des applications photovoltaïques.

