



HAL
open science

Dépôt de couches minces de silicium à grande vitesse par plasma MDECR.

Thien Hai Dao

► **To cite this version:**

Thien Hai Dao. Dépôt de couches minces de silicium à grande vitesse par plasma MDECR.. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X, 2007. Français. NNT: . pastel-00003255

HAL Id: pastel-00003255

<https://pastel.hal.science/pastel-00003255>

Submitted on 27 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole Polytechnique

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Sciences des matériaux

par

Thien Hai DAO

**Dépôt de couches minces de silicium à grande vitesse
par plasma MDECR**

Date de soutenance : 25 Mai 2007

Jury :

Jacques PELLETIER

Kacem ZELLAMA

Leanne PITCHFORD

Patrick LEEMPOEL

Bernard DREVILLON

Pere ROCA i CABARROCAS

Rapporteur

Rapporteur

Directeur de thèse

Laboratoire de Physique des interfaces et des Couches Minces
UMR 7647 du CNRS, Ecole Polytechnique de France

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces (LPICM) de l'Ecole Polytechnique. Ce travail se situe dans le cadre d'une collaboration entre la société Dow Corning et le LPICM. Il n'aurait pu être accompli sans la contribution de nombreuses personnes auxquelles j'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude. Du fond du cœur, je remercie :

Mon directeur de thèse, Bernard Drévilon, Directeur du LPICM, pour m'avoir accepté dans son laboratoire et pour son soutien jamais mis à défaut.

Pere Roca i Cabarrocas, mon co-directeur de thèse pour son encadrement et l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Je voudrais ici lui témoigner de toute ma reconnaissance pour m'avoir guidé, encouragé et conseillé aux moments les plus difficiles. Je le remercie également pour toute la confiance qu'il m'a accordée tout le long de ma thèse.

Pavel Bulkin, Ingénieur de recherche au PICM, une personne importante dans l'équipe de recherche à laquelle j'ai eu la chance d'appartenir, son aide et ses précieux conseils m'ont été d'une grande utilité.

Dmitri Daineka, Ingénieur de recherche au PICM, qui a joué un rôle clé dans les travaux expérimentaux sur les réacteurs Domex et Nextal, pour les enrichissantes conversations et les profitables discussions scientifiques ainsi que pour sa disponibilité et son soutien permanent.

Jérôme Charliac pour avoir effectué plusieurs centaines de caractérisations des échantillons réalisés dans Domex.

Patrick Leempoel de Dow Corning pour tout le temps qu'il m'a consacré lors de notre séjour à Grenoble et au PICM, pour son soutien ainsi que pour les agréables moments passés ensemble.

Pierre Descamps de Dow Corning, pour son amitié et sa collaboration. Sa sympathie et son humour ont rendu plaisants nos travaux ensemble.

Thibault Kervyn de Dow Corning dont la collaboration et le dynamisme m'ont beaucoup encouragé pendant mon travail.

Thierry et Michel de l'entreprise Métal Process à Grenoble, pour leurs aides dans le travail comme dans la vie quotidienne tout au long de mon séjour à Métal Process.

Jean Paul Kleider et Marie Gueunier-Farret du Laboratoire de Génie Electrique de Paris (LGEP, Supélec), pour leurs précieuses aides et les discussions très utiles.

Marc Châtelet, directeur de recherche du PICM, qui nous a prêté l'équipement de la mesure du spectromètre de masse. Merci pour sa générosité et ses aides pour faire fonctionner ce dispositif complexe.

Laurent Kroely, thésard du PICM, pour avoir corrigé mon manuscrit. Sa rigueur scientifique et nos multiples discussions m'ont permis d'améliorer énormément le manuscrit.

Je tiens à remercier avec tous mes respects Jacques Pelletier et Kacem Zellama qui ont accepté la lourde tâche de rapporteur, malgré un emploi du temps chargé.

Je remercie également Leanne Pitchford et encore une fois, Patrick Leempoel pour avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

Je ne peux pas oublier de présenter un grand merci à tous les membres du PICM, pour leur amitié, leur sympathie, pour les matchs de foot et pour les formidables moments qu'on a partagés. Merci à Laurence Corbel, Josiane Mabred et Chantal Geneste pour leur aide au cours de mes années inoubliables au PICM. Merci à Jean Luc Moncel, Dominique Clément, Cyril Jadaud, Olivier Godde et Gary Rose pour leur disponibilité et leur aide quand nous avions des problèmes avec les manips.

Je remercie également les chercheurs du PICM, dont Jean Eric Bourré, Yvan Bonnassieux, Holger Vach, Didier Pribat, Laurent Phillippe, Razvigor Ossikovski, Antonello

De Martino, Tatiana Novikova et Régis Vanderhaghen pour tous les conseils et discussions que j'ai eu avec eux.

Un grand merci pour tous les thésards, les ex-thésards, les post-docs et toute les personnes autour de moi : Bicher, Quang, Guillaume, Jérôme, Thuat, Fatiha, Samir, Sami, Diep, Billel, Régis, Svetoslav, Makrina, Céline, Nans, Enric, Bernd, Costel, Yassine, Alexei, Razvan, Laurent Eude, Arnaud, Lim, Ning, Erik, Oumkelthoum, Veinardi, Roelene, Hee-Jin, mon équipe de foot : banane, dont Minh Anh, Dao Ha, Duc Phuong, Dung Ruoc, Hieu mu, Son toet, Linh tuoi, Quang beo, Phuong keu...

TABLE DES MATIERES

Introduction	9
1. L'énergie solaire photovoltaïque.....	9
2. Objectifs et Structure de la thèse.....	12
Références :	15
Chapitre 1	17
Les réacteurs à plasma à effet ECR	17
I. Une brève histoire [1, 2]	17
II. Concept ECR, DECR, MDECR et les réacteurs MDECR	18
1. Concept ECR.....	18
2. Réacteurs ECR divergents.....	19
3. Réacteur DECR	20
4. Réacteur MDECR	23
5. Réacteur DoMeX.....	25
III. Conclusion.....	29
Références :	31
Chapitre 2	33
Le plasma MDECR	33
I. Introduction.....	33
II. Les réacteurs utilisés.....	33
1. Les réacteurs MP (Metal Process) et Domex	33
2. La pression du gaz et du plasma.....	35
a. La pression du gaz	35
b. La pression du plasma	35
III. Les mesures OES (Optical Emission Spectroscopy).....	38
1. Introduction	38
2. Le principe [7].....	39
4. Les mesures OES des plasmas MDECR	40
4.1 Plasma d'argon	40
4.2. Plasma de silane	44
5. Conclusion.....	50
IV. Les mesures QMS (Quadrupole mass spectrometer).....	51

1. Introduction	51
2. Principe de fonctionnement.....	51
3. Expérimental	54
4. Résultats	55
a. Détection des ions provenant du plasma de SiH ₄	55
b. Détection des neutres	57
5. Conclusion.....	61
V. Les sondes de Langmuir et le rôle des ions.....	62
1. Introduction [32]	62
2. Expérimental	63
3. Résultats	64
a. Plasma de l'hydrogène	64
b. Courant d'ions du plasma de silane.....	67
c. Contribution des ions à la croissance du film.....	70
d. Nature des espèces qui contribuent à la croissance du film de silicium amorphe ...	72
4. Conclusion.....	75
VI. Conclusion	75
Références.....	77
Chapitre 3.....	79
Le silicium amorphe déposé dans le réacteur Domex.....	79
I. Introduction.....	79
1. Histoire du silicium amorphe déposé par PECVD.....	79
2. Quelques rappels sur les matériaux amorphes [6].....	80
II. Les techniques de caractérisation	82
1. Propriétés optiques et structurales.....	82
a. Les mesures d'ellipsométrie UV-visible à modulation de phase	82
b. Les mesures FTIR (Fourier Transform Infrared)	85
2. Propriétés électroniques	85
a. Les mesures PDS (Photothermal Deflection Spectroscopy) [31].....	85
b. Les autres mesures	87
III. Le a-Si :H déposé par plasma MDECR dans le réacteur Domex.....	87
1. Influence du débit de silane.....	88
2. Influence de la puissance MO	90
3. Influence de la distance aimant-substrat	92
4. Influence de la position de l'injection de gaz.....	95
5. Influence du type d'injection de gaz	96
6. Influence de la pression du plasma.....	100
7. Evolution du matériau en fonction de l'épaisseur de la couche.....	103
8. La température du substrat à basse pression (mTorr)	105
a. Expérimental.....	106
b. Résultats	107

9. Influence de la température	111
10. Importance du contrôle de l'énergie des ions : le rôle de la polarisation RF.....	116
11. Conclusion.....	122
Références.....	125
Chapitre 4.....	127
Silicium microcristallin déposé dans le réacteur MDECR	
Domex.....	127
I. Introduction.....	127
II. Résultats.....	128
1. Influence du débit de silane.....	129
2. Influence de la puissance MO	132
3. Influence de l'énergie des ions	136
4. Influence de la pression.....	140
5. Influence de la température du substrat.....	146
6. Mécanisme de croissance	150
III. Conclusion.....	152
Références :	154
Chapitre 5.....	157
Photopiles solaires à base du a-Si:H déposé par plasma	
DECR dans le réacteur Domex	157
I. Introduction.....	157
1. Les bases	157
2. Photopiles solaires à base de a-Si:H déposé à grande vitesse	160
II. Les photopiles solaires dont les couches intrinsèques ont été déposées dans Domex... 161	
1. La réduction de la couche TCO.....	163
2. La modification de la couche p	165
3. L'interface p/i	166
4. Influence de la qualité de la couche i sur les performances des cellules.....	168
a. Optimisation des conditions de dépôt.....	168
b. Influence de la qualité de la couche i sur les performances des cellules.....	170
5. La stabilité des cellules solaires a-Si:H DECR	174
III. Conclusion.....	176
Références :	177

BILAN ET PERSPECTIVES..... 179

Liste des publications..... 183

Introduction

1. L'énergie solaire photovoltaïque

L'énergie est le moteur de toute activité humaine, le pilier de l'économie moderne. Ses sources se sont diversifiées au cours du temps afin de satisfaire les besoins de plus en plus élevés de l'industrie et des consommateurs. Les pays développés sont passés du bois au charbon, du pétrole aux gaz (des hydrocarbures), à l'hydroélectricité puis au nucléaire. Cependant, les réserves de combustibles fossiles sont limitées. Les inventaires (rapport entre les réserves prouvées à ce jour et la production actuelle) sont estimés à environ 40 ans pour le pétrole, 65 ans pour le gaz et 220 ans pour le charbon [1]. De plus, l'utilisation des combustibles fossiles est responsable des problèmes écologiques, comme des pluies acides et du réchauffement de la planète. En 2001, l'IPCC (United Nations' Intergovernmental Panel on Climate Change) a confirmé dans leur rapport que le climat de la Terre est en train d'être changé à cause des activités humaines ; en particulier, à cause de l'utilisation de combustibles fossiles, et que des changements plus grands seront inévitables dans le futur [2]. Par rapport à notre Terre il y a 200 ans, une augmentation de 31% de concentration de CO₂ dans l'atmosphère a été observée, la température moyenne a augmenté 0,5 °C et le niveau de l'eau des océans a augmenté de 10 à 15 cm. Le protocole de Kyoto (1997) vise à réduire les émissions de gaz à effet de serre (parmi lesquels CO₂) des pays développés dans la période de 2008-2012 d'au moins 5% par rapport au niveau de 1990 [3]. Cela ralentira le rythme de l'exploitation des sources de combustibles fossiles et ouvrira la porte au développement des autres sources d'énergie, comme les énergies renouvelables.

Pour l'énergie nucléaire, on constate que le nombre de réacteurs en projet dans le monde a augmenté sans cesse. On en compte à présent 222, soit 70 de plus que la fin 2005 [4]. Cependant, le nucléaire présente des risques d'accidents graves et certains états, comme l'Allemagne, restent sur le principe d'un abandon de cette filière.

Dans les efforts pour trouver des énergies propres pour remplacer des sources traditionnelles à travers le monde entier, nous avons vu le développement stable des énergies renouvelables. L'énergie éolienne, solaire thermique et photovoltaïque, géothermique, marémotrice, hydroélectrique, la biomasse sont des formes d'exploitation des énergies renouvelables éparpillées sur différents sites. On a vu, par exemple, que l'énergie éolienne mondiale maintient depuis 1997 un rythme de croissance annuel moyen de 30 %. En Europe, toutes les prévisions de développement faites autour de la filière sont une réalité. Une puissance installée de 72 000 MW est prévue à l'horizon 2010 [5]. Le lecteur est invité à consulter le site Web [5] pour plus d'information sur les autres filières. Parmi ces énergies renouvelables, l'énergie solaire photovoltaïque (c'est-à-dire la génération d'électricité à partir de la lumière du soleil) est aussi très prometteuse. En fait, pendant chaque heure, le soleil fournit à la Terre une énergie qui est équivalente à toute la consommation énergétique humaine pendant un an. Il n'y a pas d'autre source d'énergie qui peut fournir sans cesse une puissance de 120 000 terawatts comme le soleil [6]. Cependant, à présent, l'énergie solaire photovoltaïque ne présente que 0,01 % de la demande totale de l'énergie. Actuellement, la capacité totale de toutes les cellules solaires qui ont été installées au monde entier est d'environ 5 gigawatts, un chiffre très modeste par rapport à une puissance de 400 GW fournie par les réacteurs nucléaires et à plus de 1 000 GW qui vient du charbon [6]. Ces chiffres montrent que l'énergie solaire peut devenir une source majeure dans l'avenir. La figure 1

montre que le marché des cellules solaires a augmenté en moyenne de 31 % chaque année depuis plus d'un décade.

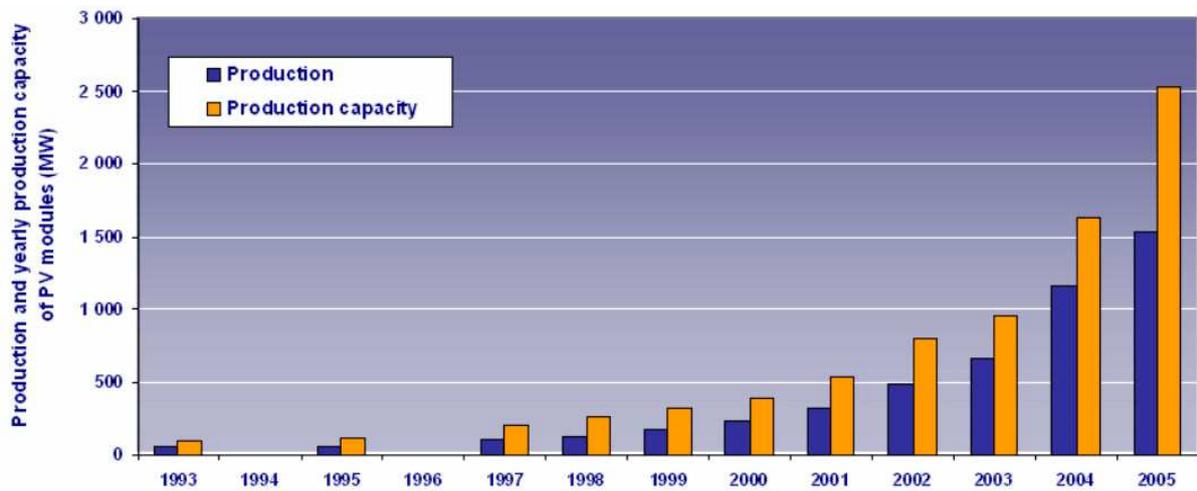


Fig.1 Production et capacité de production des modules photovoltaïques par an (en MW) du monde entier [7]

Toujours d'après [6], ce marché va passer de 12 milliards dollars en 2005 à 70 milliards de dollars en 2010. De plus, même si la croissance du marché des modules PV restait élevée pendant les 15 années à venir (25 % par an), l'énergie solaire photovoltaïque ne représenterait que 1% de la consommation mondiale. La raison se situe dans le fait que le coût de la production de l'électricité solaire reste trop élevé par rapport à celui des énergies traditionnelles, et même à des autres énergies renouvelables comme l'énergie éolienne et hydroélectrique. La figure 2 montre le prix (dollar/watt) des systèmes et des modules photovoltaïques dans trois pays : l'Allemagne, le Japon et les Etats-Unis en fonction du temps. Dans cette figure on a tenu compte l'inflation de ces systèmes économiques.

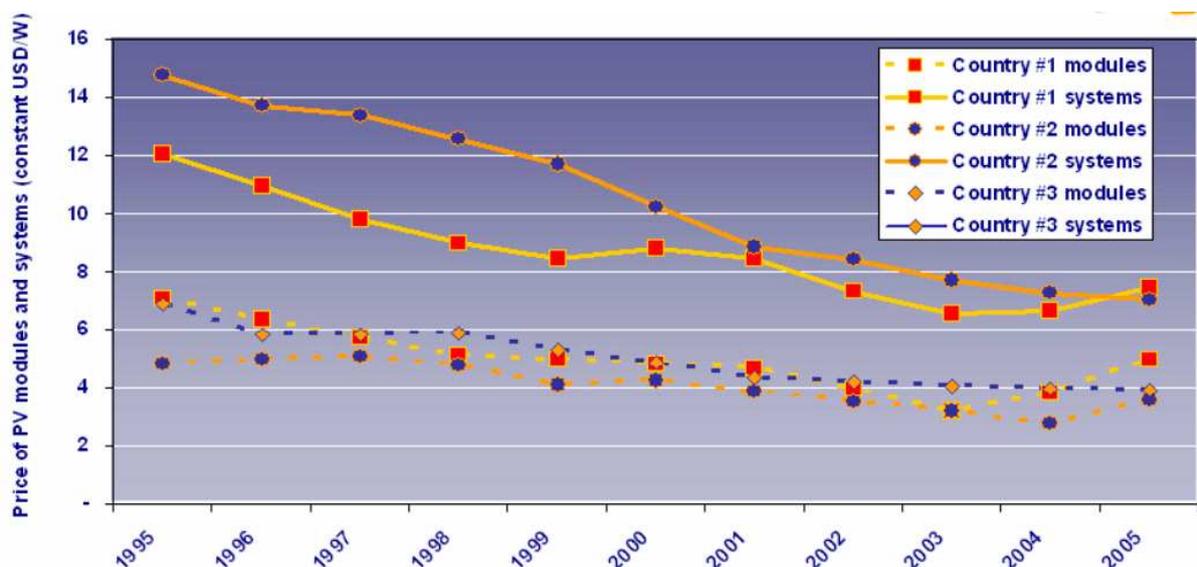


Fig.2 Evolution du prix des systèmes et des modules photovoltaïque (dollar/watt) en tenant compte l'inflation pour : l'Allemagne (Country #1 dans la figure), le Japon (Country # 2) et les Etats-Unis (Country #3) [7]

Afin de favoriser le développement de cette énergie, plusieurs pays dont le Japon, les Etats-Unis et l'Allemagne ont subventionné en partie l'installation de panneaux photovoltaïques sur des toits [8]. Ce sont aussi ces trois pays qui fabriquent la plupart des cellules solaires sur le marché. Les figures 3 et 4 montrent la production des cellules solaires par pays et par entreprise.

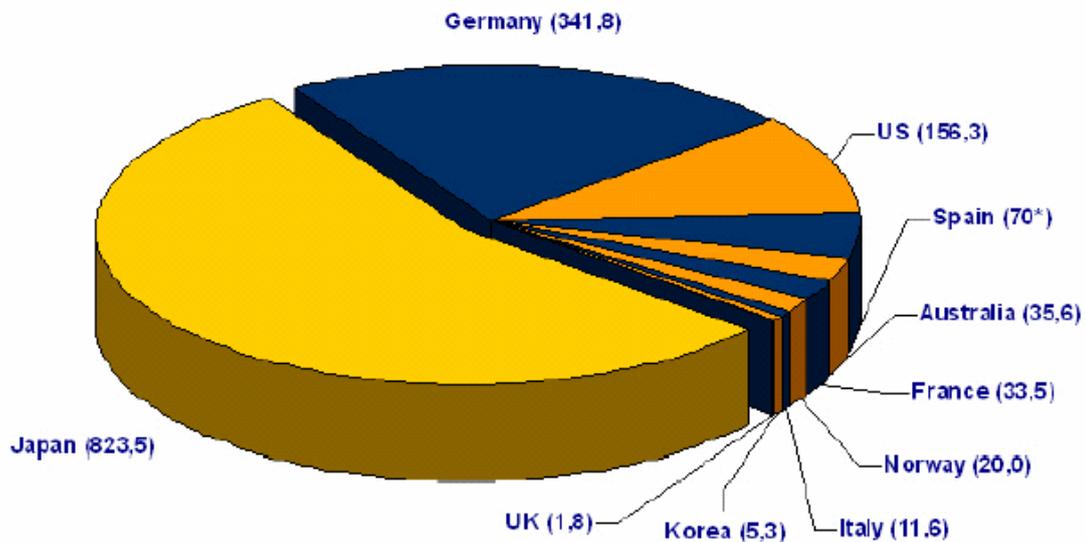


Fig.3 Production des cellules solaires photovoltaïque par pays en 2005 [7]

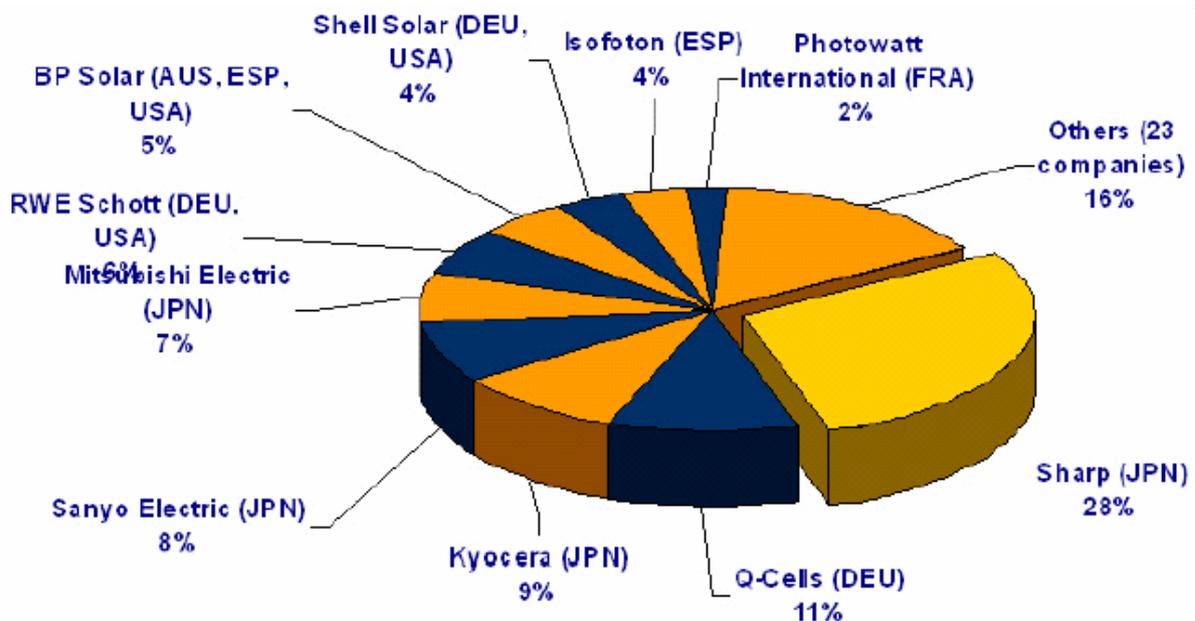


Fig.4 Production des cellules solaires photovoltaïque par entreprises en 2005 [7]

Afin de réduire le coût de production de l'électricité à partir de l'énergie solaire photovoltaïque il faut réduire le coût de production des modules solaires. Pour en arriver là, les industriels doivent augmenter le rendement de conversion des cellules tout en augmentant la capacité de production, donc en réduisant le temps de production des panneaux solaires.

La production industrielle par type de modules PV en 2005 est montrée dans le tableau 1. Les technologies monocristallines et multicristallines présentent les meilleurs rendements de conversion (~20% pour les modules c-Si produits par les entreprises SunPower et BP Solar, et ~16% pour les modules avec la structure dite HIT (heterojunction with intrinsic thin layer) fabriqués par Sanyo [9-11]) et elles dominent le marché PV (tab.1). Cependant le substrat utilisé pour ces cellules est relativement coûteux. De plus, la fabrication du c-Si nécessite des procédés à haute température et par conséquent la consommation d'énergie fait augmenter aussi le coût de production.

		Japon	Etats-Unis	Europe	Reste	Total
Production des modules	c-Si, MW	159	58	118	1	336
	mc-Si, MW	461	50	116	33	660
	a-Si, MW	33	22	2	-	57
	Autres filières Si, MW	120	42	270	11	443
	Autres, MW	-	26	9	<1	36
	Total, MW	773	196	515	46	1 532
	Capacité de production des modules	MW/an	1286	257	791	193

Tab.1 Production industrielle des modules photovoltaïque en 2005 dans le monde. *c-Si, mc-Si, a-Si, Autres filières Si* et “ *Autres* ” signifient : les modules à base du silicium monocristallin, silicium multicristallin, silicium amorphe, silicium dont les techniques de dépôt ne sont pas clarifiées et les modules ne sont pas à base du silicium, respectivement. “ *Reste* ” signifie les pays : Australie, Canada, Israël, Corée, et Mexique. [7]

Les modules photovoltaïques à base du silicium amorphe présentent l'avantage de pouvoir être déposés à basse température (~ 200-300°C) sur de grandes surfaces et des substrats peu coûteux comme le verre, le plastique ou des matériaux de construction (tuiles par exemple). Ces modules nécessitent aussi moins de matériau que ceux à base du silicium cristallin parce que l'épaisseur des cellules (~300-500 nm) est beaucoup plus mince que celle des cellules cristallines. Cependant, pour les cellules a-Si commercialisées, le rendement de conversion n'est que de l'ordre de 5-7% (stabilisé) [9]. Par contre, dans les conditions spécifiques (ça veut dire à des températures d'opération supérieures ou égales à 70°C), les modules PV a-Si:H présentent des meilleurs rapports kWh/kWc que les modules c-Si. Cette caractéristique est exploitée pour les applications pour les régions tropicales ou en désert [9].

D'autres technologies comme les alliages III-V (GaAs, InGaP, GaSb) peuvent atteindre des rendements de conversion de 40% [9, 12] mais leur coût de production exclut toute application terrestre. Ces cellules sont utilisées exclusivement dans le domaine spatial où l'enjeu est plutôt le watt/kg et n'est plus euros/watt.

2. Objectifs et Structure de la thèse

Pour réduire le coût de production des cellules, il faut augmenter leur rendement de conversion et augmenter la capacité de production, donc diminuer le temps de production. Autrement dit, un moyen pour réduire le coût de production est l'augmentation de la vitesse

de dépôt et l'augmentation de la taille du module. De ce point de vue, les cellules solaires photovoltaïques à base de couches minces de silicium (amorphe et microcristallin) sont prometteuses et plusieurs techniques de dépôt sont développées pour augmenter la vitesse de dépôt de la couche active (couche intrinsèque) des cellules. Cette thèse se situe dans le cadre d'un contrat avec la société Dow Corning dans le but de valider la technique MDECR (plasmas matriciels distribués à résonance cyclotronique électronique) dans le domaine de l'énergie solaire photovoltaïque. Cette technique de dépôt par plasma micro-ondes qui est développée par la société Métal Process à Grenoble semble tout à fait adaptée aux objectifs de dépôt de couches minces de silicium à grande vitesse et sur grande surface. L'objectif de notre travail est de réaliser des cellules solaires de type PIN à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et de silicium microcristallin ($\mu\text{c-Si:H}$) dont la couche intrinsèque est déposée à $\sim 2,5$ nm/s.

Ce manuscrit se compose de 5 chapitres. Après une introduction générale sur le scénario de l'énergie solaire photovoltaïque (que vous venez de voir), nous allons décrire dans le chapitre 1 le principe ECR et des réacteurs ECR en général, ainsi que des réacteurs DCER en particulier, parmi lesquels le réacteur MDECR Domex avec lequel nous avons effectué les dépôts et les études sur le plasma. Nous allons également relever dans ce chapitre les avantages des plasmas MDECR qui ont motivé le choix de cette technique pour le dépôt à grande vitesse.

Le chapitre 2 concerne la caractérisation du plasma grâce à un ensemble de diagnostics. Les études par spectroscopie d'émission, spectrométrie de masse et sonde de Langmuir mettent en évidence les caractéristiques des plasmas MDECR de silane : fort taux de dissociation et une grande richesse en hydrogène atomique et ionique.

Le chapitre 3 abordera les études sur le silicium amorphe déposé par plasma MDECR. L'effet des paramètres de dépôt (la puissance micro-ondes, la pression, le débit de silane, la polarisation RF du substrat et la température du substrat) sont étudiés et nous allons voir que la température du substrat est le paramètre clé. En effet, la configuration du réacteur Domex et les basses pressions de travail (\sim mTorr) font que le couplage thermique entre le système de chauffage et le substrat est très mauvais, d'où une température réelle du substrat très inférieure à la température nominale. Ceci s'est avéré crucial pour les dépôts de a-Si:H à grande vitesse et a conduit à concevoir un nouveau réacteur de dépôt qui sera mieux adapté pour les dépôts à basse pression. Nous montrons aussi dans ce chapitre que pour des couches épaisses ($> 0,5$ μm) les propriétés électroniques du a-Si:H préparé par plasma MDECR à grande vitesse de dépôt ($\sim 2,5$ nm/s) sont comparables à celles du a-Si:H standard déposé par plasma RF à 0,1 nm/s.

Le chapitre 4 concerne les études sur le dépôt de silicium microcristallin. Comme dans le cas du a-Si:H, la croissance du silicium microcristallin dépend fortement de la température du substrat. Nous avons aussi étudié dans ce chapitre l'influence des autres paramètres de décharge sur la fraction cristalline et les propriétés optiques et électroniques du film déposé, qu'elle corrèle aux études du plasma présenté dans le chapitre 2. Ainsi, un optimum dans la pression de dépôt est identifié. La puissance micro-ondes et le débit de silane sont les deux paramètres qui permettent de contrôler la croissance donnant lieu soit à du a-Si:H pour un fort débit de silane et une faible puissance MO, soit à du $\mu\text{c-Si:H}$ à grande vitesse (jusqu'à 2,8 nm/s) pour une forte puissance MO.

Dans le chapitre 5 nous présentons les résultats sur les cellules solaires photovoltaïques de type PIN. C'est un sujet bien plus compliqué que la réalisation de couches puisque cette fois-ci il faut maîtriser non seulement la couche intrinsèque déposée par plasma MDECR mais aussi les couches P et N déposées par plasma RF, et qui doivent être stables face au plasma haute densité et riche en hydrogène. L'analyse des caractéristiques des cellules, dont le rendement plafonne à 5-6%, montre que leurs caractéristiques sont limitées par la qualité de la couche intrinsèque, rejoignant la dépendance des propriétés du matériau avec l'épaisseur et le besoin de mieux contrôler la température du substrat montrés dans les chapitres précédents.

En fin, nous résumerons les résultats obtenus dans une conclusion générale et poserons des perspectives issues de cette thèse.

Références :

- [1] <http://www-fusion-magnetique.cea.fr/energies/energie02.htm>
- [2] IPCC, 2001 : Climate Change 2001. United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, UK. (Disponible sur <http://www.ipcc.ch>)
- [3] <http://www.unfccc.de> (UNFCCC signifie United Nations Framework Convention on Climate Change).
- [4] Denis Cosnard, « Nucléaire : les projets fleurissent à travers le monde », Les Echos, Mardi 9 janvier 2007.
- [5] <http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/html/baroSom.asp>
- [6] Oliver Morton, « A New Day Dawning ? », Nature Vol 443, 7 september 2006, p.19-22.
- [7] IEA-PVPS (IEA Photovoltaic Power Systems Programme) web site, <http://www.iaepvps.org>
- [8] D. Maycock, Renewable Energy Worlrs, Review issue 2000-2001, p.59
- [9] Lawrence L. Kazmerski, *Solar photovoltaics R&D at the tipping point: a 2005 technology overview*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 150 (2006) 105-135.
- [10] R. Swanson, Proceedings of the European Photovoltaics Solar Energy Conference-Paris, James and James, UK, 2004, pp.1078-1082
- [11] M. Taguchi, M. Tanhaka, E. Maruyama, S. Kiyama, H. Sakata, Y. Yoshime, A. Terakawa, Proceedings of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference-Orlando, IEEE, New York, 2005, pp. 866-871
- [12] C.R. Osterwald, R. Hammond, G. Zerlaut, R. D'Aiello, Proceedings of the 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, New York, 1995, pp.885-888

Chapitre 1

Les réacteurs à plasma à effet ECR

I. Une brève histoire [1, 2]

«Dès le début de la physique des plasmas, on a beaucoup utilisé les décharges HF...»

«... Mais depuis les années soixante-dix, ce domaine des décharges haute-fréquence s'est enrichi et diversifié : on a vu apparaître des décharges à onde de surface, à résonance cyclotronique électronique, à confinement magnétique multipolaire. De nombreuses applications nouvelles sont également apparues notamment pour les traitements de surface en mécanique et surtout en microélectronique ...»

*J.L. Delcroix, préface du livre «Microwave Excited Plasmas»
Ed M. Moisan et J. Pelletier (Amsterdam: Elsevier)*

Pendant la deuxième guerre mondiale le programme de recherche sur le radar a ouvert des nouvelles voies pour la technologie micro-ondes, et notamment pour les décharges micro-ondes. Par conséquent, la fin des années 1940 et le début des années 1950 fut une période d'investigations intenses, expérimentales comme théoriques sur les décharges micro-ondes. Les pionniers dans ce domaine peuvent être cités : W.P. Allis, S.C. Brown, D.J. Rose et A.D. MacDonald [3], des scientifiques du centre de recherche MIT. Pendant cette période ils ont accumulé des résultats intéressants sur la nature des processus physiques qui gèrent l'étape initiale (breakdown) et le maintien de la décharge micro-ondes. Depuis, les connaissances sur le "breakdown" de la décharge micro-ondes n'ont que peu évolué. Cependant la physique de l'état stable des décharges micro-ondes n'était pas complètement établie, à cause de la complexité des processus mis en jeu.

A la fin des années 1960, grâce à la croissance des applications des plasmas micro-ondes dans la chimie analytique, la spectroscopie, les techniques laser, les traitements des matériaux..., les décharges micro-ondes ont été ré-étudiées. Cependant un obstacle pour élargir les applications des décharges micro-ondes a été la taille du plasma. Elle était relativement petite parce que les décharges étaient maintenues dans les circuits micro-ondes (des cavités, des guides d'ondes) qui ont nécessairement des dimensions plus petites que la longueur d'onde dans le vide, c'est-à-dire quelques cm pour les micro-ondes de 2,45 GHz. Dans les années 1970, un grand progrès a été obtenu quand il a été montré que les décharges micro-ondes peuvent être créées par des ondes électromagnétiques de propagation, par exemple par l'usage d'une antenne le long du tube de décharge [4]. Dans ce type de décharge, le volume du plasma peut être plus grand que la longueur d'onde des ondes électromagnétiques. Ensuite, pour augmenter la densité du plasma et diminuer la perte des charges aux parois du réacteur on a appliqué un champ magnétique statique. C'était la naissance des réacteurs à effet de résonance cyclotronique électronique (ECR) pour lesquels les japonais furent des pionniers [5].

Le paragraphe II décrit le principe de l'effet ECR ainsi que les différentes configurations des réacteurs qui utilisent cet effet.

II. Concept ECR, DECR, MDECR et les réacteurs MDECR

Le terme “plasma ECR” est utilisé pour des plasmas de hautes fréquences assistés par un champ magnétique statique où l’effet de résonance cyclotronique électronique se produit.

Il y a deux types principaux pour les réacteurs à effet ECR :

- Les réacteurs ECR divergents dans lesquels la puissance électromagnétique sous forme d’ondes micrométriques (micro-ondes (MO)) est injectée dans l’enceinte du réacteur à travers une fenêtre. Des électro-aimants autour de la chambre du plasma créent un champ magnétique divergent vers le porte-substrat pour assurer l’uniformité de la distribution électronique et ionique dans l’enceinte du réacteur. Il s’agit de réacteurs où le plasma est généré par une source unique.
- Les réacteurs DECR dans lesquels le champ magnétique est multipolaire. Les micro-ondes sont injectées dans le réacteur à travers d’un réseau d’antennes. Un système d’aimants permanents de polarité alternative ou identique est distribué soit à la périphérie de l’enceinte du réacteur, soit au bout des antennes. Chaque combinaison : “antenne + aimant” crée une zone ECR et le plasma est donc la somme de multi-sources. On parle de ECR distribué d’où DECR.

A part ces deux types de réacteurs, J. Asmussen et al. ont aussi présenté des réacteurs à effet ECR dans lesquels ils ont utilisé un champ magnétique multipolaire mais avec une puissance MO introduite à travers une seule porte coaxiale [6]. Dans la suite, on décrit brièvement l’effet ECR, les réacteurs ECR divergents ainsi que les réacteurs DECR.

1. Concept ECR

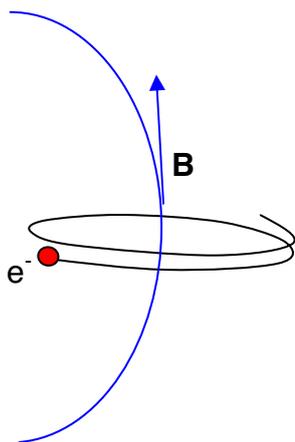


Fig.1a : mouvement cyclotronique d’un électron dans un champ magnétique statique

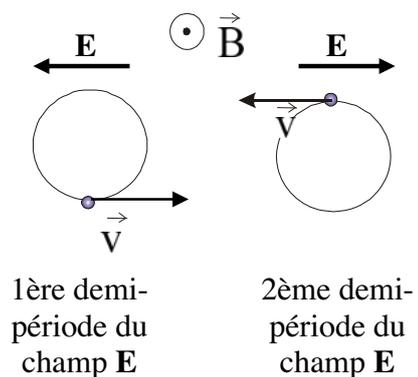


Fig.1b : L’effet ECR pour un électron dans un champ électromagnétique où le champ électrique est alternatif de fréquence f_c

Fig.1 : La trajectoire d’un électron dans un champ magnétique statique (a) et l’effet ECR (b)

Une charge q (un électron par exemple) dans un champ magnétique statique \mathbf{B} se déplace suivant une trajectoire hélicoïdale autour de la ligne de champ (fig.1a) à cause de la force de Lorentz : $q\mathbf{V}\times\mathbf{B}$ où \mathbf{V} est la vitesse de la charge.

La fréquence de rotation f_c du mouvement cyclotronique est donnée par la formule :

$$f_c = qB/2\pi.m$$

où B et m sont l'amplitude du champ magnétique et la masse de la charge, respectivement. Pour un champ de 875 Gauss, f_c vaut 2,45 GHz pour les électrons.

Si on applique simultanément un champ électrique alternatif \mathbf{E} dont la composante dans la direction perpendiculaire au champ \mathbf{B} est non nulle (sur la figure 1b on a supposé que $\mathbf{E}\perp\mathbf{B}$) les électrons sont accélérés quand l'angle (\mathbf{V},\mathbf{E}) entre leur vitesse et le champ est supérieur à 90° et sont ralentis quand $(\mathbf{V},\mathbf{E}) < 90^\circ$ à cause de la force électrique $(-e.\mathbf{E})$.

Si la fréquence du champ électrique est égale à la fréquence de rotation f_c , les électrons sont continûment accélérés comme on le voit sur la figure 1b : pendant la première période les électrons sont accélérés car $(\mathbf{V},\mathbf{E}) > 90^\circ$, pendant la deuxième période \mathbf{V} et \mathbf{E} changent simultanément de direction à cause de l'égalité de la fréquence de giration des électrons et de la fréquence alternative du champ \mathbf{E} , l'angle (\mathbf{V},\mathbf{E}) est toujours supérieur à 90° et les électrons sont aussi accélérés. Le rayon de giration des électrons (rayon de Larmor) qui est égal à Vm_e/eB où V est l'amplitude de la vitesse des électrons (ici on a supposé que $\mathbf{V}\perp\mathbf{B}$ pour faciliter les explications) augmente également ainsi que l'énergie cinétique des électrons. C'est l'effet de résonance cyclotronique électronique (ECR).

En réalité, le gain de l'énergie des électrons est limité par les collisions entre les électrons et les autres particules ou bien entre eux-mêmes. Dans le cas des plasmas, la fréquence de collisions augmente avec la pression de travail. Ceci explique pourquoi la gamme typique de pressions des plasmas ECR est de quelques milli Torr car au-delà de cette gamme les collisions empêchent les électrons de suivre les lignes du champ magnétique et on perd l'effet ECR.

2. Réacteurs ECR divergents

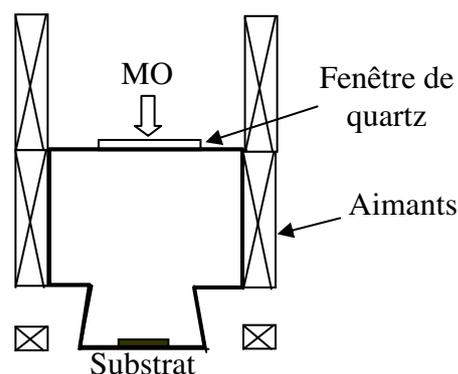


Fig.2 : Réacteur ECR conventionnel (MO est l'abréviation du terme micro-onde) [7]

Le schéma simplifié d'un réacteur ECR conventionnel est montré dans la figure 2. La puissance électromagnétique est injectée dans l'enceinte du réacteur à travers une fenêtre transparente (en quartz dans la plupart des cas). Des électroaimants placés autour de la chambre du plasma produisent un champ magnétique divergent vers le substrat. Un deuxième

système d'électroaimants peut être placé près du substrat pour focaliser le plasma et éviter la perte des charges aux parois.

Ce type de plasma a été utilisé pour la première fois en 1972 [5], puis il a été repris dans de nombreux laboratoires, notamment au Japon [8]. Cependant ce type de réacteur a des limitations :

- La taille du substrat est limitée à cause de la non-uniformité du plasma.
- Il y a du dépôt sur la fenêtre en quartz, ce qui diminue l'efficacité d'injection de la puissance micro-ondes dans le réacteur.

Pour éviter de déposer sur les fenêtres de quartz on peut les séparer du plasma en utilisant la configuration DECR dans laquelle on injecte la puissance micro-ondes dans le réacteur à travers d'un système d'antennes qui sont des lignes coaxiales (voir plus loin).

3. Réacteur DECR

La configuration DECR réunit les avantages de l'excitation ECR, du confinement des électrons par un champ magnétique multipolaire et de l'injection de micro-ondes par des antennes (des lignes coaxiales) [9].

En fait, le confinement par un champ magnétique multipolaire augmente significativement la densité du plasma et améliore l'uniformité du plasma, en particulier pour les faibles pressions [10, 11]. D'après [11] les champs magnétiques multipolaires n'ont qu'un effet léger sur le confinement du plasma lui-même (un facteur 2 sur la densité du plasma). Cependant, ils ont un effet fort sur le confinement des électrons rapides qui produisent le plasma (environ deux ordres de grandeur). En effet, le champ magnétique multipolaire augmente le parcours des électrons primaires avant qu'ils soient collectés sur les murs [12, 13]. Ceci augmente donc le taux d'ionisation.

D'après [10, 14], les expériences dans les plasmas de gaz rares ont montré que le confinement magnétique multipolaire améliore également l'homogénéité du plasma, surtout quand la pression est faible, c'est-à-dire quand le libre parcours moyen des électrons pour l'ionisation devient plus grand que les dimensions caractéristiques de la décharge [15].

Le premier réacteur DECR a une géométrie cylindrique [16].

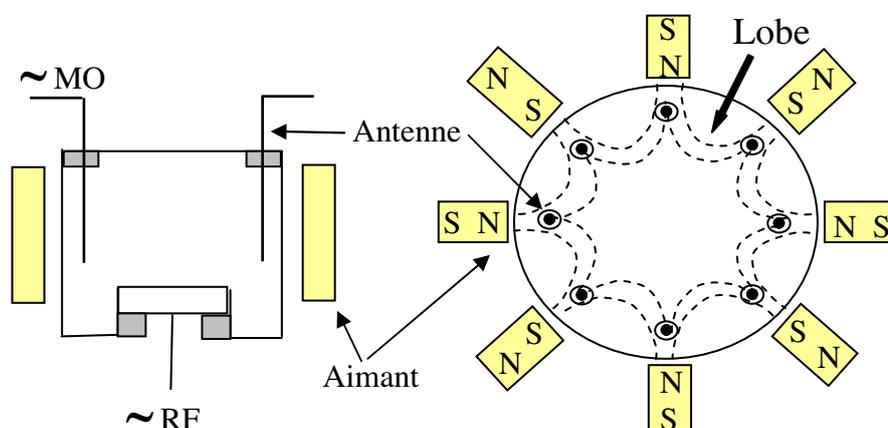


Fig.3 Configuration DECR cylindrique [16]

La figure 3 montre la configuration DECR cylindrique habituelle avec des aimants permanents de polarité alternative nord - sud, sud - nord ... situés à la périphérie de l'enceinte du réacteur. La puissance MO est injectée dans le réacteur à travers des antennes placées à proximité des aimants. Les lignes pointillées traduisent les lignes de champ magnétique. Les électrons qui sont confinés dans des lobes de lignes de champ obtiennent de hautes énergies grâce à l'effet ECR. Leurs collisions inélastiques avec d'autres éléments du plasma causent la dissociation et l'ionisation des espèces neutres. Le plasma reste soutenu au centre du réacteur à cause de la diffusion. Dans une telle configuration, la densité électronique du plasma peut atteindre des valeurs très élevées, de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} cm^{-3} à des pressions de quelques milli Torr [16].

Comme pour tous les réacteurs à plasma de type ECR, une polarisation RF ou DC peut toujours être appliquée au porte-substrat. Ceci permet de contrôler l'énergie des ions séparément des autres paramètres du plasma. En effet, le libre parcours moyen des ions dans les conditions de basses pressions (mTorr) d'un plasma ECR se trouve dans l'intervalle 1-10 cm qui est beaucoup plus grand que la longueur de Debye ($\sim 0,01$ cm [18]). Cela implique que l'énergie des ions est uniquement définie par la tension d'autopolarisation du substrat face au potentiel plasma.

Avec la configuration DECR cylindrique, la taille du substrat peut atteindre un diamètre de 20 cm [17]. Cependant, la particularité de la géométrie empêche d'augmenter la taille du réacteur au-delà.

En plus, dans cette configuration, la puissance MO doit traverser la zone ECR avant d'atteindre le bout des antennes. Elle est donc absorbée par le plasma et atténuée avant d'atteindre le bout des antennes [19]. Cette atténuation de l'onde qui se propage le long des antennes peut causer la non-uniformité axiale du plasma car cela empêche d'avoir une amplitude constante de l'onde le long des antennes.

Afin de produire un plasma uniforme il faut des ondes stationnaires avec l'amplitude constante le long des antennes [19 – 25]. Pour avoir l'état stationnaire, il faut une onde de réflexion. Si la puissance MO est totalement absorbée avant de venir au bout des antennes, il n'y aura pas de réflexion et donc pas d'onde stationnaire. Il faut donc une puissance MO suffisamment grande et une absorption par le plasma suffisamment faible [26]. Or, si le taux d'absorption est faible, la densité du plasma est faible aussi. De plus, il y a des limitations techniques pour la puissance appliquée et on ne peut pas l'augmenter autant qu'on voudrait.

L'article [27] a montré effectivement qu'il y a une densité critique pour le plasma DECR cylindrique ($n_c = \omega^2 \epsilon_0 m_e / e^2$ ou ω est la fréquence de l'onde appliquée, ϵ_0 : la constante diélectrique du vide, m_e et e : la masse et la charge de l'électron, respectivement) et qu'il est difficile d'obtenir des ondes stationnaires à cause de l'accord d'impédance. En particulier, quand les antennes sont proches l'une à l'autre, elles peuvent interagir entre elles et la situation devient plus compliquée. Ce sont ces deux limitations qui empêchent la technologie DECR (cylindrique) d'être adoptée dans le monde industriel [27]. La proximité entre les aimants et les antennes et la nécessité de refroidir ces deux systèmes pour éviter un échauffement excessif suggèrent l'idée d'intégrer ces deux parties en une seule unité.

Tous ces constats ont mené au concept de plasma à résonance cyclotronique électronique distribuée intégrée IDECR. Comme on le verra dans la suite, le système intégré

d'antennes et aimants est arrangé dans la plupart des cas en un réseau carré ou hexagonal. D'où le nom de Matrice DECR (MDECR) qu'on utilisera pour décrire notre réacteur IDECR.

Par rapport à la configuration DECR cylindrique, cette configuration MDECR a les avantages suivants [28] :

- Elle réduit l'interaction entre les champs magnétiques des aimants. En effet, dans la configuration DECR cylindrique, la force d'interaction entre les aimants augmente quand la taille du réacteur augmente et peut causer des problèmes mécaniques. Au contraire, dans la configuration MDECR, les forces entre des aimants sont faibles et indépendantes de la taille du plasma.
- Elle réduit l'interaction entre des sources élémentaires du plasma. Dans chaque source élémentaire (antenne + aimant) du plasma, la puissance MO est totalement absorbée dans la région ECR qui se situe à la sortie de la ligne coaxiale (voir la description du système de l'intégration antenne + aimant dans les paragraphes suivants), elle ne peut donc plus propager ou radier vers les sources de plasma voisines. Par conséquent la puissance MO peut être ajustée indépendamment pour chaque source élémentaire.
- Comme la puissance MO ne doit plus se propager partout dans le plasma pour créer des sources larges (cas de la configuration DECR cylindrique), les plasmas peuvent être produits avec les densités plus grandes que la densité critique.
- La taille du réacteur peut être théoriquement agrandie à l'infini en ajoutant le nombre nécessaire de sources élémentaires de plasma sans aucune limitation physique.

4. Réacteur MDECR

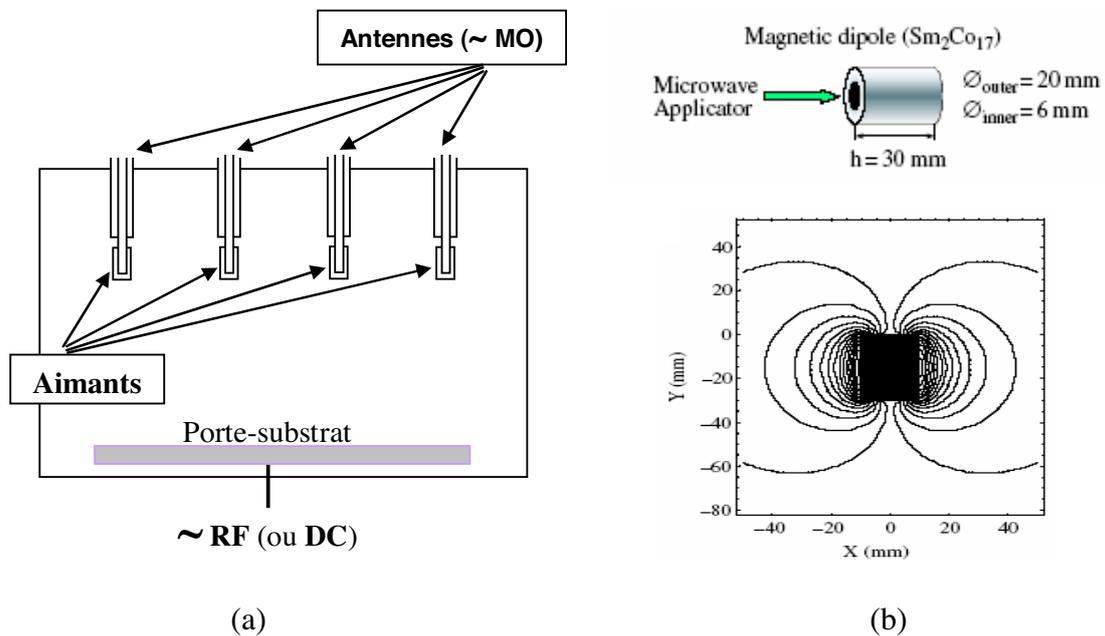


Fig. 4 Réacteur MDECR dont le système “antennes + aimants” est arrangé en réseau carré (a) et une intégration “antenne + aimant” ainsi que la distribution des lignes de champ magnétique d’un aimant séparé [28] (b)

La figure 4.a décrit un réacteur MDECR dont les sources élémentaires de plasma ECR (antenne + aimant) sont arrangées en un réseau carré. Ce réseau peut être reproduit autant de fois que nécessaire pour agrandir la surface de dépôt. Ceci rend la technique MDECR très prometteuse pour le dépôt de couches homogènes sur des grandes surfaces. Le réseau des antennes peut être aussi hexagonal et les polarités des aimants peuvent être identiques ou alternées. D’après [28], l’expérience a montré que pour un réseau carré d’antennes, la densité ainsi que l’uniformité du plasma sont indépendantes de l’arrangement de la polarité des antennes, cela veut dire que dans les deux cas la performance du plasma (au niveau de la densité et de l’uniformité) est très similaire. L’explication est que la modification de l’arrangement des aimants ne change pas la perte des espèces du plasma (diffusion vers les murs du réacteur), la puissance nécessaire pour maintenir une paire électron – ion dans le plasma est également inchangée. Cependant dans certaines configurations particulières de la matrice d’antennes, l’arrangement de la polarité des aimants peut influencer sur l’homogénéité de l’épaisseur des couches de silicium et de silice déposées [29].

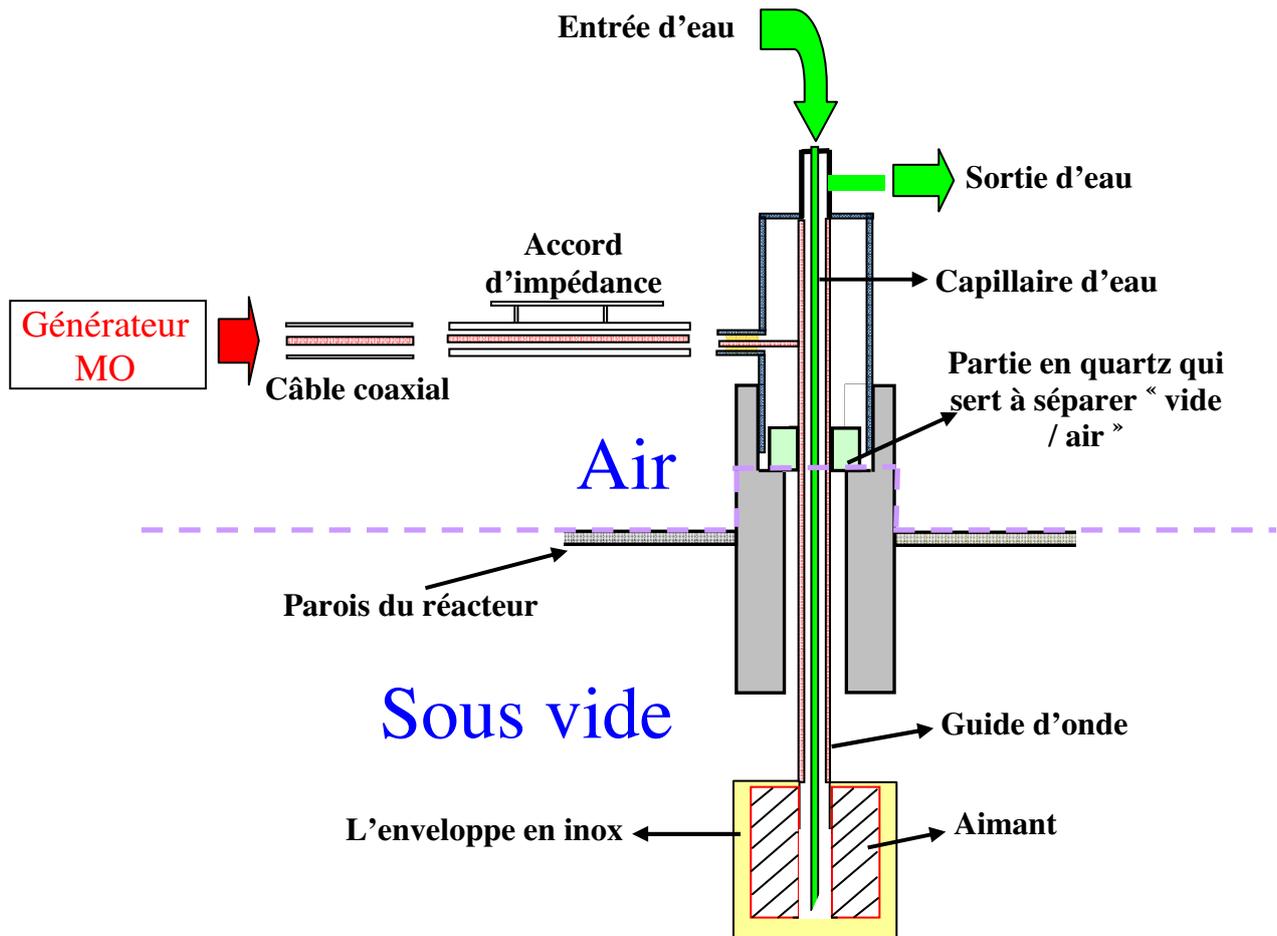


Fig.5 Les détails d'une intégration "antenne + aimant"

La figure 4.b décrit une intégration "antenne + aimant" et les lignes de champ magnétique. Les détails d'un élément "antenne + aimant" sont aussi clarifiés dans la figure 5. Il y a deux parties principales : un aimant permanent avec une symétrie azimutale autour de l'axe de magnétisation et une antenne (ligne coaxiale), parallèle à l'axe de magnétisation et ouverte sur le pôle arrière de l'aimant. Les aimants sont couverts par une enveloppe d'inox et refroidis par un tube d'eau qui se situe à l'intérieur de chaque "antenne + aimant". Dans un tel système "antenne + aimant", grâce à la ligne coaxiale, la puissance MO est transportée directement jusqu'à la région ECR : il n'est pas possible que la puissance MO soit absorbée par le plasma avant d'atteindre la région ECR ou radie vers les sources élémentaires voisines. Par conséquent il y a très peu d'interférence entre les sources élémentaires de plasma. Ceci signifie que chaque antenne peut être accordée (pour minimiser la puissance de réflexion) sans influence importante de ses voisines. Cette observation est cruciale pour l'industrialisation, car elle permet l'automatisation de la procédure d'accorder les antennes.

Les lignes de champ magnétique de chaque aimant sont aussi montrées dans la figure 4.b. Ces lignes convergent aux pôles opposés de l'aimant. L'amplitude du champ augmente quand on s'approche des pôles de l'aimant. Le gradient du champ magnétique crée un miroir magnétique avec les points de miroir situés devant des pôles opposés de l'aimant. Un électron qui suit une ligne de champ voit ce gradient magnétique, il rebondit d'un pôle de l'aimant à l'autre. Par conséquent il est confiné [22, 30] et absorbe la puissance électromagnétique appliquée. La fonction de distribution de l'énergie des électrons peut être

comprise comme la somme de deux populations d'électrons (chauds et froids) avec les distributions Maxwelliennes. La température de la population d'électrons chauds peut être plus grande que 17 eV [31]. Le plasma est produit par les collisions inélastiques entre ces électrons rapides et les autres espèces le long de leurs trajectoires, puis il diffuse à partir des zones ECR. Les électrons rapides sont toujours capturés dans la zone ECR et seuls les électrons froids diffusent à cause de l'influence du gradient de densité et du champ électrique des charges dans le plasma [31].

Comme on voit sur la figure 4.a, la position verticale de chaque antenne peut être ajustée indépendamment. Ceci permet au réacteur MDECR de convenir particulièrement à des dépôts sur des substrats non plats.

Un autre avantage de la configuration MDECR, tout comme les réacteurs DECR est que la fenêtre diélectrique est située dans la ligne coaxiale de l'antenne, séparée du plasma. Ceci empêche que la fenêtre diélectrique soit recouverte par un dépôt conducteur et empêche donc l'écrantage des ondes électromagnétiques au fur et à mesure des utilisations.

5. Réacteur DoMeX

DoMeX est l'abréviation de **Dow Corning, Metal Process et Ecole Polytechnique (X)**. Il est installé au "Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces" depuis juillet 2003. C'est un réacteur MDECR qui a 16 antennes arrangées en un réseau carré qui couvre une surface de $0,3 \times 0,3 \text{ m}^2$. La puissance MO est fournie par 2 générateurs de micro-ondes à 2,45 GHz. La puissance maximale de chaque générateur est de 2 kW. Chaque générateur fournit la puissance électromagnétique pour 8 antennes à travers un diviseur de puissance MO qui a été conçu et breveté par J. Pelletier et M. Moisan [32]. Les antennes sont accordées séparément à l'aide des tuners. Des circulateurs sont placés entre les tuners et le diviseur de puissance pour empêcher l'injection en arrière de la puissance réfléchie dans le diviseur de puissance.

Au début, un système de load-lock a été utilisé pour minimiser le temps de pompage entre la charge des substrats dans le réacteur et le dépôt des couches. Depuis février 2006, ce système a été enlevé à cause de changements dans le réacteur.

Le pompage est assuré par une pompe turbo-moléculaire d'Alcatel de 1600 litres/s. Un tuyau de 200 mm de diamètre lie la pompe et le réacteur. La capacité de pompage est estimée à 900 litres/s pour le silane. Avec cette pompe on peut atteindre des valeurs $\sim 10^{-7}$ Torr pour la pression de base. Pour un flux de silane de 100 sccm, quand la pompe est à la capacité maximale, la pression du gaz vaut $\sim 1,3 \text{ mTorr}$. Une vanne installée entre le réacteur et la pompe turbo permet de varier finement la capacité de pompage et permet donc de changer également le temps de résidence des espèces dans le réacteur.

Le substrat est polarisé par un générateur RF (Radio Fréquence) à 13,56 MHz. Ce générateur est lié au porte-substrat via une boîte d'accord automatique. Le porte-substrat peut être chauffé jusqu'à 350°C. Jusqu'en février 2006, les substrats ont été positionnés sur une plaque qui est transférée dans le réacteur via le système de load-lock (voir figure 6). A partir de l'année 2006, les substrats ont été posés directement sur le porte-substrat.

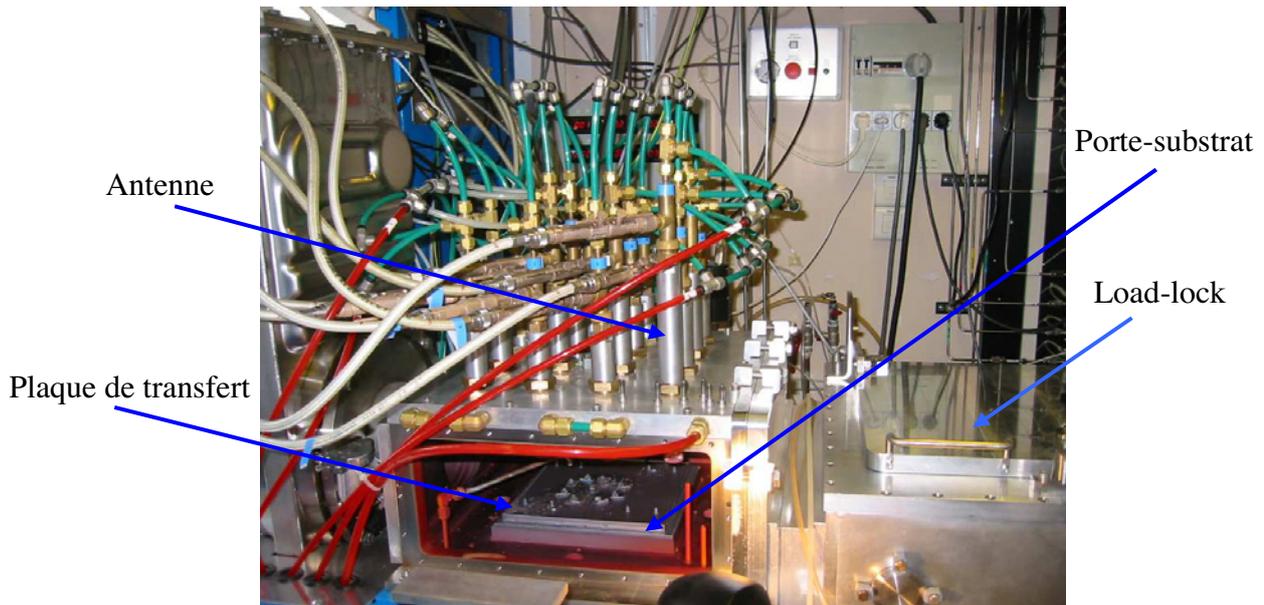


Fig.6 Le réacteur DoMeX

Les 16 antennes avec les aimants au bout sont arrangées dans une matrice 4*4. Les aimants d'une même ligne ont une polarité identique tandis que la polarité change d'une ligne à l'autre (voir figure 7). La distance entre deux antennes voisines est de 8cm.

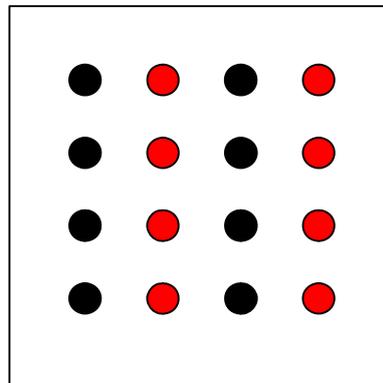


Fig.7 Réseau d'aimants vu du haut en bas. La couleur noire signale les aimants dont le pôle sud est en haut et le pôle nord en bas. Et inversement, la couleur rouge correspond aux aimants avec le pôle nord en haut et le pôle sud en bas.

Le profil du champ magnétique d'un tel réseau d'aimants est montré dans la figure 8 [28] :

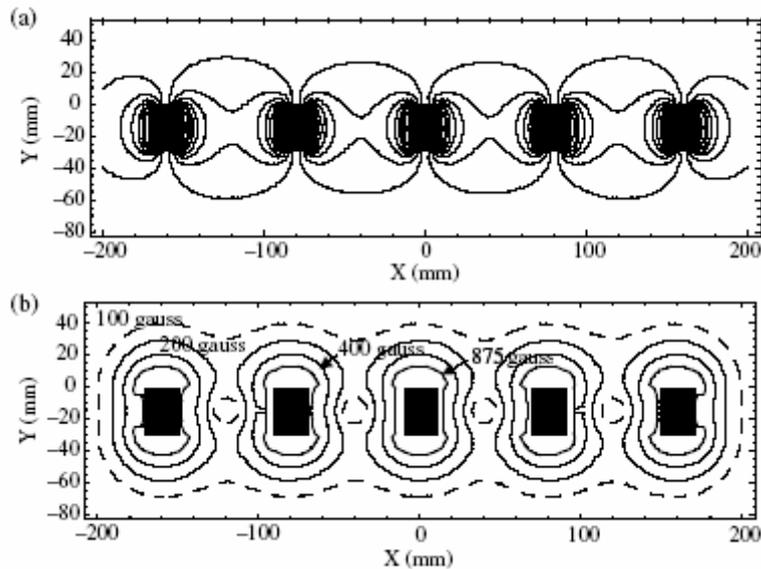


Fig.8 Lignes de champ magnétique (a) et lignes d'intensité constante du champ magnétique (b)

La figure 8 montre le champ magnétique d'un réseau de 5 lignes d'aimants où les polarités des aimants change d'une ligne à l'autre. Le champ magnétique est de 875 Gauss sur la ligne la plus proche de chaque aimant (figure 8.b). Ce modèle est appliqué pour les aimants de 2 kGauss. Les zones ECR sont très proches des antennes et le champ diminue rapidement avec la distance. Par conséquent, le porte-substrat qui se situe à environ 10 cm des aimants est dans la zone où le champ magnétique est très petit ($\sim 8 \div 10$ Gauss). A cause de l'alternance de la polarité des aimants, les lignes de champ magnétique ne lient pas que les pôles opposés de chaque aimant mais aussi les pôles des aimants dans deux lignes voisines. Cette fermeture des lignes de champ signifie qu'il y a peu d'électrons qui peuvent échapper du champ magnétique. Par conséquent la densité électronique du plasma près du porte-substrat est plus faible que celle dans la zone proche des antennes.

L'image du plasma MDECR est donnée dans la figure 9. On voit une zone de lumière intense proche de chaque antenne (zone ECR) et puis une zone diffuse plus loin.

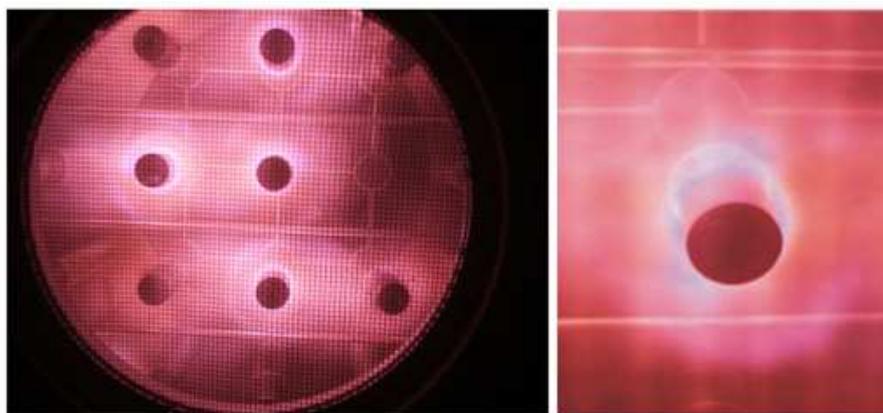


Fig.9 Plasma MDECR

Le réacteur Domex a été utilisé pour réaliser des couches intrinsèques de silicium amorphe et microcristallin. Il comporte des lignes de silane, d'hydrogène et d'argon (ou d'hélium) pour les procédés de dépôt, ainsi que des lignes de C_2F_6 et O_2 pour le nettoyage du réacteur par plasma. Comme l'on verra dans le chapitre 3, la façon dont les gaz sont injectés dans le réacteur a des effets importants sur les propriétés des couches. Nous avons étudié quatre systèmes d'injections :

1. "Injection en volume" par deux tubes situés dans deux coins opposés du réacteur. Sur l'image 10 on ne voit qu'un tube, l'autre est en dehors de la figure. Le gaz sortant de ce système rentre dans tout le volume du réacteur, d'où le nom "injection de volume".
2. Injection de point orientée vers le substrat à partir de deux tubes qui sont fixés au fond du réacteur (figure 10). La distance tube-substrat est de ~ 5 cm.
3. Injection de tube qui utilise aussi un tube orienté vers le substrat mais qui est introduit dans le réacteur à travers une bride supérieure du réacteur qui permet de changer aisément la distance tube-substrat (voir figure 11).
4. Injection orientée vers le substrat à travers une grille, appelée "injection par la grille". La distance grille-substrat est aussi ajustable (figure 11).



Fig.10 Intérieur de la chambre de dépôt du réacteur Domex. La pompe turbo est placée à gauche de la photo

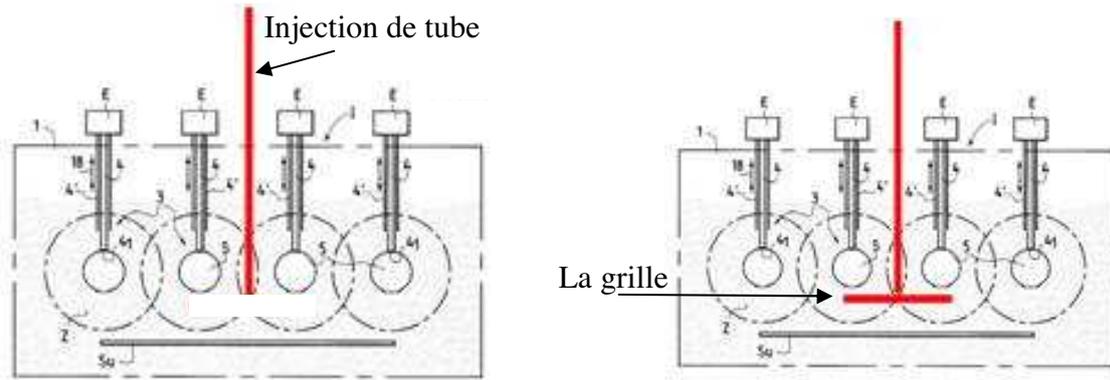


Fig.11 Injection de gaz par un tube (à gauche) et l'injection de gaz par une grille (à droite)

III. Conclusion

Dans les paragraphes précédents nous avons montré que les réacteurs MDECR ont des caractéristiques très convenables aux applications sur grandes surfaces. Ils présentent des avantages technologiques importants, au niveau de la flexibilité, de la fiabilité et de la performance. On peut résumer ici ces avantages :

- La simplicité des sources élémentaires du plasma, en termes de structure et de mise en œuvre.
- La possibilité d'étendre la taille du réacteur sans aucune limitation physique ou technologique.
- Le plasma en "trois dimensions" peut être réalisé grâce à la possibilité de varier la position de chaque source élémentaire dans la direction perpendiculaire au réseau des sources de deux dimensions. Ceci permet des applications sur des surfaces non-plates [28].
- La grande densité électronique du plasma et par conséquent le fort taux de dissociation des précurseurs. Ceci rend le plasma MDECR très convenable aux applications qui exigent des dépôts à grande vitesse.
- La basse pression de travail (quelques mTorr). Ceci empêche la formation de poudres dans le réacteur. Pour les réacteurs RF à couplage capacitifs habituels, on rencontre fréquemment ce problème quand on veut déposer à grande vitesse.
- La grande densité d'ions : ceci permet au plasma MDECR d'être une solution pour la gravure. Une des premières applications à la gravure du silicium date de 1977 dans un groupe de Hitachi [33]. Ce groupe a utilisé un mélange CF_4/O_2 pour atteindre des vitesses de gravure de l'ordre de $1000 \text{ \AA}/\text{min}$.
- La possibilité de polariser les substrats indépendamment. Bien que pour les réacteurs RF capacitifs on puisse aussi augmenter la taille du substrat sans aucune limitation physique [34, 35], il est impossible de polariser les

substrats indépendamment, sans aucune influence sur le plasma. Cette possibilité des réacteurs MDECR permet un contrôle indépendant du flux et l'énergie des ions qui arrivent à la surface des substrats. Cela est très important parce que les ions jouent un rôle non-négligeable pour la croissance et les propriétés électroniques des matériaux déposés. On reviendra à ce point dans les chapitres sur les matériaux de silicium amorphe et microcristallin déposés dans Domex

Tous ces avantages font du réacteur MDECR une technologie très prometteuse pour les applications industrielles comme le dépôt sur des grandes surfaces et à grande vitesse, la gravure et le traitement de surface de formes différentes, plate ou non plate.

Références :

- [1] Microwave Excited Plasmas ed Moisan and J Pelletier (Amsterdam: Elsevier) p 12
- [2] M. Moisan, C. Barbeau, R. Claude, C.M. Ferreira, J. Margot, J. Paraszczak, A.B. Sa', G. Sauve', and M.R. Wertheimer, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 9, No. 1, Jan/Feb 1991, p 8-25
- [3] A.D. MacDonald, Microwave Breakdown in Gases (Wiley, New York, 1996)
- [4] R.G. Bosisio, C.F. Weissfloch and M.R. Wertheimer, J. Microwave Power 7, 325 (1972)
- [5] Y. Okamoto et H. Tamagawa, Rev. Sci. Instrum., 43 (1972), p.1193
- [6] J. Asmussen and M. Dahimene, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 5, No. 1, Jan/Feb 1987
- [7] S. Samukawa and K. Terada, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 12, No. 6, Nov/Dec 1994
- [8] M. Moisan and J. Pelletier, Microwave Excited Plasmas, chapitre 15
- [9] M. Moisan and J. Pelletier, Microwave Excited Plasmas, chapitre 14
- [10] Limpaecher R and MacKenzie K R 1973, Rev. Sci. Instrum. 44, 726
- [11] Sadowski M 1969, Phys. Lett. 28A, 626
- [12] Buzzi J M, Snow j and Hirshfield J L, Phys.Lett. 54A (1975), 344
- [13] J. Perrin, J.P.M. Schmitt, G. de rosny, B. Drévilion, J. Huc and A. Lloret, Chem. Phys. 73 (1982) 383
- [14] Gauthereau C and Matthieussent G, 1984, Phys. Lett. 102A, 231
- [15] Pelletier J and Mathieussent G 1992 Homogeneity in multipolar discharges: the role of primary electrons *Microwave Excited Plasmas* ed M Moisan and J Pelletier (Amsterdam : Elsevier) p 351
- [16] M. Pichot, A. Durandet, J. Pelletier, Y. Arnal et L. Vallier, Rev. Sci. Instrum. 59 (1988), p. 1072.
- [17] J. Pelletier and T. Lagarde, Thin Solid Films, 241 (1994) 240 - 246
- [18] “ *Plasmas froids, Génération, caractérisation et technologies* », F. Massine, S. Mottin, Publications de l'Université de Saint-Etienne, 2004, chapitre 2, p 166-167
- [19] T. Lagarde, J. Pelletier, and Y. Arnal, Plasma Sources Sci. Technol. 6(1997) 53-60
- [20] Pelletier J and Lagarde T 1994 *Thin Solid Films* 241 240-6
- [21] Pelletier J, Lagarde T, Durandet A and Tynelius-Diez K 1995 *Microwave Plasma and its Application* ed A Lebedev (Moscow: The Moscow Physical Society) pp 352-65
- [22] Pelletier J 1995 *High Density Plasma Sources: Design, Physics and Performance* ed O Popov (Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications) pp 380-425
- [23] Pelletier J, Lagarde T and Arnal Y 1998 *J. Physique IV* 8 121-32

- [24] Pelletier J, Lagarde T and Arnal Y 1999 *Advanced Technologies Based on Wave and Beam Generated Plasmas* ed H Schlüter and A Shivarova (Amsterdam: Kluwer) pp 97-110
- [25] Pelletier J, Lacoste A, Lagarde T and Arnal Y 2000 *J. Tech. Phys.* 41 133-44
- [26] Pichot M and Pelletier J 1992 *Microwave Excited Plasma* ed M Moisan and J Pelletier (Amsterdam: Elsevier) pp 419-34
- [27] Lagarde T, Arnal Y and Pelletier J 1997 *Plasma Sources Sci. Technol.* 6 386-93
- [28] A Lacoste, T Lagarde, S Béchu, Y Arnal and J Pelletier, *Plasma Sources Sci. Technol.* 11 (2002) 407 - 412
- [29] R. Botha, B. Haj-Ibrahim, P. Bulkin and B. Drévillon, “*Deposition of dielectrics using a matrix distributed electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition system*” accepté pour publication dans *Thin Solid Films*.
- [30] Pelletier J and Matthieussent G 1992 Homogeneity in multipolar discharges: the role of primary electrons *Microwave Excited Plasmas* ed Moisan and J Pelletier (Amsterdam: Elsevier) pp 351-84
- [31] Lagarde T, Arnal Y, Lacoste A and Pelletier J 2001 *Plasma sources Sci. Technol.* 10 181-90
- [32] J. Pelletier, A. Lacoste, T. Lagarde, M. Moisan, Y. Arnal, and Z. Zakrzewski, United States Patent, No 6,727,656
- [33] K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakuda et I. Kanomata, *Jap. J. Appl. Phys.* 16 (1979), p. 1077
- [34] J. Perrin, M. Elyaakoubi, and J. Schmitt, 1998 Capacitively coupled RF-plasma reactor Patent WO 98/32154
- [35] L. Sansonnens, A.A. Howling, and C. Hollenstein, 2000 *Plasma Sources Sci. Technol.* 9, p.205-209

Chapitre 2

Le plasma MDECR

I. Introduction

Les conditions de travail à basse pression (\sim mTorr) et à forte puissance (jusqu'à quelques kW) du plasma MDECR sont très différentes de celles des plasmas habituels dans la famille PECVD, comme les plasmas RF (\sim 100 mTorr et quelques dizaines de W). En effet, la forte puissance MO appliquée et l'effet ECR permettent d'atteindre des densités électroniques de l'ordre de 10^{11} cm^{-3} à 10^{12} cm^{-3} dans la zone ECR [1] et donc des taux de dissociation des gaz très grands. Il n'est pas rare d'avoir un taux de dissociation de 100% dans un plasma MDECR. D'autre part, la basse pression limite les réactions secondaires dans le plasma et empêche la formation de radicaux lourds comme Si_2H_6 (dans le cas d'un plasma de silane).

Dans le cadre de notre travail au PICM, le but final a été de fabriquer des couches minces de silicium amorphe et microcristallin pour les photopiles solaires ou les transistors TFT. On a donc souvent travaillé avec plasma de silane dont la chimie peut être très complexe. En effet, il contient des radicaux de silicium, des ions et aussi des atomes et molécules d'hydrogène. Une étude des caractéristiques du plasma est nécessaire pour comprendre sa composition de façon à contrôler et à favoriser les éléments susceptibles de produire des matériaux avec de bonnes propriétés électroniques (en général on veut favoriser la production de SiH_3 [2-5]) ou à limiter ou éliminer les éléments "nuisibles" tels SiH_2 et SiH [2-5].

Des mesures d'émission optique (OES) et de spectre de masse quadripôle (QMS) donneront des informations sur la composition du plasma. Des mesures de sonde de Langmuir sont des compléments pour décrire la contribution des ions dans le plasma. A côté de ces techniques de caractérisation, la mesure de la pression avec et sans plasma nous fournit aussi des renseignements sur les espèces présentes dans le plasma.

Dans les paragraphes suivants, on abordera successivement les études OES, puis de QMS et finalement les études avec la sonde de Langmuir. Bien que ces études soient loin d'être complètes, elles nous donnent quand même une vue assez claire des caractéristiques du plasma de silane MDECR.

II. Les réacteurs utilisés

1. Les réacteurs MP (Metal Process) et Domex

Pour les études du plasma, deux réacteurs MDECR ont été utilisés, le réacteur Domex (voir chapitre 1) et le réacteur MP qui se trouve chez l'entreprise Metal Process, à Grenoble. Ces deux réacteurs sont montrés dans la figure 1.

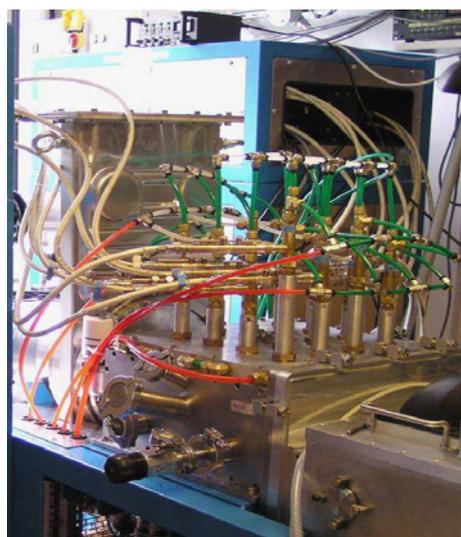
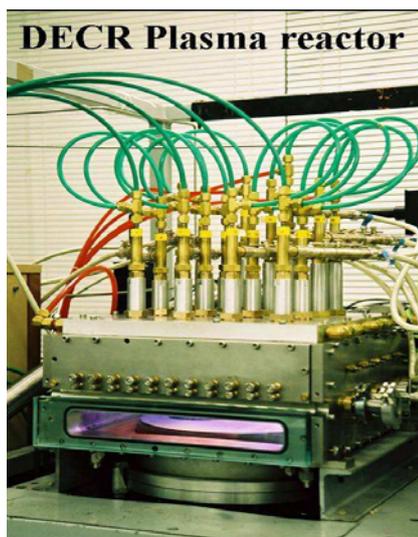


Fig.1 Les réacteurs MDECr Domex (à droite) et MP (à gauche)

Les deux réacteurs ont presque la même géométrie. Cependant les systèmes de pompage sont différents et pendant les mesures d'OES dans le réacteur MP nous n'avons utilisé que 8 antennes (2 lignes au centre). Le tableau 1 montre les indications techniques de ces deux réacteurs :

	MP	DoMeX
Générateur		
Type	Metal Process 2KW	Metal Process 2KW
Nombre de générateur(s)	1	2
Antennes	8 (2 * 4)	16 (4 * 4)
Emplacement de la chambre de dépôt	Central, en ligne avec l'axe de la pompe de turbo	Central, en ligne avec l'axe de la pompe de turbo
Polarité des aimants	Alternative	Alternative
Surface des antennes	278 cm ²	702 cm ²
Volume du plasma estimé (surface des antennes * hauteur des aimant)	974 cm ³	2458 cm ³
Distance entre deux antennes voisines	8 cm	8 cm
Volume de la chambre de dépôt	25313 cm ³	25313 cm ³
Pompage		
Type	Pfeiffer Balzers TPU510	Alcatel ATH 1600M
Vitesse de rotation (RPM)	50.000	39.000
Nombre de pompe(s)	2 (T configuration)	1 (en ligne)
Vide limite	8.10 ⁻⁶ Torr	1.10 ⁻⁶ Torr
Capacité de pompage pour N ₂ , Ar :		
0,5 mTorr	213 l/s	832 l/s
2,5 mTorr	287 l/s	915 l/s
Capacité de pompage pour SiH ₄ :		
0,5 mTorr	248 l/s	856 l/s
2,5 mTorr	322 l/s	976 l/s

Capacité de pompage pour H ₂ : 0,5 mTorr 2,5 mTorr	460 l/s 416 l/s	608 l/s 503 l/s
Rapport des capacités de pompage SiH ₄ /H ₂ : 0,5 mTorr 2,5 mTorr	0,54 0,77	1,41 2,06
Pompe primaire	Alcatel	Alcatel
Injection de gaz		
	Injection en volume, de tube et par une grille	Injection en volume, de tube, de point et par une grille (voir chapitre 1)

Tab.1 Caractéristiques techniques des réacteurs MP et Domex

2. La pression du gaz et du plasma

a. La pression du gaz

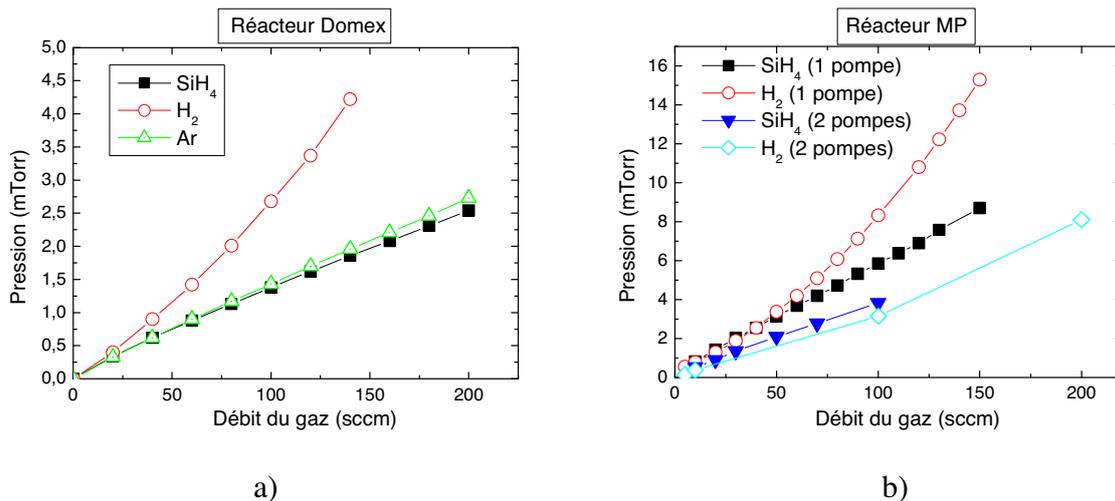


Fig. 2 La pression en fonction du flux du gaz pour l'argon, l'hydrogène et le silane dans a) le réacteur Domex et b) le réacteur MP dans le cas de l'utilisation d'une et de deux pompes turbo

La différence de capacité de pompage entre l'hydrogène et les autres gaz, ainsi que la gamme opérationnelle typique de pression pour les pompes turbo entraînent une dépendance non linéaire de la pression en fonction du débit de gaz pour l'hydrogène dans les deux réacteurs (figure 2). Cette dépendance est linéaire pour le silane et l'argon. Dans le cas du réacteur MP, quand on utilise le système de deux pompes turbo (configuration T), le pompage est plus efficace pour l'hydrogène que pour le silane, au moins pour des débits de gaz plus petit que 150 sccm.

b. La pression du plasma

La figure 3 montre la pression en fonction du débit de silane avec et sans plasma. La puissance MO a été fixée à 2 kW, c'est la puissance qui a été utilisée la plus fréquemment pour réaliser des couches de silicium amorphe intrinsèques dans Domex. Le flux de silane varie de 10 à 200 sccm. On observe que la dépendance pression du plasma / flux du gaz est non linéaire ; la pression du plasma augmente très rapidement quand le débit de silane est grand (voir les deux points : 100 sccm et 200 sccm sur la figure). Ce comportement de la pression du plasma est aussi similaire pour le réacteur MP.

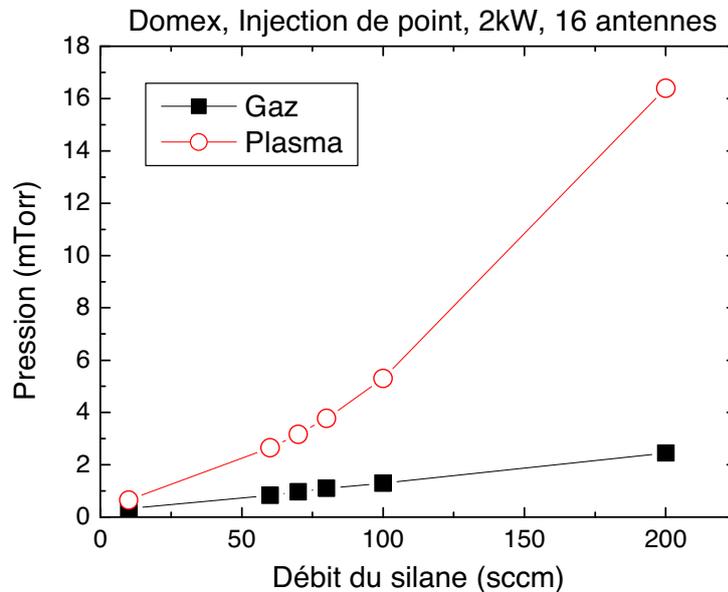
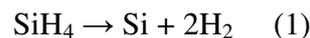


Fig.3 La pression du gaz et du plasma de silane dans le réacteur Domex en fonction du débit du gaz. La puissance MO est fixée à 2kW

Si on compare les profils des courbes de la pression du gaz d'hydrogène (figure 2) et de la pression du plasma de silane, une première remarque est qu'ils sont assez similaires. Cela nous suggère que dans le plasma MDECR de silane, la quantité d'hydrogène produit par la dissociation du silane est très abondante entraînant la non linéarité de la pression du plasma vis-à-vis du débit de silane.

En tenant compte du fait que le taux de dissociation du silane est très grand dans un plasma MDECR, surtout quand la puissance électromagnétique appliquée est grande, à cause de la grande densité électronique du plasma, on peut faire l'hypothèse simpliste que le silane est complètement dissocié en Si et 4 atomes d'hydrogène, ces 4 atomes se combinent ensuite pour former 2 molécules H₂. On peut écrire le résultat de ces réactions comme :



Comme les atomes Si sont déposés rapidement, la pression du plasma est définie essentiellement par l'hydrogène. Ce modèle nous permet de calculer la pression du plasma en fonction du débit du gaz d'une façon très simple : si l'on envoie 100 sccm de SiH₄ dans le réacteur, la pression du plasma P_{plasma} sera égale à la pression de 200 sccm de H₂. Le résultat est donné dans la figure 4. Dans cette figure et dans la suite seulement les calculs pour le réacteur Domex sont présentés afin de faciliter la vue mais tous les commentaires et conclusions sont aussi valables pour le réacteur MP.

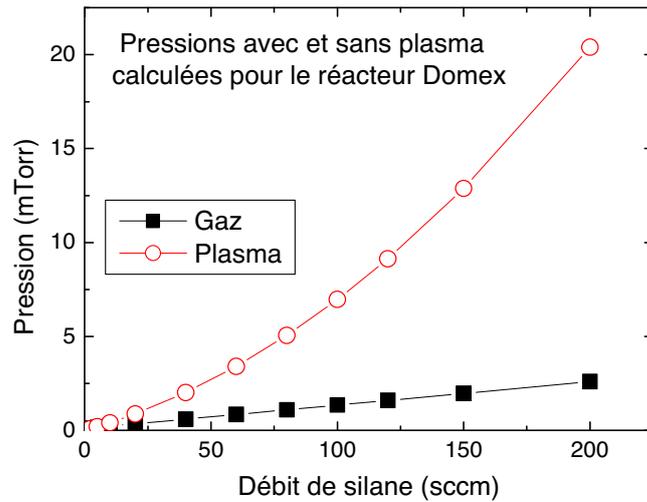


Fig. 4 Les pressions du gaz et du plasma de silane dans le réacteur Domex en fonction du débit de gaz calculées par le modèle (1)

Ce résultat est comparé avec les données expérimentales, comme la figure 5 le montre :

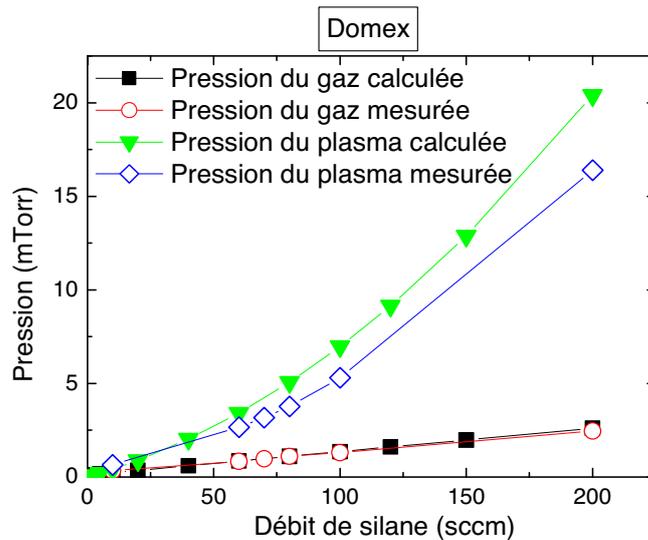


Fig. 5 La pression du plasma calculée suivant le modèle (1) en fonction du débit de gaz comparée aux données expérimentales pour le réacteur Domex.

Le profil de la courbe simulée est très similaire à celui de la courbe expérimentale. Cependant la pression calculée est plus grande que la réelle. Cela provient de la simplicité du modèle 1. En réalité, un plasma MDECR de silane est beaucoup plus complexe que le modèle (1), avec la présence certaine de radicaux SiH_x ($x = 0, 1, 2, 3$), d'ions à base de ces radicaux, ainsi que d'autres produits provenant de l'hydrogène comme H , H^+ , H_2^+ , H_3^+ ...Ceux-ci diminuent la quantité de l'hydrogène proposée par le modèle (1) et font que la pression réelle du plasma est plus petite que celle calculée. Néanmoins ce modèle valide la présence très importante de l'hydrogène dans le plasma MDCER de silane pur. De plus, cette observation

de la pression du plasma nous indique qu'il y a peu des radicaux lourds (di-silane) dans le plasma de silane car sinon ces radicaux, qui consomment beaucoup d'hydrogène atomique, feraient que l'écart entre les courbes expérimentale et calculée de la pression du plasma serait plus grand.

Une autre observation est que pour une valeur de la puissance MO appliquée, la pression du gaz et du plasma dépendent peu de la position et du type de l'injection de gaz. Cela prouve l'efficacité du couplage entre le gaz et la puissance électromagnétique injectée dans le réacteur.

III. Les mesures OES (Optical Emission Spectroscopy)

1. Introduction

La mesure d'émission optique (OES) est une technique d'investigation in-situ qui est très souvent utilisée pour caractériser qualitativement la physique et la chimie des plasmas. D'une part, elle n'influence pas les plasmas, d'autre part, elle peut apporter des informations résolues en temps et aussi en espace. Cependant les informations qu'elle peut fournir sont limitées parce qu'elle ne détecte que les espèces émettrices du plasma. Malgré cela, grâce à la simplicité de sa mise en œuvre et de son utilisation, c'est une technique de caractérisation très utile pour identifier les radicaux dans les plasmas. En fait, cette mesure ne nécessite qu'un système optique pour guider la lumière de la décharge sur le monochromateur qui sert à décomposer l'émission optique du plasma, un système optique de focalisation éventuellement, et un photo détecteur pour mesurer l'intensité de la lumière décomposée [6].

Dans nos études, un spectromètre "Ocean Optics USB2000" a été utilisé ainsi que son logiciel OOIBase32 (version 2.0.1.2). La gamme spectrale est 341,79-1011,93 nm, le nombre de pixels du détecteur CCD est de 2048, d'où $\sim 0,327$ nm par pixel. Sa mise en œuvre dans le réacteur MP est montrée dans la figure 6 :

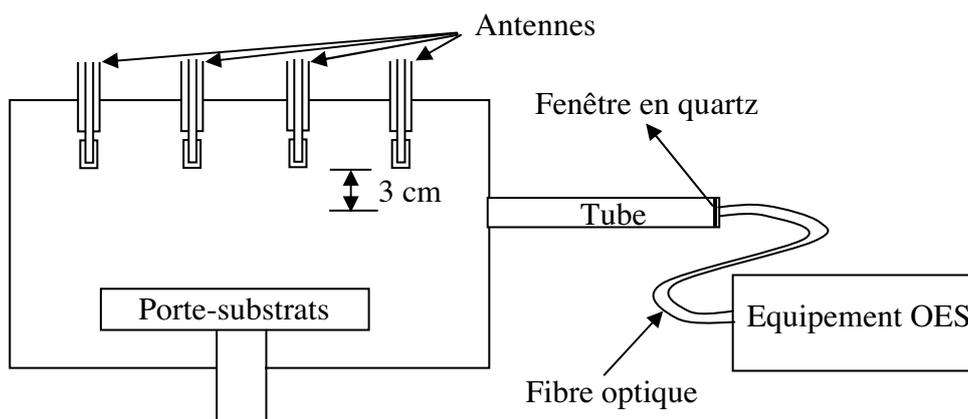


Fig. 6 La mise en œuvre de la mesure OES pour le réacteur MP

Une fenêtre en quartz est placée au bout d'un tube de 20cm. Ce tube se trouve sur un côté du réacteur MP et sert à empêcher le dépôt sur la fenêtre de quartz lorsque le plasma est

allumé. Une fibre optique guide la lumière arrivant sur la fenêtre au spectromètre. La connexion entre le tube et le réacteur se situe 3 cm plus bas que les bouts des aimants.

Afin de caractériser le plasma près du substrat et dans la zone proche des aimants, deux autres configurations de l'équipement OES ont été utilisées dans le réacteur Domex, voir la figure 7 :

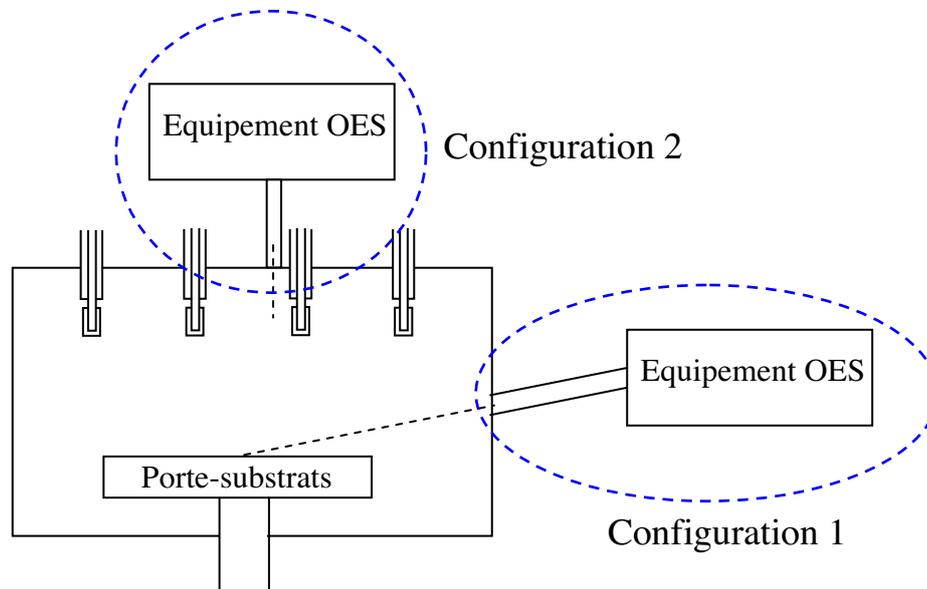


Fig.7 Deux arrangements de la mesure OES pour le réacteur Domex, la configuration 1 permet de visualiser le plasma près du substrat tandis que la configuration 2 permet d'étudier le plasma à côté des aimants (la zone ECR)

Dans la configuration 1, l'équipement OES est connecté à un bras sur le côté du réacteur. Cette configuration nous permet de regarder le plasma juste au dessus du porte-substrat. Dans la configuration 2, l'équipement OES est placé quasiment au milieu du réseau des antennes, près d'une antenne au centre. Cela nous permet d'observer la zone intense du plasma.

2. Le principe [7]

L'émission optique du plasma peut provenir de :

- L'excitation après impact électronique : $A + e \rightarrow A^* + e$ (2)
- La dissociation après impact électronique : $AB + e \rightarrow A^* + B + e$ (3)
- La recombinaison électron-ion : $A^+ + e (+ M) \rightarrow A^* (+ M)$ (4)
- Les réactions entre les atomes ou molécules : $A + BC \rightarrow AB^* + C$ (5)

où A, B et C sont des atomes ou molécules, * indique un état excité radiatif et (M) peut être une espèce neutre, un ion négatif ou bien une surface. Par exemple, la réaction (2) est responsable de l'émission à partir d'atomes F excités dans les décharges CF_4/O_2 [8], tandis que la réaction (3) a été observée dans la décharge RF de Cl_2 [8-10]. L'excitation des atomes d'hydrogène dans une décharge DC d'hydrogène provient de la réaction (4) [11,12]. Un

exemple pour la réaction (5) est $\text{SiF}_2 + \text{F}$ (ou F_2) $\rightarrow \text{SiF}_3^* (+ \text{F})$ dans des décharges contenant les atomes F et du silicium [13].

Le spectre d'émission optique d'un plasma permet d'identifier les espèces présentes tandis que l'intensité du signal donne des informations qualitatives sur leurs proportions au sein du plasma. La largeur des pics indique aussi l'origine de l'émission [7]. Du fait que la masse des électrons est très petite par rapport à celle des atomes ou des molécules, la distribution de la vitesse des espèces excitées formées suivant la réaction (2) est la même que celle à l'état fondamental (ground state) tandis que les espèces excitées qui sont créées par les autres réactions doivent subir un transfert significatif de l'énergie. Par conséquent, le profil du signal de l'émission d'origine des réactions (3, 4, 5) est étendu à cause de l'effet Doppler tandis que le profil de l'émission d'origine de la réaction (2) est plus étroit.

4. Les mesures OES des plasmas MDECR

4.1 Plasma d'argon

Les plasmas de gaz rares comme l'argon et l'hélium sont les plus simples parmi les plasmas PECVD car il n'a pas de dissociation ni de réaction chimique. Par contre, les mesures OES de ce type de plasmas nous donnent des informations qualitatives sur la densité ainsi que sur la température électronique du plasma. Nous avons donc commencé les études sur le plasma MDECR avec un plasma d'argon dans le réacteur MP.

La figure 8 montre un plasma de 20sccm d'argon sous une puissance MO de 2kW, la pression du gaz et du plasma est de 1 μbar :

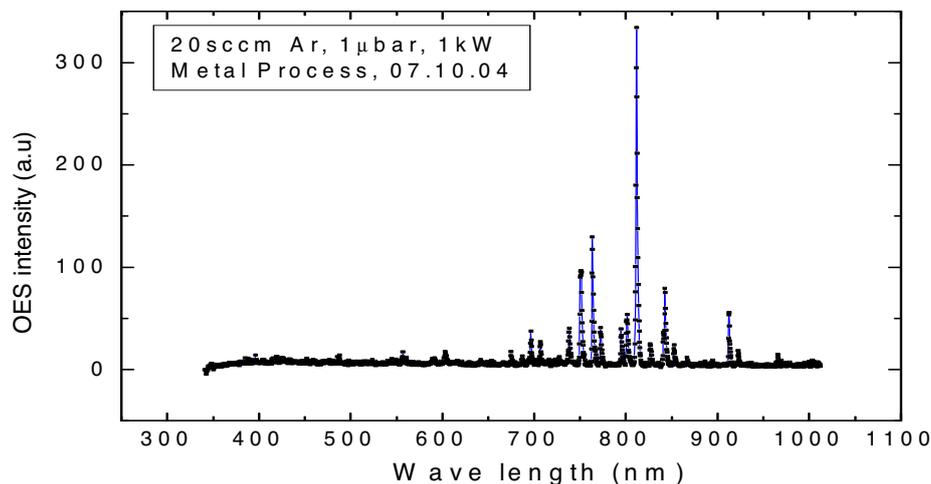


Fig.8 Spectre d'émission optique du plasma d'argon dans la gamme de 350 à 1000 nm

Dans la figure 8, nous observons toutes les émissions de l'argon (dans la gamme de 350 nm à 1000 nm du spectromètre) avec le pic le plus intense autour de 811,5 nm. Cette émission correspond à la transition $1S_5 - 2P_9$ [14] pour laquelle la différence d'énergie entre les deux états est de 1,53 eV. Pour les positions et l'énergie de transition des autres émissions, on peut consulter le site Web <http://www.physics.nist.gov>. Le deuxième pic se trouve autour

de 763,5 nm et l'énergie de transition est de 1,62 eV. Dans la suite on ne considère que la variation du pic à 811,5 nm en fonction de la puissance MO appliquée ou du débit du gaz parce que le comportement des autres pics est quasiment identique.

Puisque la pression est faible (mTorr), on peut prendre l'hypothèse que les excitations sont produites par les collisions inélastiques entre les électrons et les atomes d'argon. L'intensité de l'émission est proportionnelle à :

$$I_{A^*} \sim n_{A^*} \sim n_A \int_{E_0}^{\infty} \sigma_A(E) \varepsilon(E) dE \quad (6) \quad [15]$$

où n_{A^*} est la densité des atomes excités A^* , n_A est la densité d'atomes A dans l'état fondamental (ground state), $\sigma_A(E)$ est la section efficace d'excitation par impact électronique en fonction de l'énergie, $\varepsilon(E)$ est la fonction de distribution en énergie des électrons et E_0 est l'énergie seuil de la réaction.

a. Influence de la puissance MO

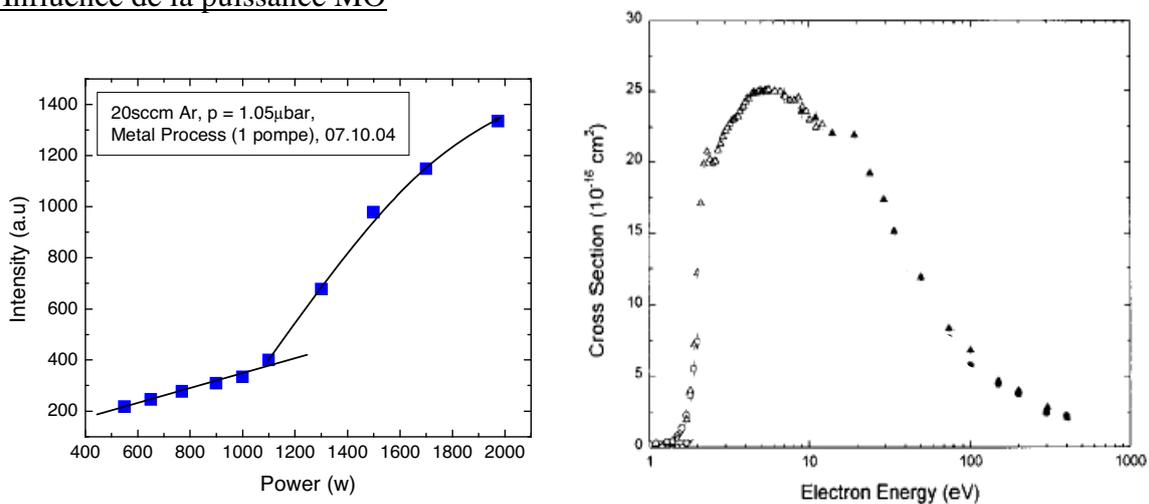


Fig.9 Dépendance de l'intensité OES de la raie d'Argon à 811,5 nm en fonction de la puissance MO (à gauche) et section efficace de la transition $1S_5 - 2P_9$ (à droite) [14]

La figure 9 montre l'intensité d'émission du pic à 811,5 nm en fonction de la puissance MO et la section efficace de l'excitation correspondante en fonction de l'énergie des électrons. Le débit d'Ar a été fixé à 20 sccm, la pression à $\sim 1 \mu\text{bar}$ et la puissance MO a été variée de 550 à 1975 W. Sur cette figure on voit deux régimes de variation du signal de l'émission : entre 550 W et 1 kW l'intensité du signal augmente lentement, tandis qu'au-delà de 1 kW l'intensité du signal augmente rapidement avec la puissance puis tend vers une saturation.

Puisque le débit et la pression d'argon ne changent pas pendant les mesures, la densité totale d'atomes d'Argon ne change donc pas et elle ne dépend pas de la valeur de la puissance appliquée. La variation de la puissance MO a deux conséquences :

- La variation de la densité électronique n_e car le nombre d'atomes d'Argon qui sont ionisés varie avec la puissance MO [16].
- La variation de la fonction de distribution en énergie des électrons. En effet, l'énergie absorbée du champ électromagnétique dépend du champ électrique comme $u \sim E^2$ [18] (où u est l'énergie absorbée par un électron et E est

l'amplitude du champ électrique). Le champ électrique, à son tour, dépend de la puissance MO. Un changement de la puissance résulte donc en un changement de la température électronique T_e .

Une augmentation de la puissance MO est donc suivie d'une augmentation de l'intensité du signal de l'émission. La saturation quand la puissance est grande (> 2 kW dans le cas du réacteur MP) vient de la compétition entre la diminution du nombre d'atomes d'Ar dans l'état fondamental, l'augmentation de la densité et la température électronique ainsi que la variation de la section efficace d'excitation par impact électronique de l'Ar. En effet, la figure 9 (à droite) montre qu'à partir de 10 eV, la section efficace diminue quand l'énergie électronique augmente. Or, Pelletier et al. ont montré que la température électronique des électrons rapides dans la zone ECR peut atteindre des valeurs de 16 – 17 eV [17].

Cependant, ces raisonnements n'expliquent pas la variation en deux étapes de l'intensité de l'émission. Pour cela, il nous faut revenir à la mise en œuvre de l'équipement OES. En fait, comme décrit dans la partie III.1, le point d'observation de l'émission du plasma se trouve à 3 cm en dessous des aimants. En plus, le plasma MDECR est un type de plasma où le champ magnétique joue un rôle crucial sur le confinement du plasma. Il est possible que le volume du plasma dépende de la puissance appliquée et l'intensité de l'émission dépend donc de l'endroit dans la décharge où on fait la mesure. Afin d'étudier la variation de la "géométrie" du plasma quand la puissance MO varie, on a pris des photos à plusieurs valeurs de la puissance. La figure 10 montre le plasma de 10 sccm d'argon pour une puissance MO de 122 W et de 1975 W :

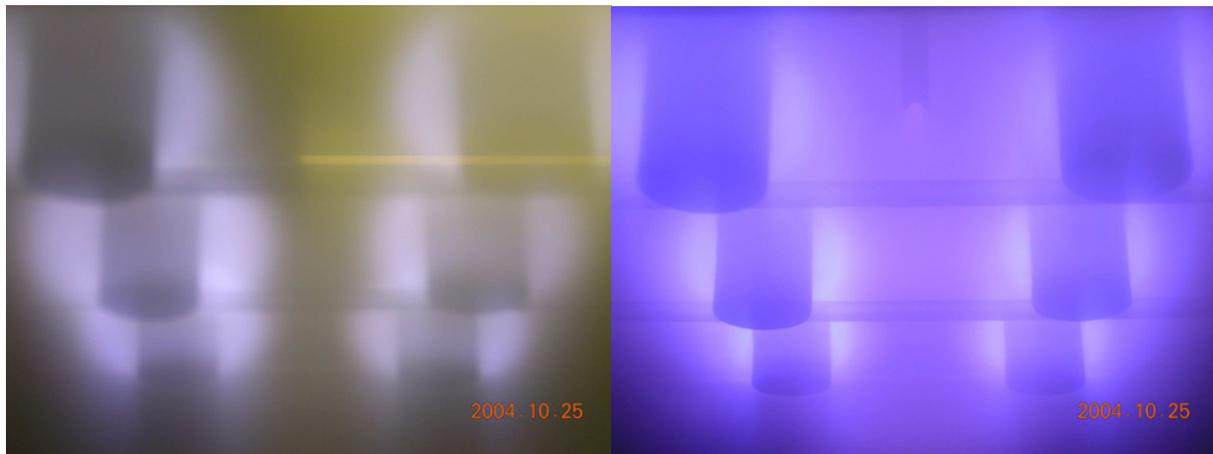


Fig.10 Le plasma de 10sccm d'argon à 122 W (à gauche) et à 1975 W (à droite) (réacteur MP)

On voit qu'à part la différence de la couleur entre ces deux plasmas, la distribution de la lumière est aussi complètement différente. En fait le plasma à 1975 W a une couleur plus violette à cause des émissions vers les énergies grandes. C'est parce qu'à 1975 W, la température électronique est suffisamment grande pour exciter les atomes d'Ar vers les états de hautes énergies. En plus, tandis que la zone lumineuse du plasma à 122 W est limitée autour de chaque antenne (c'est la zone ECR), elle s'étale beaucoup plus loin à 1975 W, couvrant aussi la zone en bas des aimants. Cela montre également que dans le cas où la densité et la température électronique sont faibles (dans le cas de 122 W, par exemple) les électrons sont confinés dans la zone ECR, à l'extérieur de cette zone, l'énergie des électrons est très faible et ils ne peuvent pas causer l'excitation des atomes de l'Ar. Par contre, quand la

densité et la température électronique sont grandes, la distribution des électrons de haute énergie s'étend au-delà de la zone ECR.

Cette observation sur le volume de la zone lumineuse du plasma d'argon explique pourquoi dans la gamme de faibles puissances MO l'intensité de l'émission du plasma est aussi faible.

b. L'influence du débit du gaz

La dépendance de la pression et de l'intensité de l'émission de plasma d'argon en fonction du débit du gaz est montrée sur la figure 11 :

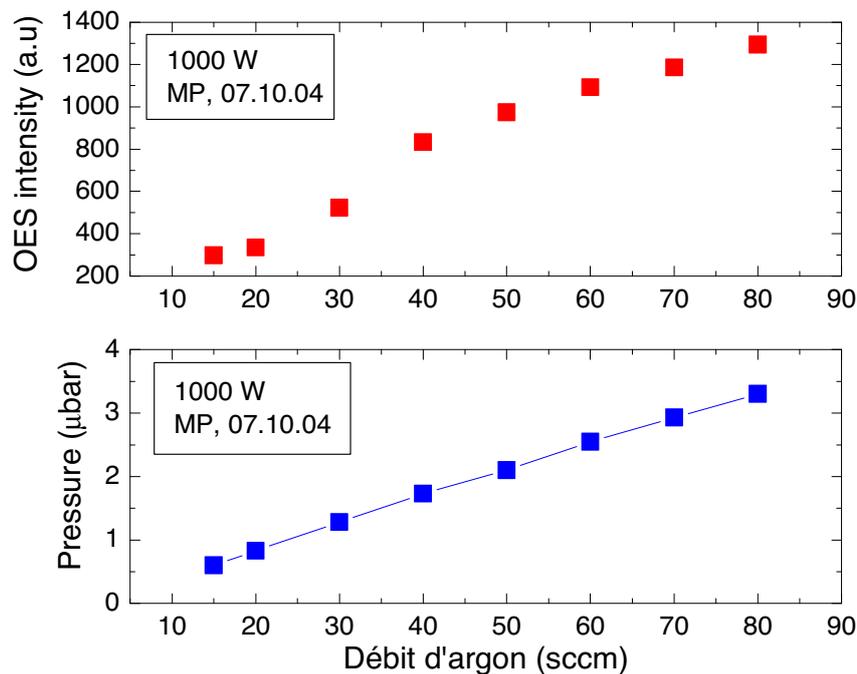


Fig.11 Dépendance de la pression et de l'intensité OES du plasma d'Argon en fonction du débit d'argon.

La puissance MO a été fixée à 1kW et le flux d'argon a été varié de 15 à 80 sccm. La pression ainsi que l'intensité de l'émission du plasma dépendent quasiment linéairement du débit du gaz à cause de l'augmentation la densité atomique (voir formule 15).

En résumé, les mesures d'OES du plasma d'argon aboutissent à deux conclusions :

- La distribution spatiale des électrons rapides dépend de la puissance MO appliquée. Quand la puissance MO est faible, ces électrons sont confinés presque complètement dans la zone ECR autour de chaque antenne et quand la puissance MO est suffisamment grande ces électrons s'étalent sur une zone plus large que la zone ECR.

- L'intensité de l'émission du plasma augmente monotonement avec la puissance MO (dans l'intervalle 0,5-2 kW) et le débit d'Argon (dans l'intervalle 15-80 sccm).

4.2. Plasma de silane

La figure 12 montre des spectres d'émission dans un plasma de silane pur pour deux types d'excitation : VHF et MO.

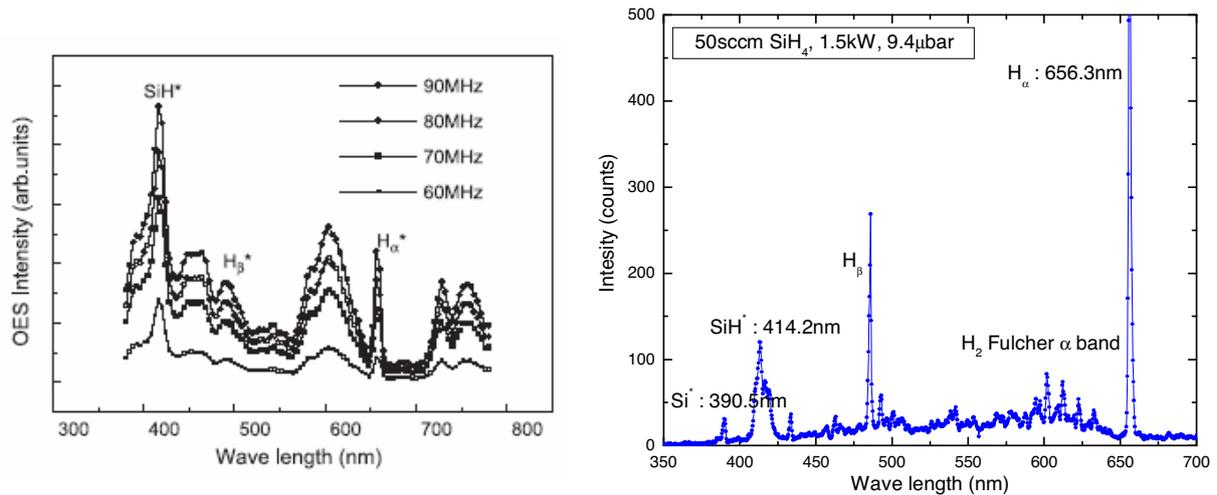


Fig.12 : Les spectres d'émission du plasma VHF de silane (à gauche) [19] et du plasma MDECR de silane (à droite)

Sur la figure de gauche on trouve les spectres OES de plasmas VHF (de 60 MHz à 90 MHz) avec une puissance électromagnétique fixée à 30 W, et une pression du plasma de 120 Pa (900 mTorr ou 1200 μbar) [19]. La figure de droite présente l'émission du plasma MDECR (réacteur MP) avec un débit de 50 sccm de SiH₄, la pression du plasma est de 9,4 μbar et la puissance MO de 1,5 kW. Dans la gamme de 350 nm à 1000 nm, on observe des signaux Si* (à 390,6 nm), SiH* (à 414,2 nm) ainsi que les signaux d'hydrogène atomique H_α (à 656,2 nm), H_β (à 486,1 nm), H_γ (à 434 nm) et d'hydrogène moléculaire (la bande α de Fulcher qui est constitué de plusieurs pics dans la gamme de 570 nm à 630 nm) [20, 21].

La première remarque est qu'en général, dans les plasmas de silane pur RF et VHF, l'intensité du pic SiH* est plus grande que celle de H_α, le rapport entre ces deux grandeurs dans le cas des plasmas VHF ci-dessus est toujours supérieur à 2,5. En plus, sur la figure de gauche, le signal de l'émission de l'hydrogène moléculaire (la bande α de Fulcher) est aussi important que le signal de l'hydrogène atomique. C'est la caractéristique des plasmas où les réactions secondaires jouent un rôle important à cause de la grande pression du plasma. En effet, en général, dans les plasmas PECVD habituels de silane, la présence de radicaux lourds (Si₂H₆, Si₃H₈...) qui sont des produits des réactions secondaires [22] n'est pas négligeable. La présence de ces espèces très riches en hydrogène réduit la quantité d'hydrogène atomique libre dans le plasma.

Dans le cas du plasma MDECR, le signal de l'hydrogène atomique domine tous les autres signaux, c'est l'indication d'un fort taux de dissociation du silane ainsi que du manque des radicaux lourds. D'autre part, le fait que le rapport entre l'intensité du pic SiH* et H_α est

très faible implique que le plasma MDECR de silane pur est très adapté pour réaliser des couches de silicium microcristallin. On reviendra sur ce point dans le chapitre 4 sur le silicium microcristallin déposé dans le réacteur Domex. Il faut noter ici que d'après [19], pour les plasmas RF et VHF habituels, la condition nécessaire pour que le matériau déposé soit microcristallin est que le rapport entre l'intensité de $[\text{SiH}^*]$ et de $[\text{H}_\alpha]$ soit inférieur à 1.

Afin d'observer plus clairement l'abondance de l'hydrogène atomique dans un plasma de silane pur, on a comparé le spectre d'un plasma MDECR d'hydrogène pur et celui de silane. Cette comparaison est montrée dans la figure 13.

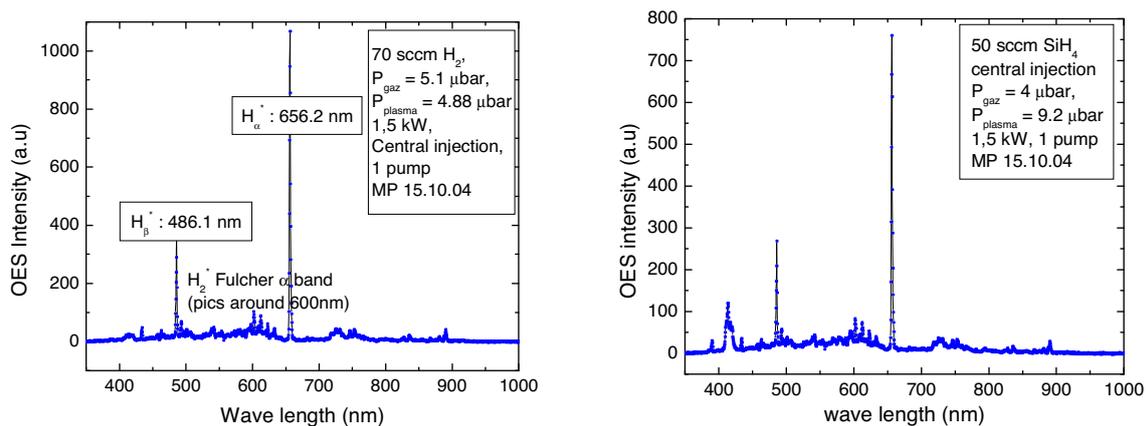


Fig.13 Le spectre de l'émission du plasma d'hydrogène (à gauche) et de silane (à droite)

La figure 13 montre le spectre du plasma de 70 sccm d'hydrogène (la pression du plasma est de 4,88 μbar) (à gauche) et de 50 sccm de silane (à droite). La puissance MO est de 1,5 kW dans les deux cas. A part la présence des pics de Si^* et de SiH^* dans la figure de droite, les deux spectres sont quasiment identiques au niveau de la largeur et la hauteur des pics d'hydrogène atomique et moléculaire. Cette observation ainsi que l'observation de la pression du plasma d'hydrogène et de silane (voir la partie II.2 précédente) ont confirmé que le plasma MDECR de silane pur est très riche en hydrogène. C'est un point crucial qu'il faut retenir pour comprendre la différence entre le silicium amorphe déposé dans un réacteur MDECR et celui obtenu dans une décharge RF. On y reviendra dans le chapitre 3 sur le matériau silicium amorphe déposé dans le réacteur Domex.

Dans la suite nous examinons la variation de l'intensité des pics SiH^* , H_α , H_β en fonction de la puissance et du débit du gaz.

a. Effet de la puissance MO

L'effet de la puissance MO sur l'intensité d'émission des pics Si^* , SiH^* et H_α dans le plasma de silane pour les deux réacteurs MP et Domex est montré dans la figure 14.

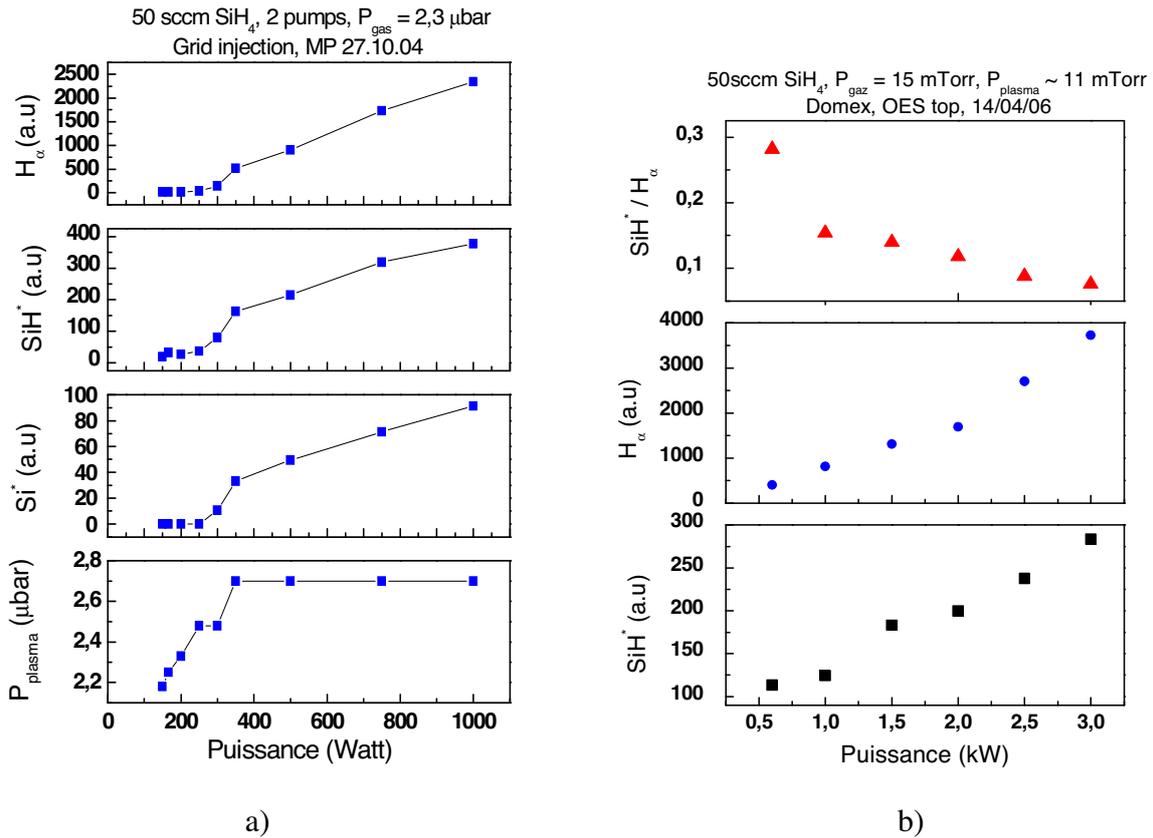
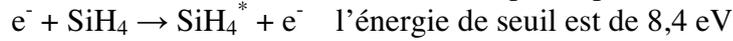


Fig.14 a) La dépendance de la pression ainsi que de l'intensité des signaux OES Si*, SiH* et H_α du plasma de silane pur en fonction de la puissance MO. Les mesures ont été effectuées dans le réacteur MP (8 antennes) b) La dépendance de l'intensité des pics SiH*, H_α du plasma de silane pur et le rapport de ces deux grandeurs en fonction de la puissance MO. Les mesures ont été faites dans le réacteur Domex (16 antennes) avec la configuration OES "top" dans laquelle on visualise la zone ECR du plasma

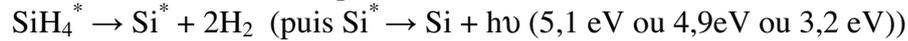
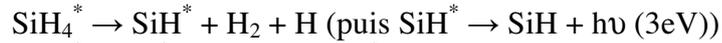
On a vu dans la partie III.4.1 sur le plasma d'argon que le volume de la zone lumineuse du plasma dépend de la puissance MO. Lors des mesures OES dans le réacteur MP, on regarde la zone qui se trouve à 3cm en dessous des aimants. Par conséquent, quand la puissance MO est faible, il est difficile de détecter l'émission du plasma car sa zone lumineuse est limitée autour de chaque antenne. Cela explique les faibles valeurs de l'intensité des pics Si*, SiH* et H_α quand la puissance est inférieure à 350 W (figure 14.a). Cette figure présente la variation de la pression ainsi que de l'intensité des pics de l'émission du plasma de 50 sccm de silane (avec une pression de gaz de 2,3 μbar) quand la puissance MO varie de 150 W à 1 kW. La pression du plasma augmente avec la puissance et puis sature quand la puissance est supérieure à 400 W. (Ici il faut noter qu'on a commencé les mesures à 1 kW, puis on a diminué petit à petit la puissance. En effet, en général, il est difficile d'allumer le plasma de silane dans le réacteur MP quand la puissance est inférieure à 300 W, quelle que soit la pression du gaz). La saturation de la pression du plasma peut se produire quand le plasma dissocie complètement le silane envoyé dans le réacteur. On verra que c'est bien le cas quand on parlera de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance MO (chapitre 3). En fait, la vitesse de dépôt augmente avec la puissance puis sature. Bien que la pression du plasma sature, l'intensité d'émission du plasma (SiH*, H_α...) augmente linéairement avec la puissance au delà de 400 W.

Dans les plasmas PECVD, les radicaux excités SiH^* proviennent essentiellement des collisions entre un électron et le silane et non des excitations depuis des radicaux SiH dans l'état fondamental [23, 24]. D'après [23, 24] la formation de SiH^* et Si^* se produit en deux étapes :

Étape 1 : excitation de la molécule de silane par impacts électronique :



Étape 2 : dissociation radiative du silane :



Le fait que le nombre de radicaux excités Si^* , SiH^* augmente avec la puissance MO alors que la pression du plasma sature peut être expliqué par l'augmentation de la dissociation radiative du silane. A son tour, cette dernière vient de l'augmentation de la puissance MO appliquée.

La formation des atomes excités H^* est attribuée à l'excitation des atomes H dans l'état fondamental par impact électronique et non à des dissociations radiatives de H_2 [24, 25]. Par conséquent, l'augmentation de l'intensité du pic H_α peut provenir de l'augmentation du nombre d'atomes H et de la température électronique.

Afin d'étudier la zone ECR du plasma, on a refait des mesures OES du plasma de 50sccm de silane (pression du gaz a été fixée à 15mTorr) dans le réacteur Domex (figure 14b). Dans ces mesures, l'équipement OES visualise la zone ECR à partir du haut du réacteur (voir la partie III.1). On voit l'augmentation continue de l'intensité de l'émission du plasma (pics Si^* , SiH^* , H_α ...) car on observe toujours la zone lumineuse du plasma.

Dans toutes ces mesures pour les deux réacteurs MP et Domex, le rapport $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha$ diminue quand la puissance augmente. Cela suggère une augmentation de la densité d'hydrogène atomique et qu'une forte puissance MO est donc une condition favorable pour déposer du silicium microcristallin. Effectivement, on verra plus loin que la fraction cristalline des couches de silicium augmente avec la puissance appliquée (voir chapitre 4).

b. Effet du débit de silane

L'effet du débit de silane a été étudié dans le réacteur MP pour trois valeurs de la puissance MO 0,5kW, 1kW et 2kW. Le résultat des mesures OES est présenté dans la figure 15.

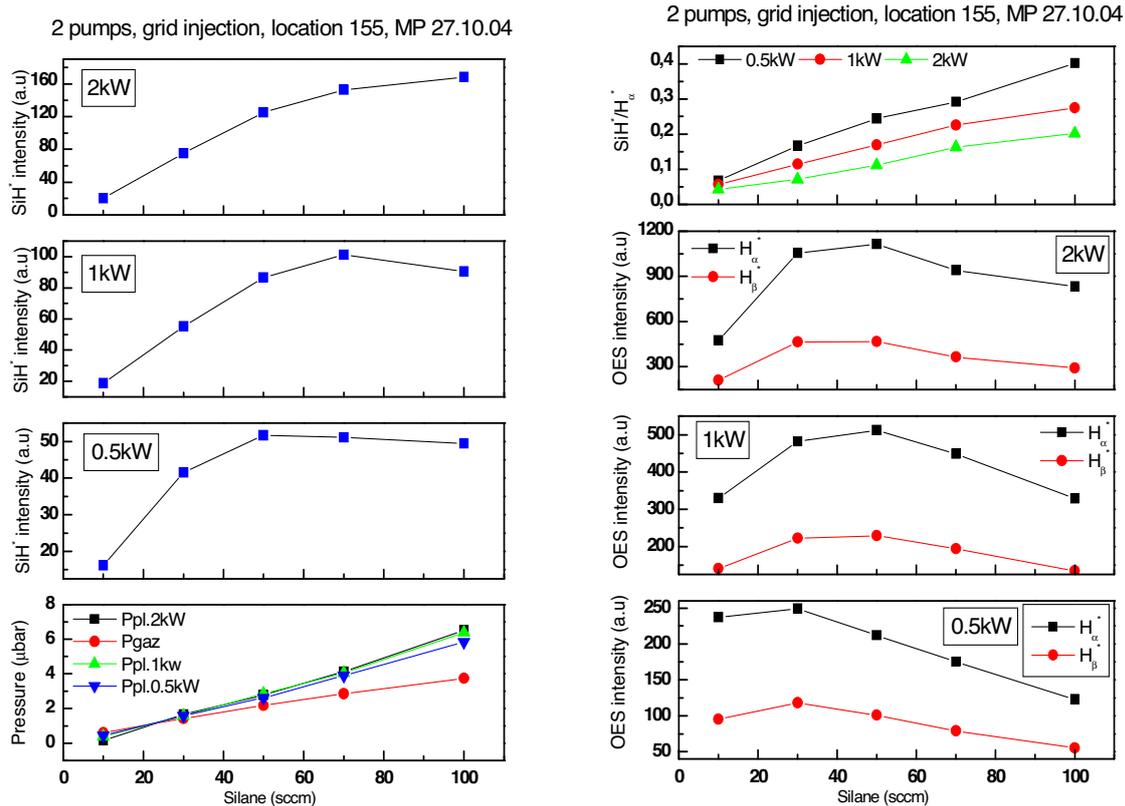


Fig. 15 Influence du débit de silane sur la pression du plasma et les intensités des pics SiH^* , H_α , H_β et le rapport $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha$ pour trois valeurs de la puissance (0,5 kW, 1 kW et 2 kW).

Quand le débit de silane varie de 10 sccm à 100 sccm, la pression du gaz et du plasma augmentent quasiment linéairement. Pour les faibles valeurs du débit (10, 30 et 50 sccm), la pression du plasma est quasiment identique pour les trois valeurs de la puissance et quand le débit de silane est grand (70 sccm et 100 sccm), la pression du plasma augmente légèrement avec la puissance. Ceci indique que jusqu'à 50 sccm, le silane est complètement dissocié, même quand la puissance MO n'est que de 0,5 kW. Cependant, pour un débit de gaz grand (100 sccm par exemple) une puissance de 0,5 kW n'est pas suffisante pour casser toutes les molécules SiH_4 .

Une augmentation du débit de silane est suivie d'une augmentation du nombre des molécules SiH_4 qui rentrent dans le réacteur. Cependant, une autre conséquence est l'augmentation de la pression qui est suivie d'une diminution de la température électronique quand la puissance MO est maintenue inchangée. La variation de l'intensité des pics d'émission du plasma représente donc une compétition entre :

- Une augmentation, à cause du nombre de molécules SiH_4 dissociées qui augmente
- Une diminution, parce que la température électronique diminue

En comparant deux figures, à gauche et à droite, on voit que l'intensité des pics augmente avec le débit du silane, atteint au maximum et puis diminue quand le débit du gaz continue à augmenter. Cependant, l'intensité des pics d'hydrogène (H_α , H_β) diminue plus tôt que celle du pic SiH^* . Par exemple, pour une puissance appliquée de 0,5 kW (ou 1 kW ou 2

kW), les pics H_α et H_β atteignent leur maximum à 30 sccm (ou 50 sccm), puis diminuent quand le débit du silane augmente tandis que le pic SiH^* ne diminue qu'à partir de 50 sccm (ou 70 sccm dans le cas de 1 kW), dans le cas de 2 kW, l'intensité de ce pic continue à augmenter jusqu'à 100 sccm de SiH_4 .

Le fait que la pression du plasma croisse continuellement (par rapport à celle du gaz) avec le débit de silane prouve que le nombre de molécules de SiH_4 dissociées ne cesse pas d'augmenter et donc le nombre d'hydrogène atomique aussi. Par conséquent, tant que la température électronique est encore suffisamment grande, la croissance du taux de dissociation radiative et de l'excitation (pour l'hydrogène) domine la décroissance provenant de la diminution de la température électronique. Cela explique l'augmentation des pics Si^* , SiH^* , H_α et H_β . A partir d'une certaine valeur du débit du silane, l'effet de la chute de la température électronique devient plus important que le gain provenant de la dissociation. Cette valeur critique du flux de silane dépend forcément de la puissance MO appliquée. Cela explique pourquoi dans le cas de 0,5 kW, le pic SiH^* diminue au-delà de 50 sccm tandis que dans le cas de 1kW, il ne diminue qu'à partir de 70 sccm et enfin dans le cas de 2 kW, il n'atteint pas de maximum même quand le débit est de 100 sccm. Les pics H_α , H_β décroissent plus tôt que les pics Si^* et SiH^* parce que l'énergie nécessaire pour l'excitation de l'hydrogène ($\sim 12,09$ eV pour H_α et $12,75$ eV pour H_β [24]) est plus grande que pour la dissociation radiative de silane (voir la figure 16).

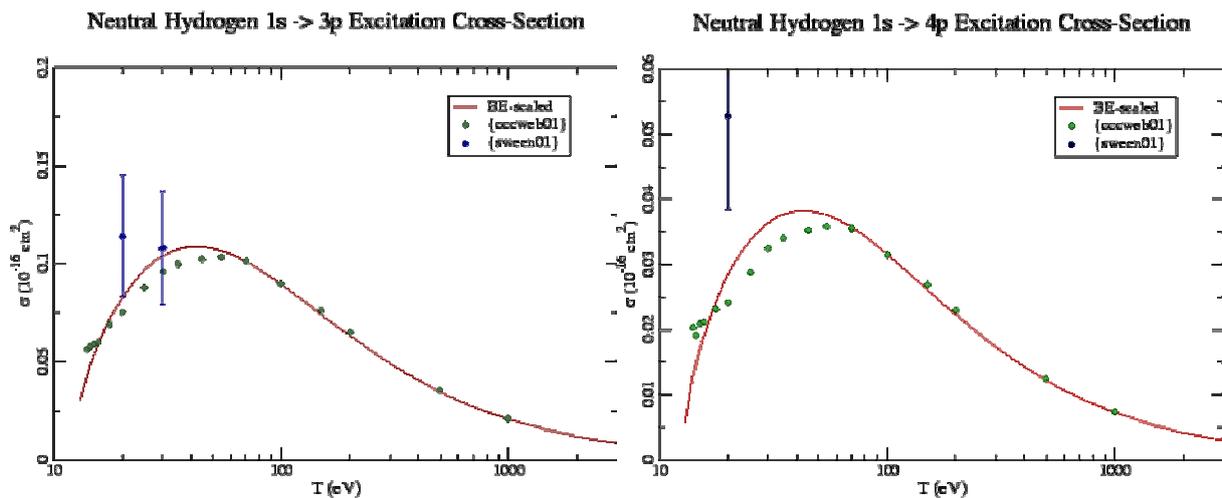


Fig.16 Les sections efficaces des transitions de H atomique de l'état fondamental à l'état électronique excité $n = 3$ (H_α , à gauche) et $n = 4$ (H_β , à droite) en fonction de l'énergie des électrons (Source : <http://physics.nist.gov/>)

La figure 16 nous donne deux informations, la première est que la section efficace de la transition H_β est plus faible que celle de H_α et la deuxième est que l'énergie de seuil pour les deux excitations est plus grande que la valeur 8,4 eV qui est le seuil pour la dissociation radiative du silane. La première explique pourquoi l'intensité du pic H_β est toujours plus faible que H_α et la deuxième répond à la question : pourquoi l'intensité des pics d'hydrogène diminue plus tôt que celle des pics Si^* , SiH^* .

Le rapport entre l'intensité du pic SiH^* et H_α est également présenté dans la figure 15 (à droite). On a vu dans la partie III.4.2a que ce rapport diminue quand la puissance MO

augmente, sur la figure 15 on voit qu'il augmente avec le débit de silane. En fait, il augmente presque linéairement avec le rapport « débit du silane / puissance » (voir figure 17) :

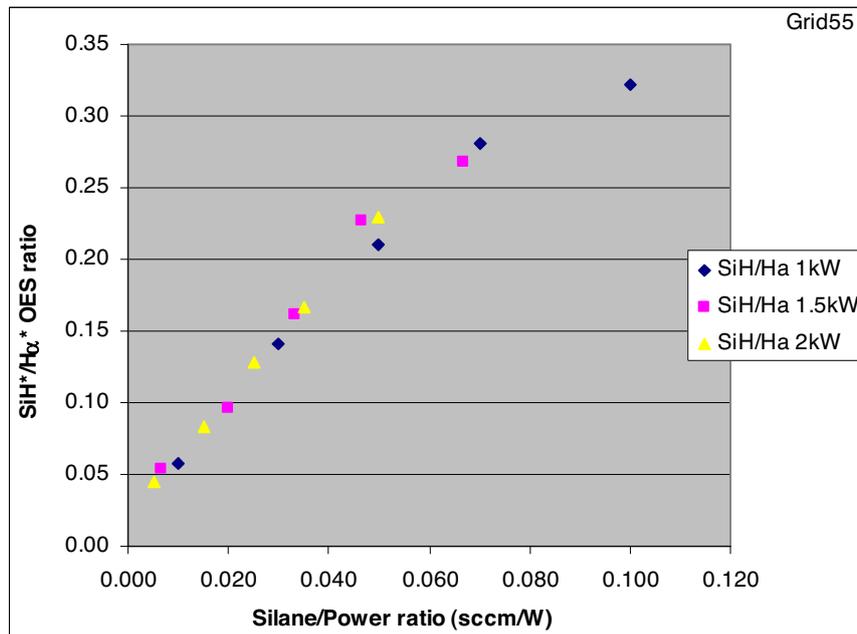


Fig.17 L'évolution du rapport $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha$ en fonction du rapport « débit du silane / puissance »

D'après [19, 26], dans un plasma de silane dilué dans l'hydrogène, un grand rapport $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha$ caractérise la formation du matériau de silicium amorphe tandis que un faible rapport est typique pour la déposition du silicium microcristallin. La dépendance du rapport $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha$ en fonction du rapport « débit du silane / puissance » présentée dans la figure 17 implique qu'un débit de silane fort favorise le dépôt de silicium amorphe tandis qu'une puissance forte est favorable pour le matériau de silicium microcristallin. En effet, dans le chapitre 3, on verra que le gap du matériau amorphe diminue quand le débit de silane augmente tandis que dans le chapitre 4, on montre une augmentation de la fraction cristalline du film déposé quand la puissance MO augmente.

5. Conclusion

Les mesures OES ont montré le confinement des électrons rapides dans les zones ECR qui se trouvent autour de chaque antenne. Le volume du confinement dépend de la densité et la température électronique. Il augmente quand le débit du gaz ou la puissance appliquée augmente.

Les mesures OES du plasma de silane ont montré que la concentration d'hydrogène atomique est très grande par rapport à la concentration des radicaux Si, SiH. Quand la puissance augmente, le rapport $[\text{SiH}^*]/[\text{H}_\alpha]$ diminue et quand le débit du gaz augmente, ce rapport augmente.

IV. Les mesures QMS (Quadrupole mass spectrometer)

1. Introduction

Le diagnostic QMS est aussi une technique in-situ pour étudier la constitution du plasma. Elle donne des informations plus concrètes sur les espèces dans le plasma, sur les éléments neutres ainsi que sur les ions. En général, combinée avec la technique OES, elle permet de décrire les propriétés physiques et chimiques du plasma étudié. Pour les plasmas complexes, par exemple le plasma de silane, si les mesures OES ne détectent que les pics des radicaux Si, SiH et de l'hydrogène, les mesures QMS permettent d'observer toutes les espèces présentes dans le plasma : les radicaux SiH₂, SiH₃, les radicaux lourds Si₂H_x, les ions d'hydrogène comme H⁺, H₂⁺, H₃⁺ et aussi les ions à base du silicium comme Si⁺, SiH⁺...

A côté de l'utilité incontestable de cette mesure, il y a aussi des difficultés associées à son utilisation. D'une part, cette technique nécessite un système de pompage indépendant comme on le verra dans la partie " expérimentale ". Il faut tenir compte de la différence de capacité de pompage pour les différents gaz dans la précision du résultat obtenu. Plus concrètement, dans un plasma de silane, il y a des espèces à base d'hydrogène et des espèces à base de silicium et comme on l'a vu dans la partie II, la capacité de pompage pour l'hydrogène et pour le silane est différente. D'autre part, pour arriver à la tête de l'équipement QMS où on détecte les espèces chimiques, les atomes ou molécules doivent traverser une longue distance (une dizaine de cm). Le long de leur chemin, les espèces comme SiH_x peuvent être déposées sur les parois de la chambre de mesure tandis que les espèces à base d'hydrogène sont plus mobiles. Cela peut aussi influencer le résultat de la mesure. En plus de toutes ces difficultés techniques, il y a encore des difficultés au niveau de l'analyse des résultats obtenus. La technique QMS consiste à ioniser les éléments qui arrivent à la tête du QMS, puis collecter les ions sur le détecteur. Or, pendant l'ionisation des molécules, on peut aussi les dissocier et ainsi changer la constitution chimique du plasma qui arrive dans la chambre de mesure. La déconvolution des spectres obtenus est toujours un travail difficile [27].

Bien que les résultats des mesures QMS ne fournissent pas d'informations quantitativement précises, les renseignements qualitatifs sont toujours utiles pour mieux comprendre et contrôler la physique et la chimie du plasma. Dans la suite, on décrira successivement le principe de fonctionnement, le montage expérimental et les résultats obtenus. On finira le paragraphe par un résumé de l'analyse des données.

2. Principe de fonctionnement

Afin d'éviter les réactions entre les molécules et les ions dans la chambre de mesure, le spectromètre de masse doit travailler à basse pression (inférieure à 10⁻⁵ mbar dans le cas de notre spectromètre). Il se compose essentiellement de trois éléments : la source d'ions, le filtre de masse et le détecteur. Un schéma est montré dans la figure 18.

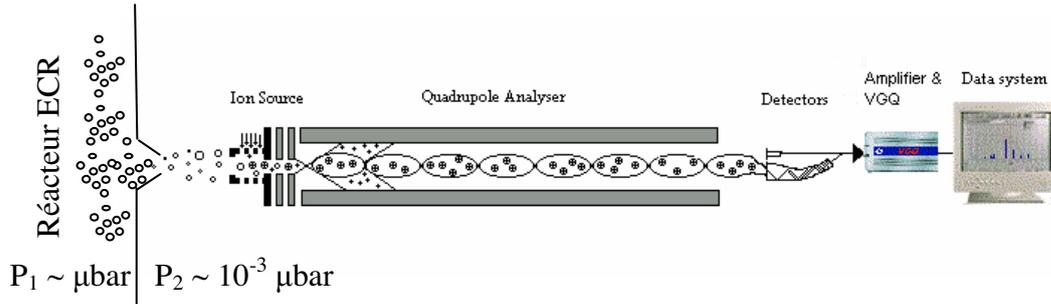


Fig.18 L'équipement QMS

L'ionisation est effectuée grâce à des collisions entre des électrons émis par un filament chaud et les atomes ou molécules qui rentrent dans la chambre d'ionisation (Ion Source) (voir figure 19). Ces collisions arrachent des électrons aux atomes et aux molécules qui acquièrent ainsi une charge positive. Puisque l'énergie et le nombre d'électrons qui sortent du filament chaud sont contrôlables, on peut donc contrôler l'ionisation de chaque élément dans la chambre de mesure car ceux-ci ont des énergies d'ionisation différentes.

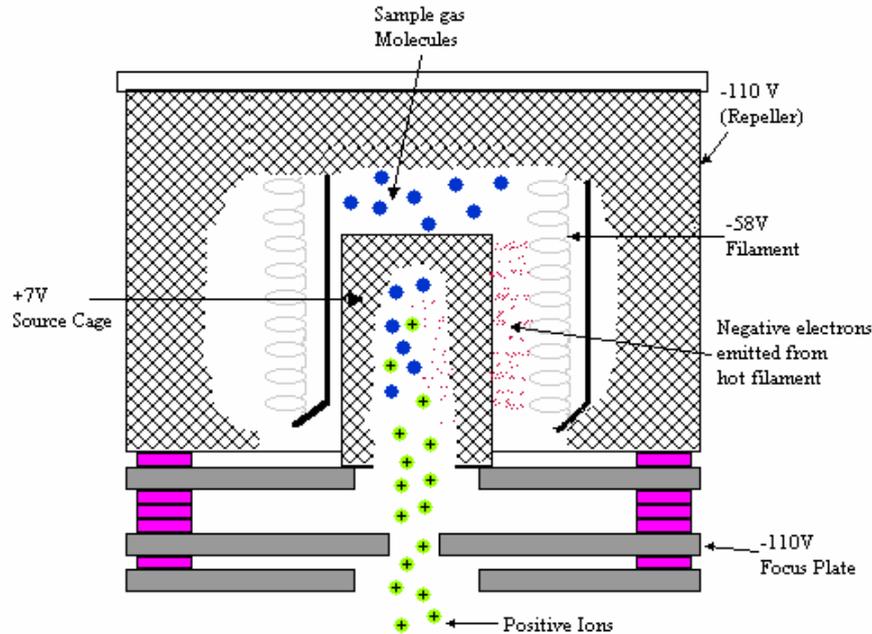


Fig.19 La chambre d'ionisation (Ion Source)

Etant ionisées, les molécules sont attirées vers le filtre de masse par le champ électrostatique. On peut changer le potentiel appliqué sur la lentille de focalisation électrostatique (Focus Plate) (voir figure 19) et donc changer la performance de la source des ions.

Le filtre de masse se compose de 4 barreaux cylindriques inoxydables parallèles qui sont deux à deux diagonalement polarisés à un certain potentiel $\pm V_0$. En superposant à V_0 une modulation radiofréquence V_1 de fréquence 2 MHz (la phase étant opposée entre les deux paires de barreaux), on crée un champ électrique dans l'axe médian à la structure qui est décrit par l'expression :

$$V(x,y,t) \sim (V_0 + V_1 \cos(\omega t)) \cdot (x^2 - y^2) \quad (7)$$

Les ions injectés selon cet axe vont, sous l'influence du champ électrique, suivre une trajectoire hélicoïdale. En choisissant les valeurs de V_0 et V_1 , on peut sélectionner le rapport m/e pour lequel la trajectoire est stable correspondant à l'espèce qu'on veut détecter, les autres étant éjectées de l'axe du filtre et n'atteignant pas le détecteur [28]

Le spectromètre de masse utilisé dans notre étude permet de détecter les masses dans l'intervalle [1 a.m.u, 100 a.m.u].

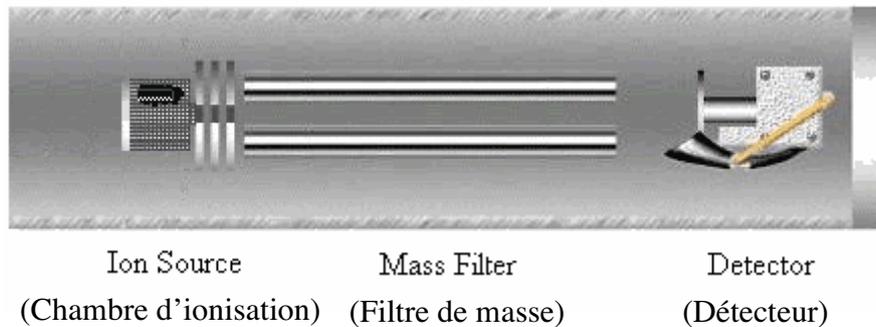


Fig.20 Le filtre de masse et le détecteur

Une fois que les ions ont passé le long du filtre de masse ils sont collectés sur le détecteur. Il y a deux types de détecteur : le détecteur à cage de Faraday et le détecteur SEM (multiplicateur d'électrons).

Dans la cage de Faraday, les ions positifs heurtent une plaque du détecteur. Ces collisions causent un courant d'ions positifs qui s'écoule du détecteur au collecteur, puis il est amplifié et numérisé. L'amplitude du courant collecté est proportionnelle au numéro des ions qui viennent du filtre de masse et donc au nombre d'atomes ou de molécules qui se présentent dans la source des ions.

Afin de détecter des courants très faibles, on utilise le détecteur SEM (un multiplicateur d'électrons). Le multiplicateur est légèrement décalé de l'axe de la trajectoire des ions filtrés. C'est essentiellement un tube de verre incurvé métallisé avec les contacts électriques aux extrémités. Si on applique une haute tension négative (EHT) à l'entrée du multiplicateur, les ions positifs sont attirés vers elle au lieu de heurter la plaque de la cage de Faraday. Une fois dans l'entrée du multiplicateur, l'impact d'un ion positif sur la surface métallisée produit des électrons en cascade. Ces électrons se déplacent vers la plaque de Faraday qui est à la masse. Chaque électron interagit plusieurs fois avec la surface le long du chemin qu'il suit dans le multiplicateur. Cela crée une cascade d'électrons et on peut donc obtenir un courant plus grand par rapport à celui du détecteur de Faraday (le courant est maintenant négatif). L'avantage est qu'on peut ainsi détecter les petits courants.

3. Expérimental

Le spectromètre de masse VGQ K99-170-D a été utilisé pour examiner le plasma de silane dans le réacteur MP. Il est piloté par le logiciel GasWorks. Sa mise en œuvre est présentée dans la figure 21. Il est connecté au fond du réacteur et pompé indépendamment par une pompe turbo de 170 l/s. Son axe est perpendiculaire au plan du réseau d'antennes. Un diaphragme a été utilisé pour séparer le réacteur et la chambre de mesure. Ce diaphragme de diamètre 0,5 mm permet de maintenir la pression dans la chambre de mesure dans la gamme opérationnelle du spectromètre (de 10^{-9} à 10^{-5} mbar). Cette gamme de pression est inférieure à la pression dans le réacteur. En plus, ce diaphragme empêche le dépôt sur la tête du spectromètre. Il est électriquement isolé du reste de la chambre de mesure et donc peut être mis à la masse, au potentiel flottant ou être polarisé par une source DC. Toutes les mesures ont été faites à température ambiante et la polarisation RF du porte-substrat n'a pas été utilisée.

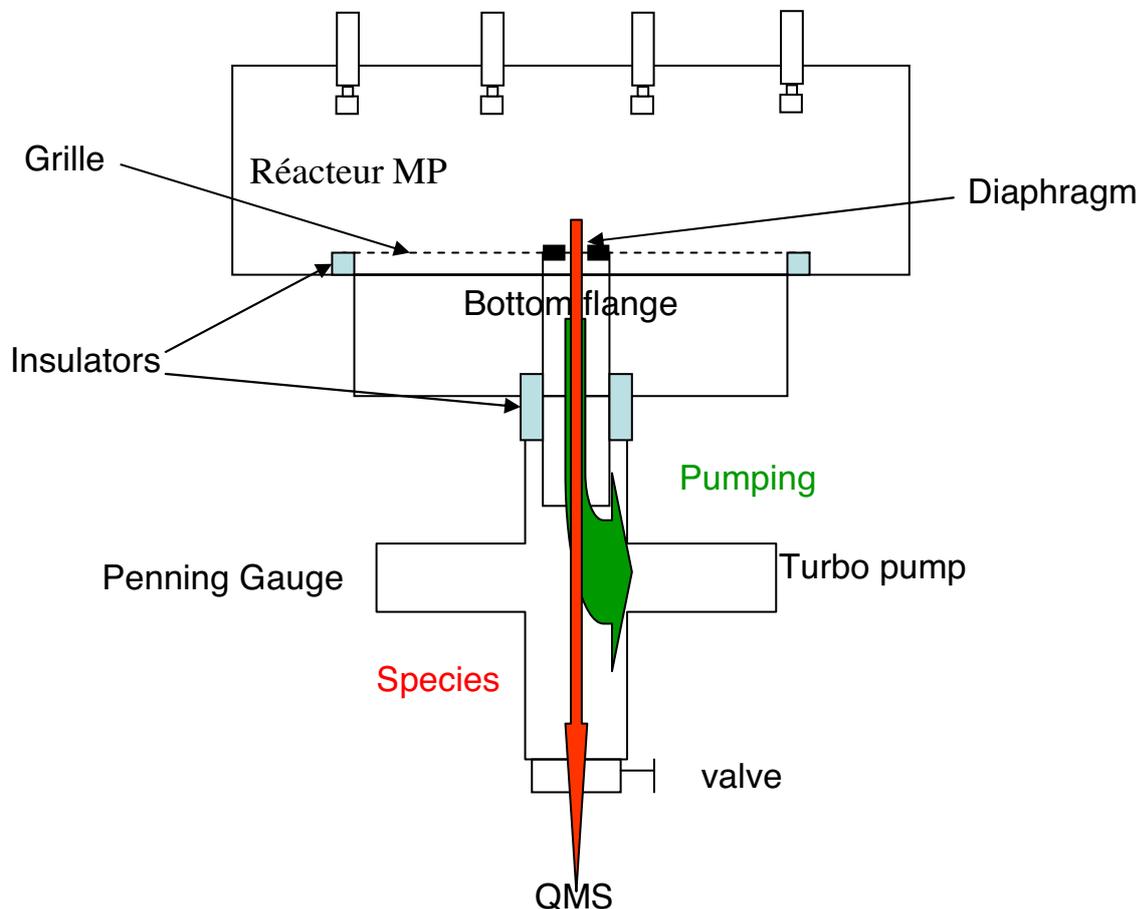


Fig.21 Montage du spectromètre de masse sur le réacteur MDECR chez Metal Process.

4. Résultats

Un spectre de masse du plasma et du gaz avec 50 sccm de silane injecté dans le réacteur et avec une puissance de 1 kW est montré dans la figure 22. L'énergie des électrons émis par le filament du QMS est de 14 eV (inférieure à l'énergie d'ionisation de l'hydrogène moléculaire). Sans plasma, on voit un spectre de masse typique du silane, avec le pic SiH_2^+ (masse 30 a.m.u) qui domine les autres pics (voir la couleur verte). Par contre, on ne voit pas les pics de l'hydrogène. En présence du plasma, on voit apparaître les pics de l'hydrogène : H^+ , H_2^+ , H_3^+ , ainsi que les pics Si^+ et SiH^+ ; le pic SiH_3^+ devient plus grand que le pic SiH_2^+ (voir la couleur rouge dans la figure).

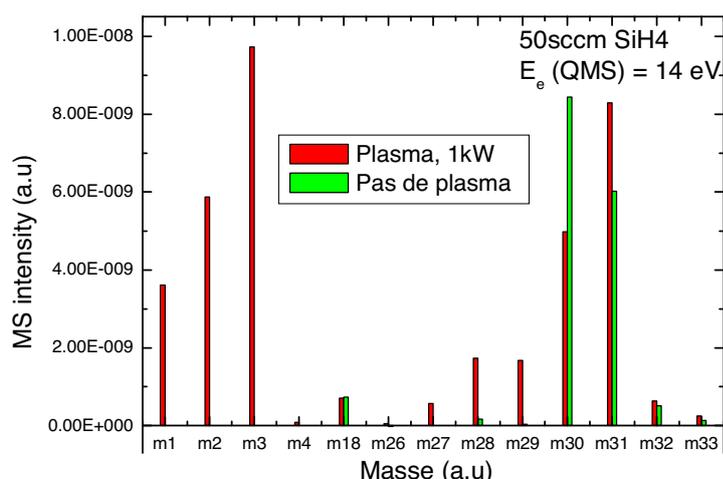


Fig.22 Un spectre de masse du gaz et du plasma de silane pur dans le réacteur MP. Les indications m_1 (2,..., 28, 29...) signifient les éléments de masse 1 (2,..., 28, 29...) a.m.u

Dans la suite, on étudiera successivement les résultats obtenus sur les ions et puis les radicaux et les neutres créés dans le plasma.

a. Détection des ions provenant du plasma de SiH_4

Puisque l'énergie des électrons émis par le filament dans le QMS est contrôlable, on peut choisir des valeurs de l'énergie qui sont inférieures au seuil de l'énergie d'ionisation des espèces du plasma qui entrent dans la chambre de mesure. Dans ce cas-là, le QMS ne détecte que les ions positifs créés dans le plasma. Par exemple, pour le plasma de silane, si on choisit l'énergie des électrons inférieure à 7,9 eV (l'énergie d'ionisation de SiH), il n'y aura pas d'ionisation par impact électronique dans la chambre du QMS car l'énergie d'ionisation de toutes les autres espèces (SiH_4 , SiH_3 , H , H_2 ...) est plus grande que 8 eV [27]. Cependant, la résolution des mesures dans le régime sans ionisation est limitée parce que ce régime n'est pas le régime optimal pour le fonctionnement du QMS.

Dans cette gamme d'énergie des électrons (< 7,9 eV), on ne détecte des ions qu'à partir d'une valeur critique de la puissance MO. En dessous de 200 W (25 W par source), on ne détecte aucun ion, quel que soit le débit de silane. Quand on augmente la puissance graduellement, on voit apparaître successivement les ions H^+ , puis H_2^+ et H_3^+ . Les ions SiH_x^+ n'apparaissent que quand la puissance est suffisamment grande. La puissance à laquelle on

observe des ions H^+ est montrée dans le tableau 1. Elle varie en fonction du débit de silane. Il faut noter que comme pour les mesures OES, pendant les mesures QMS, la capacité de pompage de la pompe turbo du réacteur MP a toujours été au maximum. La pression du gaz (et donc du plasma) varie librement en fonction du débit de silane. Un changement du débit du silane est donc suivi d'un changement de la pression du gaz (voir partie III.2).

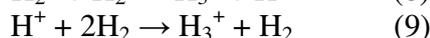
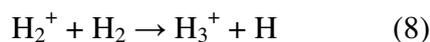
Débit de silane (sccm)	Pression du gaz (μ bar)	Puissance MO à laquelle on commence à observer les ions H^+ (W)
10	0,6	200
20	1,2	300
30	1,8	500
40	2,4	550
50	2,9	650
60	3,4	650
70	3,9	700
100	5,3	700

Tab.1 Valeur de la puissance à partir de laquelle on obtient des ions H^+

A cause de la configuration particulière du montage, le fait que le QMS ne détecte pas d'ions ne signifie pas qu'il n'a pas d'ions dans le plasma. D'une part, la tête du QMS se situe assez loin du petit diaphragme. D'autre part, la position du diaphragme est au milieu du réseau des antennes, la distance entre l'antenne la plus proche et l'axe du diaphragme (et aussi du QMS) est de 3 cm. Rappelons que dans les mesures OES, on a vu que le volume de la zone lumineuse du plasma dépend de la puissance. Pour les faibles valeurs de la puissance, la zone lumineuse (zone ECR) est limitée autour de chaque antenne. Cela implique aussi que pour les faibles valeurs de la puissance, les électrons rapides se trouvent près des antennes. Par conséquent, l'ionisation doit se produire aussi dans cette zone. Quand la largeur de cette zone ne couvre pas le diaphragme qui est à 3 cm de l'antenne la plus proche, la possibilité d'observer les ions est faible. D'une part, les ions qui rentrent dans la chambre de mesure suivant des directions inclinées par rapport à l'axe du QMS sont soit absorbés par les parois, soit ne pénètrent pas dans la tête du QMS. D'autre part, quand la température électronique est faible, la quantité d'ions dans le plasma est aussi faible.

Le fait que l'apparition des ions dépend de la puissance appliquée confirme que le volume de la zone où se trouvent les électrons rapides dépend de la puissance. Quand la puissance est faible, cette zone est très proche de chaque antenne et quand la puissance augmente, cette zone est étendue plus large.

Une fois que la puissance pour qu'on puisse observer les ions est atteinte, l'ion le plus abondant est H_3^+ . D'après [29, 30], H_3^+ est formé par :



A cause de la faible probabilité des collisions à trois corps dans le régime des basses pressions du plasma ECR, H_3^+ doit être essentiellement formé par la réaction (8) entre un ion H_2^+ et une molécule H_2 neutre. L'hydrogène moléculaire peut être formé par la dissociation du silane ($SiH_4 \rightarrow SiH_2 + H_2$) ou par la recombinaison de deux atomes H ($2H \rightarrow H_2$).

D'après [15], la réaction entre H^+ (ou H_3^+) avec la surface d'une couche de silicium peut laisser un proton dans la couche. Le fait qu'on observe la présence abondante d'hydrogène atomique par les mesures OES ainsi que le fait qu'on observe des quantités importantes d'ions H^+ et H_3^+ nous permettent de prévoir que la quantité d'hydrogène dans le silicium amorphe déposé par un plasma MDECR de silane pur devrait être plus grande que celle dans le silicium amorphe déposé par plasma RF habituel (voir chapitre 3).

b. Détection des neutres

Afin d'observer les neutres présents dans le plasma, on a utilisé la configuration du QMS dans laquelle l'énergie des électrons est de 13,5 eV (inférieure à l'énergie d'ionisation de l'hydrogène mais supérieure à l'énergie d'ionisation des radicaux SiH_x ($x = 0 \div 3$)).

	Parent neutre	H_2^+	H^+		
	H_2	15,43	18,1		
	H		13,6		
	Parent neutre	SiH_3^+	SiH_2^+	SiH^+	Si^+
	SiH_4	12	11,5	13,7	12,5
	SiH_3	8	12,1	9,7	13
	SiH_2		9	11,2	9,9
	SiH			7,9	11,2
	Si				8,15

Tab.2 Energie d'ionisation (en eV) de l'hydrogène et du silane à partir de l'état neutre.

L'énergie d'ionisation de l'hydrogène et du silane à partir des parents neutres est donnée dans le tableau 2 [27]. Les signaux SiH_x^+ observés par le QMS peuvent donc provenir de 2 sources : des ions dans le plasma et des ions qui sont des produits par l'ionisation des radicaux SiH_x dans le QMS. Puisque la section efficace d'impact électronique dépend fortement de l'énergie des électrons (voir figure 23), le choix de 13,5 eV pour l'énergie des électrons dans le QMS nous permet de limiter de produire des ions SiH_x^+ à partir des autres radicaux que SiH_x , par exemple SiH_{x+1} ou SiH_{x+2} . Par contre, des énergies très petites des électrons ne conviennent pas au fonctionnement correct du QMS, ils vont diminuer la résolution des mesures.

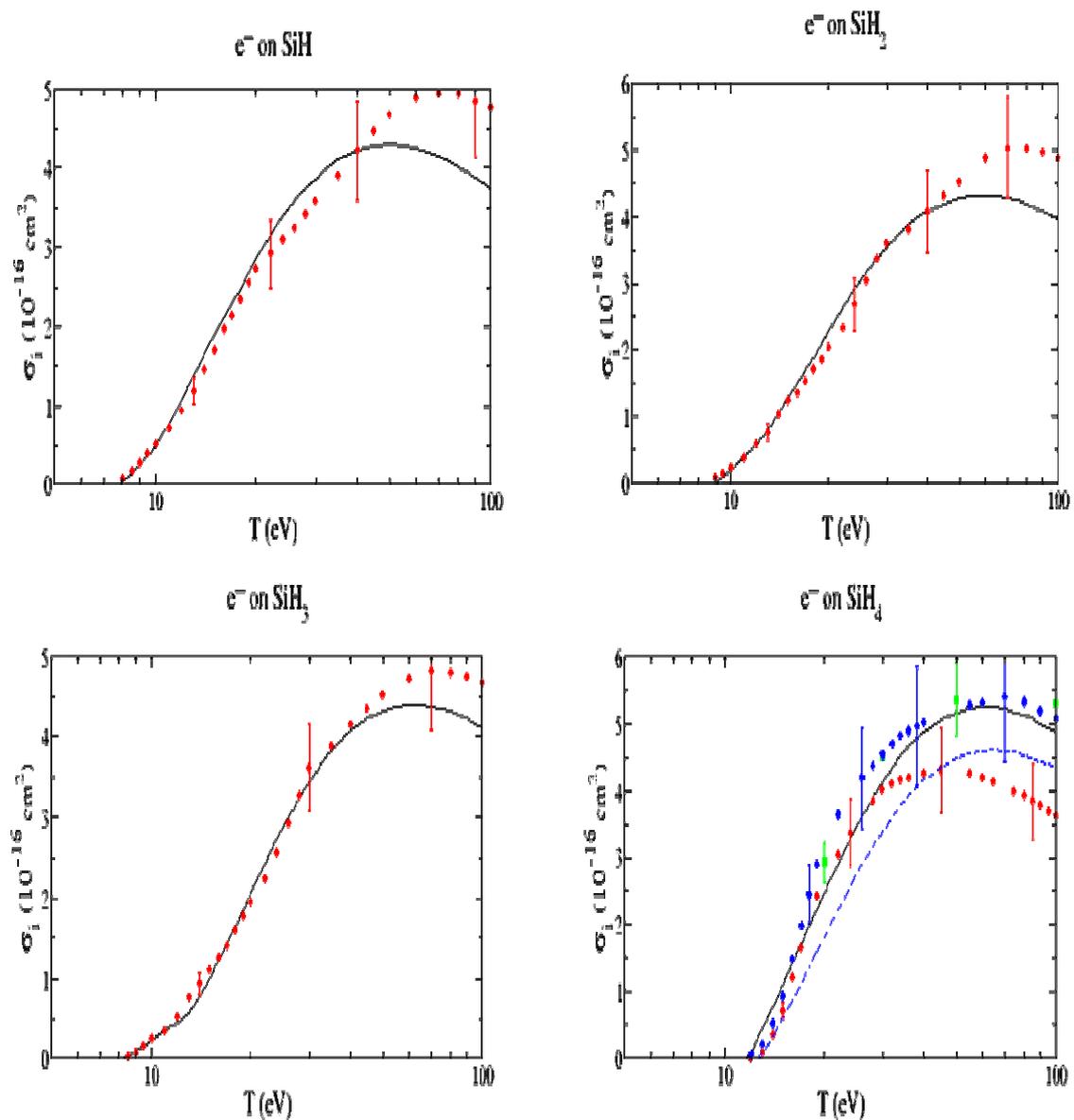


Fig.23 Sections efficaces d'impact électronique des radicaux SiH_x et du silane SiH_4 en fonction de la température électronique (source : <http://physics.nist.gov>)

Dans le paragraphe suivant, on abordera l'influence de la puissance et du débit de silane sur l'intensité des signaux QMS obtenus avec une énergie des électrons dans le QMS de 13,5 eV.

b1. Effet de la puissance MO

L'influence de la puissance a été étudiée pour le plasma de 20 sccm de silane. Le détecteur SEM a été utilisé.

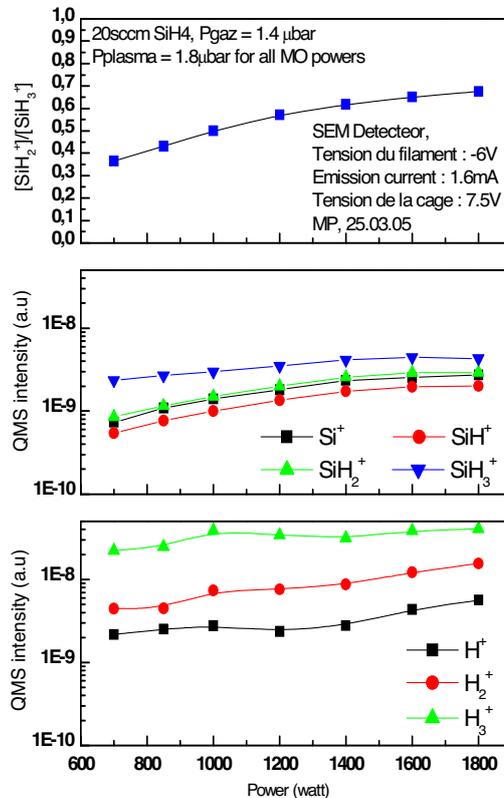


Fig.24 Dépendance de l'intensité des signaux QMS du plasma avec 20sccm de silane en fonction de la puissance.

La figure 24 montre la variation de l'intensité des signaux QMS en fonction de la puissance MO du plasma de 20sccm de silane. Le rapport des intensités des deux signaux SiH_2^+ et SiH_3^+ est également tracé.

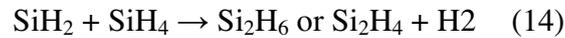
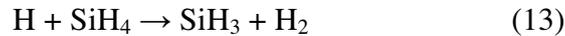
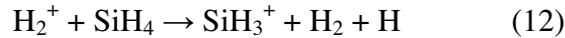
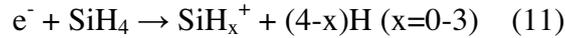
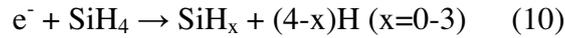
Puisque l'énergie des électrons du QMS est au-dessous du seuil d'ionisation de l'hydrogène atomique et moléculaire, les ions H^+ , H_2^+ et H_3^+ détectés doivent provenir du plasma. Ce n'est pas le cas pour les ions SiH_x^+ car 13,5 eV est plus grand que l'énergie d'ionisation des radicaux. Bien que la section efficace d'ionisation des SiH_x est faible quand l'énergie des électrons est de 13,5eV, on a vu la dissociation du silane et les ions SiH_x^+ en absence du plasma (voir figure 22). Cela signifie que pour les flux d'ions SiH_x^+ détectés, il y a la contribution de l'ionisation des radicaux SiH_x du plasma qui rentrent dans la chambre du QMS et aussi de la dissociation du silane dans la chambre QMS.

Quelle que soit la puissance, le flux d'ions H_3^+ est le plus abondant. En plus, aux fortes puissances, les intensités des pics des ions de l'hydrogène (H^+ , H_2^+ et H_3^+) sont toujours plus grandes que celle de SiH_x^+ . Cette observation qui correspond parfaitement aux résultats OES a confirmé que la quantité d'hydrogène est très grande par rapport aux autres espèces du plasma ECR de silane pur.

Revenons à la figure 24. La pression du plasma, qui n'est pas illustrée dans la figure, augmente avec la puissance, puis sature, comme on l'a vu dans la partie sur les mesures OES. Les intensités d'ions de l'hydrogène (H_x^+) et de silicium (SiH_x^+) augmentent avec la puissance et saturent quand la puissance est plus grande que 1 kW. En fait, l'augmentation de la puissance est suivie par une augmentation de la température électronique et du taux de dissociation. Par conséquent, le nombre d'ions et des neutres provenant du plasma dans le QMS augmente. Cependant, la déplétion du silane ralentit la croissance et cause la saturation des signaux (voir aussi la figure 15).

Parmi les signaux SiH_x^+ , celui du SiH_3^+ est le plus intense car SiH_3 est moins réactif que les autres SiH_x dans le plasma. Puisque la section efficace d'impact électronique des radicaux SiH_x sont assez similaires, le fait que "le flux" d'ions SiH_3^+ domine les autres signifie également que le nombre des radicaux SiH_3 est le plus abondant parmi les radicaux SiH_x . Cependant, on voit dans la figure 24 que la présence de Si, SiH et SiH_2 n'est pas négligeable. Ceci est une différence importante entre le plasma ECR et le plasma RF habituel dans lequel la quantité des radicaux SiH_3 est plus grande que celle des autres radicaux de plusieurs ordres de grandeur [2]. Le rapport entre l'intensité du flux de SiH_2^+ et SiH_3^+ est aussi montré dans la figure 24, il augmente de 0,35 à 0,7 quand la puissance augmente de 0,7 kW à 1,8 kW.

Il est généralement accepté [31] que les réactions les plus importantes dans la dissociation du silane dans un plasma SiH_4/H_2 sont :



Parmi ces réactions, la réaction :



est la plus probable. Cependant, les radicaux SiH_2 sont très réactifs et leur coefficient de collage est grand. Dans un plasma PECVD habituel qui est à des pressions élevées (100 – 1000 mTorr), les radicaux SiH_2 sont soit déposés sur les parois, soit consommés par des réactions secondaires comme (14). Par conséquent, la concentration des radicaux SiH_3 qui sont formés par (12), (13) et qui sont stables, devient la plus grande dans un plasma RF de silane pur. La figure 24 montre aussi que le flux de Si^+ est tout à fait comparable au flux de SiH_2^+ . Cela indique que la dissociation du silane en Si et SiH_2 est comparable. Dans la condition de basse pression du plasma ECR, la présence de Si, SiH, SiH_2 n'est plus négligeable comme dans le cas des plasmas RF habituels.

A partir de la courbe du rapport $[SiH_2^+] / [SiH_3^+]$ en fonction de la puissance, on peut s'attendre à ce que les dépôts à faible puissance MO soient favorables pour le dépôt de silicium amorphe, si l'on admet que le silicium amorphe de qualité "électronique" est déposé essentiellement par les radicaux SiH_3 [2].

Dans la suite, on étudiera l'influence du débit de silane sur les flux des ions et des neutres dans un plasma du silane pur

b2. Effet du débit de silane

La figure 25 présente la variation de la pression du plasma, des « flux » d'ions ainsi que le rapport $[\text{SiH}_2^+] / [\text{SiH}_3^+]$ en fonction du débit de silane dans le réacteur MP. La puissance a été fixée à 1,2 kW. L'énergie des électrons du QMS est de 13,5 eV.

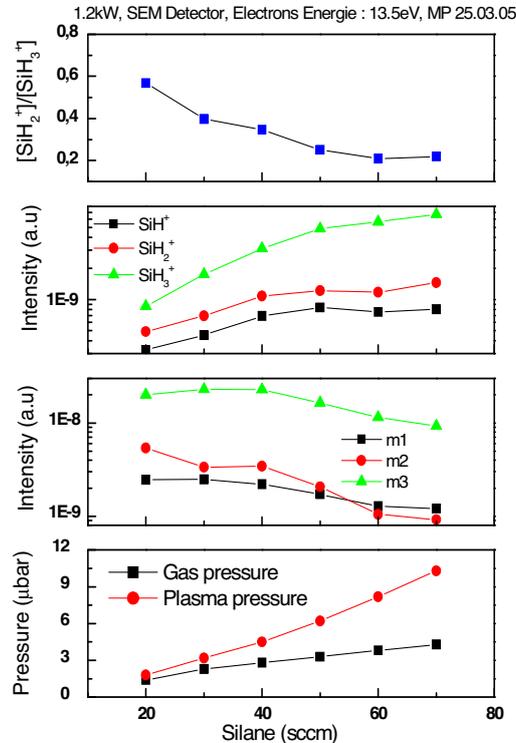


Fig.25 La dépendance en fonction du débit du gaz de l'intensité des signaux QMS du plasma de silane pur.

Les flux de H^+ et H_3^+ augmentent légèrement avec le débit de silane, puis diminuent quand le débit continue à augmenter tandis que le flux de H_2^+ diminue de manière quasiment monotone. Le flux de SiH_3^+ augmente avec le débit du silane tandis que les flux des autres SiH_x^+ augmentent puis saturent.

Le rapport $[\text{SiH}_2^+] / [\text{SiH}_3^+]$ diminue quand le débit de silane augmente (voir figure 25). Cela, ainsi que la conclusion de la partie b1 précédente, signifie qu'un fort débit de silane et une faible puissance MO créent des plasmas riches en SiH_3 , favorables au dépôt de silicium amorphe.

5. Conclusion

Les mesures QMS ont confirmé que dans un plasma MDECR, les électrons rapides sont confinés dans les zones ECR.

On a vu aussi la présence abondante d'ions à base d'hydrogène (H^+ , H_2^+ , H_3^+) par rapport à la concentration des espèces à base de SiH_x ($x = 0, 1, 2, 3$) dans un plasma de silane.

Dans un plasma MDECR de silane, la concentration des radicaux et des ions à base de SiH_x ($x < 3$) n'est pas négligeable par rapport à la concentration des radicaux SiH_3 bien que SiH_3 soit le plus abondant parmi les radicaux SiH_x ($x = 0, 1, 2, 3$).

Les conditions de forts débits de silane et de faibles puissances favorisent la formation des radicaux SiH_3 .

V. Les sondes de Langmuir et le rôle des ions

1. Introduction [32]

Les sondes de Langmuir sont un outil de choix pour l'étude des propriétés électroniques du plasma. Dans leur forme la plus simple, les sondes de Langmuir consistent en un fil métallique nu introduit dans le plasma. Grâce à leur facilité de construction, elles sont largement utilisées pour mesurer les caractéristiques (I-V) à partir desquelles il est possible de déterminer la température électronique T_e , la densité électronique n_e , le potentiel flottant V_f , le potentiel du plasma V_p et l'énergie des ions et des électrons arrivant sur la surface de la sonde. Un avantage des sondes de Langmuir est la possibilité de les utiliser dans une gamme très large de densité du plasma (10^0 à 10^{13} cm^{-3}), de températures électroniques (0,1 eV à des centaines d'eV), du potentiel plasma (0,1 V à plusieurs kV) et de la pression (de moins de 10^{-6} Torr à plus de 1 Torr).

L'interprétation des caractéristiques des sondes de Langmuir est complexe à cause de la perturbation locale qui provient des courants collectés et émis par la sonde. Le courant collecté par la sonde est constitué de la combinaison des courants d'ions et d'électrons collectés à partir du plasma et du courant des électrons secondaires produits par les bombardements électronique, ionique ou photonique sur la surface de la sonde.

Quand les conditions suivantes sont satisfaites :

- 1) La densité électronique du plasma est suffisamment grande pour que la gaine soit petite comparée aux dimensions de la sonde
- 2) La fonction de distribution des électrons est Maxwellienne
- 3) Les fluctuations significatives ne se présentent pas
- 4) L'émission des électrons secondaires est négligeable
- 5) Le libre parcours moyen des électrons est suffisamment grand par rapport aux dimensions de la sonde

on peut appliquer la théorie d'une sonde de Langmuir plane semi-infinie dans laquelle le courant d'électrons collectés est donné par :

$$I_e(V) = I_e^* \exp[-e(V_p - V)/T_e] \quad , \quad V \leq V_p \quad (15)$$

$$I_e = I_e^* \quad , \quad V > V_p \quad (16)$$

où V est la tension de la sonde par rapport à la masse, V_p est le potentiel du plasma, e est la charge de l'électron, I_e^* est le courant de saturation et T_e est la température électronique. Le

courant mesuré par la sonde est la somme du courant d'ions et du courant d'électrons. Cependant, quand la tension sur la sonde est proche du potentiel plasma, le courant mesuré provient essentiellement du courant d'électrons car la masse de l'électron est beaucoup plus petite que celle des ions. A partir de la formule (15), si on trace la caractéristique $I(V)$ dans un graphe semilog, la pente de la courbe permettra de déterminer T_e . Une fois T_e déterminée, la densité électronique n_e peut être déduite également grâce à la formule :

$$I_e^* = S.n_e.e.(T_e/2\pi m_e)^{1/2} \quad (17)$$

où S est la surface de collection des charges, qui est aussi la surface de la sonde dans le cas d'une sonde plane.

Le potentiel plasma peut être déterminé comme le point d'intersection entre deux droites : celle de la pente de la courbe de la formule (15) et l'autre correspondant à la saturation du courant électronique (formule (16)) (voir figure 27).

Une autre grandeur qui peut aussi être trouvée par la sonde de Langmuir est le potentiel flottant V_f qui est défini comme le potentiel de la sonde auquel elle ne collecte aucun courant net (c'est-à-dire $I_e = I_{ion}$). Sur la caractéristique $I(V)$, c'est la valeur de V où I vaut 0.

Le plasma MDECR satisfait les cinq conditions du fait de la faible pression et sa forte densité électronique. Malgré la présence des aimants dans le réacteur, le champ magnétique est négligeable à des distances de quelques cm des aimants (voir chapitre 1). Dans notre cas, la sonde est placée sur le porte-substrats situé à 10 cm des aimants. Les formules (15, 16, 17) sont donc utilisables pour obtenir des informations sur les propriétés électroniques comme V_p , V_f , n_e , T_e du plasma. La caractéristique $I(V)$ nous donne aussi des informations sur le nombre d'ions qui arrivent au porte-substrats. Ce dernier point est important puisqu'on verra dans les chapitres 3 et 4 que les ions jouent un rôle très important dans les dépôts de silicium amorphe et microcristallin. En effet, les ions contribuent directement à la vitesse de croissance d'une part et gouvernent les propriétés de la structure et du transport électronique d'autre part.

Dans la suite on présentera les mesures de sonde de Langmuir plane effectuées dans le réacteur Domex pour des plasmas d'hydrogène et de silane.

2. Expérimental

La figure 26 montre l'arrangement de la sonde plane que nous avons utilisée dans le réacteur Domex. La sonde consiste en une couche de Chrome d'environ 100 nm d'épaisseur sur du verre Corning 1737 de dimension $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$. La largeur et la longueur de la sonde sont de 0,2 cm et 1 cm. La petite surface de la sonde ($0,2 \text{ cm}^2$) permet d'éviter de perturber le plasma quand on la polarise. La sonde est polarisée par un générateur DC HP6220B et le courant est mesuré par un ampèremètre.

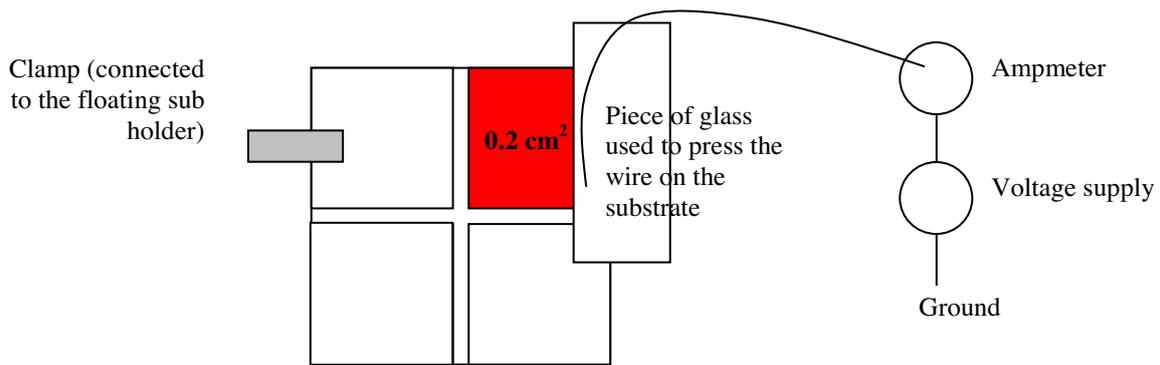


Fig.26 La mise en œuvre de la sonde plane dans le réacteur Domex (le schéma n'est pas à l'échelle réelle).

La sonde est mise directement sur le porte-substrat qui est flottant. On mesure donc le courant d'ions réel qui arrive sur la surface du substrat dans le cas d'un dépôt.

3. Résultats

a. Plasma de l'hydrogène

Puisqu'un plasma de silane déposera une couche de silicium sur la surface de la sonde et fera varier les résultats des mesures en fonction du temps, pour les premiers essais, on a utilisé un plasma d'hydrogène.

La caractéristique I(V) mesurée pour un plasma de 50 sccm de l'hydrogène pur (la pression du gaz est de 1,22 mTorr) est montrée dans la figure 27. La puissance est de 2 kW et le réacteur utilisé est Domex (16 antennes).

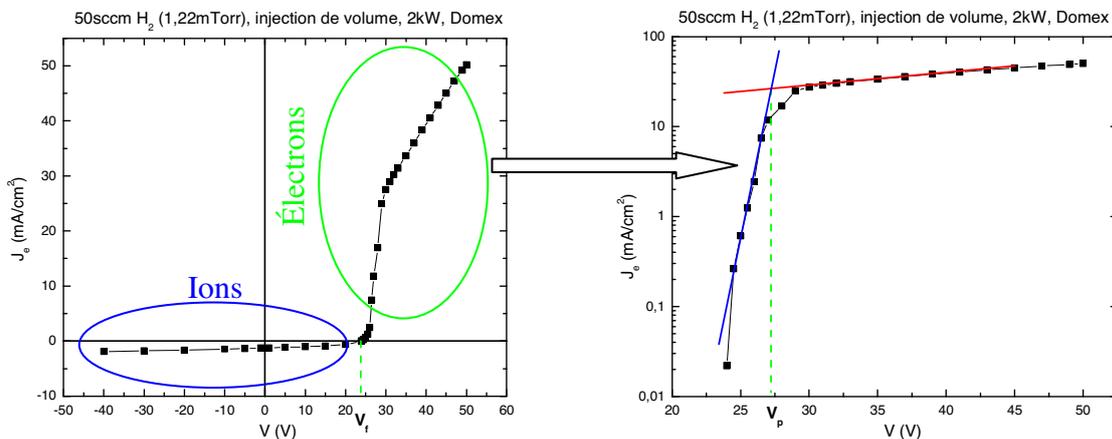


Fig.27 La caractéristique I(V) d'un plasma d'hydrogène. Le courant mesuré est la somme du courant d'ions et du courant d'électrons. Lorsque la sonde est polarisée en-dessous du potentiel flottant, le courant provient essentiellement des ions. Au-delà du potentiel flottant, le courant provient essentiellement des électrons.

La figure à gauche montre la variation du courant quand la sonde est polarisée de -40 V à +50 V. Pour des tensions négatives, la sonde attire les ions et on a une mesure du courant ionique. Lorsque V augmente, on détermine le V_f où $J_{ion} = J_e$. Au-delà de V_f , J augmente exponentiellement selon (15) avant d'arriver au régime de saturation électronique. La figure à

droite montre la caractéristique du courant d'électrons $J_e(V)$ pour les polarisations plus grandes que V_f en coordonnées semilog. Le potentiel plasma est déterminé par l'intersection entre les deux droites correspondant aux équations (15) et (16). La température électronique est déterminée à partir de la pente de la courbe qui représente la formule (15). Une fois T_e calculée, la densité électronique peut-être déduite à partir du courant de saturation d'électrons. Le potentiel flottant est déterminé comme la polarisation pour laquelle le courant est nul. Sur la figure, on trouve $V_f \sim 24$ V et $V_p \sim 27,5$ V.

Les variations des paramètres T_e , n_e , le courant d'ions et la différence $V_f - V_p$ que l'on appelle "potentiel de gaine (sheath voltage)" en fonction du débit du gaz et de la puissance MO sont étudiées et les résultats sont montrés dans la figure 28. Dans la série en débit d'hydrogène, on fixe la puissance à 2 kW tandis que pour la série en puissance, on fixe le débit d'hydrogène à 100 sccm. Les valeurs des V_f , V_p sont aussi données dans le tableau 1 ci-dessous.

Flux (sccm)	V_f (V)	V_p (V)	Puissance (kW)	V_f (V)	V_p (V)
50	23,9	27,45	1,2	14,3	16,7
100	23	26,2	1,6	18,4	21,35
140	21,06	23,9	2,0	23	26,2
			2,4	27,8	31,1

Tab.1 Les valeurs de V_f et V_p dans les séries en débit d'hydrogène et en puissance

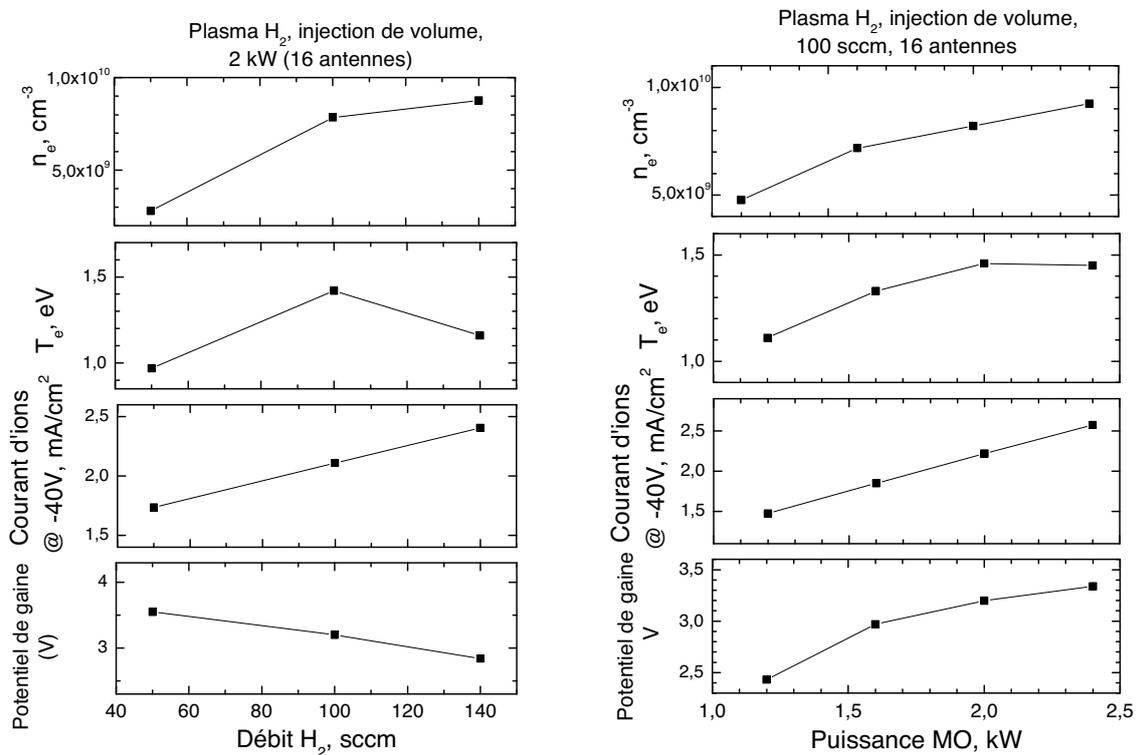


Fig.28 La différence $V_p - V_f$ (potentiel de gaine), le courant d'ions mesuré quand la polarisation de la sonde est à -40V, la température électronique et la densité électronique, en fonction :

- 1) du débit d'hydrogène (figure à gauche)
- 2) de la puissance MO (figure à droite)

A partir de ces résultats, on peut faire les remarques suivantes :

1. La différence entre le potentiel plasma et le potentiel flottant se situe toujours dans l'intervalle de 2 à 4 V, quel que soit le débit d'hydrogène ou la puissance appliquée.
2. Le potentiel plasma, le potentiel flottant ainsi que leur différence décroissent quand le débit de l'hydrogène augmente et croissent quand la puissance augmente.
3. Le courant d'ions augmente quand le débit de gaz ou la puissance augmente
4. La température électronique se situe toujours dans l'intervalle de 1 à 1,5 eV
5. La densité électronique augmente avec le débit de gaz et aussi avec la puissance

L'équipe de Pelletier [33] a aussi montré des résultats très similaires aux nôtres. Ils ont mesuré le courant d'ions arrivant sur une surface de 100 cm^2 ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) dans un plasma MDECR d'argon. La surface est polarisée (DC) à -50 V par rapport à la masse, sa distance par rapport aux aimants est variable. Ils ont aussi utilisé une matrice carrée 4×4 d'antennes qui est identique à la notre, avec un plasma d'argon de 2 mTorr, 1600 W. Le courant d'ions est $\sim 2 \text{ mA/cm}^2$ quand la distance surface – aimant est de 10 cm. Ce courant diminue quand la distance surface – aimant augmente.

Toujours avec le plasma MDECR, dans une autre étude, Béchu et al. [1] ont utilisé deux anneaux de 10 antennes (20 sources de plasma au total) placées à la périphérie d'un réacteur cylindrique de 45 cm de diamètre et de 40 cm de longueur et ils ont mesuré les caractéristiques électroniques d'un plasma d'argon par une sonde de Langmuir cylindrique qui a été placée au centre du réacteur. La puissance MO totale était de 2 kW (100 W par source). Pour une pression de 2 à 4 mTorr, ils ont trouvé une température électronique de 2,5 eV, un potentiel flottant et un potentiel plasma de $\sim 10 \text{ V}$ et $\sim 20 \text{ V}$, respectivement. La densité électronique se trouve dans l'intervalle de $1 \cdot 10^{11}$ à $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ et elle augmente avec la puissance MO.

Revenons à nos mesures, les valeurs de la température électronique sont d'environ 1-2 eV. Ces valeurs sont assez proches des résultats de l'équipe de Béchu. De plus, les articles [17, 24, 34] ont aussi montré que dans un plasma DECR, il existe deux familles d'électrons : les électrons rapides (chauds) et les électrons froids. D'après [24, 34], la température électronique des électrons froids est dans la gamme de 1-2 eV et la température électronique des électrons chauds est dans la gamme de 6-9 eV. D'après les mesures par sonde de Langmuir cylindrique placée dans un plasma UDECR (uniform distributed ECR) de Pelletier et al. [17], la température électronique des électrons rapides peut atteindre des valeurs de $\sim 17 \text{ eV}$ tandis que la température électronique des électrons froids peut atteindre des valeurs de $\sim 5 \text{ eV}$. De plus, dans cette étude, Pelletier et al. ont montré que les électrons rapides sont confinés dans la zone ECR tandis que les électrons froids peuvent diffuser loin de cette zone avec une température électronique quasiment constante. Dans nos études, l'absence de contribution des électrons rapides dans la caractéristique $I(V)$ de la sonde placée à 10 cm des aimants prouve aussi que ces électrons sont confinés dans la zone ECR du plasma. Ceci est parfaitement cohérent avec [17].

Le courant ionique et la densité électronique augmentent quand le débit d'hydrogène augmente puisque le nombre de molécules d'hydrogène dissociées ou ionisées augmente.

Quand la puissance augmente, le courant d'ions augmente parce que la température électronique des électrons rapides augmente. Le nombre de molécules qui sont ionisées ou dissociées augmente aussi et cela entraîne l'augmentation de la densité électronique.

Le fait que $V_f - V_p$ soit faible signifie que l'énergie des ions (positifs) qui arrivent au substrat lorsque celui-ci est flottant est faible. Ceci explique pourquoi on doit polariser le porte-substrat à des polarisations négatives pour obtenir des couches de a-Si:H denses. En effet, l'énergie du bombardement ionique dépend de la polarisation du porte-substrat. On reviendra sur ce point dans le chapitre 3.

b. Courant d'ions du plasma de silane

Le courant d'ions dans un plasma de silane pur a été mesuré en fonction des paramètres de dépôt comme la puissance, le débit de silane et la pression du plasma. Les résultats de ces mesures sont présentés dans la figure 29. Pendant ces mesures, la sonde a été polarisée à -50 V afin de collecter tous les ions positifs. Dans la série en puissance, le débit de silane a été fixé à 100 sccm.

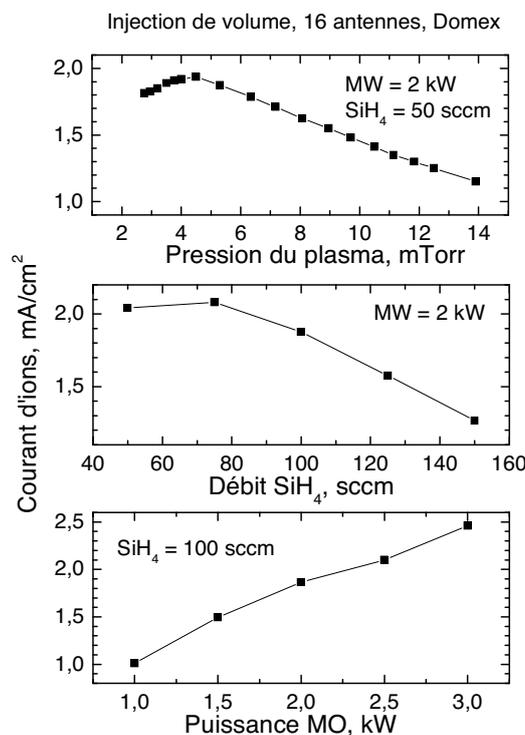


Fig.29 Le courant d'ions du plasma de silane pur en fonction de la puissance, du débit du gaz et de la pression du plasma

Dans la série en fonction du débit de silane, la puissance a été fixée à 2 kW et dans la série en fonction de la pression du plasma, le débit de silane et la puissance sont fixés à 50 sccm et 2 kW, respectivement.

A partir de la figure 29, on peut tirer quelques informations sur le courant d'ions :

- a. Il est dans la gamme 1 - 2,5 mA/cm² qui est tout à fait comparable avec le courant d'ions d'un plasma d'hydrogène pur (figure 28).

- b. Il augmente quasiment linéairement avec la puissance, tout comme dans le cas du plasma d'hydrogène et comme les signaux OES et QMS (voir partie III, IV).
- c. Il augmente avec le débit de silane (ou la pression du plasma) puis diminue quand le débit de gaz (ou la pression du plasma) continue à augmenter. Dans les mesures OES et QMS, on a également vu que l'intensité des signaux SiH^* , H^* ainsi que l'intensité des flux d'ions H_x^+ , SiH_x^+ varient de la même façon que le courant d'ions quand le débit de silane augmente.

Afin d'expliquer la différence du comportement du courant d'ions en fonction du débit du gaz dans les deux cas : plasma d'hydrogène et plasma de silane (figure 28 et 29), on considère la variation de la pression du plasma en fonction du débit du gaz dans les deux cas.

La pression du plasma de silane augmente fortement avec le débit de silane tandis que pour l'hydrogène, la pression du plasma reste à des valeurs presque identiques à la pression du gaz (figure 30). Quand le débit d'hydrogène augmente à 140 sccm, la pression du gaz et du plasma vaut 4,23 mTorr tandis que quand le débit de silane est de 150 sccm, la pression du plasma est de 11 mTorr.

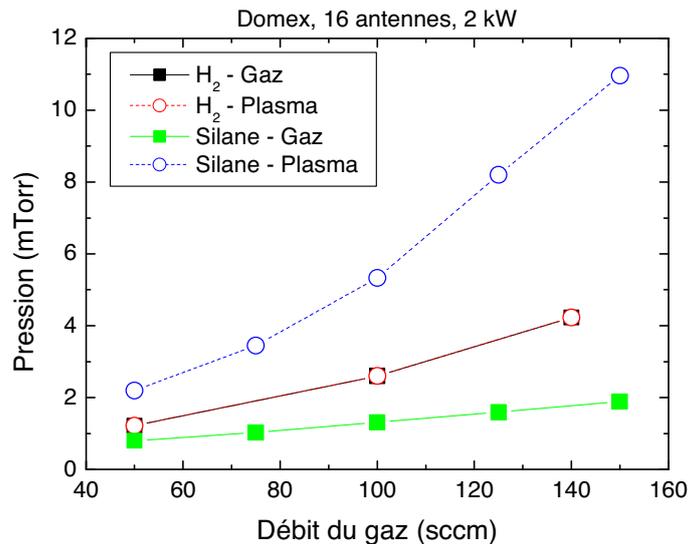


Fig.30 La pression du gaz et du plasma en fonction du débit du gaz dans les deux cas : plasma de H₂ et plasma de SiH₄

On reprendra le raisonnement qu'on a utilisé pour expliquer la variation des signaux OES et QMS quand le débit de gaz augmente : une augmentation de la pression du plasma est suivie par une chute de la température électronique (pour les électrons rapides, surtout). Dans le cas du plasma d'hydrogène, l'augmentation de la pression est faible, l'énergie des électrons rapides est peu affectée, contrairement au cas du plasma de silane où la croissance de la pression est grande quand le débit du silane augmente. Lorsque la décroissance du taux d'ionisation due à la diminution de la température électronique est plus importante que la croissance du taux de dissociation dû à l'augmentation du débit de silane, le courant d'ions diminue. Cela explique pourquoi au-delà de 75 sccm de SiH₄ (figure 29), on voit une décroissance du courant d'ions tandis que pour le plasma d'hydrogène, le courant d'ions augmente d'une manière monotone avec le débit de gaz (figure 28).

Afin de mieux comprendre l'origine des ions ainsi que leur contribution à la croissance du film de silicium déposé, la vitesse de dépôt et le courant d'ions sont reliés pour plusieurs valeurs du débit de silane.

On suppose que la densité massique du silicium amorphe a-Si:H est de 2,09 g/cm³ [35]. En effet, la densité massique du silicium monocristallin est de 2,32 g/cm³, et en supposant que notre matériau de silicium amorphe contient 10% d'hydrogène comme un bon silicium amorphe déposé par plasma RF habituel, on peut déduire la densité massique du a-Si:H. En prenant 2,09 g/cm³ comme densité massique, on peut calculer la densité atomique du silicium amorphe comme :

$$N_{Si} = 2,09 / (28 * 1,6726 \cdot 10^{-24}) = 4,27 \cdot 10^{22} \quad (\text{atomes} / \text{cm}^3)$$

A partir de la vitesse de dépôt (V_d), on peut calculer le flux d'atomes de silicium (N_a) arrivant sur 1cm² de la surface du film en 1s comme :

$$N_a = V_d * 4,27 \cdot 10^{22} \quad (\text{atomes} / \text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

A cause de la faible pression du plasma, on peut supposer que chaque ion ne porte qu'une charge e. On peut donc calculer le nombre d'ions qui arrivent sur 1cm² de la surface du film en 1s comme :

$$N_i = J_i / 1,6 \cdot 10^{-19} \quad (\text{ions} / \text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

où J_i est la densité du courant d'ions en A/cm².

Le tableau 2 montre des valeurs de N_a , N_i et aussi le rapport N_i/N_a pour plusieurs valeurs du débit de silane. La vitesse de dépôt est en Angström/s.

SiH ₄ sccm	Vitesse de dépôt Å/s	N_a Atomes/cm ² .s	N_i Ions/cm ² .s	N_i/N_a Ions/atomes
50	10,8	4,83 .10¹⁵	1,26 .10¹⁶	2,64
75	16,5	7,41 .10¹⁵	1,30 .10¹⁶	1,75
100	22,0	9,88 .10¹⁵	1,17 .10¹⁶	1,18
125	27,7	1,24 .10¹⁵	9,83 .10¹⁶	0,78
150	33,5	1,50 .10¹⁵	7,90 .10¹⁶	0,52

Tab.2 Les valeurs du nombre d'ions et du nombre d'atomes de Si arrivant sur 1cm² de la surface du film en 1s ainsi que leur rapport. La puissance MO a été 2 kW.

On voit que le rapport N_i/N_a diminue quand le débit de silane (et donc la vitesse de dépôt) augmente. Cependant, ce rapport reste toujours grand, surtout quand on regarde le cas de 50 sccm de SiH₄, il y a plus de 2 ions pour 1 atome qui arrive à la surface du film. Cela ne signifie nécessairement pas que la contribution des ions est importante pour la croissance du film. Par contre, cela indique que les ions dans le plasma de silane sont essentiellement des ions d'hydrogène. En fait, en regroupant les informations obtenues jusqu'ici, on a vu dans un plasma MDECR de silane :

- 1) La présence très abondante d'hydrogène atomique (OES)
- 2) La présence abondante des ions H⁺, H₂⁺, H₃⁺ (QMS)

- 3) Le courant d'ions dans un plasma de silane est très proche de celui d'un plasma d'hydrogène dans la même condition de débit de gaz et de puissance MO.
- 4) Le comportement du courant d'ions en fonction du débit de silane et de la puissance est très différent du comportement de la vitesse de dépôt. En fait, le courant d'ions diminue quand le débit du silane augmente tandis que la vitesse de dépôt augmente quasiment linéairement (tableau 2 et chapitre 3). De plus, la vitesse de dépôt augmente moins vite avec la puissance que le courant d'ions (chapitre 3).

Tous ces raisonnements ainsi que les grandes valeurs du rapport N_i/N_a permettent de confirmer que dans un plasma de silane, les ions ainsi que les atomes d'hydrogène prennent une proportion très importante.

c. Contribution des ions à la croissance du film

D'après les valeurs du rapport entre le nombre d'ions et le nombre d'atomes de silicium arrivant à la surface du substrat, l'abondance des ions au sein du plasma de silane est incontestable. Afin de mieux comprendre la contribution des ions à la croissance du film, on a utilisé un dispositif qui est décrit dans la figure 31.a :

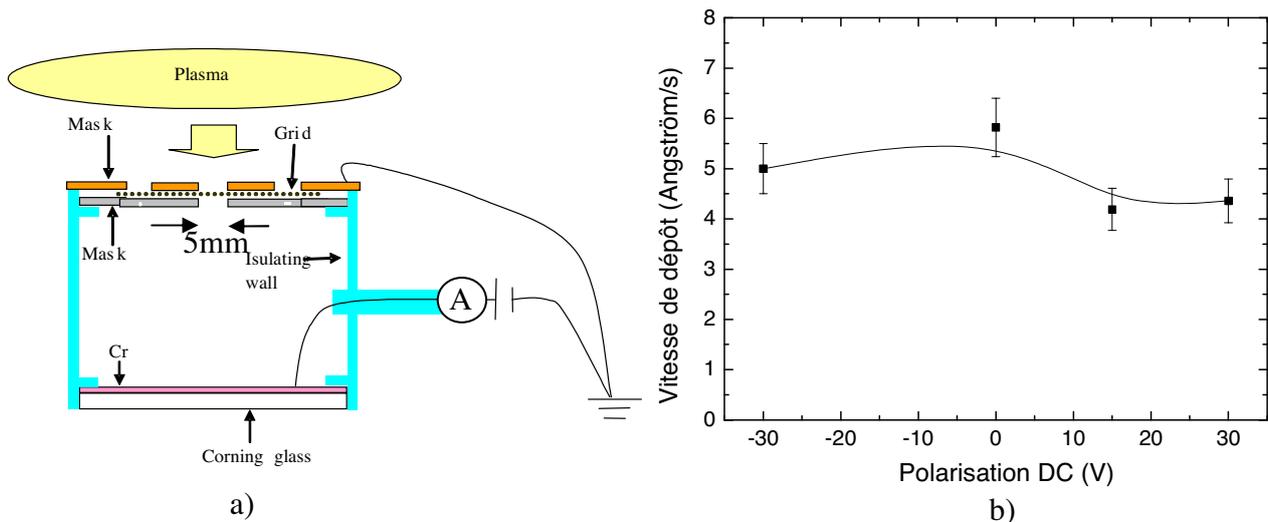


Fig.31 a) Montage pour étudier la contribution des ions à la croissance du film et b) Vitesse de dépôt en fonction de la polarisation DC du substrat

Une boîte isolée électriquement a été construite. Un système de deux masques permettent de tenir une grille (de 81% de transmission) qui a une maille de 0,125 mm. On fait des dépôts sur des substrats de verre Corning chromés à travers la grille. Le diamètre du trou rond à travers laquelle les espèces du plasma arrivent au substrat est de 5 mm (figure 31.a). La grille est mise à la masse tandis que le substrat peut être polarisé par une alimentation DC. Quand la polarisation est négative, on attire les ions et quand la polarisation est positive, on empêche l'arrivée des ions sur le substrat.

En mesurant la dépendance de la vitesse de dépôt en fonction de la polarisation du substrat, on peut déduire la contribution des ions à la croissance du film. La vitesse de dépôt a été calculée en divisant l'épaisseur du film par le temps de dépôt. L'épaisseur du film a été

mesurée par un profilomètre et aussi par des mesures d'ellipsométrie ex-situ. L'erreur des mesures est environ 10% à cause de l'inhomogénéité du film. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 3.b et le tableau 3. Le débit de silane a été fixé à 100 sccm (la pression du gaz est de 1,35 mTorr), on n'a utilisé que 4 antennes au centre du réacteur Domex et la puissance a été 500 W. La vitesse de dépôt à travers le trou mais sans la grille est de 6,95 Å/s.

Echantillon	Polarisation (V)	Vitesse de dépôt (Å/s) ± 10%
d101005-1	-30	5
d101005-2	+30	4,36
d111005-3	+15	4,19
d111005-1	0	5,82

Tab.3 La vitesse de dépôt en fonction de la polarisation du substrat.

Puisque la grille et les masques sont à la masse, l'énergie des ions arrivant à la grille est déterminée par le potentiel plasma. Quand le substrat est polarisé à un bias plus grand que le potentiel du plasma, les ions seront repoussés loin du substrat et ils ne contribueront donc pas à la croissance du film. D'après les mesures de la sonde plane (partie V.3), le potentiel plasma se trouve proche de 20 V. Dans ces essais avec la grille, la polarisation du substrat est choisie à -30 V, 0 V, +15 V et +30 V.

Les vitesses de dépôt quand la polarisation du substrat est de +15 V et à +30 V sont très proches l'une de l'autre. En réalité, la différence de ces deux valeurs se situe dans la barre d'erreur de la mesure de la vitesse de dépôt. On peut donc supposer qu'à partir de +15 V, il n'a plus de contribution des ions à la croissance du film.

La vitesse de dépôt à 0 V est la plus grande parmi ces 4 essais. Par rapport au dépôt à -30 V, la vitesse de dépôt a augmenté d'environ 14%. Cela peut être attribué au fait que la densité massique du matériau déposé dépend de la polarisation du substrat. En fait, on a réalisé une autre série de dépôts sur verre Corning 1737 de 2,5*2,5 cm² dans l'état "normal" du réacteur Domex en variant la polarisation RF du porte-substrat. Les conditions expérimentales ainsi que les vitesses de dépôt sont présentées dans le tableau suivant :

Echantillon	SiH ₄ sccm, point injection	MO (kW)	Bias (V)	T (°C) nominale	t (s)	Vitesse (Å/s)	Rugosité (Å)
d201005-1	100	2	-60	270	120	25,75	6,2
d201005-2	100	2	-20	270	120	26,23	34
d201005-3	100	2	-10	270	120	28,1	56,8

Tab.4 Vitesse de dépôt sur verre Corning en fonction de la polarisation RF du porte-substrat

On voit que la vitesse de dépôt augmente de 8% quand la polarisation RF du porte-substrat varie de -60V à -10V. Cette augmentation vient de la diminution de la densité du matériau quand l'énergie des ions diminue. Par conséquent, si on suppose que dans les deux conditions de dépôt (à -60V et à -10V), le nombre des atomes Si incorporés dans la couche en une seconde est inchangé, l'épaisseur de la couche déposée à -10 V est plus grande que la couche déposée à -60 V.

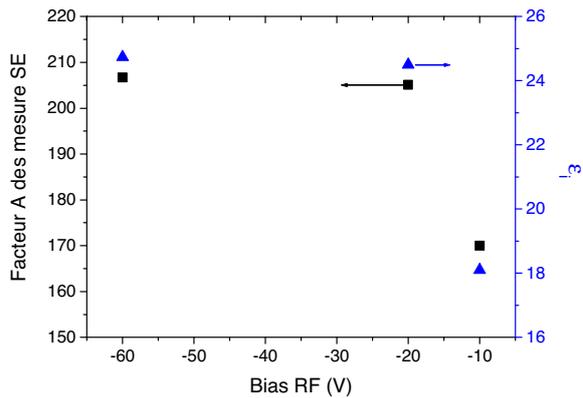


Fig.32 La variation de ϵ_i et du facteur A des analyses SE en fonction du bias RF

La diminution de la densité massique du matériau est traduite par la diminution des paramètres ϵ_i ou A obtenus à partir des analyses des mesures d'ellipsométrie [35]. Ceci est montré dans la figure 32 : le facteur A diminue de 206 à 170 tandis que ϵ_i diminue de 25 à 18 quand la polarisation RF varie de -60V à -10V.

D'après [35], la densité massive du matériau diminue de 8,3 % quand le facteur A diminue de 205 à 194. Dans notre cas, la diminution de la densité du matériau doit être plus grande et cela explique le maximum de la vitesse de dépôt à 0V.

En comparant les vitesses de dépôt quand le bias est de -30 V et de +30 V, on peut déduire de façon qualitative que la contribution des ions à la croissance de la couche est de $(5,0 - 4,36)/5,0 \sim 13\%$.

La contribution des ions est beaucoup plus petite que le rapport N_i/N_a dans le cas de 100 sccm du silane (tableau 3). Cela indique que la plupart des ions ne contribuent pas à la croissance du film. En fait, puisque le coefficient de collage des ions est proche de 1, si les ions dans le plasma du silane étaient essentiellement des SiH_x^+ , ces ions doivent échapper du collage à la surface de croissance du film. Cela est contraire à ce qu'on a vu dans la littérature. On peut donc confirmer que la plupart des ions sont des H_x^+ . Dans le cas du plasma de 100 sccm de silane, 2 kW, la proportion du nombre d'ions H_x^+ est de $\sim 78\%$ du nombre total des ions.

d. Nature des espèces qui contribuent à la croissance du film de silicium amorphe

D'après plusieurs auteurs [2-5], pour les plasmas RF habituels, le bon a-Si:H est essentiellement déposé à partir de radicaux SiH_3 . Cependant, les mesure QMS ont montré que dans un plasma MDECR de silane pur, la proportion des radicaux ou ions à base de SiH_x ($x = 0, 1, 2$) n'est pas négligeable. De plus, on a vu que les ions contribuent aussi à la croissance de la couche. Tous les radicaux Si, SiH, SiH_2 ainsi que les ions Si^+ , SiH^+ , SiH_2^+ et SiH_3^+ ont des coefficients de collage très grands ($> 0,3$; voire 1 pour les ions) tandis que le coefficient de collage des radicaux SiH_3 est plus faible ($\leq 0,3$) [36-38]. Or, d'après R.A. Street [2], le matériau déposé par des éléments de grands coefficients de collage est poreux. Sa structure est colonnaire et les propriétés de transport électronique sont pauvres. Il est donc important de connaître la nature des espèces qui contribuent à la croissance de la couche.

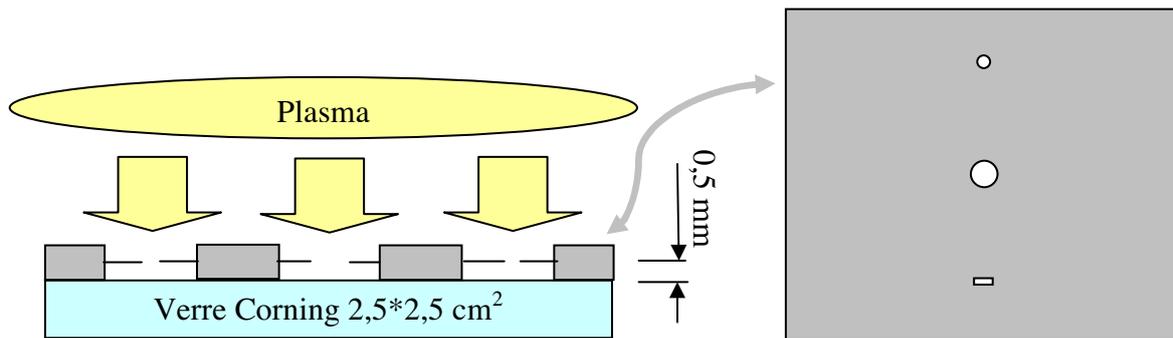


Fig. 32 Les dépôts à travers trois orifices, deux ronds et un rectangulaire (à gauche) et l'image agrandie du masque contenant 3 orifices (à droite). Les dimensions des orifices sont agrandies pour le schéma.

Des dépôts ont été faits sur du verre Corning en utilisant un masque en inox qui contient 3 petits orifices, 2 ronds et un rectangulaire (figure 32). Le plus petit orifice rond a un diamètre de 0,2 mm, le plus grand a un diamètre de 0,4 mm et l'orifice rectangulaire a une largeur de 0,2 mm. La distance entre les orifices et le substrat de verre est de 0,5 mm. En fait, ce dispositif est très similaire à celui que Hamers et al. ont utilisé pour étudier la contribution des ions à la croissance du a-Si:H dans un plasma RF [38]. Deux types d'injection des gaz dans le réacteur Domex ont été utilisés : l'injection de volume et l'injection de point (chapitre 1). La condition de dépôt est "standard" : 100 sccm de silane, 2 kW. Le porte substrat a été polarisé à -60 V, la température nominale du substrat était de 275 °C. En regardant le profil de l'épaisseur des couches déposées, on peut tirer des informations sur la nature des espèces qui construisent la couche [37-39]. Les explications se basent sur :

- 1) La différence de la distribution en direction de la vitesse des ions et des radicaux. En effet, la distribution des ions en direction de leur vitesse n'est pas isotrope. Les ions sont orientés perpendiculairement vers le substrat par le champ électrique dans la gaine. Leur distribution en vitesse dépend donc de l'angle entre leur vitesse et la normale à la surface. Pour les radicaux, la situation est complètement différente car ils sont électriquement neutres. Par conséquent, leur distribution en vitesse est aléatoire, autrement dit, isotrope.
- 2) La différence du coefficient de collage entre les espèces.

Quand on dépose à travers un petit orifice, si le matériau est déposé par des radicaux SiH_3 , à cause de leur faible coefficient de collage et à cause de la distribution de vitesse isotrope, le dépôt est étalé (figure 33.b). Au contraire, si le dépôt est dû à des ions ou des radicaux SiH_x ($x < 3$) de grands coefficients de collage, le dépôt est plus directionnel (figure 33.a).



Fig.33 a. Le dépôt par les ions (à gauche)
b. Le dépôt par les radicaux SiH_3 (à droite)

La géométrie des dépôts nous donne donc une information sur la nature des espèces qui contribuent à la croissance du matériau. Dans cette étude, on a réalisé aussi des dépôts dans un réacteur à plasma RF habituel (réacteur Nextral) pour comparer les deux technologies : plasma RF et MDECR.

Les profils de l'épaisseur des dépôts sont très différents pour les deux technologies. Les images des dépôts à travers l'orifice rond de diamètre 0,4 mm sont montrées dans la figure 34.

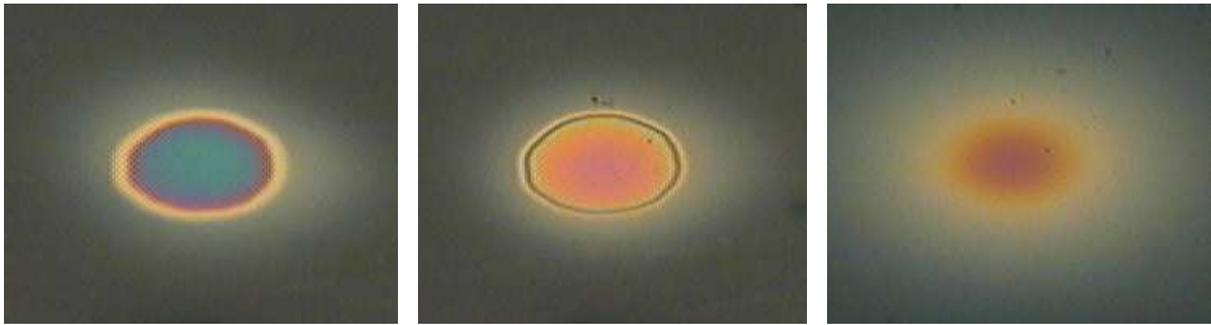


Fig.34 De gauche à droite : les couches déposées à travers l'orifice rond de diamètre 0,4 mm dans :

- 1) Le réacteur Domex avec « point injection »
- 2) Le réacteur Domex avec « volume injection »
- 3) Le réacteur Nextral (à plasma RF habituel)

On voit des frontières très nettes pour les dépôts dans le réacteur Domex. Par contre, pour le dépôt dans le réacteur Nextral, la frontière du film n'est pas claire.

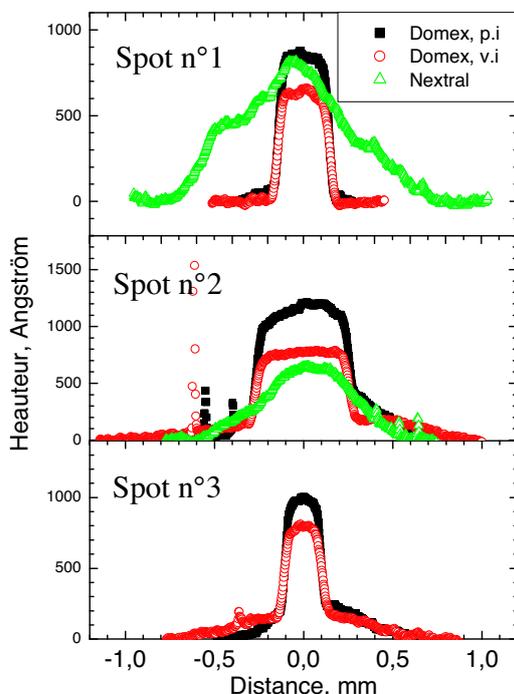


Fig.35 Les profils de l'épaisseur des films déposés.

Les profils des épaisseurs des couches sont présentés dans la figure 35. Les indications « Spot n°1, n°2, n°3 » correspondent aux dépôts à travers l'orifice rond de diamètre 0,2 mm ; de 0,4 mm et l'orifice rectangulaire de largeur 2 mm, respectivement (voir figure 32). Les indications « p.i », « v.i » signifient « point injection » et « volume injection », respectivement.

On voit que le dépôt par le plasma RF-PECVD dans le réacteur Nextral a un profil large avec une diminution douce de l'épaisseur du centre vers le bord tandis que les dépôts par le plasma MDECR présentent des profils avec un changement abrupt de l'épaisseur au bord. On ne voit pas de différence nette entre le dépôt utilisant l'injection de gaz de type « point » et le dépôt utilisant l'injection de gaz en volume.

D'après [3, 38, 39], dans un plasma RF standard, le a-Si:H est essentiellement formé par des radicaux de coefficients de collage inférieur à 0,3 ; c'est-à-dire des radicaux SiH₃. Les ions, plus précisément l'énergie libérée par des ions, sont très importants pour densifier le film. Leur contribution à la croissance du film est dans l'intervalle 5 - 10%. De plus, le profil de la couche a-Si:H déposée à travers les orifices dans [38, 39] est parfaitement similaire à notre film déposé par plasma RF dans le réacteur Nextral.

Dans [37], Hamers et al. ont aussi montré l'image d'un dépôt par plasma RF (50 MHz) dans lequel la contribution des ions est de 13%. Cette image-là ainsi que le profil de ce dépôt-là sont très similaires aux images et aux profils des dépôts dans Domex. Leur calcul a montré que le coefficient de collage moyen des radicaux contribuant à la croissance du film était de 0,42. L'explication est que les radicaux réactifs (Si, SiH et SiH₂) ont aussi contribué à la croissance du film. La similarité de nos dépôts dans Domex et du dépôt dans [37] nous permet de conclure que dans un dépôt par plasma MDECR, la contribution des radicaux SiH_x (x < 3) moins mobiles à la surface n'est pas négligeable par rapport à celle des radicaux SiH₃. (On rappelle ici que dans les mesures QMS, la présence de radicaux et d'ions à base de SiH_x (x = 0, 1, 2) n'était pas négligeable par rapport à la quantité de radicaux SiH₃). De plus, le chiffre de 13% pour la contribution des ions à la croissance du film obtenu dans [37] est parfaitement cohérent avec notre estimation dans la partie précédente.

4. Conclusion

En résumé, les mesures du courant d'ions par la sonde plane ainsi que les études sur la contribution des ions à la croissance du film déposé par un plasma MDECR de silane nous permettent d'aboutir aux résultats suivants :

- 1) Les ions sont abondants dans le plasma MDECR, surtout quand le rapport puissance/débit du gaz est grand. La plupart des ions sont des espèces à base d'hydrogène.
- 2) L'énergie des ions est faible, de l'ordre de quelques eV (la différence entre le potentiel du plasma et le potentiel flottant se trouve dans l'intervalle 2 – 4V).
- 3) Les ions contribuent à la croissance du film. Dans la condition de dépôt qu'on utilise habituellement (100 sccm de silane, 2 kW), la contribution à la croissance de la couche est d'environ 13%.
- 4) La contribution des radicaux SiH₃ à la croissance du film n'est pas dominante par rapport à celle des autres radicaux SiH_x (x = 0, 1, 2) et des ions.

VI. Conclusion

L'étude des caractéristiques du plasma par des mesures de OES, de spectroscopie de masse et de sonde Langmuir plane a prouvé la différence de la technologie MDECR par rapport aux autres techniques de plasma PECVD.

A cause de la gamme de fonctionnement de faible pression (\sim mTorr), de grande puissance (\sim kW) et à cause du confinement électronique dû à l'effet ECR, la distribution électronique dans le plasma est divisé en deux familles : une famille d'électrons rapides et une autre d'électrons froids. Les mesures OES, QMS ont montré le confinement des électrons rapides dans les zones ECR autour de chaque antenne, tandis que la sonde plane a montré que la température électronique des électrons froids est dans la gamme 1-2eV.

En plus du taux de dissociation très grand du silane, le fait que la capacité de pompage est moins efficace pour l'hydrogène que pour le silane dans le régime opérationnel habituel fait que la quantité des espèces à base d'hydrogène dans un plasma de silane pur est très abondante, comparée à la concentration des espèces de silicium.

Les mesures OES, QMS et de courant d'ions ont montré la présence très importante de l'hydrogène atomique et ionique dans un plasma du silane pur. Cela devrait être favorable au dépôt de silicium microcristallin. Cependant, il y a aussi des désavantages car l'hydrogène peut causer la réduction de la couche TCO de SnO_2 dans la fabrication des cellules solaires, il peut créer aussi des défauts dans le matériau de silicium amorphe qui endommagent les propriétés de transport électronique.

Les essais sur la contribution et la nature des espèces contribuant à la croissance du film dans un plasma de silane ont montré que la concentration des radicaux SiH_3 ne domine pas la concentration des autres radicaux ou ions à base de SiH_x ($x < 3$). Les grands coefficients de collage de ces derniers peuvent aboutir à une structure colonnaire (et donc poreuse) du matériau déposé.

Toutes les mesures ont montré qu'un rapport "puissance/débit du gaz" faible est favorable à la formation de radicaux SiH_3 tandis qu'un rapport "puissance/débit du gaz" grand rend le rapport $[\text{SiH}^*]/[\text{H}_\alpha]$ petit. Cela indique que les conditions de fortes puissances, faibles débits de gaz favorisent le dépôt du matériau microcristallin tandis que les conditions de faibles puissances, forts débits de gaz devraient favoriser la formation d'un matériau amorphe.

Références

- [1] S. Béchu, O. Maulat, Y. Arnal, D. Vempaire, A. Lacoste, J. Pelletier, *Surface & Coatings Technology* **186** (2004) 170 - 176
- [2] R.A. Street, *Hydrogenated amorphous silicon*, chapter 2, Cambridge University Press, 1991
- [3] P. Kae-Nune, J. Perrin, J. Guillon, and J. Jolly, *Plasma Sources Sci. Technol.* **4**, 250 (1995)
- [4] J. Perrin, M. Shiratani, P. Kae-Nune, H. Viledot, J. Jolly, and J. Guillon, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 278 (1998)
- [5] A. Matsuda, K. Nomoto, Y. Tacheuchi, A. Suzuki, A. Yuuki, and J. Perrin, *Surf. Sci.* **227** (1990) 50
- [6] O. Auciello, and D.L. Flamm, *Plasma diagnostics*, volume **1**, p. 3, Academic Press Inc. (1989).
- [7] O. Auciello, and D.L. Flamm, *Plasma diagnostics* , volume **1**, p.4-5, Academic Press Inc. (1989).
- [8] R.A. Gottscho, and V.M. Donnelly, 1984, *J. Appl. Phys.* **56**, 245
- [9] V.M. Donnelly, D.L. Flamm, and R.H. Bruce, 1985, *J. Appl. Phys.* **58**, 2135
- [10] D.L. Flamm, and V.M. Donnelly, 1986, *J. Appl. Phys.* **59**, 1052
- [11] A.L. Cappelli, R.A. Gottscho, and T.A. Miller, 1985, *Plasma Chem. and Plasma Processing*, **5**, 317
- [12] W. Benesch, and E. Li, 1984, *Optics Letters* **9**, 338
- [13] V.M. Donnelly, and D.L. Flamm, 1980, *J. Appl. Phys.* **51**, 5273
- [14] John B. Boffard et al. *Phys. Rev. A* **59**, 2749–2763 (1999)
- [15] O. Auciello, and D.L. Flamm, *Plasma diagnostics* , volume **1**, p. 8-9, Academic Press Inc. (1989).
- [16] S.F.Yoon et al., *Vacuum* **61** (2001) 29-35.
- [17] T. Lagade, Y. Arnal, A. Lacoste and J. Pelletier, *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** (2001) 181 – 190.
- [18] M.R. Wertheimer and M. Moisan, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 66, No. **6**, p. 1343-1352, 1994.
- [19] Huidong Yang et al., *Thin Solid Films* **472** (2005) 125-129
- [20] I. Géraud-Grenier, V.Massereau-Guilbaud, A.Plain, *Eur. Phys. J. AP* **8**, 53 (1999)
- [21] B.Xiao, S.Kado, S.Kajita, D.Yamasaki, *Plasma Phys. Control. Fusion* **46**, 653 (2004)

- [22] R.A. Street, *Hydrogenated amorphous silicon*, chapter 2, p 30, Cambridge University Press, 1991.
- [23] A. C. W. Biebericher, J. Bezemer, W. F. van der Weg, W. J. Goedheer, “*Monitoring of plasma processes by using optical emission spectroscopy and plasma modelling*”, Source web: <http://www.phys.tue.nl/FLTPD/poster/biebericher.pdf>
- [24] U. Fanz, *Plasma Phys. Control. Fusion*, **40**, p. 1035-1056, 1998
- [25] G. Turban, B. Drevillon, in “*Plasma depositon of amorphous silcon-based materials*”, Bruno, Capezzuto & Madan Editors, Academic Press, 63-130, 1995.
- [27] J. Jolly (LPTP, Ecole Polytechnique), *Spectrométrie de masse dans les plasmas réactifs*, cours de DEA de Physique des plasmas, 2004.
- [28] Régis Bisson, “*Interaction de l’hydrogène atomique avec les surfaces de silicium : réalisation du système expérimental, caractérisation et premiers résultats*”, thèse de doctorat au LPICM, Ecole Polytechnique, France, pp 64, 2004.
- [29] D. Jacquin, J. Bretagne, R. Ferdinand, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **9(2)**, p. 165-188, 1989.
- [30] B. Kalache, T. Novikova, A. Fontcuberta i Morral, P. Roca i Cabarrocas, W. Morscheidt, and K. Hassouni, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **37** (2004), p. 1765-1773
- [31] E. Adamantides, D.E. Rapakoulias, D. Mataras, *J. Phys. IV France*, **11**, p. 715-721, 2001.
- [32] O. Auciello, and D.L. Flamm, *Plasma diagnostics*, volume 1, p.114-119, Academic Press Inc. (1989).
- [33] A. Lacoste, T. Lagarde, S. Béchu, Y. Arnal and J. Pelletier, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** (2002) p. 407-412
- [34] F. Delmotte, M.C. Hugon, B. Agius, *Appl. Phys. Lett.* **72(12)**, 1448-1450, 1998.
- [35] A. Fontcuberta i Morral, P. Roca i Cabarrocas, and C. Clerc, *Physical Review B* **69**, 125307 (2004).
- [36] J. Perrin, O. Leroy, M.C. Bordage, *Contrib. Plasma Phys.* **36** (1996) 3
- [37] E.A.G. Hamers, A. Foncuberta i Morral, C. Niikura, R. Brenot, and P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.*, Vol. **88**, No. **6**, 3674-3688, 2000.
- [38] E.A.G. Hamers, J. Bezemer, and W.F. van der Weg, *Appl. Phys. Lett.* **75(5)**, p. 609-611, 1999.
- [39] E.A.G. Hamers, *Acta Physica Slovaca* Vol. **50**, No. **4**, p. 533-544, 2000.

Chapitre 3

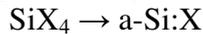
Le silicium amorphe déposé dans le réacteur Domex

I. Introduction

1. Histoire du silicium amorphe déposé par PECVD

Jusqu'à aujourd'hui, environ 40 applications du silicium amorphe ont été identifiées [1]. Quelques-unes sont déjà commercialisées, comme les TFT (Thin Film Transistor) dans les écrans plats à matrice active, les "linear image sensors" pour les appareils de fax, les photopiles solaires et les tambours électrophotographiques dans les appareils de photocopie. Le point commun de ces produits est le dépôt de silicium amorphe sur des grandes surfaces en utilisant des techniques plasma.

Dans les techniques CVD (chemical vapor deposition), les films sont produits via des réactions chimiques. Généralement, le processus peut être résumé par la réaction :



où la dissociation des composés volatiles de silicium (SiH_4 , SiF_4 , Si_2H_6 , SiCl_4 , SiH_2F_2 ,...) par plusieurs sources d'énergie a pour conséquence le dépôt du silicium amorphe sous la forme d'une couche mince. Ces techniques CVD sont catégorisées en trois types : LPCVD (low pressure CVD), Photo-CVD et PECVD (plasma enhanced CVD) [2].

Dans une technique LPCVD conventionnelle, le dépôt se produit sous l'activation thermique sur un substrat qui est chauffé à des températures dans la gamme (500-800°C). La technique Photo-CVD utilise les irradiations IR (laser CVD) ou UV pour activer le processus de dépôt.

Dans la technique PECVD, l'énergie est couplée au gaz par l'intermédiaire des collisions entre les électrons énergétiques et les particules. La grande variété d'espèces actives (radicaux, ions, atomes et espèces excitées) dans la phase plasma ainsi que les grandes possibilités d'interactions entre elles et la surface à basse température (~200 °C) font de la PECVD une technique attractive pour la production de matériaux à base de a-Si.

Depuis le travail de Chittick (1969) [3] et de Spear et LeComber (1972) [4, 5], qui ont prouvé que le silicium amorphe déposé par décharge PECVD peut être dopé, cette technique est intensivement étudiée.

L'histoire du silicium amorphe est brièvement résumée dans le schéma suivant [2] :

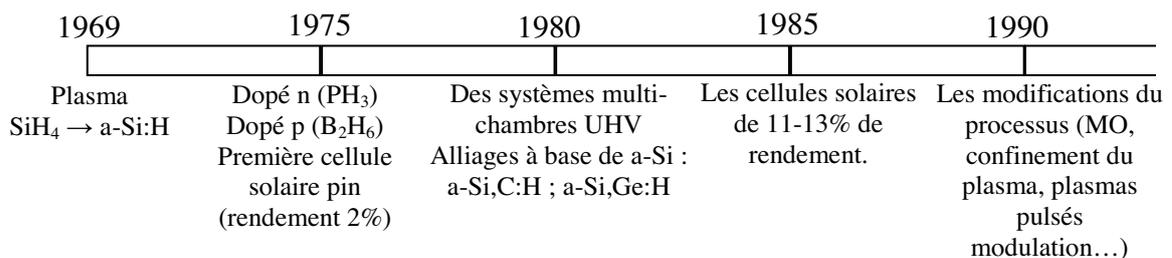


Fig.1 L'histoire du silicium amorphe

2. Quelques rappels sur les matériaux amorphes [6]

Généralement, le matériau amorphe se distingue du matériau cristallin par le désordre dans la structure atomique. Il faut rappeler que la périodicité de la structure atomique est le centre de la théorie du transport électronique du matériau cristallin. Le théorème de Bloch est une conséquence directe de cette propriété.

On peut citer les propriétés électroniques qui sont influencées par le désordre du a-Si [6] :

Structure	Propriétés électroniques
Le désordre	La queue des bandes, la localisation
Les défauts	Les états électroniques dans le band gap
Les configurations alternatives	Les états électroniques métastables

Le désordre qui est caractérisé par les déviations de la longueur et de l'angle des liaisons fait changer la distribution électronique (la queue des bandes) et cela cause la localisation des électrons et des trous. Les défauts comme les liaisons pendantes ont des états électroniques qui se situent dans la bande interdite. La possibilité de configurations alternatives (le matériau amorphe n'a pas une structure bien définie, autrement dit, il a plusieurs configurations possibles) pour chaque atome amène au phénomène de métastabilité des états électroniques.

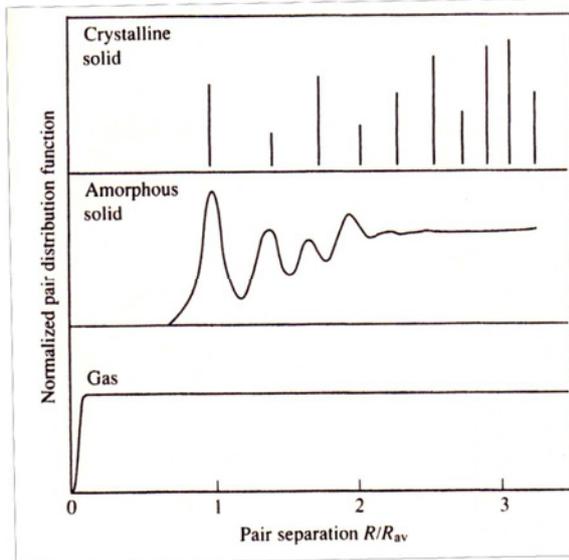


Fig.2 La fonction de distribution de paires pour un solide cristallin, un solide amorphe et un gaz en fonction de la distance interatomique. R_{av} est la distance entre deux atomes voisins.

En réalité, le silicium amorphe n'est pas complètement désordonné. Les liaisons covalentes entre les atomes Si dans a-Si ressemblent à celles du c-Si, avec le même nombre des voisins, la même longueur et le même angle de liaison. Le désordre se traduit par la fonction de distribution de paire qui est la probabilité de trouver un atome à distance R d'un autre atome. Pour un gaz dilué, les positions relatives des atomes sont aléatoires, tandis que pour un cristal, elles sont bien arrangées dans l'espace. Le Si amorphe est au milieu des deux extrêmes. Il a le même ordre à courte distance que le Si cristallin mais il n'a plus d'ordre à grande distance. La corrélation entre les atomes se perd au-delà de quelques distances interatomiques (voir figure 2). A cause de la similarité de la structure à courte distance, plusieurs propriétés électroniques des matériaux amorphe et cristallin sont proches.

La structure ordonnée à courte distance et désordonnée à longue distance a amené au modèle CRN (continuous random network) qui a été présenté la première fois par Zachariasen en 1932 pour décrire des verres comme la silice. Dans ce modèle, la structure périodique du

cristal est remplacée par un réseau aléatoire dans lequel chaque atome a un nombre spécifique qui est le nombre de liaisons de l'atome avec ses voisins. Ce nombre caractéristique est nommé « coordination ». La figure 3 montre une image en deux dimensions de ce modèle CRN. Sur la figure on voit des atomes de « coordination » différente (4, 3 et 1).

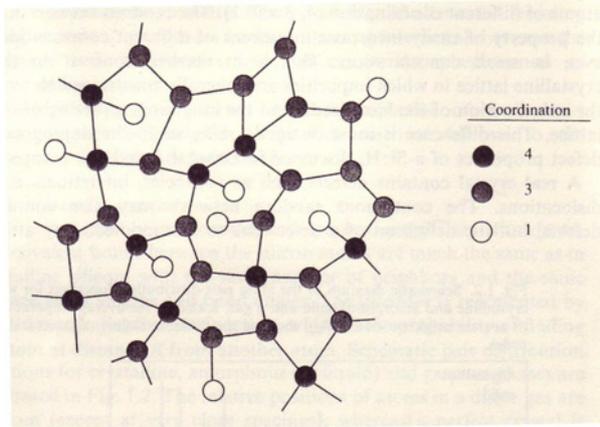


Fig.3 Le modèle « continuous random network »

Un réseau aléatoire a la propriété d'accepter facilement des atomes qui ont des « coordinations » différentes, même en petite concentration. C'est la différence la plus importante par rapport à un réseau cristallin. En effet, dans un réseau cristallin, les impuretés sont généralement obligées d'avoir la même coordination que l'atome « hôte » pour assurer l'ordre à longue distance du réseau.

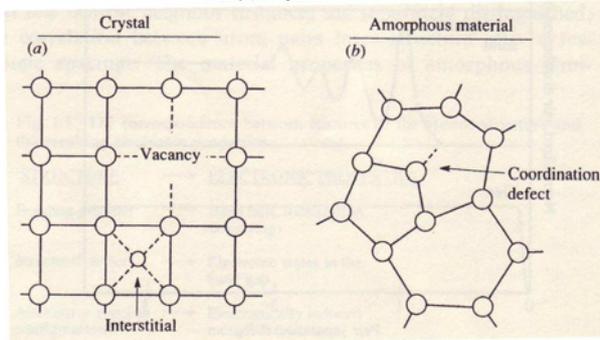


Fig.4 Les défauts simples des matériaux cristallin et amorphe

Un cristal réel contient des défauts comme : des lacunes, des défauts interstitiels et des dislocations. Un réseau CRN peut aussi contenir des défauts mais la définition des défauts est différente de celle des matériaux cristallins. N'importe quel atome qui ne se situe pas à sa place dans un réseau cristallin parfait est un défaut, comme les lacunes et les atomes interstitiels. Dans un réseau CRN, la caractéristique structurale est le nombre de liaisons d'un atome avec ses voisins. Le défaut élémentaire est donc le défaut de coordination, c'est-à-dire quand un atome a trop ou n'a pas assez de liaisons (figure 4).

Une des propriétés cruciales des semiconducteurs et isolants est la présence d'une bande interdite qui sépare la bande de valence remplie et la bande de conduction vide. D'après la théorie des électrons libres, c'est la conséquence directe de la périodicité du réseau cristallin. Plusieurs études ont mené à l'idée que le Si amorphe a aussi une bande interdite. Les bandes sont essentiellement déterminées par l'ordre à courte distance qui est le même dans le matériau amorphe et cristallin. L'absence de périodicité est une petite perturbation [7, 8].

Il y a trois caractéristiques dans la structure du a-Si :

- Ordre à courte distance
- Désordre à longue distance
- Défauts de coordination

La propriété d'ordre à courte distance rend très proches les propriétés électroniques du matériau amorphe et cristallin. C'est le cas par exemple pour SiO₂ qui est isolant pour les deux phases : amorphe et cristalline. Cependant pour Si, les bords abrupts des bandes du c-Si sont remplacés par des queues étendues (figure 5) dans a-Si. Cela est dû aux variations de la longueur et de l'angle des liaisons, autrement dit, au désordre à longue distance. Les queues

de bandes sont très importantes car le transport électronique se produit aux bords des bandes. Les défauts (liaisons pendantes) créent des états dans la bande interdite. Ces défauts déterminent plusieurs propriétés électroniques car ils contrôlent le piégeage et la recombinaison des porteurs.

En résumé, la structure électronique du matériau amorphe contient : les bandes, les queues de bandes et les états dans le gap.

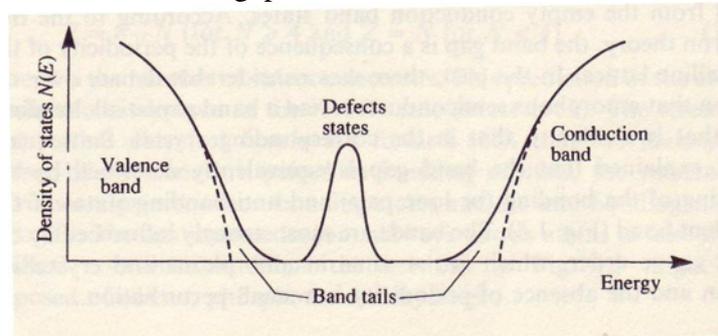


Fig.5 La distribution de la densité d'états électroniques d'un matériau amorphe

Dans le silicium amorphe non hydrogéné, la concentration de liaisons pendantes est de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} . Les états au milieu du gap créés par ces défauts rendent le dopage inefficace. Par conséquent, le silicium amorphe non hydrogéné est inutilisable en tant que semiconducteur. Heureusement, ces liaisons pendantes peuvent être passivées par l'hydrogène atomique. L'hydrogène permet de réduire la densité de défauts à 10^{15} – 10^{16} cm^{-3} et de redonner au matériau ses propriétés semi-conductrices.

Dans la suite nous parlerons du silicium amorphe hydrogéné a-Si:H déposé par plasma MDECR dans le réacteur Domex. Ce matériau sera comparé au a-Si:H dit standard déposé par décharge RF dans le réacteur Nextral afin d'étudier les avantages ainsi que les limitations de la technique MDECR par rapport à la technique RF.

II. Les techniques de caractérisation

Afin d'examiner des propriétés optiques et électroniques du a-Si:H, on a utilisé les techniques de caractérisation de plusieurs laboratoires, par exemple les mesures d'ellipsométrie (SE) ex-situ, de PDS (Photothermal Deflection Spectroscopy) et de conductivité à l'obscurité ont été réalisées au PICM, les mesures FTIR ont été faites au centre de recherche à Seneffe (Belgique) de l'entreprise Dow Corning, les mesures SSGP (steady state photo carrier grating) et SSPC (steady state photoconductivity) ont été effectuées au LGEP (Supelec). On ne décrit dans la suite que très brièvement quelques-unes des techniques de mesures.

1. Propriétés optiques et structurales

a. Les mesures d'ellipsométrie UV-visible à modulation de phase

C'est une technique optique basée sur la mesure du changement d'état de polarisation d'une onde après réflexion sur la surface d'un échantillon. Cette technique nous permet de connaître des propriétés optiques et structurales du matériau considéré [9].

La chaîne optomécanique de l'ellipsomètre (figure 6) se compose d'une source de lumière, d'un ensemble polariseur / modulateur, de l'échantillon, d'un analyseur et d'un ensemble monochromateur / détecteur.

La source utilisée est une lampe arc-xénon de 125 W qui émet des ondes, en particulier dans la région entre 250 nm – 850 nm où nous travaillons. La lumière issue de cette source est focalisée par une lentille sur l'entrée d'une fibre optique puis passe à travers un polariseur linéaire qui est solidaire du modulateur photoélastique. Ce dernier est composé d'un cristal piézo-électrique collé à un barreau de silice biréfringent ; cet ensemble permet la modulation de l'état de polarisation de la lumière à la fréquence de 50 KHz qui est la fréquence de résonance du barreau. A la sortie du modulateur, la lumière se réfléchit sur l'échantillon puis son état de polarisation est analysé par un analyseur qui est identique au premier polariseur. Après l'analyseur, la lumière se propage à travers une fibre optique jusqu'au monochromateur et est ensuite détectée par un photomultiplicateur (PM) dont le gain est ajustable par une haute tension d'accélération. L'ensemble filtre, obturateur, modulateur, analyseur ... et la haute tension du PM sont contrôlés par un ordinateur via un châssis électronique appelé spectralink.

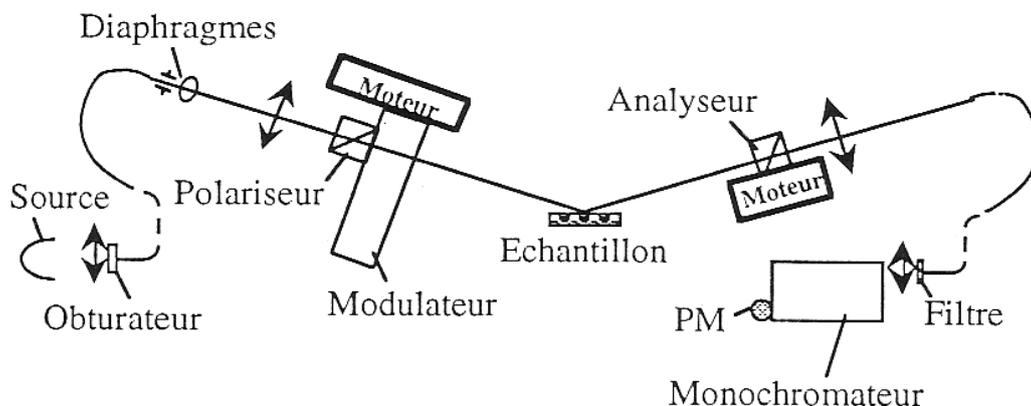


Fig.6 Schéma optomécanique de l'ellipsomètre UV-visible à modulation de phase.

Pour la théorie, les modes d'acquisitions ainsi que l'interprétation des mesures d'ellipsométries, les lecteurs sont invités à consulter la référence [9].

Pour analyser les mesures SE ex-situ du a-Si:H déposé dans le réacteur Domex, nous avons utilisé le modèle optique décrit dans la figure 7. La couche de rugosité est simulée par un mélange 50-50% de matériau a-Si:H du "bulk" et de vide, en utilisant l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman [10]. Pour le matériau du "bulk", la dispersion de Tauc-Lorentz est utilisée [11].

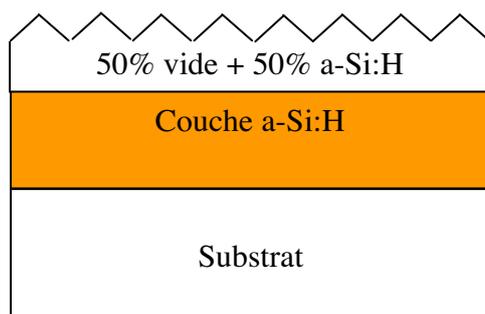


Fig.7 Modèle optique utilisé pour ajuster les mesures de SE. Il est composé du substrat, de la couche a-Si:H et d'une rugosité de surface.

D'une part, les analyses SE nous permettent de déterminer l'épaisseur de la couche principale (bulk), ainsi que l'épaisseur de la couche de rugosité du film déposé. D'autre part, pour le matériau amorphe a-Si:H, les paramètres des analyses SE nous fournissent des informations sur les propriétés structurales et les propriétés optiques :

- Le maximum de l'amplitude de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \epsilon_2 \rangle$ (ou $\langle \epsilon_i \rangle$) est relié à la densité du matériau.
- Le facteur C est relié au désordre
- Le gap (de Tauc) E_g .

Ces paramètres sont obtenus à partir de l'expression de la partie imaginaire de la fonction diélectrique qui est donnée par :

$$\epsilon_2^{TL} = \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \frac{1}{E}, \quad E > E_g \quad [30]$$

La figure 7.b montre un exemple de l'analyse d'une mesure d'ellipsométrie. La valeur de 0,552 de χ^2 prouve la précision de la simulation en utilisant le modèle optique décrit dans la fig.7 et la dispersion de Tauc-Lorentz.

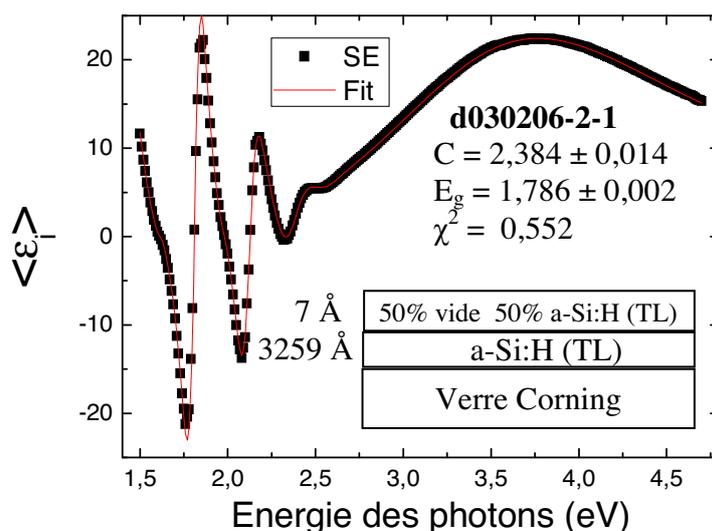


Fig.7b Exemple de l'analyse d'une mesure SE en utilisant la dispersion Tauc-Lorentz (TL) et le modèle optique décrit dans la Fig.7. d030206-2-1 est le nom de l'échantillon.

b. Les mesures FTIR (Fourier Transform Infrared)

A côté des mesures SE, les mesures FTIR dans le domaine infrarouge nous fournissent aussi des informations sur les propriétés structurales du matériau. On rappelle ici très brièvement comment on extrait des informations à partir d'un spectre FTIR.

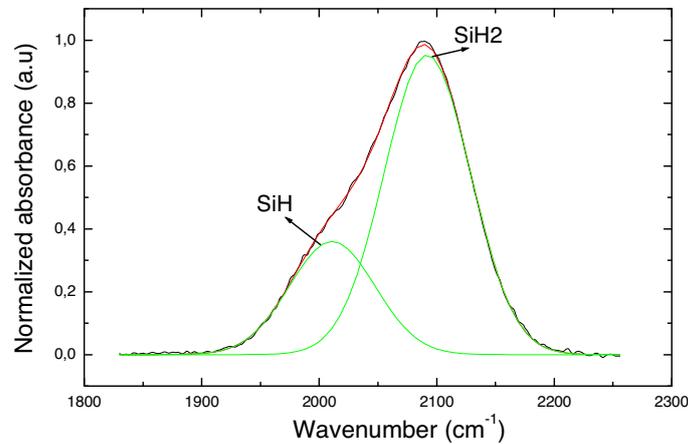


Fig.8 Exemple d'un spectre FTIR d'un film a-Si:H déposé dans Domex dans l'intervalle 1800-2300 cm^{-1}

La figure 8 montre la déconvolution d'un spectre FTIR (dans l'intervalle de 1800 à 2300 cm^{-1}) d'un film a-Si:H déposé dans le réacteur Domex. Dans cet intervalle de nombre d'onde, le spectre FTIR du silicium amorphe consiste en deux contributions : un pic autour de 2000 cm^{-1} qui représente les liaisons Si-H et un autre pic autour de 2100 cm^{-1} qui représente les liaisons SiH₂. La surface totale de ces pics nous indique qualitativement le contenu en hydrogène dans la couche. Les mesures de FTIR nous permettent donc d'observer la variation en fonction des paramètres de dépôt du rapport [SiH₂]/[SiH] du nombre de liaisons SiH₂ et SiH ainsi que la variation du contenu total de l'hydrogène dans le matériau déposé. En général, le a-Si:H déposé par plasma RF contient surtout des liaisons SiH.

2. Propriétés électroniques

a. Les mesures PDS (Photothermal Deflection Spectroscopy) [31]

Cette technique permet de déterminer le coefficient d'absorption du matériau en mesurant la chaleur induite par l'absorption de lumière (monochromatique) à la surface du film. Afin d'amplifier l'augmentation locale de la température dans le film, l'échantillon est immergé dans un fluide dont l'indice de réfraction est fortement sensible à la température. Un changement de la température est visualisé via la déflexion d'un faisceau laser rasant la surface du film causée par le changement de l'indice de réfraction du fluide.

A partir des valeurs du coefficient d'absorption, on peut déduire la densité de défauts et l'énergie d'Urbach du matériau examiné.

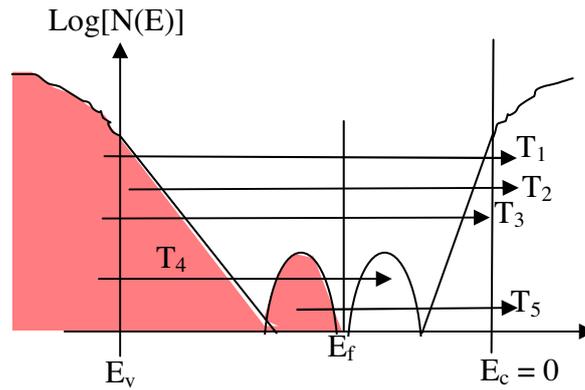


Fig.9 : Distribution des états électroniques en fonction de l'énergie dans le silicium amorphe hydrogéné et toutes les transitions optiques possibles :

- T_1 : transition entre les états étendus de la bande de valence et les états étendus de la bande de conduction (transition bande à bande) ;
- T_2 : transition entre les états localisés dans la queue de bande de valence et les états étendus de la bande de conduction ;
- T_3 : transition entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction ;
- T_4 : transition entre les états étendus de la bande de valence et les états de défauts proches de la bande de conduction (au dessus de E_f).
- T_5 : transition entre les états de défauts proches de la bande de valence et les états étendus de la bande de conduction.

Les transitions entre les états localisés sont négligeables car leur probabilité est trop petite.

La figure 9 présente la distribution de la densité d'état électronique du a-Si:H en fonction de l'énergie ainsi que toutes les transitions possibles entre ces états.

Au milieu du gap, il s'agit des états de défauts qui ont une distribution Gaussienne [12-14]. Les queues de bandes ont une forme exponentielle et leurs pentes déterminent les énergies d'Urbach pour la bande de valence ainsi que la bande de conduction.

La mesure PDS détecte toutes les transitions optiques possibles dans le matériau (5 types) tandis que d'autres techniques comme la mesure CPM (constant photocurrent method) ne détecte pas les transitions T_3 et T_4 (car les états finaux de ces transition sont des états localisés et ils ne contribuent donc pas au photocourant).

La figure 10 montre la courbe du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons obtenue par les deux méthodes : PDS et CPM. La zone I correspond à la transition T_1 bande à bande. La zone II se compose des transitions T_2 et T_3 pour la mesure PDS et seulement T_2 pour la mesure CPM. Le coefficient d'absorption dans cette zone suit une loi exponentielle. E_0 est l'énergie d'Urbach. Pour la mesure PDS, dans le calcul de E_0 , on tient compte de la contribution des défauts, de la transition des états étendus de la bande de valence vers les états localisés de la queue de la bande de conduction. E_0 est donc fonction de E_0^v , E_0^c (l'énergie d'Urbach de la bande de valence et de la bande de conduction) et α_D (coefficient d'absorption correspondant aux défauts).

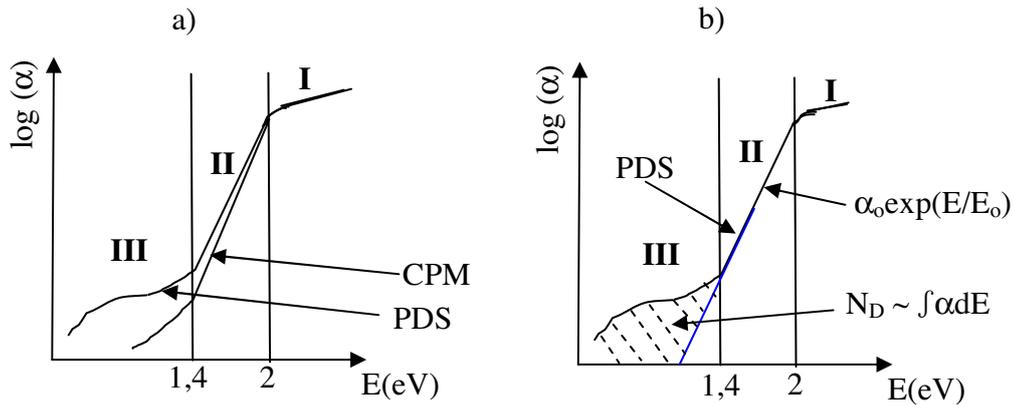


Fig.10 : a) Les spectres d'absorption mesurée par PDS et CPM et b) le calcul de l'énergie d'Urbach E_0 ainsi que de la densité de défauts N_D

En pratique, on accepte $E_0^v \sim E_0^c$ car en général $E_0^v > E_0^c$ et on choisit la pente dans la gamme 1,5 - 1,7 eV pour calculer l'énergie d'Urbach parce qu'à partir de 1,8 eV la partie parabolique des bandes de valence et de conduction peuvent intervenir.

La densité de défauts est proportionnelle à la surface entre la courbe du coefficient α et la partie exponentielle (prolongée jusqu'à l'abscisse) de la queue de bande. C'est la zone des lignes pointillées sur la figure 10.b.

b. Les autres mesures

Afin de caractériser les propriétés de transport électronique, des mesures SSPG (steady state photo carrier grating) et SSPC (steady state photoconductivity) ont été réalisées au laboratoire LGEP (Supelec, France). La mesure SSPG nous permet de déterminer la longueur de diffusion qui correspond au transport des trous dans le matériau tandis que la mesure SSPC fournit des informations sur le produit $\mu_e \tau_e$ des électrons.

De plus, l'énergie d'activation ainsi que la conductivité à l'obscurité et la photoconductivité peuvent être déduites à partir des mesures de conductivité à l'obscurité en fonction de la température (mesure $I(T)$ à l'obscurité) ou sous exposition à la lumière.

III. Le a-Si :H déposé par plasma MDECR dans le réacteur Domex

On a vu que la densité de liaisons pendantes dans le réseau amorphe détermine la densité d'états dans le gap, et que le degré de désordre détermine la largeur des queues des bandes. Autrement dit, la densité de défauts ainsi que la structure du réseau amorphe déterminent les propriétés du transport électronique et les propriétés optoélectroniques du matériau. A leur tour, ces grandeurs dépendent de la condition de dépôt.

Dans un dépôt par plasma MDECR PECVD, comme pour tous les autres types de plasmas PECVD, il y a plusieurs paramètres dans la procédure de dépôt qui sont ajustables afin de produire de bons a-Si:H. On peut en citer ici quelques-uns :

- La pression des gaz qui détermine le libre parcours moyen et qui affecte donc les réactions dans les gaz ou sur la surface de croissance. Dans nos conditions (mTorr), $\lambda \sim \text{cm}$ pour les atomes ou molécules neutres.
- Le débit des gaz qui détermine le temps de résidence des espèces dans le réacteur.
- La puissance électromagnétique injectée dans le réacteur qui contrôle la dissociation des gaz et donc la vitesse de croissance du film.
- La température du substrat qui contrôle les réactions chimiques sur la surface de croissance.

Dans la suite, on abordera successivement l'influence de chaque paramètre de dépôt sur les propriétés optiques et électroniques du matériau. De plus, puisque l'objectif de notre travail est de fabriquer des films à grande vitesse de dépôt, on étudiera aussi la dépendance de la vitesse de dépôt en fonction de la condition de dépôt. Les dépôts ont été réalisés sur du verre Corning de dimension $2,5 \times 2,5 \times 0,1 \text{ cm}^3$ et sur du c-Si (pour les mesures de FTIR).

1. Influence du débit de silane

La figure 11 montre la vitesse de dépôt en fonction du débit de silane avec une puissance de 2 kW, et une température du substrat nominale fixée à 200 °C. L'injection de volume est utilisée et le débit du silane varie de 70 à 200 sccm. Pour ces essais, une polarisation RF à -100 V est utilisée. L'épaisseur de la couche est calculée à partir de la mesure d'ellipsométrie ex-situ décrite dans le paragraphe précédent.

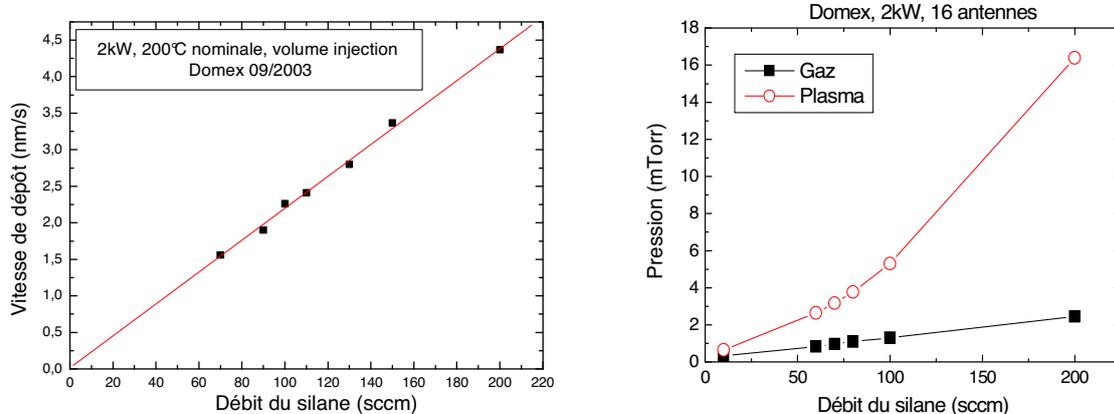


Fig.11 La vitesse de dépôt ainsi que la pression du gaz et du plasma en fonction du débit de silane. Le réacteur utilisé est Domex (16 antennes), la puissance MO est fixée à 2 kW.

La pression du gaz et du plasma sont aussi montrées dans la figure. Comme nous en avons discuté dans le chapitre 2, la pression de silane augmente linéairement avec le débit de gaz tandis que la pression du plasma augmente rapidement quand le débit de gaz est grand ($> 100 \text{ sccm}$) à cause de l'abondance de l'hydrogène au sein du plasma et de la différence de capacité de pompage pour les gaz silane et hydrogène (chapitre 2).

La vitesse de dépôt augmente linéairement avec le débit de silane. Une vitesse de dépôt de 4,3 nm/s est facilement obtenue quand le débit de silane est de 200 sccm. Cela prouve l'efficacité de la technique MDECR pour dissocier le silane. La simplicité de la

construction du réacteur et la possibilité d'obtenir des vitesses de dépôt très grandes sans aucune difficulté technique sont des avantages incontestables de cette technique.

La figure 12 montre les résultats obtenus à partir des analyses des mesures d'ellipsométrie en fonction du débit de silane.

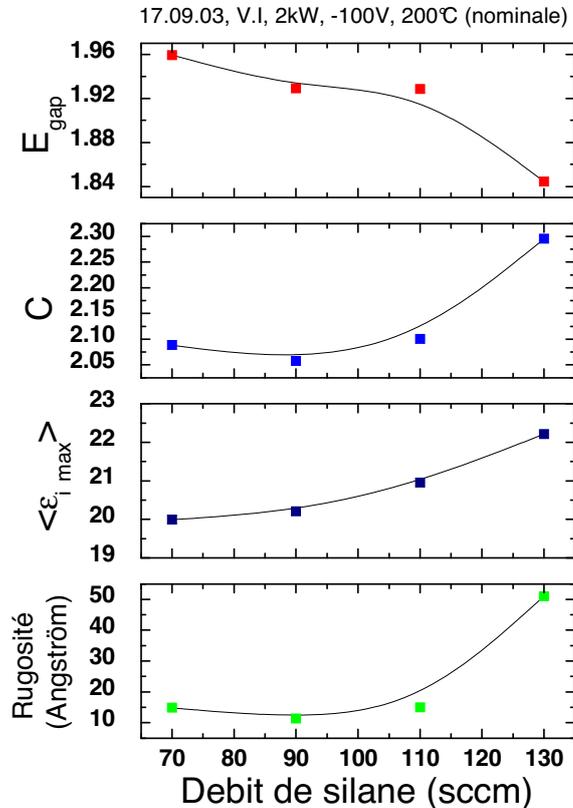


Fig.12 Dépendance des paramètres SE en fonction du débit de silane.

On observe que le gap diminue tandis que le maximum de ϵ_i , la rugosité ainsi que le facteur C augmentent quand le débit du silane augmente.

Lorsque la condition de dépôt est dans la gamme : faible débit de silane, forte puissance MO, la quantité d'hydrogène atomique et ionique sont grandes dans le plasma. Par conséquent, la quantité d'hydrogène dans le film déposé est grande et le facteur C est faible (on reviendra sur ce point dans le paragraphe sur le rôle de la polarisation RF). Un grand gap est aussi la conséquence d'une grande concentration d'hydrogène dans le matériau. Quand le débit de silane augmente, le rapport entre la quantité des ions et la quantité des radicaux diminue. De plus, la concentration des radicaux SiH_3 augmente aussi (voir chapitre 2). Par conséquent, le band gap diminue, le maximum de la fonction diélectrique ϵ_i augmente car la contribution des radicaux SiH_3 devient plus importante. Le facteur C (donc le désordre) augmente car le rapport [ions]/[radicaux] diminue. L'épaisseur de la couche de rugosité augmente quand le débit de silane est grand (130sccm) parce que le rapport [ions]/[radicaux] diminue tandis que la vitesse de dépôt augmente (voir paragraphe sur le rôle de la polarisation RF).

D'après ces données SE sur les propriétés optiques, il semble qu'un fort débit de silane améliore la densité du matériau et diminue le gap. Cependant, le désordre du matériau augmente quand le débit du silane augmente.

2. Influence de la puissance MO

L'influence de la puissance MO sur la vitesse de dépôt est présentée dans la figure 13. Le débit du silane est fixé à 100 sccm, la température du substrat est de 225 °C (nominale), l'injection de gaz est l'injection en volume, la polarisation RF est de -100 V et la puissance MO varie de 0,8 à 3 kW. Toutes les 16 antennes du réacteur Domex sont utilisées. La pression du plasma est aussi montrée à droite de la figure, la pression du gaz est de 1,3 mTorr.

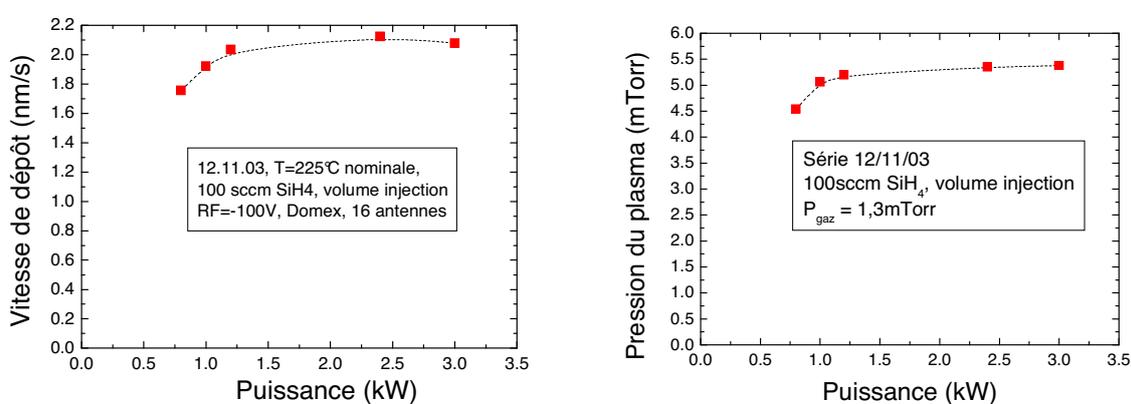


Fig.13 La vitesse de dépôt et la pression du plasma en fonction de la puissance MO. Le débit de silane est fixé à 100sccm.

On peut voir que les deux grandeurs, la vitesse de dépôt et la pression du plasma augmentent avec la puissance, puis saturent au-delà de 1 kW. Cela est expliqué par le fait qu'au-delà de 1 kW, le taux de dissociation du silane sature. A partir de 1 kW, une augmentation de la puissance n'influence que la température électronique du plasma et ne change que la densité des ions ou des espèces excitées comme on l'a vu dans le chapitre 2. La densité totale des espèces à base du silicium ne change pas. Par conséquent, la vitesse de dépôt ne change pas.

Les résultats des mesures SE ex-situ et FTIR sont présentés dans les figures 14 et 15.

Sur la figure 14, on observe que le maximum de ϵ_i ainsi que le facteur C (donc le désordre) diminuent quand la puissance MO augmente tandis que le gap augmente avec la puissance.

En effet, une augmentation de la puissance cause une augmentation du nombre des ions (surtout pour l'hydrogène) et des atomes d'hydrogène dans le plasma (chapitre 2). De plus, une polarisation RF de -100 V est suffisamment grande pour que les ions d'hydrogène diffusent dans la couche de croissance et changent la structure du film (voir paragraphe sur la polarisation RF plus loin). Par conséquent, le facteur C (donc le désordre) diminue tandis que le gap augmente quand la puissance augmente. Le maximum de $\langle \epsilon_i \rangle$ diminue parce que le

rapport entre le nombre des radicaux SiH_3 et celui des ions SiH_x^+ et des radicaux SiH_x ($x < 3$) diminue (chapitre 2).

La figure 15 présente les spectres de FTIR de quatre échantillons qui ont été déposés à 0,8 ; 1 ; 1,2 et 3 kW. On voit que le pic à 2100 cm^{-1} devient plus grand quand la puissance augmente (les spectres se déplacent à droite). Ceci peut venir du fait que le nombre d'ions SiH_2^+ incorporés dans le film augmente quand la puissance MO augmente. De plus, à partir des mesures OES dans le chapitre 2, on a vu qu'une puissance MO grande favorise la transition du a-Si vers $\mu\text{-Si}$ (le rapport $[\text{H}_\alpha]/[\text{SiH}^*]$ augmente avec la puissance). Dans cette condition, le pic FTIR à 2100 cm^{-1} peut aussi traduire l'existence de liaisons Si-H2 à la frontière des grains et son amplitude augmente avec la puissance.

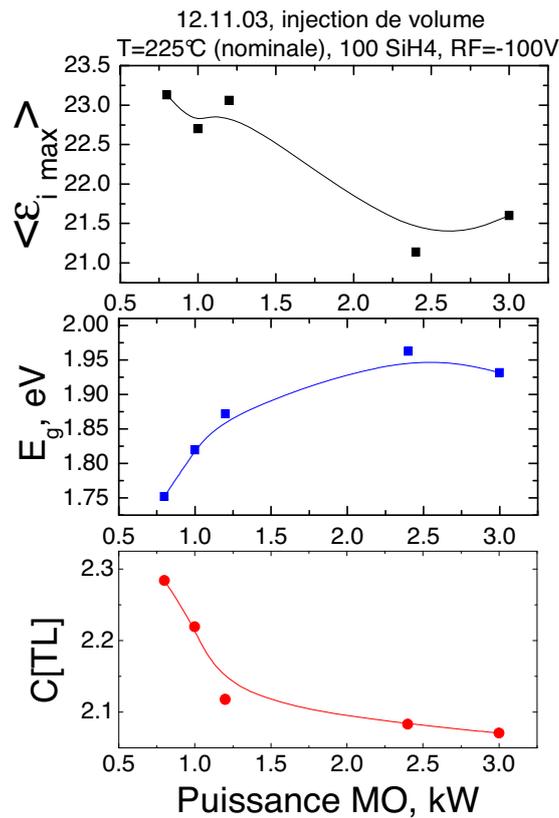


Fig.14 La dépendance des paramètres SE en fonction de la puissance MO.

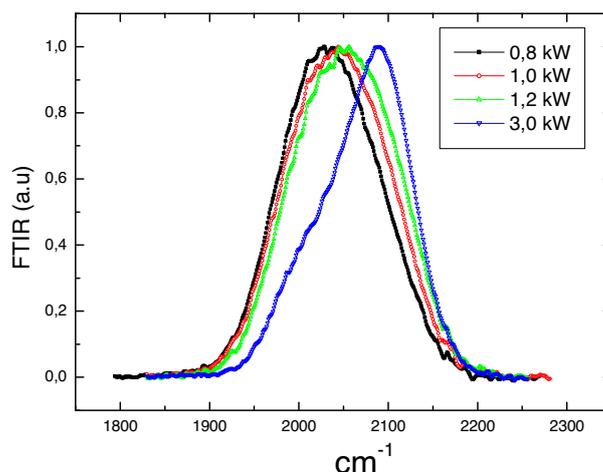


Fig.15 Les spectres FTIR normalisés de la série en puissance MO

L'effet de la puissance est donc à l'opposé de l'effet du débit de silane. Une faible puissance favorise la formation des radicaux SiH_3 et améliore donc la densité du matériau mais cause aussi un grand désordre tandis qu'une forte puissance réduit le désordre du matériau mais produit une couche riche en hydrogène par conséquent, un très grand gap. On rappelle ici que la température nominale du substrat n'a été que ~ 225 °C. On verra plus loin que dans cette condition, la température réelle du substrat est inférieure à 170 °C à cause de la faible pression. Cette température est trop faible et par conséquent, le dépôt avec faible puissance MO présente un grand désordre.

3. Influence de la distance aimant-substrat

Les réactions primaires entre le silane et les électrons rapides se produisent dans les zones ECR à cause de l'effet de confinement. La distance entre les zones ECR et le substrat qui est aussi la distance que les produits des réactions primaires doivent traverser pour arriver au substrat est donc un paramètre de dépôt. Cette distance est déterminée par la distance entre les aimants et le substrat.

Dans cette étude sur l'effet de la distance aimant-substrat, on n'a utilisé que 4 antennes qui sont arrangées comme la figure 16 le montre : 3 antennes à la périphérie font 1 triangle équilatéral, la quatrième antenne est au centre du triangle. Les polarités des aimants sont montrées dans la figure.

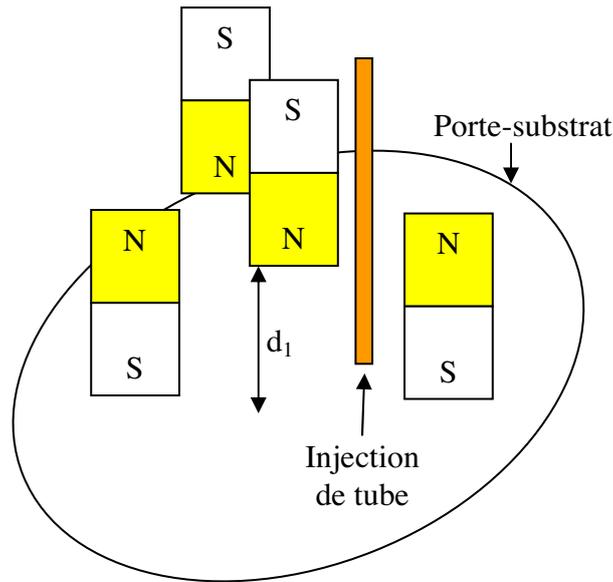


Fig.16 Arrangement des antennes et de l'injection de gaz dans l'étude sur l'influence de la distance entre les aimants et le substrat.

Cette configuration du réseau des antennes est différente de la configuration du réseau des 16 antennes qu'on a vue dans les chapitres précédents. Cependant, puisque le plasma est formé par des sources ponctuelles quasiment indépendantes qui n'interagissent pas entre elles (chapitre 1), le résultat de cette étude est applicable au cas du réacteur Domex avec 16 antennes. De plus, la comparaison (par ellipsométrie) entre les matériaux déposés avec 4 ou 16 antennes pour la même distance aimant-substrat a montré aussi que ces deux matériaux sont tout à fait similaires.

L'injection de tube a été utilisée dans cette étude car on peut varier facilement la position verticale de la sortie du gaz. Cela est beaucoup plus difficile dans le cas de l'injection en volume ou de point.

Pour ces essais, le débit de silane est fixé à 85 sccm (la pression du gaz est de $\sim 1,3$ mTorr), la puissance MO est de 0,5 kW (équivalente à 2 kW dans le cas de 16 antennes); la polarisation RF est de -60 V et la température du substrat de 237 °C (mesurée à la surface du verre). Les échantillons ont été ensuite analysés par ellipsométrie ex-situ.

On indique d_1 , d_2 et $d_2 - d_1$ les distances aimant – porte-substrat, injection de tube – porte-substrat et aimant – injection de tube, respectivement (voir la partie à gauche de la figure 17). Dans la partie droite de la figure, la variation de la vitesse de dépôt en fonction de la distance $d_2 - d_1$ est montrée pour deux valeurs de la distance aimant-substrat : $d_1 = 10$ cm et $d_1 = 14$ cm. La valeur négative -2 cm de la distance entre la sortie du silane et le bout de l'aimant signifie une injection de silane en dessous des aimants.

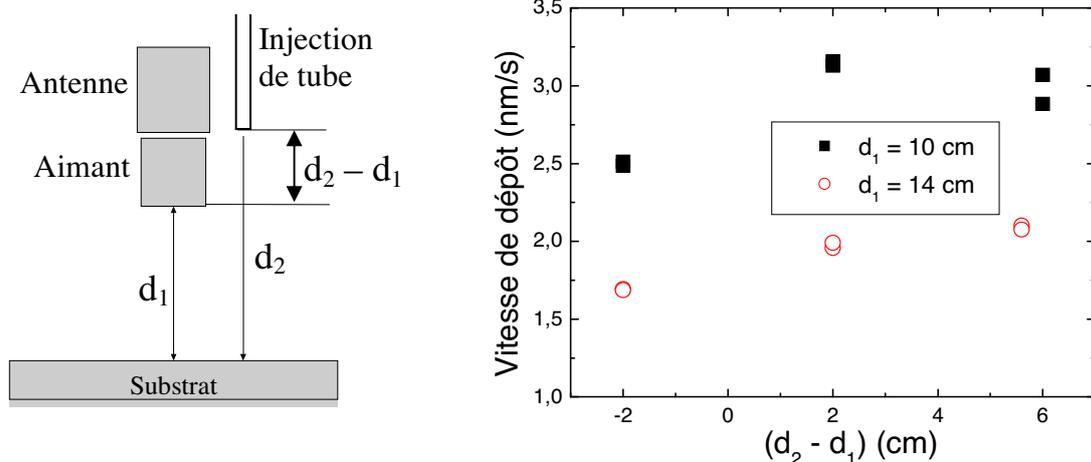


Fig.17 Position de l'injection de tube (à gauche) et dépendance de la vitesse de dépôt pour deux distances aimant-substrat : 10 cm et 14 cm en fonction de la distance relative entre la sortie du silane et le bout des aimants.

La figure 17 montre que pour une valeur donnée de $d_2 - d_1$, la vitesse de dépôt dans le cas où la distance aimant-substrat est de 10 cm est toujours plus grande que celle où d_1 est de 14 cm. Cela est valable pour les trois situations : le silane est injecté au-dessous des aimants ($d_2 - d_1 = -2$ cm), dans la zone ECR ($d_2 - d_1 = 2$ cm) et au-dessus des aimants ($d_2 - d_1 = 6$ cm). Cela implique qu'afin d'obtenir de grandes vitesses de dépôt, il faut rapprocher les aimants et du porte-substrat.

Les propriétés optiques obtenues à partir des mesures d'ellipsométrie sont données dans le tableau 1. Les valeurs de χ^2 qui sont inférieures ou égales à 1 prouvent la précision des analyses. La rugosité des échantillons déposés avec $d_1 = 10$ cm est un peu plus grande que celle des échantillons déposés avec $d_1 = 14$ cm. Le gap dépend très peu de la distance aimant-substrat. Il est un peu plus faible pour les dépôts avec l'injection de silane au-dessus des aimants ($d_2 - d_1 = 6$ cm). Le maximum de $\langle \epsilon_2 \rangle$ dépend peu de la distance aimant-substrat. Il est le plus grand avec l'injection de silane au-dessus des aimants ($d_2 - d_1 = 6$ cm) et le plus faible avec l'injection de silane au-dessous des aimants ($d_2 - d_1 = -2$ cm). Le facteur C (donc le désordre) est plus faible avec $d_1 = 10$ cm qu'avec $d_1 = 14$ cm et il dépend peu de la position de l'injection de silane.

	d_1 (cm)	d_2-d_1 (cm)	Rugosité (Å)	Gap (eV)	C (désordre)	$\langle \epsilon_2 \max \rangle$	χ^2
d110706-1-1	10	6	29	1,668	2,06	23,83	0,72
d120706-1-1	10	2	25	1,705	2,17	23,04	0,41
d130706-1-1	10	-2	36	1,688	2,04	22,2	1,06
d160706-1-1	14	-2	22	1,71	2,23	22,74	0,69
d170706-1-1	14	2	24	1,693	2,19	23,01	0,34
d170706-2-1	14	6	25	1,674	2,22	23,08	0,33

Tab.1 Propriétés optiques des échantillons déposés avec deux distances aimant-substrat différentes.

En résumé, la vitesse de dépôt augmente quand on réduit la distance aimant-substrat. Les propriétés optiques du a-Si:H dépendent peu de cette distance, le matériau présente un désordre un peu plus faible, le maximum de $\langle \epsilon_2 \rangle$ un peu plus grand et une rugosité un peu plus grande quand on réduit la distance aimant-substrat de 14 cm à 10 cm.

Mis à part le fait que la vitesse de dépôt augmente quand la distance aimant-substrat diminue, la figure 17 indique également que la vitesse de dépôt augmente quand on injecte le gaz dans la zone ECR (autrement dit, au-dessus ou au niveau des aimants). En d'autres termes, le silane doit passer dans la zone ECR pour une dissociation efficace.

Afin d'étudier l'effet de la position et du type d'injection du gaz, quelques autres séries de dépôts ont été réalisées.

4. Influence de la position de l'injection de gaz

On a fait une série de dépôts pour deux types d'injection de gaz : l'injection de gaz sous la forme d'une grille (figure 10, chapitre 1) et l'injection de tube. Dans les deux cas on peut varier la distance de l'injection par rapport au substrat (d_2). On a utilisé le réacteur Domex avec les 16 antennes (réseau carré). La distance entre les aimants et le porte-substrat est de 10 cm. Le débit du silane, la pression du gaz, la puissance MO ainsi que la polarisation RF sont fixés à 100 sccm ; 1,3mTorr ; 2 kW et -60 V respectivement. La hauteur de la grille varie de 22 mm à 72 mm par rapport au porte-substrat tandis que la hauteur du tube varie de 20 mm à 127 mm. La figure 18 montre la dépendance de la vitesse de dépôt en fonction de la distance entre les injections de gaz et les substrats. Dans la partie à gauche de la figure, deux positions de l'injection de point (32 mm et 55 mm) sont aussi reportées. La distance de 55 mm entre l'injection de point et le substrat était la condition de dépôt dite standard quand la distance entre les antennes et le porte-substrat était fixée à 10 cm.

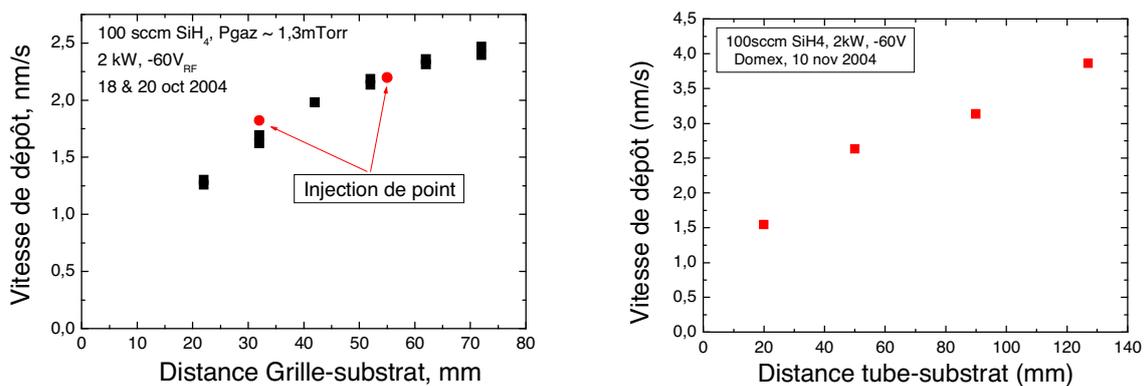


Fig.18 La vitesse de dépôt en fonction de la distance entre la sortie du silane dans le réacteur et le substrat pour : l'injection de grille (à gauche) et de tube (à droite).

Quelle que soit l'injection de gaz, on voit que plus l'arrivée du silane se rapproche du substrat (donc s'éloigne des zones ECR), plus la vitesse de dépôt est faible. Cela peut s'expliquer par une moins bonne dissociation du gaz quand l'injection s'éloigne des zones ECR, suite à laquelle la vitesse de dépôt diminue. Ceci est cohérent avec l'observation que la pression du plasma diminue aussi quand la distance entre l'injection de gaz et la zone ECR

augmente. Cependant, ce changement est très faible par rapport au changement de la vitesse de dépôt.

Malgré l'influence importante sur la vitesse de dépôt, la distance entre l'injection de gaz et le substrat affecte très peu les propriétés du film déposé. La figure 19 montre les propriétés optiques obtenues à partir des mesures d'ellipsométrie des films déposés, la tendance reste la même dans le cas de l'injection de tube et on ne la présente pas ici. On observe sur la figure que le gap, le maximum de $\langle \epsilon_2 \rangle$ et le facteur C (donc le désordre) dépendent peu de la distance grille-substrat.

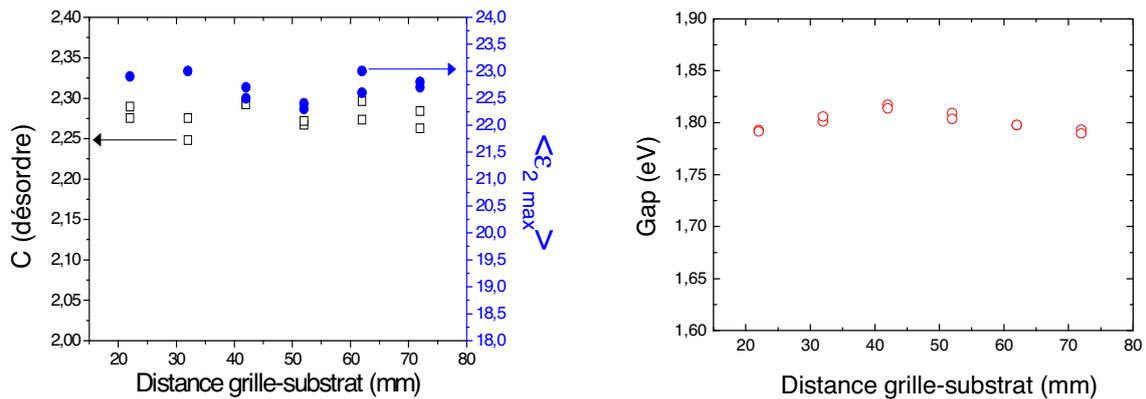


Fig.19 Propriétés optiques du a-Si:H en fonction de la distance grille –substrat.

5. Influence du type d'injection de gaz

En comparant les vitesses de dépôt dans deux cas : pour l'injection de volume et pour l'injection de point (à 55 mm par rapport au porte-substrat) (figure 9, chapitre 1) on trouve qu'elles sont très proches l'une de l'autre quand les autres paramètres du plasma sont identiques (100 sccm du silane, 2 kW MO, 200 °C) : 2,11 nm/s pour l'injection de volume et 2,19 nm/s pour l'injection de point. En réalité, la position relative entre la sortie du gaz et les zones ECR est très similaire dans les deux cas (voir figure 9, chapitre 1).

L'observation précédente implique que le type d'injection de gaz n'influence pas la vitesse de dépôt, seule la position relative entre la sortie du gaz et les zones ECR affecte la vitesse de dépôt. Cependant, on verra que le type d'injection de gaz peut affecter les propriétés optiques et électroniques du matériau. Par conséquent, la façon d'injecter le silane dans le réacteur influence la performance des cellules (chapitre 5).

Les effets de la température, de la polarisation RF, du débit de silane ou de la puissance MO sont similaires pour tous les types d'injection de gaz : volume, point, tube ou grille. On vient de voir que la vitesse de dépôt dépend peu du type d'injection de gaz, elle ne dépend que de la position de la sortie du gaz par rapport aux zones ECR du plasma. Cependant, les propriétés du a-Si:H dépendent de la façon d'injecter le silane dans le plasma. Le tableau 2 montre l'effet du type d'injection sur les propriétés du a-Si:H déduites des mesures SE. La condition de dépôt est : 100 sccm SiH₄ (pression du gaz ~1,3 mTorr), 2 kW, -100 V, 275 °C (nominale). Les positions de l'injection de point, de tube et de grille sont toutes à 5 cm du porte-substrat. On montre aussi le a-Si:H standard déposé dans le réacteur RF-capacitif Nextral.

	Type de l'injection de gaz	$\langle \varepsilon_{i \max} \rangle$	Gap (eV)	Facteur C
D100504-1-1	Volume	21,7	1,84	2,21
D100504-3-1	Point	23,2	1,76	2,24
D181004-4-1	Grille	23,0	1,78	2,27
D101104-3	Tube	22,9	1,78	2,31
N041104	Nextral	24,8	1,67	2,21

Tab.2 Les paramètres SE pour les différents types d'injection de gaz

On voit que pour les injections de point, de tube ou de grille, les paramètres SE sont très similaires, tandis que pour l'injection de volume, le matériau présente un gap plus grand et un maximum $\langle \varepsilon_{i \max} \rangle$ plus petit. Il faut noter qu'avec l'injection de volume, on envoie le gaz dans les coins du réacteur, vers le haut, tandis qu'avec les autres types d'injection, le gaz est envoyé vers le bas (voir chapitre 1). Dans le cas de l'injection de volume, la plupart du gaz rentre directement dans les zones ECR du plasma tandis que dans le cas des autres injections, une partie du silane peut diffuser directement vers la surface du substrat. Le silane peut réagir avec l'hydrogène atomique provenant du plasma et cela créera des radicaux SiH_3 . La contribution des radicaux SiH_3 dans le cas des injections de gaz de point, tube ou grille est donc plus importante que dans le cas de l'injection de volume. Par conséquent, le matériau devient plus dense, son gap devient plus petit, tandis que le facteur C est un peu plus grand. Cependant une valeur de 2,27 ou 2,31 reste tout à fait raisonnable pour du a-Si:H de bonne qualité. En effet, pour le matériau a-Si:H standard déposé dans le réacteur RF capacitif (Nextral), le facteur C varie de 2,0 à 2,34. Ce type de matériau RF PECVD donne des cellules pin de 9% de rendement initial.

Des mesures PDS ont été faites sur des échantillons obtenus selon les deux types d'injection de gaz : volume et point. Les résultats sont montrés sur la figure 20.

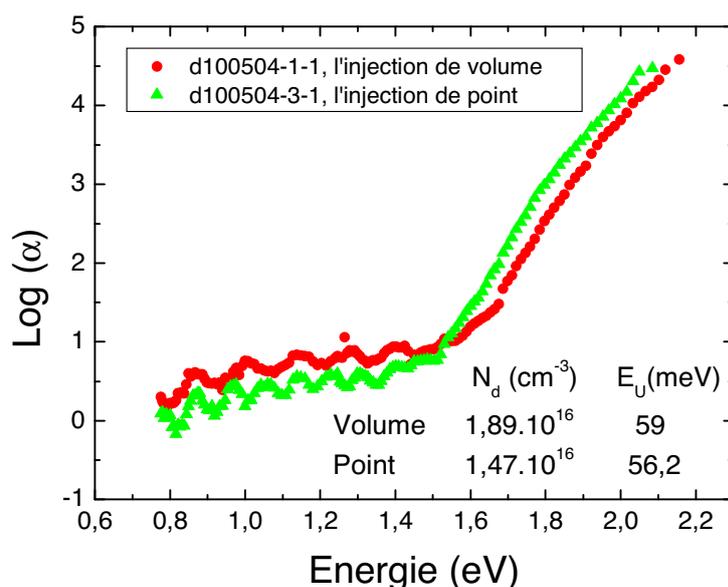


Fig.20 Les mesures PDS des échantillons d100504-1-1 et d100504-3-1

Tout d'abord, on observe que la partie de 1,5 à 2,1 eV de l'échantillon d100504-3-1 (injection de point) se trouve à gauche de celle du d100504-1-1 (injection en volume). Ceci correspond au fait que le gap du dépôt avec l'injection de point est plus petit que celui avec l'injection de volume. De plus, la valeur de α dans la zone de 0,8 à 1,5 eV du d100504-3-1 (couleur verte) est plus faible que celle du d100504-1-1. Cela implique que la densité de défauts dans le film d100504-3-1 est plus petite que celle dans l'échantillon d100504-1-1.

Les analyses nous donnent les valeurs de $1,89 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ($1,47 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et de 59meV (56,15meV) pour l'énergie d'Urbach et la densité de défauts de ces deux échantillons, d100504-1-1 (d100504—3-1) (voir la figure 20).

A partir des propriétés optiques et électroniques précédentes, nous avons montré que les injections de gaz par lesquelles une partie du silane peut arriver sur la surface du substrat ont des avantages par rapport à des injections de gaz où le silane rentre directement dans le plasma, vers le haut. On verra dans le chapitre 5 que la performance des cellules est aussi meilleure avec l'injection de point que l'injection de volume.

Cependant, par rapport au matériau RF PECVD (tableau 2) le a-Si:H de Domex reste moins dense et son gap est plus grand. De plus, tandis que la densité de défauts de ces deux types de matériaux sont très similaires, l'énergie d'Urbach des matériaux RF PECVD de Nextral se trouve autour de 50 meV, ce qui est inférieur à celle des matériaux de Domex. Ces résultats sont expliqués essentiellement par le fait que la température réelle des substrats a été trop faible dans le réacteur Domex. En augmentant la température du substrat (voir partie sur la température), on est arrivé à obtenir des matériaux avec des $\langle \epsilon_{i \text{ max}} \rangle$ de 26 – 27, ce qui est tout à fait comparable avec les valeurs $\langle \epsilon_{i \text{ max}} \rangle$ des matériaux RF PECVD standard.

Afin de déterminer la condition de dépôt optimale pour l'injection de gaz sous la forme de l'injection de point, plusieurs essais ont été faits. Le tableau 3 montre le résultat de l'analyse des mesures d'ellipsométrie et PDS (densité de défauts et énergie d'Urbach) du

a-Si:H déposé dans plusieurs régimes de plasma : “ fort débit de silane (150 sccm), haute puissance (3kW) », “ fort débit de silane, faible puissance (1 kW) », “ faible débit de silane (50 sccm), forte puissance (3 kW)” et un régime intermédiaire “ 100 sccm SiH₄, 2 kW”. Les spectres PDS sont aussi donnés dans la figure 21.

	Flux de silane (sccm)	Puissance MO (kW)	Epaisseur du film (μm)	Vitesse de dépôt (nm/s)	Gap (SE) eV	C (SE)	N _d (cm ⁻³)	E _{Urbach} (meV)
D100504-2	150	1	1,453	2,02	1,72	2,45	1,89.10 ¹⁶	59
D100504-3	100	2	1,755	2,44	1,76	2,24	1,47.10 ¹⁶	56,15
D110504-3	50	3	1,481	2,06	1,83	2,08	2,68.10 ¹⁶	53,16
D170504-1-2	150	3	2,075	3,84	1,73	2,24	1,64.10 ¹⁶	63,25

Tab.3 Epaisseur du film, gap, facteur C déduits à partir des mesures d’ellipsométrie et données PDS (la densité de défauts N_d, l’énergie d’Urbach) des dépôts avec l’injection de point. La polarisation RF est fixée à -100 V. La température nominale du substrat est de 275°C.

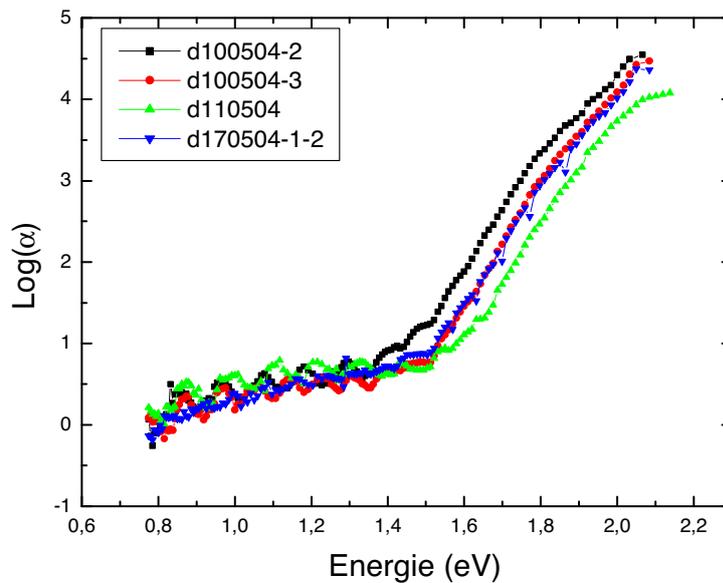


Fig.21 Les spectres PDS des échantillons dans le tableau 3

Les résultats des mesures d’ellipsométrie dans le tableau 3 sont ceux qui ont été montrés dans la partie sur l’influence du débit du silane et de la puissance MO : le matériau (d100504-2) présente un gap petit mais un facteur C grand dans la condition 150 sccm SiH₄, 1 kW (fort débit de silane, faible puissance MO). Dans la condition 50 sccm SiH₄, 3 kW (d110504-3), le gap est grand mais le facteur C est petit.

Les énergies d’Urbach de ces échantillons sont cohérentes avec les facteurs C donnés par les mesures SE : pour d110504-3, E_u ~ 53,16 meV qui est la plus petite valeur dans le tableau et pour d100504-2, E_u ~ 59 meV. Cependant, la densité de défauts pour d110504-3 est la plus grande parmi ces essais. En effet, on verra dans la partie sur l’influence de la polarisation RF qu’un bombardement ionique peut créer des défauts dans le matériau. Dans la

condition de dépôt de faible flux de silane, forte puissance MO (50 sccm SiH₄, 3 kW), le nombre d'ions dans le plasma est très grand (voir chapitre 2).

La condition de dépôt de 150 sccm SiH₄, 3 kW présente une vitesse de dépôt de 3,84 nm/s qui est très grande. Cependant, l'énergie d'Urbach de ce matériau est aussi la plus grande. Par contre, le facteur C de l'analyse SE n'est pas tout à fait en accord avec l'énergie d'Urbach. En fait, quand l'épaisseur de la couche dépasse 2 µm, les spectres SE deviennent très difficiles à simuler, l'erreur des facteurs de la simulation devient donc grande. Cela peut expliquer le désaccord entre le facteur C et l'énergie d'Urbach quand le film est trop épais.

D'après les données PDS, la condition de dépôt de 100 sccm SiH₄, 2 kW présente la densité de défauts la plus petite et une énergie d'Urbach de 56,15 meV qui est plus grande que celle de l'échantillon d110504-3 (50 sccm SiH₃, 3 kW) et plus petite que toutes les autres conditions de dépôt.

La mesure SSPG montre aussi que le matériau déposé dans la condition de dépôt de 100 sccm SiH₄, 2 kW donne une longueur de diffusion plus grande que celle dans la condition de dépôt de 150 sccm, 1 kW (voir le tableau ci-dessous). Cela prouve que le transport des trous dans ce matériau est meilleur que dans le matériau déposé dans la condition « fort débit, faible puissance » qui présente un gap plus petit.

	L _d (nm)	Epaisseur (µm)	Bias (V)	P (kW)	SiH ₄ (sccm)
d200405-1	130	0,50	-60	2	100
d200405-4	50	0,54	-60	1	150

La condition de dépôt 100 sccm SiH₄, 2 kW est aussi celle qui donne les meilleures cellules. C'est pourquoi on a appliqué cette condition dans la plupart des dépôts de la couche intrinsèque pour les P-I-N ou N-I-P à base du silicium amorphe. Elle est aussi appelée la condition de dépôt « standard ».

6. Influence de la pression du plasma

Il y a deux façons de changer la pression du plasma dans le réacteur Domex : soit par un changement de la vitesse de rotation de la pompe turbo, soit par un changement de l'ouverture de la vanne entre la pompe turbo et la chambre du plasma. On a réalisé une série de 4 essais : pour les 3 premiers, on a changé la vitesse de rotation de la pompe turbo et dans le quatrième on a fermé partiellement la vanne d'étranglement afin d'obtenir une pression du plasma correspondant au cas où la vitesse de rotation de la pompe turbo était de 30 000 rpm (tours par minute). Les conditions de dépôt sont données en détail dans le tableau 4 :

T	R _{Turbo}	V _{RF}	P _{RF}	P _{gaz}	P _{pl}	Temps
---	--------------------	-----------------	-----------------	------------------	-----------------	-------

	(°C)	(rpm)	(V)	(W)	(mTorr)	(mTorr)	(s)
D090206-3-1	225	39000	-25	37	1,45	6,17	110
D100206-1-1	225	34500	-25	31	1,55	10,39	105
D100206-2	225	30000	-25	21	1,76	18,96	105
D130206-1-1	225	39000	-25	19		20,76	110

Tab.4 Conditions de dépôt de la série en vitesse de rotation de la pompe turbo.

Pour ces 4 essais, le débit du silane et la puissance MO sont fixés à 105 sccm et 2 kW (16 antennes) respectivement. L'injection de tube est utilisée et la distance de la sortie du silane par rapport au porte-substrat est de 55 mm. 39000 rpm est la vitesse de rotation maximale de la pompe turbo.

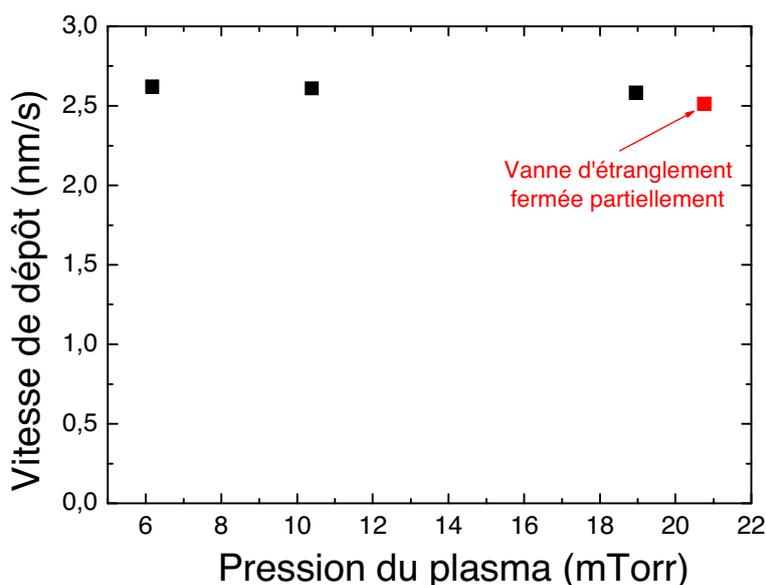


Fig.22 La vitesse de dépôt en fonction de la pression du plasma. Le point rouge correspond au cas où la vitesse de rotation de la pompe turbo est maximale mais la vanne d'étranglement est partiellement fermée afin d'obtenir une grande pression du plasma.

La figure 22 montre la vitesse de dépôt en fonction de la pression du plasma. Pour les trois points en noir, la vanne d'étranglement est complètement ouverte, seule la vitesse de rotation de la pompe turbo varie. Pour le point rouge, la vitesse de la pompe est maximale (39 000 rpm) mais la vanne d'étranglement est partiellement fermée.

Sur la figure, on voit que la vitesse de dépôt diminue très légèrement quand la pression du plasma augmente. Cependant les propriétés optiques et électroniques des films déposés dépendent fortement de la vitesse de la pompe turbo (et donc de la pression du plasma). La figure 23 montre le résultat déduit des mesures d'ellipsométrie en fonction de la vitesse de la pompe turbo, les points en magenta correspondent au dépôt avec la vanne d'étranglement partiellement fermée.

On observe sur la figure 23 que la rugosité et le gap du film diminuent quand la vitesse de la pompe turbo augmente (donc quand la pression du plasma diminue). Pour le dépôt avec la vanne d'étranglement partiellement fermée (donc pour une pression élevée), la rugosité et le gap du a-Si:H sont grands, tout comme pour le dépôt avec la vitesse de la pompe

turbo de 30 000 rpm (haute pression aussi). Le facteur C (donc le désordre) est grand quand la pression du plasma est grande (cas où la vitesse de la pompe turbo est faible et cas où la vanne d'étranglement fermée partiellement). Le maximum de $\langle \epsilon_i \rangle$ (donc la densité du matériau) augmente quand la pression du plasma diminue. Quand la pression du plasma est grande (faible vitesse de la pompe turbo ou vanne d'étranglement partiellement fermée) le maximum de $\langle \epsilon_i \rangle$ est très faible ($\sim 14-15$).

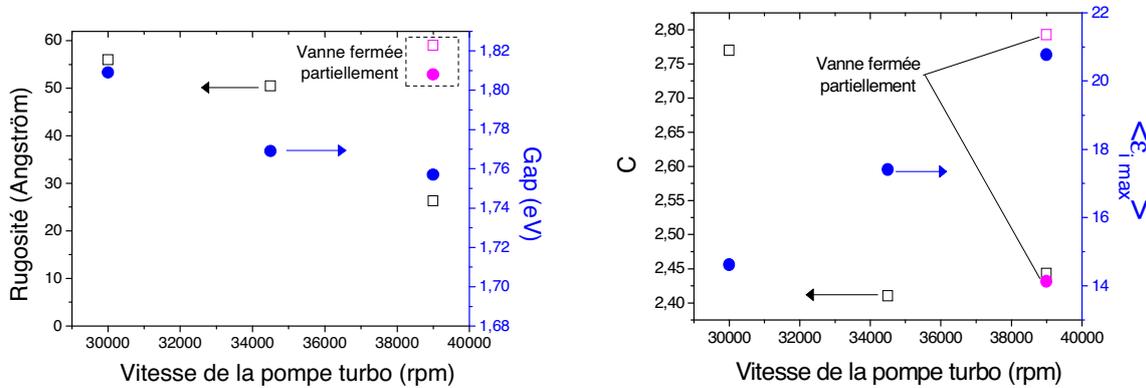


Fig.23 La rugosité, le gap, le facteur C et le maximum de $\langle \epsilon_i \rangle$ déduits des mesures d'ellipsométrie en fonction de la vitesse de la pompe turbo.

La figure 24 montre la longueur de diffusion L_d en fonction de la vitesse de la pompe turbo. On voit que L_d augmente avec la vitesse de la pompe turbo. Autrement dit, elle augmente quand la pression du plasma diminue.

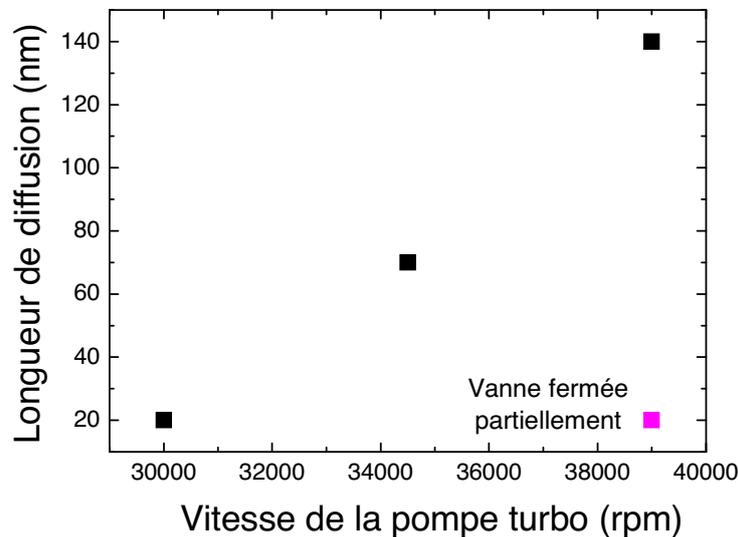


Fig.24 Longueur de diffusion du a-Si:H en fonction de la vitesse de la pompe turbo.

En résumé, la pression du plasma affecte très peu la vitesse de dépôt. Cependant, afin d'obtenir du a-Si:H de la bonne qualité optique et électronique, il faut réaliser le dépôt à basse pression (donc avec la vitesse de la pompe turbo maximale et la vanne d'étranglement complètement ouverte). En effet, le chapitre 2 a montré que dans un plasma MDECR de silane, la concentration en hydrogène est très grande. Une augmentation de la pression du plasma fait augmenter le temps de résidence des espèces à base de l'hydrogène. Par

conséquent, le contenu en hydrogène dans le film déposé augmente et le film devient poreux, son gap augmente également.

7. Evolution du matériau en fonction de l'épaisseur de la couche

On vient de voir l'effet du type d'injection de gaz, de la pression du plasma, du débit de silane et de la puissance MO. Dans la suite, on verra que les propriétés du a-Si:H dépendent aussi de l'épaisseur du film.

Afin d'étudier l'évolution en fonction du temps de dépôt du a-Si:H déposé dans le réacteur Domex, une série de 9 dépôts a été réalisée. La condition de dépôt a été « standard » : 100 sccm SiH₄ (injection de point), 2 kW, -60 V RF, 275 °C (nominale). La vitesse de dépôt est environ 2,5 nm/s. Les mesures de SE ex-situ, de PDS, de SSPG... ont été effectuées afin de caractériser les propriétés optiques et électroniques des films déposés. Le tableau 5 montre l'épaisseur d , la conductivité à l'obscurité (à 303 K) σ_d , l'énergie d'activation E_a et la densité d'état au niveau de Fermi $N(E_F)$ des films.

Echantillon	Vitesse de dépôt (Å/s)	d (µm)	σ_d (S cm ⁻¹)	E_a (eV)	$N(E_F)$ (cm ⁻³ eV ⁻¹)
1 ^{ère} série					
140904_1	25	1,2		0,86	-
140904_2	25	0,5		0,87	-
140904_3	25	2,2	$2,3 \times 10^{-9}$	0,76	-
140904_4	25	4,3	$6,9 \times 10^{-10}$	0,80	-
070205_1 (A)	26	3,12	-	-	$4,7 \times 10^{15}$
070205_1 (B)	26	3,12	-	-	$6,9 \times 10^{15}$
2 ^{ième} série					
241104_4	25	0,1	$2,3 \times 10^{-8}$	0,80	-
241104_5	25	0,2		0,87	-
241104_6	25	0,3		1,10	-

Tab.5 La vitesse de dépôt et les caractéristiques des échantillons : d est l'épaisseur, σ_d est la conductivité à l'obscurité à 303 °K, E_a est l'énergie d'activation mesurée par la mesure DC (dark conductivity) quand la température décroît progressivement de 453 °K à 303 °K. La densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ a été déduite à partir des mesures de SCLC [28].

070205_1 (A): structure n⁺in⁺ sur Cr/verre Corning; 070205_1 (B): structure n⁺in⁺ sur SnO₂/verre Corning.

On considère tout d'abord les échantillons d'épaisseur supérieure à 0,5 µm. Les valeurs de l'énergie d'activation et de la conductivité à l'obscurité sont bien des valeurs typiques pour le a-Si:H non-dopé, elles sont tout à fait similaires aux valeurs des matériaux RF PECVD [23, 24]. Les valeurs $N(E_F)$ déduites à partir des mesures SCLC (space charge limited current) qui ont été réalisées au laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (Université Claude Bernard – Lyon 1) sont aussi très proches des valeurs pour a-Si:H RF PECVD [23, 25].

Les mesures PDS ainsi que les variations de la densité de défauts et du maximum de la fonction diélectrique $\langle \epsilon_i \max \rangle$ en fonction de l'épaisseur du film sont présentées dans la figure 25.

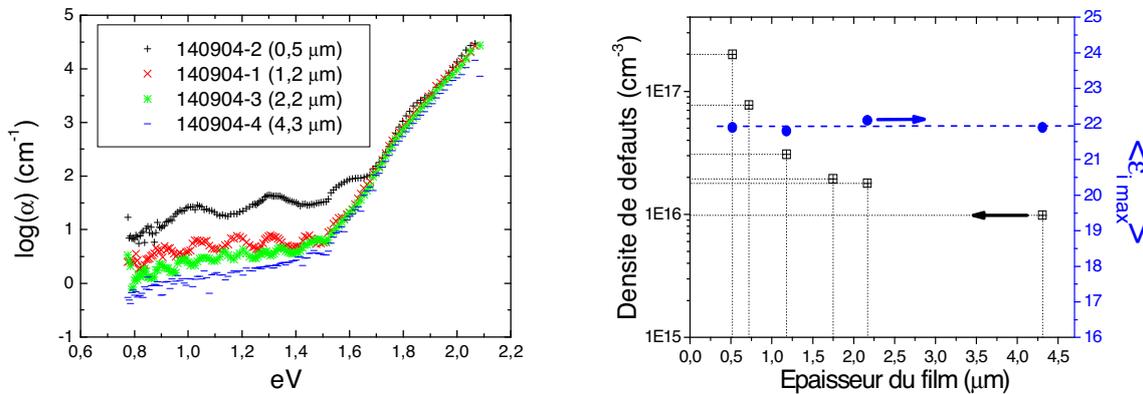


Fig.25 A gauche : les mesures PDS pour les échantillons de différentes épaisseurs
A droite : la densité de défauts et le maximum de la fonction diélectrique $\langle \epsilon_i \max \rangle$ en fonction de l'épaisseur du film

Lorsque l'épaisseur du film augmente, le maximum de $\langle \epsilon_i \rangle$ reste quasiment constant. L'énergie d'Urbach des films se trouve dans l'intervalle $52,5 \pm 2$ meV. Cependant, la densité de défauts diminue et tend vers 10^{16}cm^{-3} .

La longueur de diffusion L_d (mesure SSPG) et le produit $\mu_n \tau_n$ de la mobilité et de la durée de vie des électrons (mesure SSPC) augmentent avec l'épaisseur du film (figure 26). L_d qui est limité par le transport des trous atteint la valeur de 180 nm quand l'épaisseur du film est environ 2 μm . Cette valeur est similaire à celle des matériaux a-Si:H RF PECVD standards [26]. Les valeurs de $\mu_n \tau_n$ entre $1,6 \cdot 10^{-7}$ et $2,7 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \text{V}^{-1}$ quand l'épaisseur du film est supérieure ou égale à 0,5 μm sont aussi dans le même ordre de grandeur que celles des a-Si:H RF PECVD [23, 27].

On considère maintenant les films d'épaisseur inférieure ou égale à 0,3 μm . C'est la gamme d'épaisseur adaptée aux cellules solaires P-I-N à base du a-Si:H. La partie à gauche de la ligne pointillée de la figure 26 montre la même tendance pour la longueur de diffusion qu'on a observée pour les films plus épais que 0,5 μm . Elle diminue quand l'épaisseur du film diminue et pour 0,3 μm , elle n'est que de 130 nm, bien inférieure à la valeur de 180 nm des matériaux a-Si:H RF standards de même épaisseur. Pour $\mu_n \tau_n$, à part le point à 0,1 μm , les valeurs sont aussi dégradées. Cette dégradation du transport électronique quand l'épaisseur du film est inférieure à 0,5 μm est aussi observée dans les mesures de la densité de défauts par la technique MPC [28].

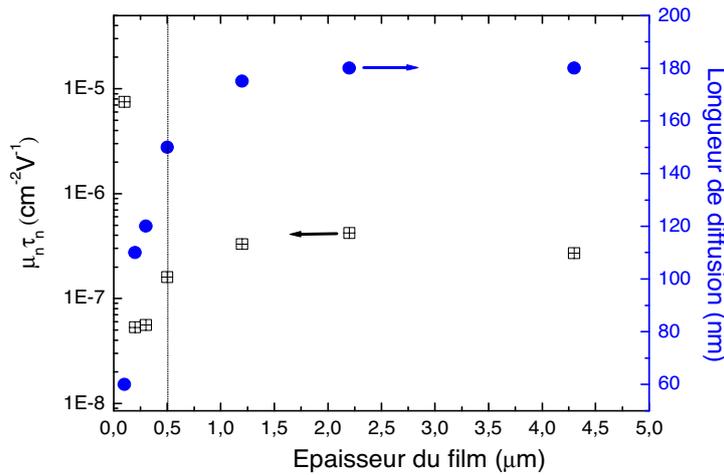


Fig.26 Le produit $\mu_n\tau_n$ de la mobilité et la durée de vie des électrons et la longueur de diffusion L_d mesurés à 303 °K en fonction de l'épaisseur du film. La partie à droite de la ligne pointillée représente les films d'épaisseur supérieure à 0,5 μm et la partie à gauche, les films de 0,1; 0,2 et 0,3 μm d'épaisseur. $\mu_n\tau_n$ est mesuré avec une illumination de $\lambda = 450 \text{ nm}$, le flux de photons est de $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. L_d est mesuré avec une illumination rouge ($\lambda = 678 \text{ nm}$), le flux de photons est de $10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

En conclusion, pour les dépôts a-Si:H par plasma MDECR à basses températures (275 °C nominale), les films d'épaisseur supérieure à 0,5 μm présentent des propriétés électroniques tout à fait comparables à celles des matériaux a-Si:H RF-PECVD standards qui sont déposés à environ 1 Å/s. Cependant, une diminution de l'épaisseur du film en dessous de 0,3 μm aboutit à une dégradation de la longueur de diffusion des trous ainsi que du produit $\mu_n\tau_n$ des électrons [28]. Ceci s'explique par le fait que la température nominale du substrat de 275 °C est trop faible pour des dépôts à grande vitesse (on reviendra sur ce point dans la partie suivante du chapitre).

8. La température du substrat à basse pression (mTorr)

La température du substrat joue un rôle très important dans le dépôt de a-Si:H par plasma parce qu'elle influence les réactions à la surface ou dans le volume du film.

Afin de clarifier ce fait, on suit le modèle de Gallagher [17] sur le mécanisme de croissance du silicium amorphe hydrogéné a-Si:H dans lequel les radicaux riches en hydrogène SiH_x s'attachent à la surface de croissance. Puisque la concentration en hydrogène C_H des radicaux SiH_x est beaucoup plus grande que celle du film déposé ($C_H \sim 10\%$), Gallagher suppose que l'excès en hydrogène est éliminé dans une zone de croissance (d'épaisseur d_s) grâce à des réactions entre le film de croissance et l'hydrogène du plasma. En fait, l'hydrogène atomique peut diffuser dans la zone de croissance et changer la structure du film grâce à sa grande mobilité. D'après R.A. Street, l'épaisseur de la zone de croissance d_s est proportionnelle au coefficient de diffusion de l'hydrogène, D_H , et inversement proportionnelle à la vitesse de dépôt v_d [18] :

$$d_s \sim D_H/v_d$$

Puisque D_H dépend fortement de la température [19], la structure du film dépend donc aussi de la température du substrat.

C'est aussi connu [20] que pour le matériau a-Si:H, plus la vitesse de dépôt augmente, plus la température du substrat doit être grande pour maintenir la même qualité du matériau (au niveau des propriétés opto-électroniques). Cependant, la température du substrat ne doit pas être trop grande car sinon l'hydrogène s'échappe du film et par conséquent, la densité de défauts augmente et la structure du film change [21].

Dans les plasmas RF PECVD, VHF PECVD habituels, la pression de travail est dans la gamme de $10^{-1} - 10^0$ Torr [2], le contact thermique entre le porte-substrat et les substrats est donc assuré. Cependant, ce n'est plus le cas pour les plasmas MDECR où la pression du plasma est de l'ordre de quelques mTorr. Dans les paragraphes suivants, on présentera des mesures de la température des substrats et du porte-substrat dans le réacteur Domex en simulant les conditions habituelles de travail.

a. Expérimental

Afin de mesurer la température du substrat dans le réacteur Domex, on a utilisé deux méthodes : par les mesures d'ellipsométrie in-situ et avec des résistances platine. La première technique est une méthode de mesure indirecte dans laquelle on met un échantillon qui est une couche mince a-Si:H déposée sur du verre Corning sur le porte-substrat. On observe alors la variation des paramètres SE (le gap, par exemple) de cette couche en fonction de la température nominale. La température réelle de cet échantillon, qui est aussi la température des substrats quand on réalise des dépôts, est déduite à partir des valeurs du gap de la couche a-Si:H. Pour une explication plus explicite, le lecteur est invité à consulter la référence [22].

Pour les mesures avec les résistances platine, on utilise un mélange de colle adaptée au vide et de colle d'argent pour fixer les résistances sur des substrats de verre Corning de dimension $2,5*2,5*0,1$ cm³. L'argent assure le contact thermique tandis que la colle à vide assure une connexion solide entre les résistances et les verres. Pour mesurer la température du porte-substrat, on colle l'ensemble " verre + résistance platine " au porte-substrat en utilisant la colle d'argent.

Avant l'année 2006, on a toujours utilisé le système de load-lock (voir chapitre 1). Les substrats étaient placés sur une plaque de transfert en aluminium de dimension $20*20*1$ cm³. Cette plaque est introduite et sortie de la chambre de dépôt à travers le système de load-lock. Une fois à l'intérieur du réacteur, elle est placée sur la plaque de chauffage. Cette plaque chauffante est branchée à un thermocouple qui nous permet de connaître sa température. On appelle " température nominale " la température de cette plaque chauffante. A partir du mois de janvier 2006, on a travaillé sans le système de load-lock. Les substrats ont été posés directement sur la plaque chauffante en utilisant la colle d'argent.

Dans l'étude sur la température du substrat et du porte-substrat (PS) dans Domex, on a réalisé les mesures suivantes :

- Sans l'utilisation de la plaque de transfert, on mesure les températures du verre collé directement sur la plaque chauffante et du verre librement mis sur la plaque chauffante. Les verres sont tenus par des vis.

- En utilisant la plaque de transfert, on mesure la température de la plaque de transfert (qui est aussi le porte-substrat) et la température de deux verres : un verre qui est librement posé sur la plaque de transfert et l'autre avec une feuille de carbone entre le verre et le porte-substrat. Les verres sont tenus par des vis.

En réalité, avant janvier 2006, on a placé les substrats sur la plaque de transfert de deux façons : soit en utilisant une feuille de carbone comme intermédiaire pour améliorer le contact thermique, soit directement posés. Avant chaque dépôt, on a toujours envoyé de l'hydrogène sous une pression de 2 Torr (100 sccm H₂, la vanne d'étranglement est partiellement fermée) dans le réacteur pendant 10 minutes afin d'améliorer les transferts thermiques entre la plaque chauffante et la plaque de transfert, et entre la plaque de transfert et les substrats. On appelle cette étape "le préchauffage". Après le préchauffage, on coupe l'hydrogène, on ouvre la vanne, on envoie du silane dans le réacteur et on effectue le dépôt. On sait qu'à basse pression (mTorr), le contact thermique n'est pas bon ; après la coupure de l'hydrogène, la température du substrat diminue. Cela nous a mené à l'idée qu'il est possible d'utiliser une feuille de carbone comme intermédiaire entre le substrat et le porte-substrat afin de ralentir la diminution de la température du substrat.

Dans les mesures de la température en utilisant la plaque de transfert, on imite exactement les procédures qu'on a utilisées pour les dépôts. Cela veut dire qu'on utilise aussi le préchauffage par l'hydrogène, et on mesure ensuite la température des substrats après la coupure de l'hydrogène.

Puisque les mesures de la température par l'ellipsomètre et par les résistances platine ont donné des résultats très similaires, on ne présente ici que les résultats des mesures par les résistances platine car ces mesures sont très simples à réaliser et leurs résultats peuvent être obtenus directement, sans aucune analyse.

b. Résultats

b1. Mesures sans plaque de transfert

La figure 27 montre la température nominale, la température d'un verre collé (avec de la colle d'argent) à la plaque chauffante et celle d'un verre qui est librement posé sur la plaque chauffante en fonction du temps. Ces mesures ont été réalisées sans préchauffage par l'hydrogène. La partie à droite de la figure présente la différence des températures du verre collé et du verre non collé en fonction de la température nominale.

Pendant le chauffage, la pression des gaz résiduels (pression de base) est de 10⁻⁶ Torr jusqu'au moment où on envoie de l'hydrogène ou du silane dans le réacteur. On doit aussi préciser que pendant ces mesures sans plaque de transfert, le système de chauffage a été changé parce que le système de chauffage habituel a été momentanément en panne. Le nouveau système de chauffage est moins puissant et cela explique l'augmentation très lente de la température de la plaque chauffante (figure 27). Dans les mesures en utilisant la plaque de transfert qu'on verra plus tard, l'ancien système de chauffage a été réparé et le temps pour que la température de la plaque chauffante atteigne la valeur de consigne (270 °C en général) a été réduit à 30 minutes.

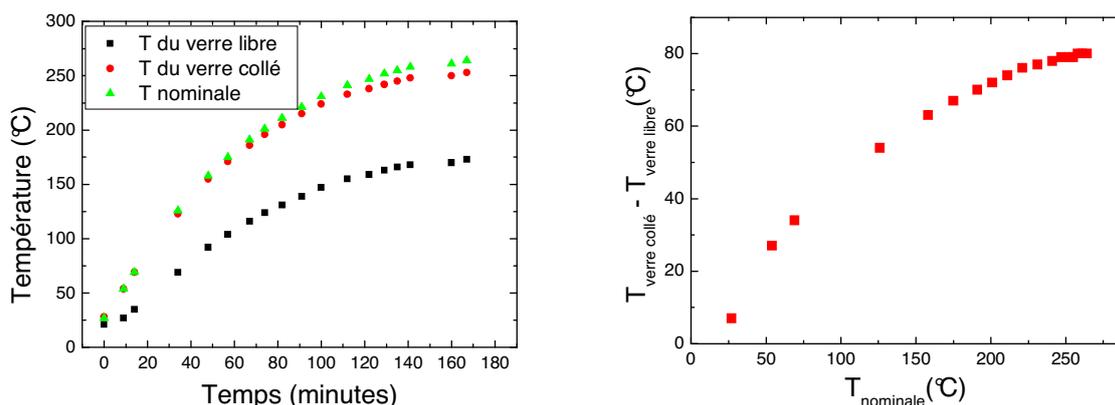


Fig.27 La température des substrats collé et non collé en fonction du temps de chauffage (à gauche) et la différence de ces températures en fonction de la température nominale (lue par le thermocouple branché à la plaque chauffante) (à droite).

Sur la partie gauche de la figure, on observe que la température du verre collé est quasiment identique que la température de la plaque chauffante grâce à un bon contact thermique (par la colle d'argent) entre les deux. Au-delà de 250 °C, la différence entre ces deux températures n'est que de 10 °C. On voit également que la température du verre non collé ne suit pas la température de la plaque chauffante. Plus la température de la plaque chauffante est grande, plus la différence entre la température du verre collé et du verre non collé est grande (partie droite de la figure). Quand la température de la plaque chauffante est de 264 °C, la température du verre non collé n'est que de 173 °C. La différence de l'ordre de 100 °C entre ces deux températures montre que le contact thermique entre le verre non collé et la plaque chauffante est très mauvais sous vide (pression de base de 10^{-6} Torr).

Quand on applique le préchauffage par l'hydrogène, la température du verre non collé augmente rapidement. Cependant, quand on arrête d'envoyer l'hydrogène dans le réacteur, elle diminue aussi très rapidement. La figure 28 montre la dépendance en fonction du temps (en secondes) de la température du verre non collé et du verre collé pendant et après le préchauffage. Il faut noter ici que la température du verre collé est aussi la température de la plaque chauffante (voir figure 27).

On voit que la température du verre non collé augmente rapidement avec le temps (partie gauche de la figure), puis sature et diminue, tandis que la température du verre collé reste inchangée puis diminue. Après 100 s d'application du préchauffage, la température du verre non collé a augmenté de 165 °C à 232 °C et sa différence par rapport à la température du verre collé diminue de 80 °C à environ 10 °C (graphique en haut, à gauche). A partir de 100 s, elle commence à diminuer, tout comme la température du verre collé qui est aussi la température de la plaque chauffante. La température diminue parce que la puissance du système de chauffage est plus petite que la chaleur emportée par l'hydrogène vers les parois ou vers la pompe turbo. On verra dans les mesures avec la plaque de transfert que pour un système de chauffage plus puissant, la température de la plaque chauffante est aussi plus stable.

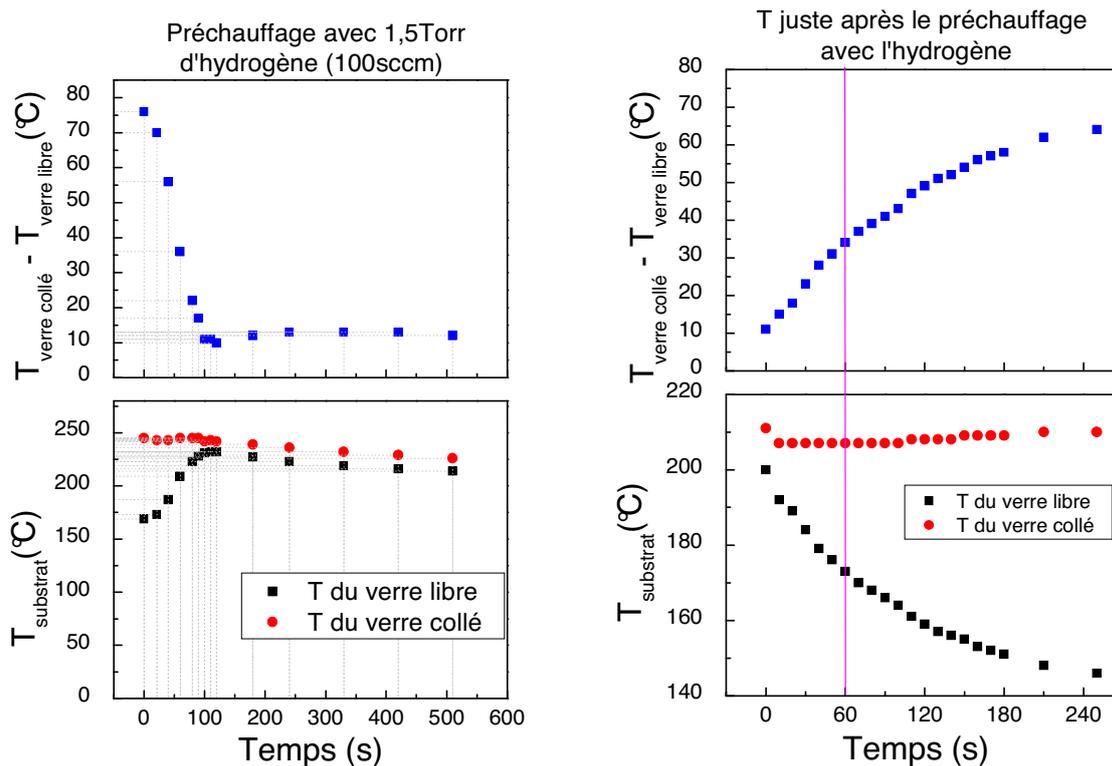


Fig.28 La température du verre collé et non collé en fonction du temps pendant et après le préchauffage par l'hydrogène.

Quand on arrête le préchauffage, la température du verre collé chute un peu (environ de 4 °C), puis elle sature et ensuite augmente. Par contre, la température du verre non collé diminue rapidement. Après 1 minute, il a perdu 30 °C et après 2 minutes, la perte est déjà de 41 °C. Il faut noter ici que la température initiale (juste avant la coupure de l'hydrogène) était de 200 °C pour le verre librement posé. Si elle avait été plus grande, la chute de température aurait été plus rapide parce que l'énergie perdue par radiation thermique varie en T^4 .

b2. Mesures avec plaque de transfert

Dans ce paragraphe, les mesures de la température des substrats qui sont soit placés directement sur le porte-substrat (PS), soit en contact avec le PS par l'intermédiaire une feuille de carbone sont présentées. La plaque de transfert a été utilisée et elle joue le rôle du porte-substrat. Les substrats de verre sont fixés au PS grâce à des vis. On a reproduit exactement les procédures de préparation pour les dépôts dans le réacteur Domex.

La température de la plaque chauffante atteint la valeur de consigne (297°C) après 30 minutes d'échauffement tandis que la température du porte-substrat (la plaque de transfert) et des substrats reste faible (< 100°C).

La figure 29 montre la variation en fonction du temps de la température des substrats (avec et sans feuille de carbone), de la plaque de transfert et aussi de la plaque chauffante quand on applique le préchauffage par l'hydrogène (2 Torr, 100sccm).

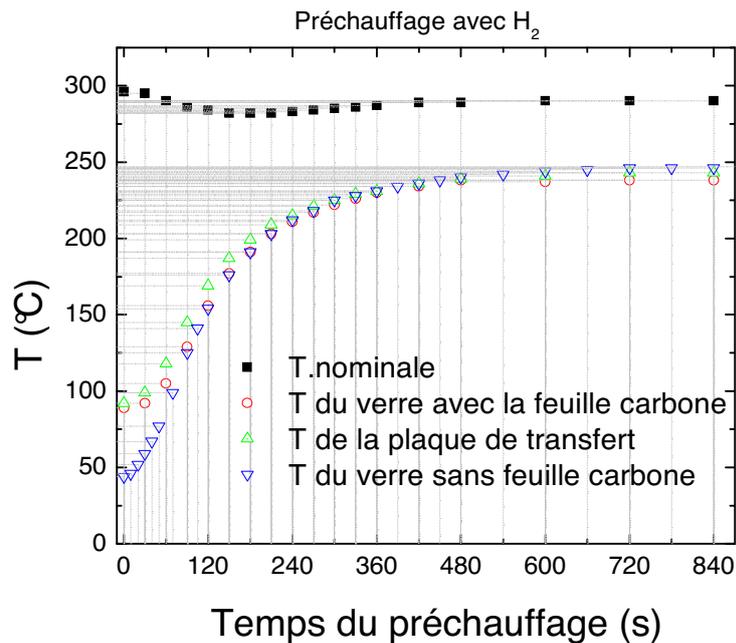


Fig.29 Variation en fonction du temps de préchauffage par l'hydrogène de :

1. La température nominale " T.nominale " (de la plaque chauffante)
2. La température de la plaque de transfert " T de la plaque de transfert "
3. La température du verre qui est simplement posé sur la plaque de transfert " T du verre sans feuille carbone "
4. La température du verre qui est mis sur la plaque de transfert en utilisant la feuille de carbone comme intermédiaire " T du verre avec la feuille carbone "

On observe une variation légère de la température de la plaque chauffante au début du processus de préchauffage. Après 6 minutes, elle se stabilise à 289 °C (sa valeur initiale est de 297 °C qui est aussi la valeur de consigne). A propos de la température des verres (sans ou avec la feuille de carbone) et de la plaque de transfert, elles augmentent rapidement puis saturent à 244 °C après 10 minutes. A l'état équilibre, il y a donc une différence d'environ 45 °C entre la température nominale et la température des substrats. On peut voir que l'effet de la feuille de carbone est négligeable.

La figure 30 montre la variation de la température des éléments considérés précédemment après le préchauffage en fonction du temps (en secondes).

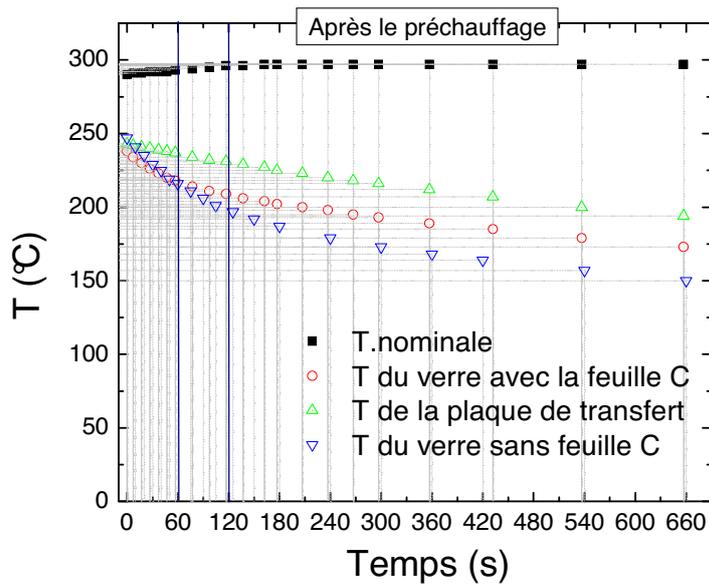


Fig.30 La variation de la température en fonction du temps après le préchauffage

Après la coupure de l'hydrogène, la température du porte-substrat (la plaque de transfert) diminue linéairement avec le temps. Après 1 minute, elle est passée de 244 °C à 237 °C et après 2 minutes, elle n'est plus que de 231 °C. La température des substrats de verre diminue beaucoup plus rapidement. Pour le verre sans la feuille de carbone, la température varie de 244 °C à 216 °C après 1 minute et tombe à 197 °C après 2 minutes. La température du verre avec la feuille de carbone diminue un peu plus lentement, comme prévu.

Il faut noter que pour les dépôts dans le réacteur Domex, le temps nécessaire avant l'allumage du plasma (pour couper l'hydrogène de préchauffage, ouvrir la vanne et envoyer le silane dans le réacteur) est d'environ 1 à 2 minutes. De plus, (avant l'année 2006), la température nominale pour la plaque chauffante était de 270 °C pour la plupart des dépôts. On peut donc conclure que pendant une longue période (de 3 ans) on a toujours commencé les dépôts avec une température des substrats inférieure à 190 °C tandis que la température nominale a toujours été de 270 °C. Un débit de 100 sccm de silane (ou d'hydrogène) pour une pression dans la gamme 1–10 mTorr n'améliore strictement pas le contact thermique entre les substrats et le porte-substrat. C'est-à-dire que la température des substrats ne change pas du tout quand on envoie du silane (de 1-10mTorr) dans le réacteur au lieu de 2 Torr d'hydrogène.

9. Influence de la température

La figure 31 présente l'effet de la température du substrat sur les résultats des mesures d'ellipsométrie des dépôts de silicium amorphe dans le réacteur Domex. Deux séries de dépôts ont été réalisées. La première a été faite avec l'injection de point et dans le régime « fort débit du gaz, faible puissance MO » (150 sccm SiH₄, 1kW) et la deuxième a été faite avec l'injection de volume, et les conditions de dépôts : 100 sccm SiH₄, 2 kW. La polarisation RF pour les deux séries a été de -100 V. On a vu dans le chapitre 2 que le courant d'ions diminue quand la puissance MO diminue et quand le débit du silane augmente. De plus, le rapport [SiH₂]/[SiH₃] entre la concentration des radicaux SiH₂ et SiH₃ dans le plasma diminue

aussi quand le débit de silane augmente et quand la puissance MO diminue. Ceci implique que le plasma dans le régime « fort débit du gaz, faible puissance MO » est très différent de celui dans le régime « standard » : 100 sccm SiH₄, 2 kW.

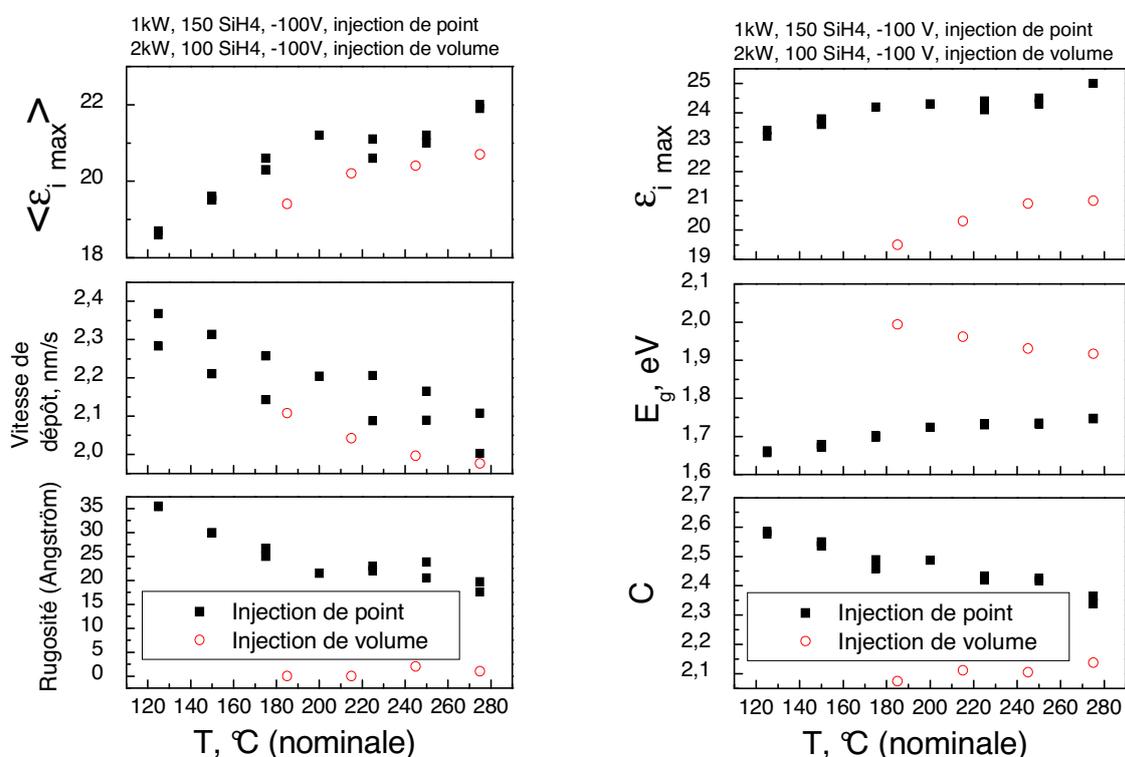


Fig.31 La vitesse de dépôt ainsi que les paramètres SE des dépôts a-Si:H en fonction de la température. Les symboles vides représentent la série de dépôts dans laquelle on a utilisé l’injection de volume et les symboles pleins représentent les dépôts avec l’injection de point. L’abscisse est la température de la plaque chauffante (température nominale).

La température (l’abscisse) dans la figure est celle de la plaque chauffante (température nominale). La vraie température des substrats est bien inférieure (voir paragraphe précédent) malgré le préchauffage par l’hydrogène.

Dans la condition 100 sccm SiH₄, 2 kW, la quantité d’ions dans le plasma est grande (chapitre 2). Une polarisation RF de -100 V permet de réduire la rugosité des films à des valeurs très petites (voir aussi la partie sur l’influence de la polarisation RF plus loin) et la variation de la température n’a pas d’effet sur cette grandeur, comme on l’observe sur la partie gauche de la figure. Par contre, dans la condition 150 sccm SiH₄ (injection de point), 1 kW, l’épaisseur de la couche de rugosité est grande même quand la polarisation RF est de -100 V. Elle diminue quand la température du substrat augmente (voir la partie gauche de la figure 31).

Pour les deux régimes de dépôt, le maximum de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \epsilon_i \rangle$ augmente avec la température du substrat. Ceci implique une amélioration de la densité du matériau déposé. Par conséquent, on observe dans la figure une légère diminution de la vitesse de dépôt quand la température augmente.

On verra plus loin dans le paragraphe sur le rôle de la polarisation RF que quand la polarisation RF augmente, le facteur C (donc le désordre) diminue. Dans le cas de 100 sccm SiH₄ (injection de volume), 2 kW, -100 V RF, le nombre d'ions au sein du plasma ainsi que leurs énergie sont grands. Par conséquent, le facteur C des matériaux déposés dans cette condition est faible et il n'est quasiment pas affecté par la variation de la température. Au contraire, dans le cas des dépôts avec 150 sccm SiH₄ (injection de point), 1 kW, on voit une diminution du facteur C quand la température du substrat augmente.

A propos du gap, on observe deux tendances opposées pour les deux séries de dépôts. Pour les dépôts à 100 sccm SiH₄, 2kW, le gap diminue quand la température du substrat augmente tandis que pour la série de dépôts à 150 sccm SiH₄, 1 kW, le gap augmente légèrement avec la température du substrat. On reviendra plus loin à ce point dans les discussions à la fin de ce paragraphe.

Les mesures de FTIR ont été également réalisées pour quelques dépôts réalisés dans la condition (100 sccm SiH₄ (injection de volume), 2 kW). Le résultat est montré dans la figure 32 :

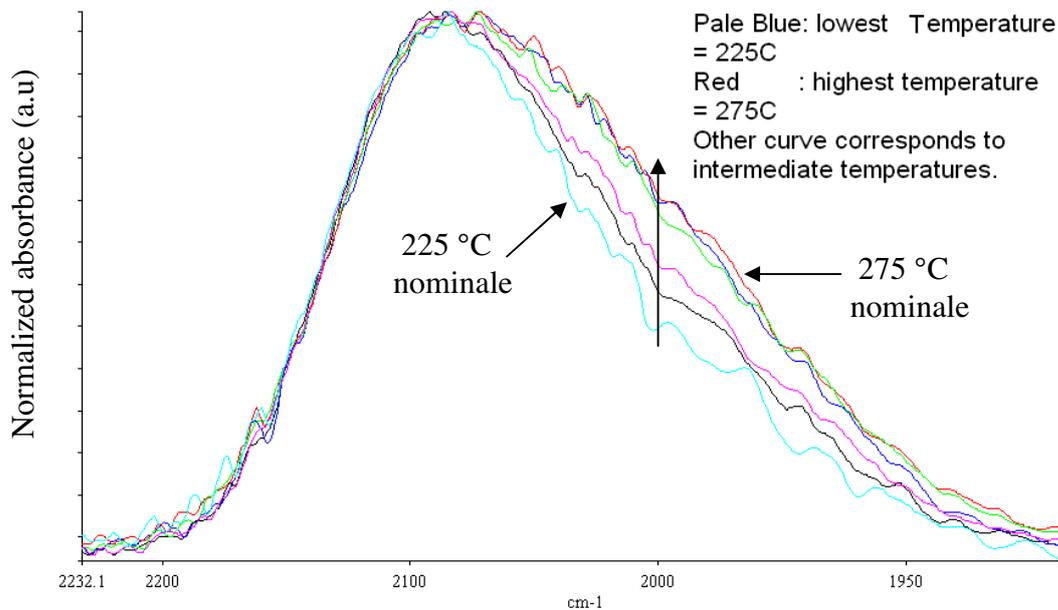


Fig.32 Spectres de FTIR (dans l'intervalle de 1930 à 2230 cm⁻¹) de dépôts pour des températures (nominales) différentes. Les spectres sont normalisés afin de faciliter la comparaison.

On observe que le pic à 2000 cm⁻¹ devient plus grand quand la température augmente (voir la flèche dans la figure). Cela est suivi par une diminution du rapport [SiH₂] / [SiH] qui prouve le changement de la structure du matériau et une diminution de la concentration en hydrogène dans le matériau quand la température du substrat augmente.

Au mois de janvier 2006, après les mesures de la température qu'on a vues dans le paragraphe III.8, des séries de dépôts en fonction de la température du substrat ont été réalisées en utilisant la colle d'argent afin d'assurer le contact thermique entre les substrats et le porte-substrat.

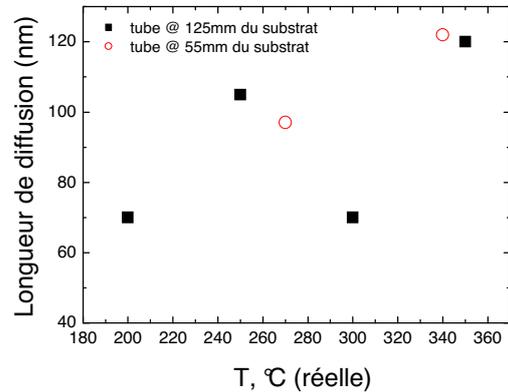
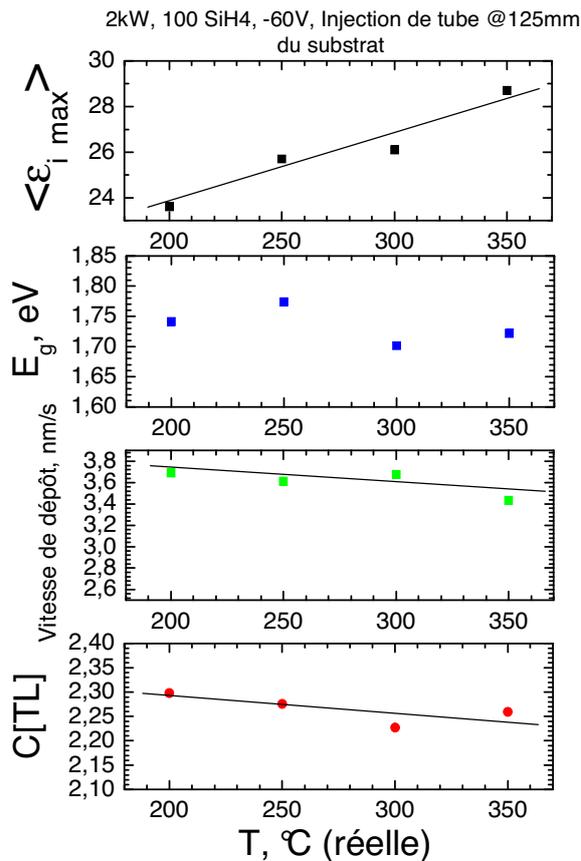


Fig.33 A gauche : les résultats SE des dépôts a-Si:H en fonction de la température du substrat. La colle d'argent a été utilisée afin d'assurer le contact thermique entre les substrats et la plaque chauffante (la plaque de transfert n'a pas été utilisée). A droite : la dépendance de la longueur de diffusion en fonction de la température du substrat pour deux cas : avec le tube d'injection de gaz à 125 mm et à 55 mm du substrat.

La plaque de transfert ainsi que le système de load-lock n'ont plus été utilisés. On a cassé le vide chaque fois qu'on a introduit ou sorti les échantillons du réacteur. La partie gauche de la figure 33 présente la variation des paramètres SE du film en fonction de la température du substrat. L'injection de tube a été utilisée et la sortie du gaz se trouve à 125 mm du PS. Les conditions de dépôt sont 100 sccm SiH₄, 2 kW, -60V RF. La température du substrat varie de 200 °C à 350 °C. La partie droite de la figure montre la dépendance de la longueur de diffusion en fonction de la température du substrat pour deux séries de dépôts : une avec le tube se situant à 125 mm du PS et l'autre avec le tube à 55 mm.

Bien que l'effet de la température sur le gap ne soit pas clair, on observe une augmentation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique quand la température du substrat augmente. En particulier, la valeur maximale de $\langle \epsilon_i \rangle$ des dépôts au-delà de 250°C est très similaire à celle du matériau RF standard ($\langle \epsilon_i \rangle_{max} \sim 25 - 26$). C'est la première fois qu'on obtient un si bon résultat au niveau de $\langle \epsilon_i \rangle$. On voit aussi une diminution légère de la vitesse de dépôt et du facteur C quand la température augmente.

A droite, mis à part le point à 300 °C de la série avec le tube d'injection à 125 mm du PS, pour lequel la longueur de diffusion ne vaut que 70 nm, la tendance commune aux deux séries est une augmentation de la longueur de diffusion avec la température. Cependant, la valeur maximale de la longueur de diffusion de ces deux séries de dépôts (~120 nm) n'est pas plus grande que la longueur de diffusion des dépôts standard (à -60V RF) à des températures plus basses (sans colle d'argent). Cela pourrait s'expliquer par le fait que pendant ces dépôts où les substrats sont collés sur la plaque chauffante, le réacteur est ouvert chaque fois qu'on charge et décharge les échantillons. Le vide initial n'est pas aussi bon que dans le cas où on

utilise le système de load-lock. De plus, la procédure de nettoyage de la colle d'argent après chaque dépôt risque de laisser des impuretés dans le réacteur.

Discussion :

L'augmentation de la température du substrat (quand T est en dessous d'un certain seuil) a des effets importants, parmi lesquels :

- L'amélioration de la mobilité à la surface des radicaux SiH_3 pour que ces radicaux puissent trouver de " bons " sites [21].
- L'amélioration de la diffusion de l'hydrogène atomique dans la zone de croissance pour changer la structure du réseau Si et libérer l'hydrogène en excès.

Cependant, si la température est trop grande, l'hydrogène peut diffuser en dehors du film. Cela crée des défauts (des liaisons pendantes) dans la couche et par conséquent, le matériau devient mauvais en termes de transport électronique. Dans le cas des dépôts dans le réacteur Domex, nous avons observé que jusqu'à 350 °C, il n'a pas de signe de la dégradation du film déposé.

Quand la température est inférieure au seuil auquel l'hydrogène exodiffuse, l'augmentation de la température permet de réduire des liaisons Si-Si faibles dans le réseau Si ainsi que le nombre d'atomes d'hydrogène qui n'appartiennent pas à des liaisons Si-H fortes. Par conséquent, la densité et le désordre du matériau sont améliorés. Le gap du matériau diminue car la quantité de l'hydrogène dans le film diminue.

Cependant, on a vu que pour les dépôts à 150 sccm SiH_4 (injection de point), 1 kW, et -100 V, le gap augmente quand la température augmente. Ceci peut s'expliquer par la façon dont le gap du matériau est calculé. En effet, le gap dans la dispersion Tauc-Lorentz (gap de Tauc) est défini comme valeur de l'énergie des photons à partir de laquelle le coefficient d'absorption est > 0 . Pour les matériaux très désordonnés, où l'extension de la queue de bandes est large, le gap de Tauc est donc petit. On voit que pour le dépôt à 150 sccm SiH_4 , 1 kW, le facteur C est très grand quand la température du substrat est faible. En réalité, C varie de 2 à 2,3 pour les matériaux a-Si:H de bonne qualité ; une valeur de 2,4 à 2,6 caractérise un matériau très désordonné. Quand C est grand, le gap de Tauc est faible et quand la température du substrat augmente, le facteur C diminue, l'extension de la queue de bande devient plus étroite et par conséquent, le gap de Tauc augmente (voir figure 34.a). C'est ce qui s'est produit pour les dépôts à 150 sccm SiH_4 , 1 kW. Pour les dépôts à 100 sccm SiH_4 , 2 kW, -100 V, le facteur C se situe dans la gamme " raisonnable " pour les matériaux a-Si:H. Le gap diminue quand la température du substrat augmente parce que le contenu en hydrogène dans la couche diminue, la courbe du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie se déplace vers la gauche (voir figure 34.b) tandis que la largeur de l'extension de la queue des bandes reste quasiment inchangée.

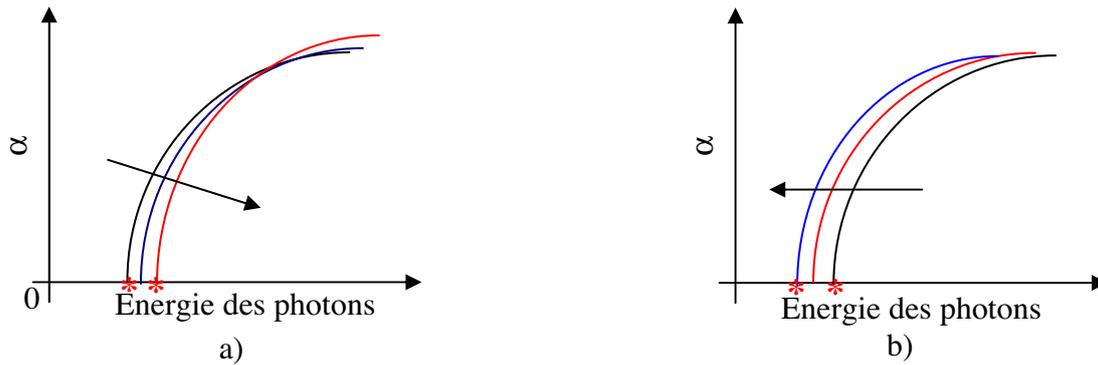


Fig.34 a) Pour les matériaux très désordonnés, le gap de Tauc augmente quand le facteur C diminue parce que la largeur de l'extension de la queue de bande diminue
 b) Pour le a-Si:H qui ont le désordre "raisonnable", le gap de Tauc diminue quand la température du substrat augmente parce que le contenu de l'hydrogène dans le matériau diminue

Dans cette étude sur la température, jusqu'à 350 °C, on a vu que la densité du matériau $\langle \epsilon_{i \max} \rangle$ augmente avec la température. Cependant avec le porte-substrat actuel, on n'a pas pu augmenter la température au-delà de cette valeur. Un nouveau porte-substrat est en cours de réalisation pour qu'on puisse déposer à des températures plus grandes.

10. Importance du contrôle de l'énergie des ions : le rôle de la polarisation RF

Un autre paramètre très important pour les dépôts du a-Si par plasma MDECR est l'énergie des ions qui arrivent à la surface du film en croissance. Cette énergie est déterminée par la polarisation RF du porte-substrat. Pour étudier l'effet de cette dernière, plusieurs séries de dépôts ont été réalisées pour plusieurs états du réacteur Domex. Le tableau 6 présente les conditions de dépôt utilisées. Pour les quatre premières séries (le 5 novembre 2004, le 17 avril 2005, le 20 octobre 2005 et le 18 février 2006) l'injection de gaz a été l'injection de point, le débit du silane et la puissance MO sont de 100 sccm et 2 kW (16 antennes), respectivement.

Echantillon	Température (°C)	Bias RF (V)	Echantillon	Température (°C)	Bias RF (V)
d051104-5	275, nominale	flottant	d201005-3	275, nominale	-10
d051104-4	275, nominale	-10	d201005-2	275, nominale	-20
d051104-3	275, nominale	-20	d201005-4	275, nominale	-30
d051104-2	275, nominale	-30	d201005-1	275, nominale	-60
d051104-1	275, nominale	-40			
			d180206-2	250, réelle	-25
			d180206-3	250, réelle	-41
			d180206-1	250, réelle	-60
			d180206-4	250, réelle	-90
d170405-5	275, nominale	-10			
d170405-4	275, nominale	-20	d050706-1-2	230, réelle	-50
d170405-3	275, nominale	-30	d050706-2-2	230, réelle	-100
d170405-1	275, nominale	-60	d060706-1-2	230, réelle	-150
d170405-2	275, nominale	-100	d060706-2-2	230, réelle	-180

Tab.6 Les séries de dépôts en fonction de la polarisation RF.

La série de dépôts du 5 novembre 2004 a été réalisée quand les parois et les antennes du réacteur étaient couvertes par une couche de silicium amorphe. La série de dépôt du 17 avril 2005 a été réalisée après un nettoyage manuel des antennes. Pendant le nettoyage, toutes les antennes ont été enlevées du réacteur. La série du 20 octobre 2005 a été réalisée après un nettoyage par plasma ($\text{SF}_6 + \text{O}_2$) du réacteur et sur deux types de substrats : verre Corning et verre Corning couvert par une couche de 1000 Å de Cr. Pour ces trois séries de dépôts, la température des substrats a été de 275°C nominale. En utilisant de la colle Ag, on a monté la température des substrats dans la série du 18 février 2006 vers 250 °C (réelle). Dans cette série de dépôt les substrats étaient des verres Corning.

Dans la cinquième série de dépôts (le 5 juillet 2006), l'injection de volume a été utilisée. La configuration du réacteur a également été changée parce que le thermocouple de l'ancien porte-substrat a été cassé. En fait, à partir de juin 2006, on a utilisé un porte-substrat rond de 14,5 cm de diamètre au lieu de l'ancien porte-substrat carré. Puisque la taille du porte-substrat a été réduite, la configuration des antennes a aussi été modifiée. Au lieu d'utiliser 16 antennes en réseau carré, on a utilisé 7 antennes : 6 placées aux sommets d'un hexagone et la septième placée au centre de l'hexagone. La distance entre le centre et chaque sommet est de 8 cm. Les polarités des aimants des antennes périphériques sont identiques et elles sont opposées à la polarité de l'aimant de l'antenne centrale. La distance entre les aimants et le porte-substrat est de 14 cm. Grâce à l'indépendance des antennes (chapitre 1, 2) et à l'effet du confinement électronique, ce changement de configuration des antennes n'affecte pas les propriétés (densité et température électronique) et la composition du plasma. La pression du gaz et du plasma restent toujours dans la gamme < 10 mTorr. Par conséquent, les résultats des études dans cette configuration hexagonales des antennes sont aussi applicables pour la configuration carrée. Dans cette série de dépôts en fonction de la polarisation RF, on a appliqué une puissance MO de 1 kW. Cette puissance est répartie sur 7 antennes et 1 charge. Par conséquent, cela est équivalent à 1 kW sur 8 antennes. La puissance par source de plasma (antenne) est donc identique au cas de 2 kW sur 16 antennes. Le débit de silane et la température des substrats de verre Corning ont été de 100 sccm et 230 °C (réelle), respectivement.

Les échantillons sont examinés ensuite par des mesures d'ellipsométrie (SE) ex-situ, des mesures de longueur de diffusion (au LGEP), et des mesures de FTIR ont été réalisées pour les séries du 5 novembre 2004 et du 5 juillet 2006. La figure 35 présente la variation de la vitesse de dépôt et de la rugosité du film en fonction de la valeur absolue de la polarisation RF du porte-substrat. Puisque la tendance de la variation des paramètres SE pour les dépôts sur verre chromé est identique que celle pour les dépôt sur verre, on ne présente ici que les résultats des mesures SE des films sur verre Corning. Afin de faciliter la vue, on a remplacé le point " flottant " de la polarisation RF de la série du 05/11/04 par la valeur 0 V. On doit comprendre ici que 0 V signifie flottant (sans polarisation).

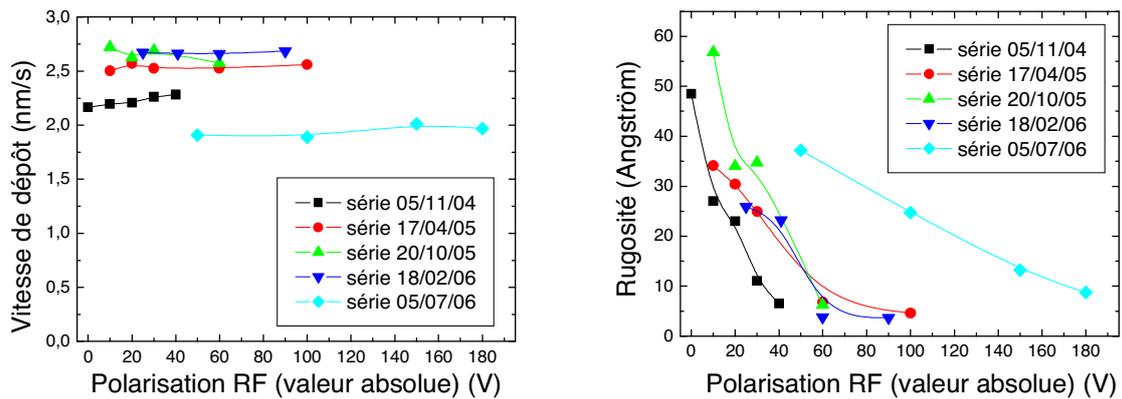


Fig.35 La vitesse de dépôt et la rugosité des films sur du verre Corning en fonction de la polarisation RF

Dans la série du 5 juillet 2006, la distance entre les antennes et le porte-substrat est de 14 cm qui est la plus grande parmi ces cinq séries de dépôt. Ceci explique pourquoi la vitesse de dépôt de cette série est la plus faible. Les vitesses de dépôt pour les trois séries : 17/04/05, 20/10/05 et 18/02/06 sont comparables. Elles sont un peu plus grandes que la vitesse de dépôt de la série du 05/11/04 peut-être à cause de la procédure de nettoyage des antennes et de l'injection de gaz pendant laquelle, les distances entre les antennes et le porte-substrat ainsi qu'entre les antennes et l'injection de gaz peuvent être un peu modifiées.

Malgré la différence de la vitesse de dépôt, on observe un point commun pour les 5 séries de dépôts : la variation de la polarisation RF ne joue pas un rôle important sur la vitesse de dépôt. Par exemple, pour la série du 17/04/05 ou du 05/07/06, la polarisation RF varie dans une gamme très large, de -10 V à -100 V et de -50 V à -180 V mais la vitesse de dépôt reste quasiment identique.

Cependant, la polarisation RF (l'énergie des ions) joue un rôle très important sur l'épaisseur de la couche de rugosité du film. Sur la figure 35, on voit qu'elle diminue quand la polarisation RF augmente. En dessous de -60V (de flottant à -60V), elle dépend fortement de la polarisation RF. Au-delà de -60V (de -60V à -100V), elle est très peu affectée par la polarisation RF (séries du 17/04/05 et du 18/02/06). Cependant, dans la série du 05/07/06, elle diminue encore quand la polarisation RF varie de -100 V à -180 V.

La figure 36 présente la dépendance de la valeur maximale de $\langle \epsilon_i \rangle$ et la dépendance du facteur C déduits à partir des mesures d'ellipsométrie en fonction de la polarisation RF. Encore une fois, il faut noter que le point "0" correspond à la situation "sans bias" (ou flottant).

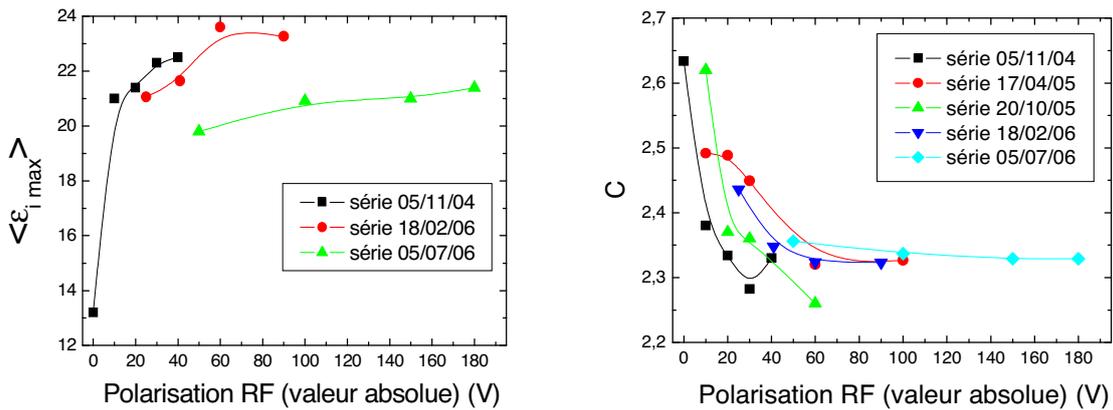


Fig.36 Le maximum de $\langle \epsilon_i \rangle$ et le facteur C en fonction de la polarisation RF. Les substrats sont des verres Corning

La valeur maximale de $\langle \epsilon_i \rangle$ qui représente la densité du matériau, augmente fortement avec la polarisation RF (V_{RF}) dans la gamme $0 < V_{RF} < 60$ V. On observe une saturation de $\langle \epsilon_i \rangle_{\max}$ pour toutes les cinq séries quand V_{RF} est grand. Par exemple, pour la série du 05/07/06, les valeurs de $\langle \epsilon_i \rangle_{\max}$ sont très proches quand V_{RF} varie de -100 V à -180 V. A propos du paramètre de désordre C, au-dessous de -60 V, il diminue fortement quand V_{RF} augmente ; au-delà de -60V, il sature.

La figure 37 présente la variation du gap de Tauc et la variation de la longueur de diffusion en fonction de la polarisation RF. La tendance commune aux 5 séries est qu'au-delà de -20V, le gap augmente avec V_{RF} . Quand V_{RF} est faible (-10V, par exemple), le gap est aussi grand. Pour la longueur de diffusion, au-dessous de -60V, elle augmente fortement avec V_{RF} . De -60V à -90V, elle ne varie quasiment pas. Au delà de 100V, elle diminue quand V_{RF} augmente.

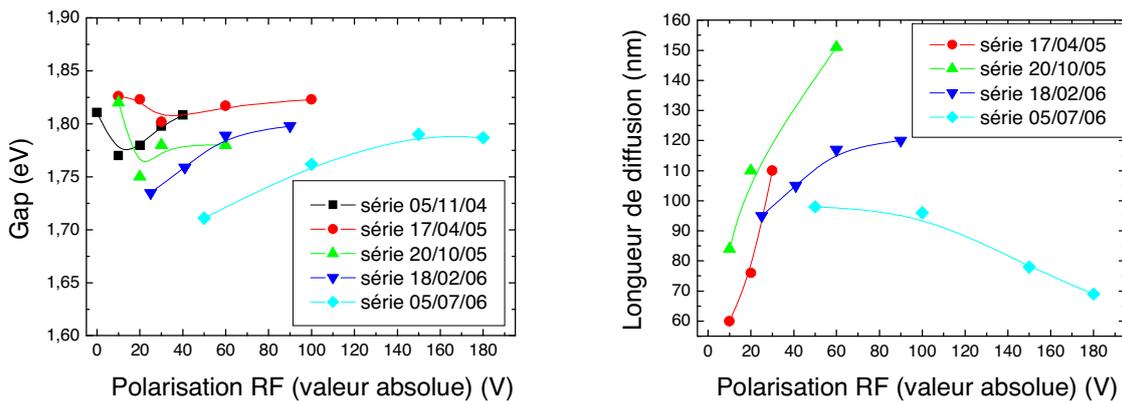


Fig.37 Le gap (déduit à partir des mesures SE) et la longueur de diffusion en fonction de la polarisation RF. Les substrats sont des verres Corning.

A partir des mesures de SE et de longueur de diffusion, on peut tirer quelques informations :

- La polarisation RF aide à densifier le matériau déposé par plasma ECR dans le réacteur Domex.

- A partir de -20V, le gap du matériau augmente avec le bias.
- Les propriétés de transport électronique sont améliorées quand le bias augmente de -10V à -60V.
- De -60V à -90V, les paramètres SE ainsi que la longueur de diffusion ne varient que très peu.
- Au-delà de -100V, la longueur de diffusion diminue quand le bias augmente.

Les ions énergétiques sont donc nécessaires pour densifier le matériau ainsi que pour améliorer le transport électronique. Cependant les ions de très grandes énergies risquent de créer les défauts dans le matériau [15] et endommagent donc les propriétés du transport électroniques.

Afin de mieux comprendre pourquoi le gap augmente avec la polarisation RF, des mesures de FTIR ont été faites à Seneffe (Belgique) par l'équipe de Dow Corning. Les résultats sont montrés dans la figure 38. Dans cette figure, la partie gauche montre les spectres pour la série du 05/11/04 tandis que la partie droite montre les spectres de la série du 05/07/06. Les valeurs de la polarisation RF dans les parenthèses (série du 05/11/04) sont des valeurs absolues. A cause de l'irrégularité du profil du spectre de pour le porte-substrat flottant (le point « 0V » dans toutes les figures jusqu'ici), la mesure a été répétée et on a obtenu deux spectres identiques (d051104-5 et d051104-5bis).

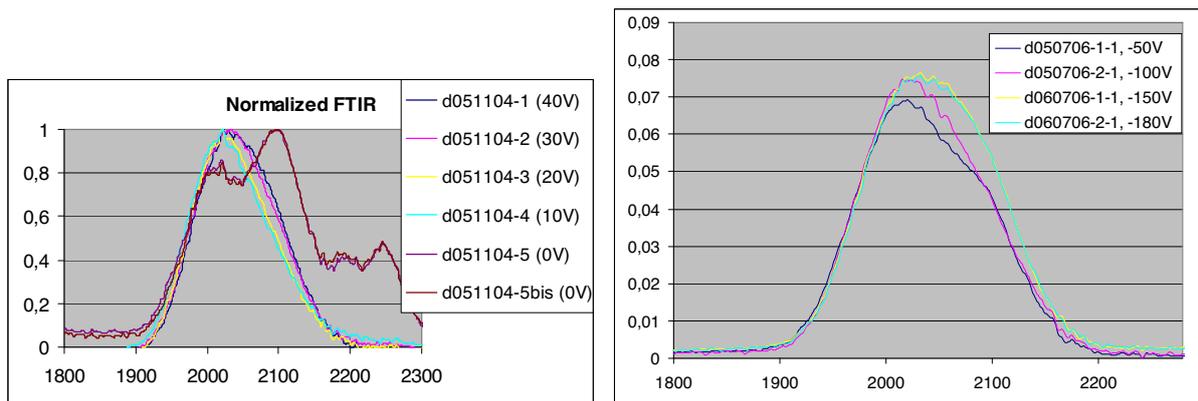


Fig.38 Les spectres FTIR des séries du 05/11/04 et du 05/07/06

Le chapitre 2 a montré que parmi les ions dans un plasma de silane pur dans le réacteur Domex, l'hydrogène domine tous les autres. Quand la polarisation RF augmente, la possibilité de pénétrer profondément puis rester dans la couche pour les ions de l'hydrogène augmente. Par conséquent, la quantité d'hydrogène dans le film augmente. Cela se traduit par une augmentation de l'amplitude du pic à 2100 cm^{-1} et par une augmentation de la somme des surfaces des deux pics, à 2000 cm^{-1} et à 2100 cm^{-1} . En général, le pic à 2000 cm^{-1} représente les liaisons Si-H et le pic à 2100 cm^{-1} représente les liaisons Si-H₂ dans le film, le rapport entre la surface du pic à 2100 cm^{-1} et la somme des surfaces des deux pics détermine le paramètre de microstructure du film tandis que la somme :

$$[\text{SiH}] + [\text{SiH}_2]$$

où [] signifie la surface du pic, représente qualitativement le contenu en hydrogène dans la couche. Cependant, d'après R.A. Street [16] dans un matériau riche en hydrogène, les liaisons

Si-H peuvent aussi contribuer au signal FTIR à 2100 cm^{-1} . Cela implique que l'augmentation du pic à 2100 cm^{-1} quand la polarisation RF augmente ne doit pas toujours être reliée à l'augmentation du nombre de liaisons Si-H₂. Elle peut ne représenter que l'augmentation de la concentration en hydrogène dans le film déposé.

La figure 39 montre le rapport entre les deux pics SiH₂ et SiH ainsi qu'une estimation qualitative du contenu en hydrogène dans la couche en fonction de la polarisation RF pour les deux séries de dépôt.

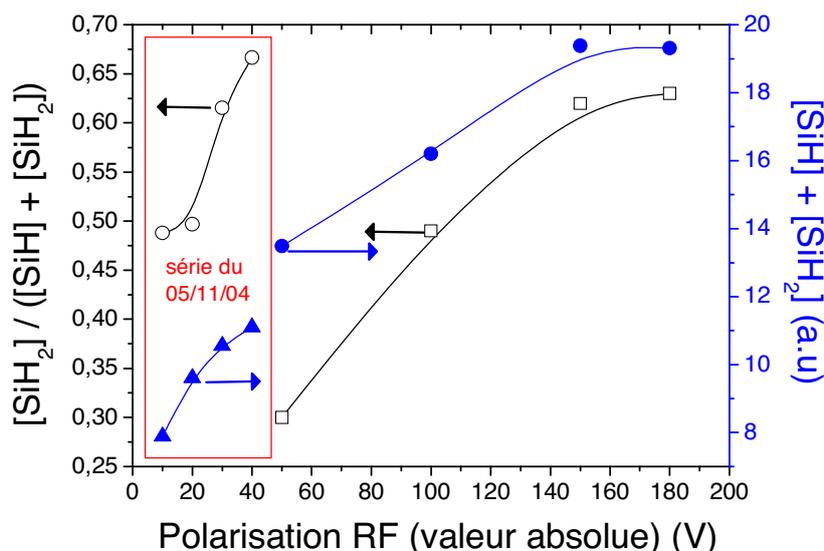


Fig.39 Le rapport $[SiH_2] / ([SiH] + [SiH_2])$ et l'estimation du contenu en hydrogène dans le film en fonction du bias RF.

Puisque l'épaisseur des couches des deux séries de dépôt est différente, l'estimation du contenu en hydrogène pour la série du 05/11/04 est corrigée par un facteur égal au rapport entre les épaisseurs moyennes des deux séries. Cela nous permet de comparer le contenu en hydrogène des deux séries.

Le point à 0V de la série du 05/11/04 n'est pas représenté dans la figure parce que le spectre présente des pics irréguliers dans l'intervalle $2150-2300\text{ cm}^{-1}$ qui ne permettent pas de le simuler par deux Gaussiennes. Il s'agit d'un a-Si:H très mauvais (voir les résultats des mesures d'ellipsométrie).

Pour les deux séries de dépôt, on observe une augmentation du rapport $[SiH_2] / ([SiH] + [SiH_2])$ et du contenu en hydrogène quand la polarisation RF augmente. Ceci est tout à fait cohérent avec la croissance du gap donné par les mesures SE. Pour la série du 05/07/06, les courbes saturent quand la valeur absolue de V_{RF} est supérieure à 150V. Ceci correspond très bien à la saturation du gap (figure 37) quand V_{RF} varie de -150V à -180V.

A partir des observations précédentes, on peut analyser le rôle des ions, dont la plupart sont des ions d'hydrogène, comme suit :

- Pour les dépôts sans polarisation RF, l'énergie des ions est faible. Dans le chapitre 2 nous avons montré que dans le plasma de silane, la proportion

d'espèces à grand coefficient de collage (SiH , Si , SiH_2 et les ions SiH_x^+) est grande. Une partie importante des atomes Si du réseau a-Si du film déposé est donc formée directement à partir de ces espèces. Les ions de l'hydrogène n'ont pas suffisamment d'énergie pour détruire les liaisons Si-Si faibles. Par conséquent, le matériau présente un grand désordre, une grande porosité. Ceci résulte en un grand gap, et un mauvais transport électronique.

- Quand la polarisation RF augmente, les ions d'hydrogène ont suffisamment d'énergie pour casser les liaisons faibles. La densité, le désordre du matériau et les propriétés de transport électronique sont donc améliorés. Cependant, plus la polarisation est grande, plus la probabilité pour que les ions de l'hydrogène pénètrent et restent dans la couche est grande. Par conséquent, le contenu en hydrogène et donc le gap du film augmentent avec V_{RF} .
- Quand l'énergie des ions est trop grande (V_{RF} (valeur absolue) > 90 V), le bombardement ionique cause une augmentation de la densité de défauts car les ions détruisent aussi des liaisons Si-Si fortes. Par conséquent, la longueur de diffusion diminue quand le bias augmente à partir de -100 V.
- Il existe donc une gamme optimale pour l'énergie des ions pour que le matériau soit le meilleur possible au niveau des propriétés optiques et électroniques. Dans les conditions qu'on a utilisées habituellement (100 sccm SiH_4 , 2 kW MO), cette gamme optimale de la polarisation RF se trouve autour de -60 V.

11. Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les paramètres importants qui contrôlent la vitesse de dépôt du a-Si:H réalisé dans le réacteur Domex, à savoir, le débit de silane, la distance relative entre l'injection de gaz et les zones ECR, la distance relative entre les aimants et les substrats et aussi la puissance MO. La vitesse de dépôt dépend très peu de la polarisation RF, de la température ou de la pression du plasma tandis qu'elle augmente quasiment linéaire avec le débit de silane. Une vitesse de dépôt de 6 nm/s peut être obtenue facilement dans la condition de dépôt extrême : forte puissance (3 kW), fort débit de silane (200 sccm). Dans la plupart des cas pour cette thèse, les couches a-Si:H intrinsèques des cellules P-I-N ou N-I-P ont été déposées à la vitesse de 2,5 nm/s.

On a également mis en évidence la nécessité du bombardement ionique afin de densifier le matériau, de réduire le désordre et d'améliorer des propriétés de transport. Le bombardement ionique est compris comme la combinaison du nombre d'ions dans le plasma et de leurs énergies quand ils arrivent à la surface du film en croissance. Ces deux paramètres sont importants. Par exemple, à propos du nombre d'ions, pour la même polarisation RF, le matériau déposé à fort débit de silane (150 sccm), faible puissance (1 kW) est plus désordonné que celui déposé dans la condition 100 sccm SiH_4 , 2 kW. Son énergie d'Urbach ainsi que son facteur C (SE) sont plus grands. Par conséquent, la longueur de diffusion qui traduit le transport des trous dans ce matériau est plus faible. A propos de l'énergie des ions, il y a une gamme optimale qui se trouve autour de la valeur -60V de la polarisation RF. Cette gamme de polarisation RF permet de maximiser la longueur de diffusion et de minimiser le désordre du matériau. Quand le nombre d'ions ou leurs énergies sont trop grands (dans le cas

de dépôts à faible débit de silane (50 sccm par exemple) et forte puissance MO (3 kW, par exemple) ou de dépôts à très forte polarisation RF (-100 V, -150 V par exemple)) la densité de défauts est aussi grande. Par conséquent, les propriétés de transport électronique sont dégradées.

Le mauvais contact thermique entre les substrats et le porte-substrat dans les conditions de basse pression du plasma MDECR ainsi que l'importance de la température sur les propriétés optiques et électroniques du a-Si:H déposé à grande vitesse ont été prouvés. Une température suffisamment grande (~250°C) est nécessaire pour permettre la diffusion de l'hydrogène et la mobilité à la surface des radicaux SiH₃ afin d'améliorer la densité et l'ordre du matériau.

Le type d'injection de silane joue aussi un rôle important. L'injection du gaz selon la direction des antennes vers les substrats de façon à ce qu'une partie du silane aille directement sur la surface des substrats a des avantages incontestables : les réactions entre le silane et l'hydrogène du plasma créent les radicaux mobiles SiH₃ qui contribuent à la formation du film et qui aident à le densifier.

La puissance MO et le débit de silane, ou plus précisément le rapport "débit du gaz/puissance" influe aussi sur les propriétés du matériau. Quand ce rapport est grand (fort débit du silane, faible puissance) le matériau déposé a un petit gap, une bonne densité mais son désordre et par conséquent son énergie d'Urbach sont grands. Quand ce rapport est petit, le matériau est plus ordonné, son énergie d'Urbach et son facteur C (SE) sont petits mais le contenu en hydrogène dans le film est grand. Par conséquent, son gap est grand. De plus, cette condition de dépôt donne lieu à un bombardement ionique qui a le nombre d'ions en excès. Par conséquent, la densité de défauts du matériau déposé est grande.

Il existe une condition de dépôt optimale et les études sur le matériau a-Si:H ainsi que sur la performance des cellules ont montré que c'est la condition de dépôt : 100 sccm SiH₄ (injection de point), 2 kW, -60V de polarisation RF, qu'on appelle la condition standard.

On a vu que pour les dépôts dans cette condition standard à basse température (275°C), le matériau déposé a des propriétés électroniques tout à fait similaires à celles du a-Si:H RF PECVD quand l'épaisseur du film est supérieure ou égale à 0,5 µm. Cependant, les propriétés de transport électronique ne sont plus bonnes pour les couches d'épaisseur inférieure ou égale à 0,3 µm. Le fait que la qualité du matériau évolue en fonction du temps de dépôt peut-être expliqué par deux phénomènes. D'une part, la température du substrat augmente avec le temps de dépôt à cause du bombardement ionique. D'autre part, l'état d'équilibre du matériau est obtenu grâce à l'interaction entre le film en croissance et l'hydrogène du plasma [18, 29]. Plus le temps d'interaction, qui est aussi le temps de dépôt, est long, plus la probabilité pour que la structure du film atteigne l'état où son énergie potentielle soit minimale est grande.

La qualité de la couche mince de a-Si:H de Domex peut être améliorée quand la température du substrat est suffisamment grande. On a vu que des valeurs de $\langle \epsilon_{i \max} \rangle$ de 24 ; 26 ou 28 ont été obtenues quand la température du substrat était de 250°C, 300°C ou 350°C. Cependant, dans l'état actuel du réacteur, on doit utiliser de la colle d'argent afin d'améliorer le contact thermique entre les substrats et le porte-substrat. Cette procédure de dépôt n'a pas assuré la propreté du réacteur. Or, comme on le sait, les impuretés dans le réacteur dégradent fortement les propriétés de transport électronique. Par conséquent, on n'a pas vu

d'amélioration nette de la longueur de diffusion. Un nouveau réacteur sera mis en place qui permettra d'obtenir des températures du substrat élevées sans avoir recours à la colle d'argent. On espère qu'avec ce nouveau réacteur, les propriétés de transport électronique des couches minces ($< 0,3 \mu\text{m}$) seront améliorées.

Références

- [1] G. Bruno, P. Capezzuto, et A. Madan, *Plasma deposition of amorphous silicon-based materials*, Academic Press, INC., 1995, preface.
- [2] G. Bruno, P. Capezzuto, et A. Madan, *Plasma deposition of amorphous silicon-based materials*, Academic Press, INC., 1995, chapitre 1
- [3] R.C. Chittick, J.H. Alexander, and H.F. Sterling, *J. Electrochem. Soc.* 116, 77 (1969).
- [4] W.E. Spear and P.G. LeComber, *J. Non-Cryst. Solids* 8-10, 727 (1972).
- [5] W.E. Spear and P.G. LeComber, *Solid State Commun.* 17, 1193 (1975).
- [6] R.A. Street, *Hydrogenated amorphous silicon*, Cambridge University Press, 1991, chap 1.
- [7] D. Weaire (1971), *Phys. Rev. Lett.* 26, 1541.
- [8] M.F. Thorpe, and D. Weaire (1971), *Phys. Rev. Lett.* 26, 1581.
- [9] B. Dré villon, *Prog. Crystal Growth and Charact.* 1993, Vol. 27, pp. 1-87
- [10] D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)*, Vol. 24, 636-664, 1935.
- [11] G.E. Jellison Jr., F.A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 371.
- [12] M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik, Z. Kozisek, O. Stika and A. Triska, *Solar Energy Materials*, 8, 411 (1983)
- [13] M. Vanecek, A. Abraham, O. Stika, J. Stuchlik and J. Kocka, *Phys. Stat. Sol.*, 83, 617 (1984)
- [14] A. Triska, J. Kocka and M. Vanecek, *Disordered Semiconductors*, M.A. Kastner, G. Thomas and G.T. Ovshinsky (editors), 1987, Plenum Press, New York
- [15] P. Roca i Cabarrocas, P. Morin, V. Chu, J. P. Conde, J. Z. Liu, H. R. Park, and S. Wagner, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 2942
- [16] R.A. Street, *Hydrogenated amorphous silicon*, Cambridge University Press, 1991, chapitre 2, p44-47.
- [17] A. Gallagher and J. Scott, *Solar Cells* 21 (1987) 147.
- [18] R.A. Street, *Phy. Rev. B* 43 (1991) 2454.
- [19] P. Roca i Cabarrocas, Y. Bouizem, and M.L. Thèye, *Phil. Mag. B* 65 (1992) 1025.
- [20] B.A. Korevaar, C. Smit, A.H.M. Smets, R.A.C.M.M. van Swaaij, D.C. Schram, and M.C.M. van de Sanden, *Proc. of 28th IEEE-PVSC conference*, 2000, pp. 916-919

- [21] A. Matsuda, M. Takai, T. Nishimoto, M. Kondo, *Solar Energ. Mater. Solar Cells* 78 (2003), 3-26.
- [22] D. Daineka, V. Suendo, P. Roca i Cabarrocas, *Thin Solid Films* 468 (2004) 298– 302.
- [23] M. Meaudre, R. Meaudre, R. Butté, S. Vignoli, C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 946
- [24] J.P. Kleider, M. Gauthier, C. Longeaud, D. Roy, O. Saadane, R. Brüggemann, *Thin Solid Films* 403-404 - pages 188-192, 2002.
- [25] Foncuberta i Morral A and Roca i Cabarrocas P 2001 *Thin Solid Films* **383** 161
- [26] D. Roy, C. Longeaud, O. Saadane, M.E. Gueunier, S. Vignoli, R. Butté, R. Meaudre, M. Maudre, *J. Non-Cryst. Solids* 299-302 (2002) 482.
- [27] R. Butté, S. Vignoli, M. Meaudre, R. Meaudre, O. Marty, L. Saviot, and P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* 266-269 (2000) 263
- [28] M.E. Guenier-Farret, C. Bazin, J.P. Kleider, C. Longeaud, P. Bulkin, D. Daineka, T.H. Dao, P. Roca i Cabarrocas, P. Descamps, T. Kervyn de Meerendre, P. Lempoel, M. Meaudre and R. Meaudre, *J. Non Cryst. Solids* 352 (2006), pp. 1913-1916
- [29] R.A. Street, *Phy. Rev. B* 44 (1991) 10 610.
- [30] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi* 15 (1966) 627.
- [31] H. Curtins and M. Favre, *Amorphous silicon and related materials* (pp.329-363), edited by Hellmut Fritzsche, World Scientific Publishing Company, 1988.

Chapitre 4

Silicium microcristallin déposé dans le réacteur MDECR Domex

I. Introduction

Historiquement, le premier dépôt de $\mu\text{-Si:H}$ a été réalisé en 1968 par Veprek et al. [1] par transport chimique en utilisant un plasma RF d'hydrogène. La technique de dépôt consiste à placer de la poudre de silicium cristallin sur l'électrode à la masse, et à l'exposer à un plasma d'hydrogène qui la grave. La phase gazeuse produite contient des radicaux de silane fortement dilués dans l'hydrogène, qui diffusent à travers la décharge et mènent au dépôt de silicium microcristallin. Encore aujourd'hui, les mécanismes de croissance de ce matériau sont l'objet de controverses. De plus, il n'existe pas de silicium microcristallin standard. C'est un matériau hétérogène, constitué de cristallites de taille 5-50 nm en général [2], avec souvent une phase amorphe, du vide et de l'hydrogène faiblement lié dans les joints de grains [3].

Depuis que R. Flückiger et al. de l'équipe IMT de Neuchâtel [4] ont démontré que $\mu\text{-Si:H}$ peut être utilisé comme couche active dans les cellules solaires p-i-n, la recherche photovoltaïque sur ce matériau s'est considérablement accélérée. Cependant, le potentiel le plus important des cellules microcristallines est dans des structures tandem avec des cellules en silicium amorphe. La même équipe de l'IMT a montré pour la première fois en 1996 que la combinaison d'une p-i-n amorphe avec une autre microcristalline peut conduire à des hauts rendements de conversion photovoltaïque (rendement stable $\sim 12\%$) [5, 6]. En fait, du point de vue optique, bien que le coefficient d'absorption du $\mu\text{-Si:H}$ soit plus faible (d'un facteur 3 à 10 en général [8]) que celui du a-Si:H dans le domaine du visible et du proche infrarouge, son faible gap de mobilité ($\approx 1,4$ eV) permet d'absorber une plus grande partie du spectre solaire. Une combinaison de deux cellules à base de a-Si:H et $\mu\text{-Si:H}$ permet donc d'élargir le domaine spectral et donc d'améliorer l'absorption de la structure. De plus, l'ensemble de la structure reste compatible avec la technologie du a-Si:H, en effet, le $\mu\text{-Si:H}$ peut être produit par la même technique que pour a-Si:H.

L'avantage crucial du $\mu\text{-Si:H}$ par rapport au a-Si:H est sa stabilité sous éclairage [5, 7]. La stabilité du $\mu\text{-Si}$ dépend de la fraction cristalline de la couche et d'après les études de Hamma [7, 9], à partir de 60% de fraction cristalline les propriétés des couches sont stables sous éclairage. Cependant à cause de son faible coefficient d'absorption, une épaisseur de l'ordre 1-4 μm est nécessaire pour l'utilisation du $\mu\text{-Si:H}$ comme couche active dans une structure p-i-n (ou n-i-p). Par conséquent, la vitesse de dépôt du $\mu\text{-Si:H}$ devient un paramètre critique pour réduire le coût de production.

Dans les études de caractérisation du plasma (chapitre 2) nous avons montré qu'un plasma MDECR de silane est très riche en hydrogène, le rapport $[\text{SiH}^*] / [\text{H}_\alpha]$ est très faible dans les conditions de forte puissance MO. C'est exactement la condition nécessaire pour le

dépôt de $\mu\text{c-Si}$. En effet, il est admis que l'hydrogène est très important pour former le $\mu\text{c-Si:H}$ [10 – 12]. Bien que le rôle précis de l'hydrogène soit toujours sujet à débat, il est établi que l'hydrogène peut diffuser dans le volume de la couche où il cristallise la phase amorphe [13] et où il peut se recombinaison pour former du H_2 . Ceci est une réaction exothermique qui chauffe localement la matrice de silicium et qui permet donc sa cristallisation (recuit chimique). L'hydrogène peut aussi passiver la surface et donc permettre aux radicaux de diffuser vers un site plus favorable [14, 15]. En général, pour les dépôts de $\mu\text{c-Si:H}$ par plasma RF à couplage capacitif, on utilise du silane fortement dilué dans l'hydrogène (de l'ordre de 5%) [12].

La forte densité électronique (donc grande vitesse de dépôt), la facilité avec laquelle on peut augmenter la taille du réacteur, et la richesse en hydrogène font du plasma MDECR de silane un bon candidat pour la production de $\mu\text{c-Si:H}$ au niveau industriel. Dans la suite nous allons étudier l'influence des paramètres de dépôt (débit de silane, puissance MO, bias RF, pression et température du substrat) sur les propriétés du $\mu\text{c-Si:H}$ déposé dans le réacteur Domex. Nous allons aussi discuter les mécanismes de croissance de ce matériau dans le cas du plasma MDECR à la fin du chapitre.

II. Résultats

Tous les dépôts ont été faits sur verre Corning de $2,5*2,5*0,1 \text{ cm}^3$ et avec du silane pur (sans dilution dans l'hydrogène). Pour déterminer la vitesse de dépôt ainsi que la fraction cristalline de la couche, des mesures d'ellipsométrie ex-situ et de Raman ont été utilisées. La vitesse de dépôt a été calculée à partir des analyses SE. La fraction cristalline est donnée par les analyses SE et de Raman tandis que la fraction amorphe est donnée par les analyses SE.

Un laser He-Ne de longueur d'onde de 633 nm a été utilisé pour les mesures de Raman. Les spectres obtenus ont été simulés avec trois gaussiennes (figure 1). Le pic autour de 480 cm^{-1} est lié à la phase amorphe du matériau, le pic autour de 520 cm^{-1} est lié à la phase cristalline et un troisième pic intermédiaire ($500\text{-}514 \text{ cm}^{-1}$) est associé à des nanocristaux de petite taille ou à des " grain boudaries " [16-18]. La fraction cristalline F_c est calculée à partir de $F_c = (A_1 + A_2) / (A_1 + A_2 + A_3)$ où A_1 , A_2 , A_3 sont les intégrations des pics associés à la phase cristalline ($\sim 520 \text{ cm}^{-1}$), intermédiaire ($500\text{-}514 \text{ cm}^{-1}$) et amorphe ($\sim 480 \text{ cm}^{-1}$), respectivement (figure 1a).

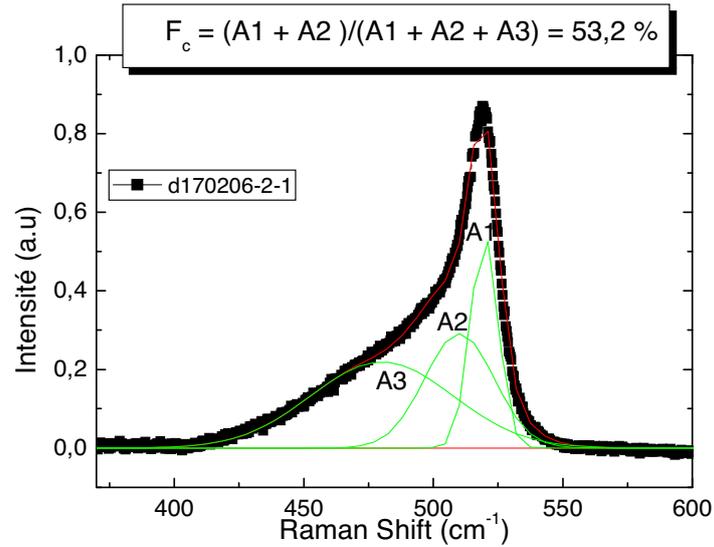
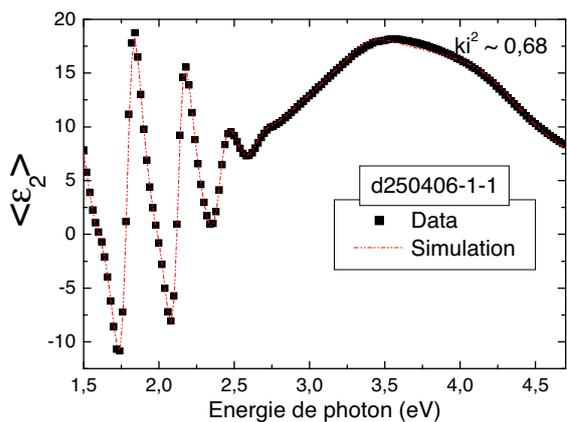


Fig.1a Exemple d'analyse d'un spectre Raman de $\mu\text{c-Si:H}$ avec trois gaussiennes.

Il y a aussi des auteurs qui utilisent le rapport entre l'intensité du pic à $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ et celle du pic à $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ pour estimer la cristallisation du matériau [19]. Dans ce chapitre, nous allons présenter parfois les deux estimations.

Pour l'analyse des spectres d'ellipsométrie du $\mu\text{c-Si:H}$ nous avons souvent utilisé un modèle à trois couches (figure 1b). Le matériau $\mu\text{c-Si:H}$ est simulé comme un mélange de cristallites de petite taille ($\sim 10 \text{ nm}$) qui sont décrites par la référence P-si.ud_jel.ref de Jellison [34], d'une phase amorphe et de vide (voir couche "Volume" dans le tableau dans la figure 1b, par exemple). La couche de surface est une couche de rugosité et la couche d'interface est souvent une couche amorphe qui est initialement formée sur le verre, avant la croissance de la couche $\mu\text{c-Si:H}$ (voir la partie 6 de ce chapitre). Dans certaines conditions de dépôt, cette couche d'interface peut être absente.



	d250406-1-1
Rugosité	7 nm Fc = 47% Fv = 44%
Volume	277 nm Fc=65%, Fa=30%, Fv=5%
Interface	62 nm Fa=95,5%; Fv=4,5%
	Verre Corning

Fig.1b Analyse d'un spectre d'ellipsométrie du $\mu\text{c-Si:H}$ avec un modèle à 3 couches

1. Influence du débit de silane

Dans le chapitre 3 nous avons montré que la vitesse de dépôt du a-Si:H augmente linéairement avec le débit de silane. L'augmentation du débit de silane peut donc aussi être une solution pour atteindre des grandes vitesses de dépôt pour $\mu\text{-Si:H}$. Nous avons réalisé une série de dépôts en fonction du débit de silane (tableau 1). La puissance MO, le bias RF, la pression du gaz et la température étaient respectivement de 3,5 kW (16 antennes), -30 V, 13 mTorr, et ~ 230 °C. De la colle d'argent a été utilisée pour améliorer le contact thermique entre le substrat et le plateau chauffant.

	SiH ₄ (sccm)	P _{plasma} (mTorr)	Temps de dépôt (s)	V _{dépôt} (Å/s)
D170206-2-1	50	9,08	240	14,7
D200206-2-1	75	11,08	150	19,06
D170506-1-1	100	14,84	120	27,8

Tab.1 Série de dépôt en fonction du débit de silane

Les spectres d'ellipsométrie sont donnés dans la figure 2. Les trois spectres présentent des épaulements à 3,4 et 4,2 eV qui caractérisent la présence de la phase cristalline dans le matériau.

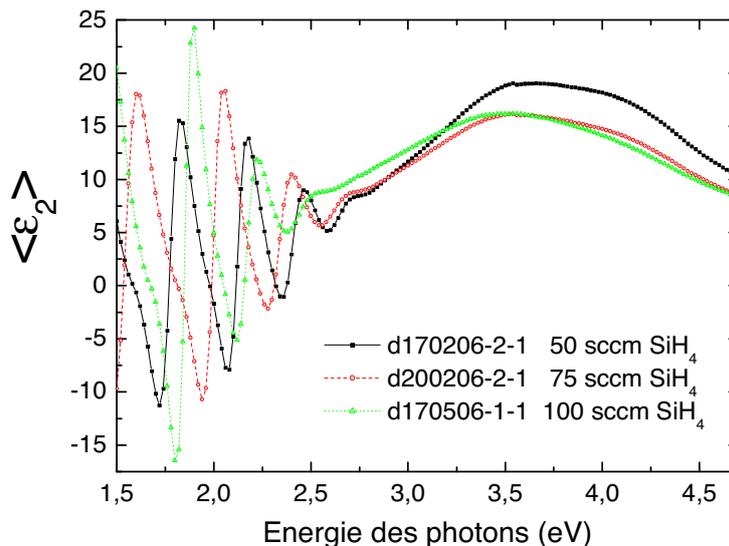


Fig.2 Partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons pour la série de dépôts du tableau 1

La figure 3 montre la vitesse de dépôt en fonction du débit de silane. La vitesse de dépôt augmente presque linéairement avec le débit de silane, de 14,7 Å/s pour 50 sccm à 27,8 Å/s pour 100 sccm. Ce comportement de la vitesse de dépôt est tout à fait similaire à l'observation présentée dans la référence [20]. Dans [20], en utilisant aussi un réacteur MDECR, Bulkin et al. ont aussi observé une dépendance linéaire de la vitesse de dépôt du $\mu\text{-Si:H}$ en fonction du débit de silane et ont atteint une vitesse de dépôt de 7,5 Å/s.

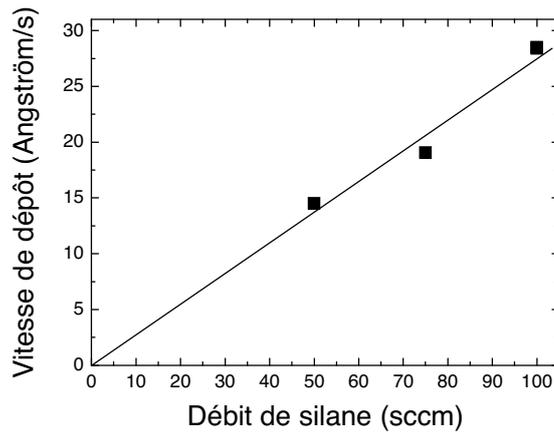


Fig.3 Vitesse de dépôt (Å/s) en fonction du débit de silane

Le tableau 2 et la figure 4 présentent les résultats obtenus à partir des analyses d'ellipsométrie. Pour les débits de 50 et 75 sccm de silane, le silicium microcristallin est obtenu directement sur le substrat tandis qu'à 100 sccm une couche amorphe (couche d'interface) est formée avant la couche $\mu\text{c-Si:H}$.

	50 sccm SiH_4	75 sccm SiH_4	100 sccm SiH_4
Rugosité	8 nm Fc=41%, Fa=28%, Fv=31%	9 nm Fc=31%, Fa=32%, Fv=37%	6 nm Fc=36%, Fa=15%, Fv=49%
Volume	344 nm Fc=67%, Fa=26%, Fv=7%	293 nm Fc=43%, Fa=50%, Fv=7%	279 nm Fc=16%, Fa=84%
Interface	0 nm	0 nm	48 nm 100% aSi

Verre Corning

Tab.2 Résultats des ajustements des spectres d'ellipsométrie pour les dépôts du tableau 1. Fc, Fa, Fv désignent des fractions cristalline, amorphe et du vide, respectivement.

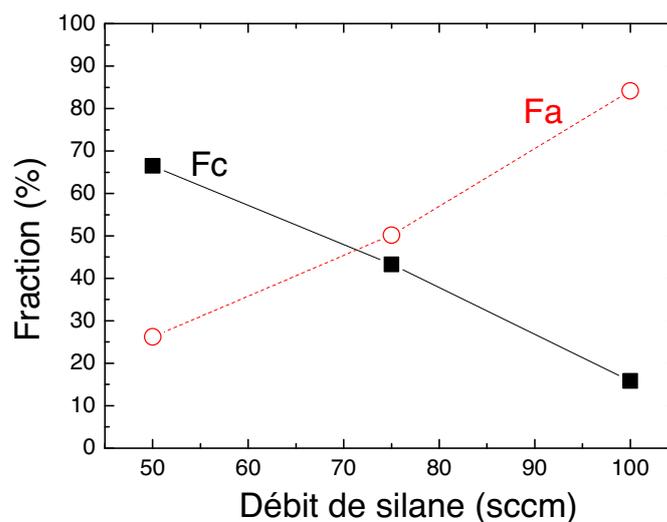


Fig.4 Les fractions volumiques cristalline et amorphe obtenues à partir des analyses d'ellipsométrie des dépôts $\mu\text{c-Si:H}$ en fonction du débit de silane

La fraction cristalline dans la couche de volume diminue quasi linéairement tandis que la fraction amorphe augmente avec le débit de silane (figure 4).

La figure 5 montre les spectres ainsi que les résultats des analyses Raman. A droite de la figure, nous comparons la fraction cristalline F_c qui a été calculée à partir de l'analyse du spectre Raman avec trois gaussiennes (voir figure 1a) et celle obtenue à partir des mesures d'ellipsométrie.

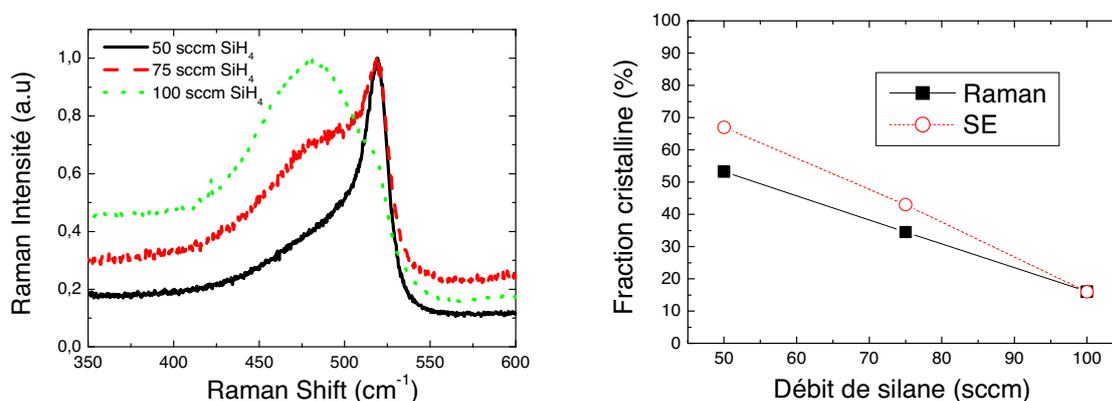


Fig.5 Spectres et résultats des analyses de Raman pour la série de dépôts en fonction du débit de silane.

Les résultats obtenus à partir des mesures de Raman sont cohérents avec les résultats d'ellipsométrie : la fraction cristalline diminue quasi linéairement avec le débit de silane. La valeur de F_c est un peu plus faible que celle obtenue par les mesures d'ellipsométrie pour les dépôts avec 50 sccm et 75 sccm de silane.

En résumé, nous avons montré que le plasma MDECR de silane peut satisfaire l'exigence sur la vitesse de dépôt du $\mu\text{c-Si:H}$. Il suffit d'augmenter le débit de silane pour augmenter la vitesse de dépôt. Cependant, nous avons aussi observé qu'une augmentation de la vitesse de dépôt est suivie par une diminution de la fraction cristalline. Il faut rappeler que la température du substrat a été fixée autour de 230 °C pour cette série de dépôts. Nous verrons dans la partie 5 qu'une augmentation de la température du substrat permet d'améliorer la cristallisation du matériau. En effet, comme on l'a vu dans le chapitre 3, la profondeur de pénétration de l'hydrogène dans la couche en croissance est proportionnelle au coefficient de diffusion et inversement proportionnelle à la vitesse de dépôt ($d \sim D_H/v_{\text{dépôt}}$ [10]). Quand la vitesse de dépôt augmente tandis que D_H ne change pas (la température du substrat a été fixée), l'hydrogène n'a plus le temps de modifier le réseau du silicium. Cela explique pourquoi la fraction amorphe augmente. Une augmentation de la température modifie la longueur de diffusion de l'hydrogène [22-23], le coefficient de diffusion des radicaux en surface et donc le réarrangement local du matériau déposé. Nous reviendrons sur ce point plus loin.

2. Influence de la puissance MO

Dans le chapitre 2, on a montré qu'une augmentation de la puissance MO est suivie par une augmentation du rapport $[\text{H}_\alpha]/[\text{SiH}^*]$ et du courant d'ions. On a vu aussi dans le chapitre 3 que de même que l'hydrogène atomique, les ions jouent un rôle très important pour

le réarrangement du réseau Si de la couche de croissance en diminuant le désordre. Il a été observé que les ions peuvent contribuer jusqu'à 70% au dépôt du $\mu\text{-Si:H}$ [24]. Une série de dépôts a été faite pour étudier la dépendance de la vitesse de dépôt ainsi que des propriétés du $\mu\text{-Si:H}$ en fonction de la puissance MO.

Trois dépôts avec une puissance MO de 2, 3 et 3,5 kW ont été réalisés. La température des substrats, la polarisation RF, le débit de silane, la pression du gaz et du plasma ont été fixés à 225 °C, -30 V, 50 sccm, ~ 13 mTorr et ~ 9 mTorr, respectivement. Dans ces conditions, la vitesse de dépôt est de $\sim 14,5$ Å/s, indépendamment de la puissance.

Les mesures d'ellipsométrie et de Raman sont montrées dans la figure 6. Le maximum de $\langle \epsilon_2 \rangle$ augmente avec la puissance MO. Les signaux à 3,4 et à 4,2 eV sont aussi plus marqués tandis que la pente (entre 2,7-3,4 eV) du spectre devient plus grande quand la puissance augmente (voir les flèches). Cela indique une augmentation de la fraction cristalline comme on le verra dans les analyses. Les mesures de Raman pour les dépôts à 3 et 3,5 kW présentent des pics à 520 cm^{-1} tandis que pour le dépôt à 2 kW, la bosse autour de 480 cm^{-1} domine le spectre.

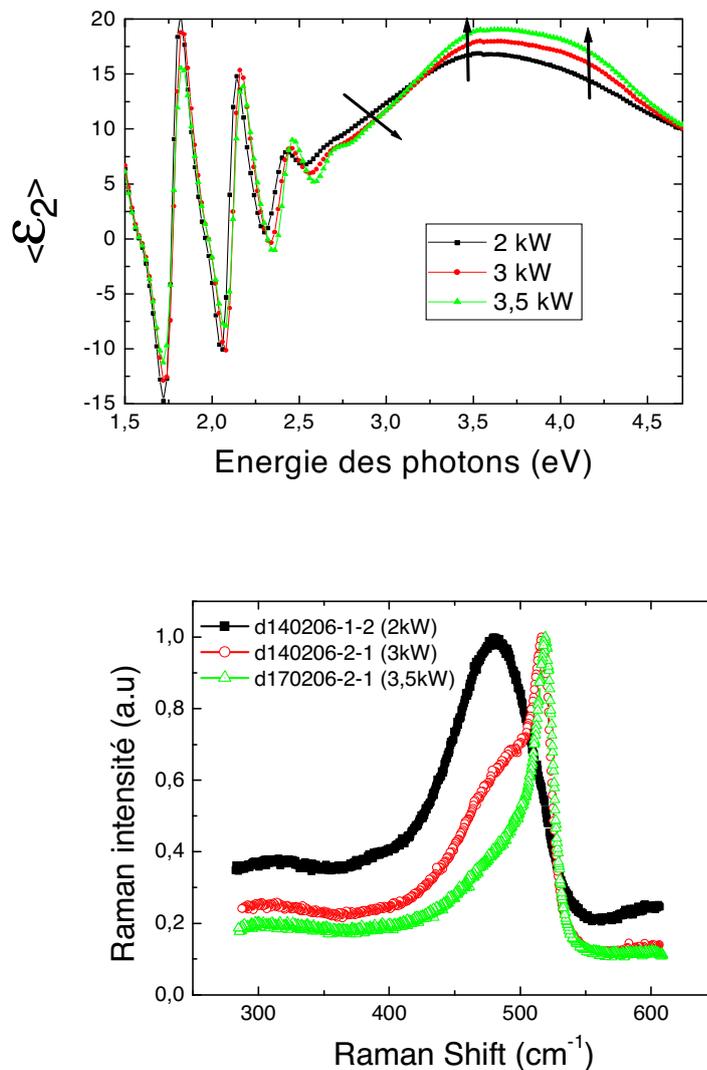


Fig.6 Effet de la puissance MO sur les spectres d'ellipsométrie et de spectroscopie Raman.

Le résultat des analyses d'ellipsométrie est montré dans le tableau 3 :

	2 kW	3 kW	3,5 kW
Rugosité	6,3 nm Fc=28%, Fa=33%, Fv=39%	9 nm Fc=23%, Fa=49%, Fv=28%	8 nm Fc=41%, Fa=28%, Fv=31%
Volume	267 nm Fc=20%, Fa=75%, Fv=5%	303 nm Fc=42%, Fa=55%, Fv=3%	344 nm Fc=67%, Fa=26%, Fv=7%
Interface	84,6 nm Fa=100%	34 nm Fa=97% ; Fv=3%	0 nm

Verre Corning

Tab.3 Données d'ellipsométrie pour les échantillons de la série en puissance MO.

Sauf pour le dépôt à 3,5 kW, on observe que l'interface avec le substrat de verre est amorphe. L'épaisseur de cette couche diminue quand la puissance MO augmente.

Comme dans le cas du a-Si:H (chapitre 3), la vitesse de dépôt du $\mu\text{-Si:H}$ dépend peu de la puissance MO. Il est possible qu'à partir de 2 kW on ait déjà complètement dissocié les 50 sccm de silane dans le réacteur. Cependant, l'épaisseur de la couche amorphe initiale diminue quand la puissance MO augmente. Ceci est probablement dû à l'augmentation de l'hydrogène atomique et ionique avec la puissance, ces éléments aidant à modifier le réseau de silicium de la couche de croissance en volume. La discussion sur les mécanismes de croissance du $\mu\text{-Si:H}$ se trouve à la fin de ce chapitre.

Le tableau 3 et la figure 7 montrent la fraction cristalline et la fraction de la phase amorphe dans le volume du matériau obtenues à partir des mesures d'ellipsométrie en fonction de la puissance MO. La fraction cristalline (F_c) obtenue à partir des mesures de Raman est aussi montrée dans cette figure.

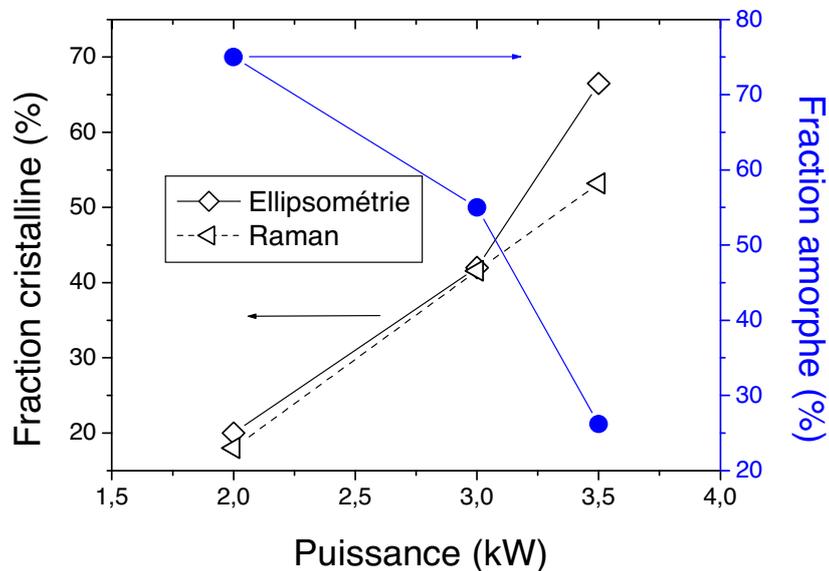


Fig.7 Fraction cristalline et amorphe en fonction de la puissance MO

Sur la figure 7 on observe que la fraction cristalline augmente tandis que la fraction amorphe diminue quand la puissance augmente. Les valeurs de la fraction cristalline obtenues

à partir des mesures de Raman sont un peu plus faibles que celles obtenues par les analyses d'ellipsométrie parce que la mesure de Raman est sensible à toute l'épaisseur du film.

Des mesures de conductivité ont été également effectuées et le résultat est montré dans la figure 8. Cette figure montre la conductivité à l'obscurité en fonction de l'inverse de la température ($\sigma(T^{-1})$). Les valeurs de l'énergie d'activation E_a et de la conductivité à température ambiante (σ_{dark}) sont aussi données.

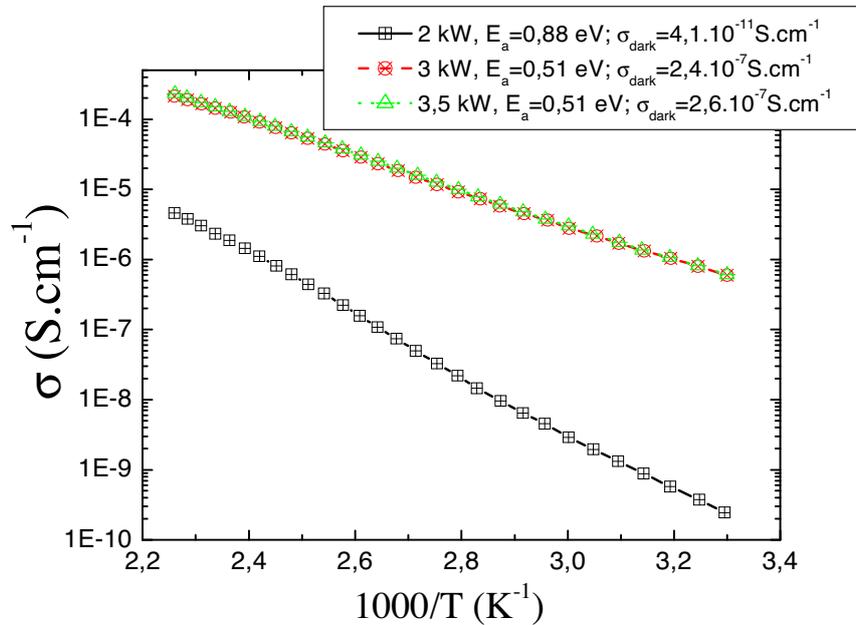


Fig.8 Mesures de conductivité des échantillons de la série en puissance MO

Le dépôt à 2 kW, dont la fraction cristalline est inférieure à 20%, présente une énergie d'activation de 0,88 eV et une conductivité de $4 \cdot 10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$, ce qui correspond aux ordres de grandeur caractéristiques du a-Si:H. Cela prouve qu'une fraction cristalline de 20% n'est pas suffisante pour changer les propriétés de transport électronique du matériau. L'énergie d'activation des dépôts à 3 et à 3,5 kW est de 0,51 eV et la conductivité à l'obscurité est de $2 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ (voir fig.8). Ces valeurs d'énergie d'activation et de conductivité sont bien dans la gamme caractéristique du $\mu\text{-Si}$ avec une fraction cristalline supérieure à 40% [25, 26].

En résumé, une augmentation de la puissance MO augmente la densité d'hydrogène atomique (mesure OES) et ionique (mesure du courant d'ions, chapitre 2) tandis que le nombre total des espèces à base de silicium reste inchangé (la vitesse de dépôt ne dépend pas de la puissance MO). Par conséquent, la fraction cristalline du matériau augmente et l'épaisseur de la couche amorphe initiale diminue quand la puissance MO augmente. Il est possible que le flux d'ions joue un rôle important sur la croissance et les propriétés du matériau. L'effet des ions est compris comme le produit du nombre d'ions et leur énergie. Une augmentation de la puissance MO augmente le nombre d'ions mais ne change pas leur énergie qui est déterminée par la polarisation du porte-substrat. Dans la partie suivante, nous allons étudier le rôle de l'énergie des ions sur les propriétés du $\mu\text{-Si:H}$.

3. Influence de l'énergie des ions

L'effet des ions sur la structure et les propriétés optiques et électroniques du silicium microcristallin déposé par PECVD a été étudié depuis des années. Cependant c'est encore un sujet ouvert. D'une part, le bombardement ionique peut aider à densifier le matériau [27, 28] car les ions fournissent l'énergie aux espèces réactives pour qu'elles puissent trouver des sites favorables à leur incorporation au film en cours de croissance [29]. On a vu cet effet dans le chapitre 3. D'autre part, il peut créer aussi des défauts [30] et dégrader les propriétés électroniques du matériau. Or, l'importance de la contribution des ions à la croissance du $\mu\text{c-Si:H}$ est incontestable [24, 31, 32]. Afin d'étudier l'effet de l'énergie des ions, on a effectué une série de dépôts en fonction de la polarisation RF (V_s) appliquée au porte-substrat. On a fait varier le potentiel V_s de -60 V jusqu'au potentiel flottant (sans polarisation RF) (tableau 4). Le débit de silane, la température des substrats, la puissance MO, et la pression du gaz ont été fixés à 50 sccm, 225 °C, 3 kW et 5,1 mTorr, respectivement. Le temps de dépôt a été de 240 s pour tous les échantillons. La vitesse de dépôt est donnée dans le tableau 4.

	Bias RF (V)	Vitesse de dépôt (Å /s)
D170206-1-1	flottant	13,93
D250406-1-1	-8	13,48
D270406-1-1	-15	13,77
D150206-2-1	-30	12,34
D260406-1-1	-60	12,67

Tab.4 Série de dépôts en fonction du bias RF

D'après les mesures avec la sonde plane, dans ces conditions de dépôt, le potentiel du plasma (V_p) et le potentiel flottant sont environ 24 V et 20 V respectivement. L'énergie des ions ($E_{\text{ions}} \sim e*(V_p - V_s)$ où e est la charge de l'électron) varie donc de ~4 eV à ~84 eV. Ici on a supposé que la majorité des ions sont ionisés une fois, leur charge est donc égale à e .

La figure 9 montre les spectres d'ellipsométrie des films déposés. L'énergie des photons est limitée à l'intervalle de 2,5 à 4,5 eV pour plus de clarté. Tous les spectres présentent des épaulements autour de 3,4 et 4,2 eV, sauf le spectre de l'échantillon déposé à -60 V. De plus, à part le fait que le maximum de $\langle \epsilon_2 \rangle$ de l'échantillon déposé à -15 V est plus faible que celui de l'échantillon déposé à -8 V, on observe en général une augmentation du maximum de $\langle \epsilon_2 \rangle$ avec la valeur absolue du bias RF. Ceci confirme que les ions énergétiques aident à densifier le $\mu\text{c-Si}$, tout comme pour le a-Si:H (chapitre 3).

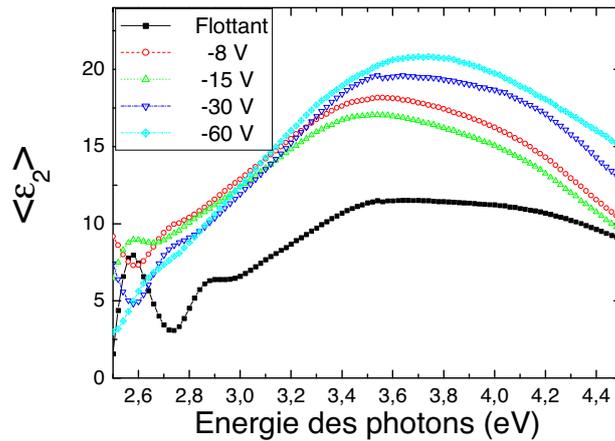


Fig.9 Spectres d'ellipsométrie des échantillons du tableau 4

Le spectre de l'échantillon déposé à -60 V présente une seule bosse large autour de 3,7eV, caractéristique du a-Si:H. L'analyse de ce spectre avec un modèle à 2 couches (volume plus rugosité) utilisé pour le a-Si:H (voir chapitre 3) est donnée dans le tableau 5 :

-60 V (d260406-1-1)

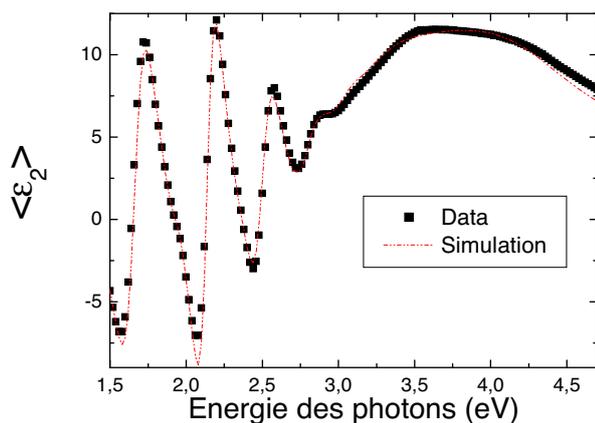
Rugosité	1,2 nm	50% vide	50% a-Si:H
Volume	303 nm	100% a-Si:H ($E_g = 1,85$ eV; $C = 2,13$; $E_0 = 3,7$; $A = 190$; $\epsilon^\infty = 0,99$)	

Verre Corning

Tab.5 Analyse d'ellipsométrie avec une dispersion de Tauc-Lorentz de l'échantillon déposé avec la polarisation RF de -60 V.

Il s'agit ici d'un a-Si:H à grand gap (1,85 eV), avec un paramètre C faible (2,13). Ceci prouve que les ions de très grande énergie (84 eV) détruisent la formation des cristallites. Ce phénomène a été également observé dans la technique de dépôt RF PECVD [32, 33]. La faible valeur du paramètre C peut s'expliquer par le fait que la condition de dépôt avec 3 kW, 50 sccm de silane produit beaucoup d'ions (chapitre 2 et 3) ; ces ions énergétiques (84 eV) aident à densifier le matériau et à réduire le désordre (chapitre 3). Par contre, le nombre d'atomes et d'ions d'hydrogène qui arrivent et qui restent dans le film est aussi grand (voir chapitre 3) et en conséquence, le gap du matériau est grand (1,85 eV).

L'analyse du spectre de l'échantillon déposé sans polarisation RF est donnée dans la figure 10. En fait, comme le matériau est très poreux (le maximum de $\langle \epsilon_2 \rangle$ n'est que $\sim 11,5$), il n'est pas facile de simuler son spectre d'ellipsométrie. On a dû utiliser un modèle à 4 couches : couche d'interface, couche de volume avec des cristallites de grande taille (P-si-as_jel.ref [34]), sous-couche avec les cristallites de petite taille (P-si-ud_jel.ref [34]) et couche de rugosité. Il est impossible de simuler le spectre sans la présence des cristallites de grande taille. La fraction de ces cristallites est indiquée par F_c^* dans le tableau.



Flottant (d170206-1-1)		
Rugosité	13 nm	Fc=19%, Fa=44%, Fv=37%
Sous-couche	109 nm	Fc=48%, Fa=23%, Fv=29%
Volume	166 nm	Fc*=71%, Fv=29%
Interface	47 nm	Fa=82%, Fv=18%
Verre Corning		

Fig.10 Simulation du spectre d'ellipsométrie de l'échantillon déposé sans polarisation RF.

La présence des cristallites de grande taille pour l'échantillon sans polarisation confirme qu'une énergie d'ions excessive réduit la taille des cristallites. Ceci est tout à fait cohérent avec l'étude sur l'influence de l'énergie des ions dans un plasma RF-PECVD à couplage capacitif [32]. On rappelle ici que sans la polarisation RF, l'énergie des ions est environ 4 eV. La contrepartie est la forte porosité du matériau.

Les analyses des autres spectres sont données dans le tableau 6 :

	-8 V	-15 V	-30 V
Rugosité	6,9 nm Fc=47%, Fa=9%, Fv=44%	8,7 nm Fc=43%, Fa=15%, Fv=42%	7,1 nm Fc=42%, Fa=26%, Fv=32%
Volume	277 nm Fc=65%, Fa=30%, Fv=5%	236 nm Fc=82%, Fa=10%, Fv=8%	243 nm Fc=69%, Fa=24%, Fv=7%
Interface	62 nm Fa=95% ; Fv=5%	63 nm Fa=100%	43,4 nm Fa=98% ; Fv=2%
Verre Corning			

Tab.6 Simulations des spectres d'ellipsométrie des échantillons déposés avec la polarisation RF de -8, -15 et -30 V

On a vu que les ions énergétiques de 84 eV (dépôt à -60 V) amorphisent le matériau. Cependant, la présence de l'optimum pour la fraction cristalline à -15 V (voir tab.6) indique qu'avec une énergie modérée, les ions peuvent aider à augmenter la fraction cristalline. Dans notre étude, cette énergie optimale est environ 39 eV, qui correspond à une polarisation RF de -15 V.

La figure 11 montre l'effet de la polarisation RF sur les spectres Raman des films déposés. On observe une bosse large autour de 480 cm^{-1} pour le dépôt à -60 V, caractéristique du a-Si:H. Ceci est parfaitement cohérent avec l'analyse d'ellipsométrie. Les spectres des dépôts à -8, -15 et -30 V sont assez similaires tandis que le spectre du dépôt sans bias RF présente un pic à 520 cm^{-1} avec une largeur plus faible que celle des autres dépôts (-8, -15, -30 V) (voir tableau 7). Ceci indique une taille des cristallites plus grande pour le matériau déposé au potentiel flottant [32, 35-38], en bon accord avec les résultats d'ellipsométrie.

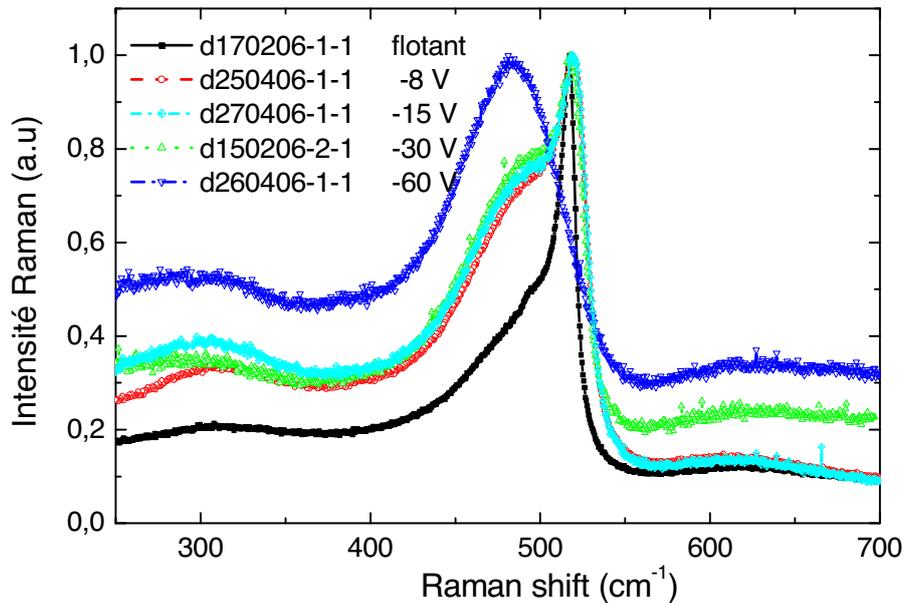


Fig.11 Spectres Raman des échantillons du tableau 4

	Position du pic (cm-1)	Largeur du pic	F _c (%)
Sans bias RF	517,0	7,29	46,4
-8 V	520,76	13,49	34,1
-15 V	520,84	13,34	39
-30 V	519,37	12,0	42

Tab.7 Effet de la polarisation RF sur la position et largeur du pic correspondant à la phase cristalline ainsi que sur la fraction cristalline obtenue des analyses Raman.

Le tableau 7 montre aussi la fraction cristalline des films déposés en fonction de l'énergie des ions. Sauf pour le point à 4 eV (dépôt sans bias), on observe une augmentation de F_c quand l'énergie des ions augmente de 32 eV (-8 V) à 54 eV (-30 V). Cela n'est pas tout à fait cohérent avec les analyses d'ellipsométrie, mais fournit la même information : un bombardement ionique d'énergie modérée peut améliorer la fraction cristalline.

La figure 12 montre l'énergie d'activation et la conductivité à l'obscurité des films déposés. Le film déposé à -60 V présente une énergie d'activation supérieure à 1 eV et une conductivité à l'obscurité inférieure à 10⁻¹² S.cm⁻¹, ce qui caractérise un matériau a-Si:H de grand gap avec des mauvaises propriétés de transport électronique. Le film déposé sans bias RF présente une énergie d'activation de 0,73 eV et une conductivité de 2.10⁻⁸ S.cm⁻¹ qui ne correspondent pas à un bon μc-Si:H. Seuls les dépôts à -8 V et -15 V présentent des énergies d'activation et des conductivités à l'obscurité intéressantes. Cette observation des mesures de conductivité est parfaitement cohérente avec les résultats d'ellipsométrie sur la dépendance de la fraction cristalline en fonction de la polarisation RF. En effet, une augmentation de la fraction cristalline est toujours suivie d'une diminution de l'énergie d'activation et d'une augmentation de la conductivité.

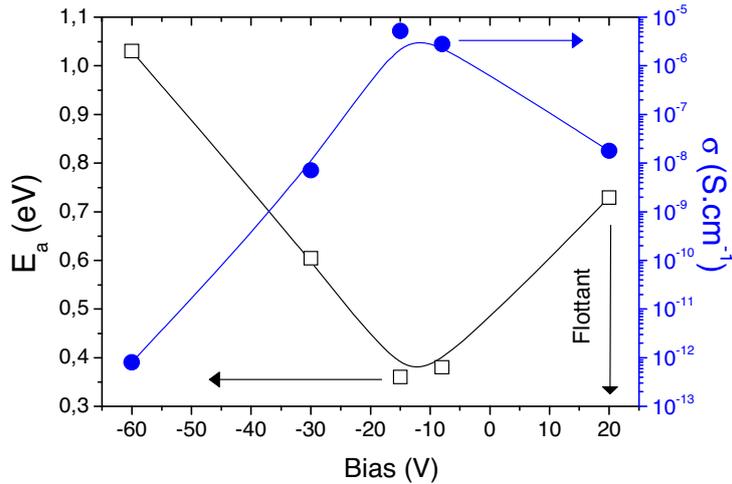


Fig.12 Energie d'activation et conductivité à l'obscurité en fonction de la polarisation RF

En résumé, on a montré que les ions de grande énergie empêchent la formation de la phase cristalline dans la couche de croissance. Pour le dépôt avec les ions de faible énergie, la taille des cristallites augmente. Cependant, le matériau est très poreux et par conséquent, ses propriétés électroniques sont mauvaises. Finalement, un bombardement avec des ions d'énergies modérées (~20 – 40 eV) aide à la fois à densifier le matériau et à améliorer la fraction cristalline du film. Par conséquent, les films déposés dans ces conditions présentent de bonnes propriétés électroniques. Cela souligne encore une fois le rôle très important des ions dans les dépôts du μ c-Si:H.

4. Influence de la pression

Un autre paramètre qui joue sur le flux d'ions est la pression du plasma. En effet, une augmentation de la pression qui est suivie d'une diminution de la température électronique, modifie la densité d'ions dans le plasma (voir les mesures du courant d'ions dans un plasma de silane dans le chapitre 2). De plus, un changement de la pression peut modifier aussi la densité des radicaux de silane et d'hydrogène atomique. Pour étudier l'influence de ce paramètre, on a réalisé une série de 7 dépôts (tableau 8). Le débit de silane, la température des substrats, la puissance MO, la polarisation RF ont été fixés à 50 sccm, 225 °C, 3 kW et -30 V, respectivement. Le temps de dépôt a été de 240 s pour tous les échantillons.

	P_{gaz} (mTorr)	P_{pl} (mTorr)	$V_{\text{dépôt}}$ (Å/s)
D160206-2-1	0,84	2,72	10,17
D160206-1-1	1,93	3,28	10,95
D150206-2-1	5,1	5,1	12,34
D240306-1-1	7	6,21	13,23
D230306-1-1	9,01	7,35	13,92
D140206-2-1	13,02	9,02	14,81
D160206-3-1	18,22	11,54	16,34

Tab.8 Série de dépôts en fonction de la pression du plasma

La figure 13 montre les spectres d'ellipsométrie des films déposés. On observe que de 2,72 mTorr à 6,21 mTorr, l'amplitude de $\langle \epsilon_2 \rangle$ augmente avec la pression, de 6,21 mTorr à 11,54 mTorr, $\langle \epsilon_2 \rangle$ diminue quand la pression augmente (voir les flèches). $\langle \epsilon_2 \rangle$ est maximal pour le dépôt à 6,21 mTorr.

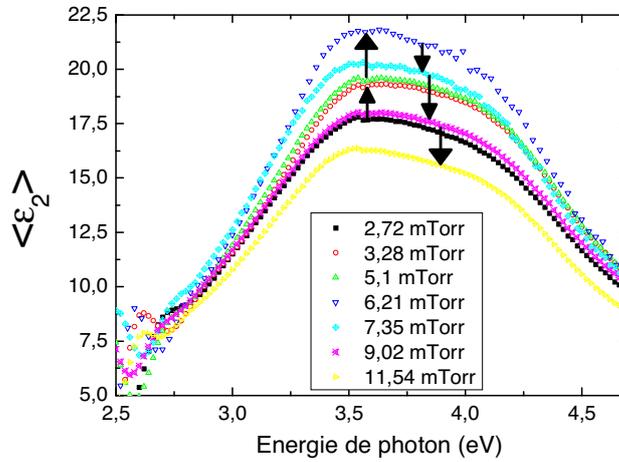


Fig.13 Effet de la pression sur la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique.

Comme on peut voir sur le tableau 8, la vitesse de dépôt augmente quasi linéairement avec la pression. Ce comportement de la vitesse de dépôt est similaire au cas des dépôts sur la cathode dans un réacteur RF PECVD à couplage capacitif [32].

Les épaisseurs des couches d'interface (couche amorphe initiale), de la couche de volume, et de la rugosité (voir le modèle d'ellipsométrie dans la figure 1b) sont tracées dans la figure 14 :

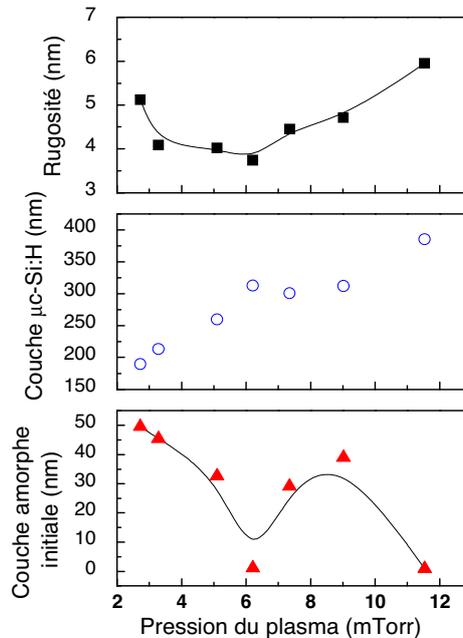


Fig.14 Epaisseurs de la couche amorphe initiale, de la couche de volume et de la couche de rugosité en fonction de la pression

L'épaisseur de la couche amorphe diminue quand la pression augmente, elle est négligeable à 6,21 mTorr, puis elle augmente avec la pression. Cependant, à 11,54 mTorr, elle est de nouveau absente.

L'épaisseur de la couche de rugosité diminue quand la pression augmente, elle atteint le minimum à 6,21 mTorr, puis augmente avec la pression. Sa valeur se situe toujours entre 40 et 60 Å. Dans le chapitre 3, on a vu également que la rugosité d'un film a-Si:H augmente quand la pression est grande.

L'épaisseur de la couche principale augmente avec la pression comme la vitesse de dépôt.

Le fait qu'il existe des valeurs de la pression où la couche amorphe initiale est absente est très intéressant. En fait, dans plusieurs applications du $\mu\text{-Si:H}$, par exemple dans les TFT, on a besoin de films de $\mu\text{-Si:H}$ 100% cristallisés, les plus minces possible pour limiter le "off-current" [39]. Cependant, comme le $\mu\text{-Si:H}$ est un matériau hétérogène, il n'est pas absolument certain que les modèles d'ellipsométrie qu'on a utilisés pour simuler les mesures SE ex-situ soient des solutions uniques. En effet, pour le dépôt à 11,54 mTorr, le film est très poreux ($\langle\epsilon_2\rangle$ faible), par conséquent, χ^2 est supérieur à 2 tandis que pour le dépôt à 6,21 mTorr, $\chi^2 < 1$. Donc, s'il existe une pression optimale où la couche amorphe est absente, il est plus probable que cette pression soit de 6,21 mTorr. Des études in-situ sur la croissance du $\mu\text{-Si:H}$ devront être faites pour vérifier l'existence d'une telle valeur optimale de la pression.

La figure 15 montre la fraction cristalline et amorphe de la couche principale (volume) des films déposés. Si on ne tient pas compte les points à 11,54 mTorr, on observe un maximum pour la fraction cristalline et un minimum pour la fraction amorphe à 6,21 mTorr.

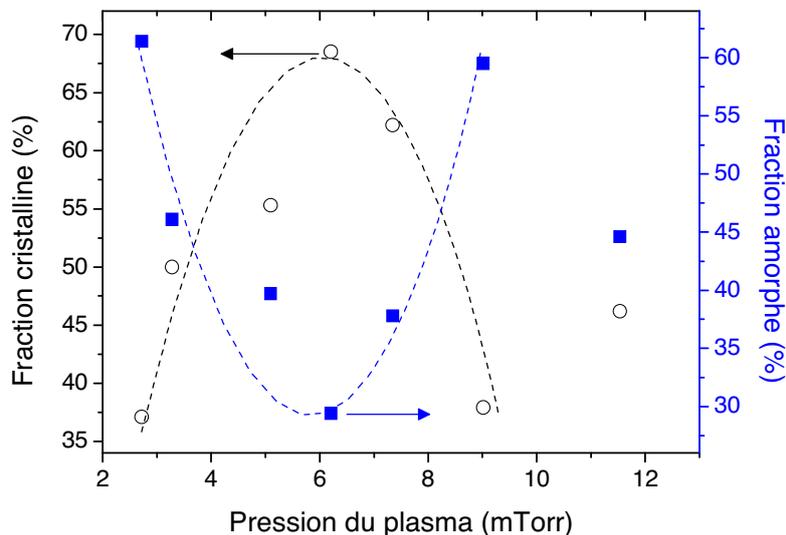


Fig.15 Fractions cristalline et amorphe dans la couche de volume en fonction de la pression du plasma.

La figure 16 montre les spectres de diffusion Raman. Sur cette figure, on observe que le spectre du dépôt à 6,21 mTorr présente un pic à 520 cm^{-1} qui est beaucoup plus marqué que celui des autres dépôts. On voit aussi que de 2,72 mTorr à 6,21 mTorr, l'amplitude de la bosse

autour de 480 cm^{-1} diminue quand la pression augmente et que de $6,21\text{ mTorr}$ à $11,54\text{ mTorr}$, cette bosse devient plus marquée quand la pression augmente.

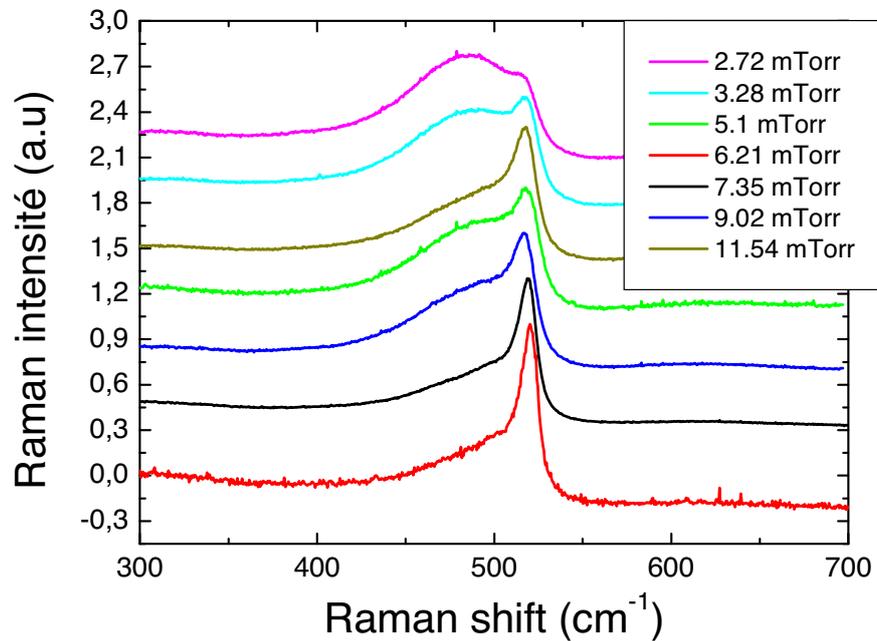


Fig.16 Effet de la pression sur les spectres Raman

Le rapport I_{520}/I_{480} entre l'intensité du spectre à 520 cm^{-1} et à 480 cm^{-1} , qui caractérise la cristallisation du matériau, est montré dans la figure 17.

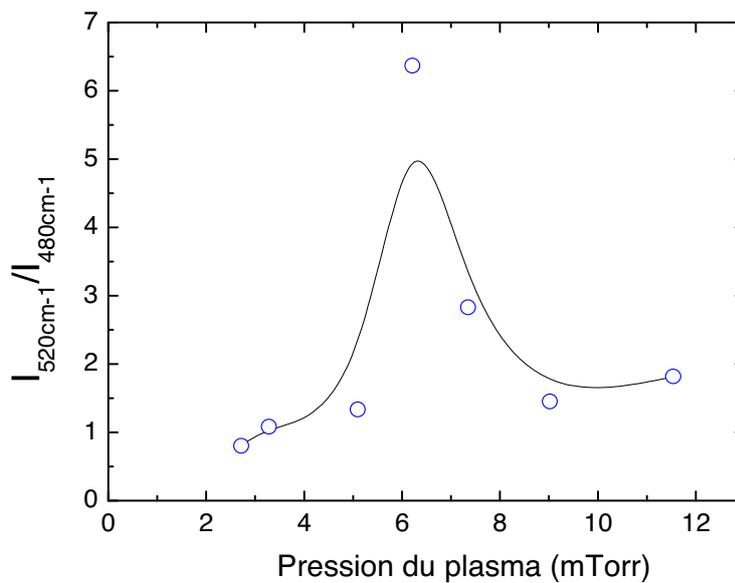


Fig.17 Rapport I_{520}/I_{480} en fonction de la pression du plasma

On observe dans la figure 17 qu'à $6,21\text{ mTorr}$, le rapport I_{520}/I_{480} est maximum. Les mesures de Raman sont donc en cohérence avec les mesures d'ellipsométrie.

L'énergie d'activation et la conductivité des films sont montrées dans la figure 18. Le dépôt à 11,54 mTorr présente une énergie d'activation de $\sim 0,31$ eV et une conductivité à l'obscurité de $\sim 1,74 \cdot 10^{-5}$ S.cm $^{-1}$, la photoconductivité de ce matériau est de $2,29 \cdot 10^{-5}$ S.cm $^{-1}$ qui est très proche de la valeur de la conductivité à l'obscurité. La proximité des valeurs de la photoconductivité et la conductivité à l'obscurité est une caractéristique d'une couche dopée. La valeur 0,31 eV de E_a suggère aussi un dopage involontaire (oxydation). De plus, la mesure SE montre que cet échantillon est très poreux. Ce matériau a pu être oxydé. La structure du film a pu aussi être changée et les mesures de Raman et d'ellipsométrie pour ce film ont pu être influencées. Ceci explique pourquoi dans les données de SE, de Raman et de conductivité, on a vu que les points à 11,54 mTorr sont irréguliers par rapport aux autres points.

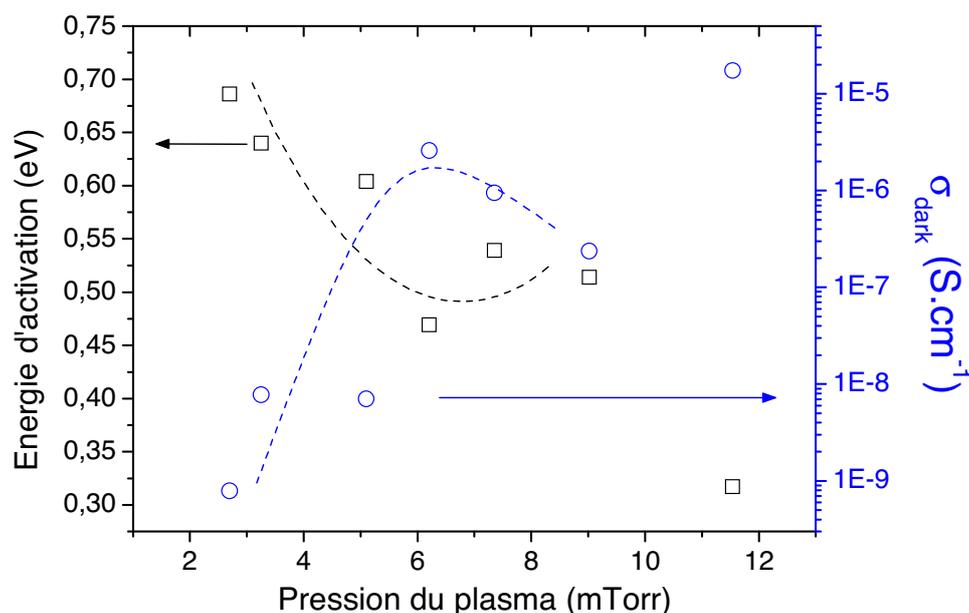


Fig.18 Energie d'activation et conductivité à l'obscurité en fonction de la pression

Sur la figure 18, si on ne considère pas les points à 11,54 mTorr, on observe qu'à 6,21 mTorr l'énergie d'activation est minimale et la conductivité à l'obscurité est maximale. Encore une fois, la pression de 6,21 mTorr est l'optimum pour les propriétés électroniques.

Toutes les mesures précédentes ont montré qu'il existe une valeur optimale de la pression où la fraction cristalline est la plus grande, le matériau a les meilleures propriétés optiques ainsi que les meilleures propriétés de transport électronique. Pour les conditions de dépôt choisies, cette valeur optimale est ~ 6 mTorr.

Pour comprendre l'existence de l'optimum de la pression, on a fait des mesures de l'émission optique de la zone du plasma juste au-dessus de la surface du substrat. L'intensité de l'émission de l'hydrogène H_{α} est montrée dans la figure 19.

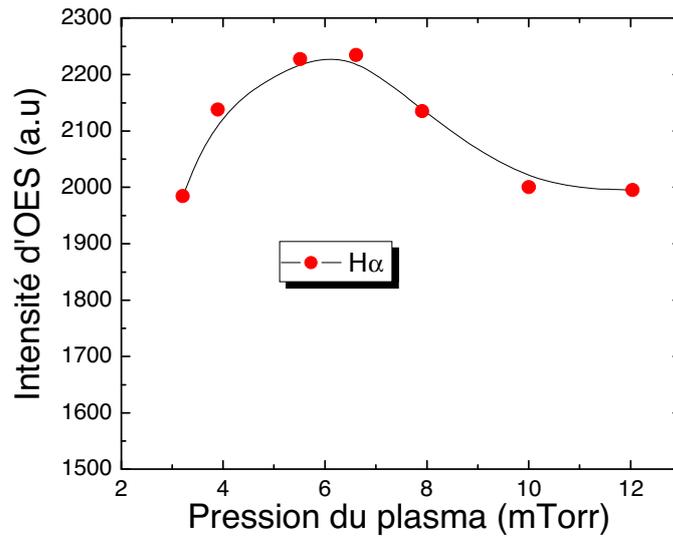


Fig.19 Intensité d'émission de la raie $H\alpha$ (mesurée près du substrat) en fonction de la pression du plasma

Dans la figure 19, on trouve de nouveau un maximum autour de 6 mTorr. L'augmentation de $H\alpha$ signifie aussi l'augmentation de la densité de l'hydrogène atomique dans le plasma. Le maximum de $H\alpha$ est aussi le maximum du nombre d'atome de l'hydrogène et cela se produit pour la pression qui est proche de 6 mTorr.

La figure 20 montre le courant d'ions arrivant à une surface qui est placée exactement à la position des dépôts en fonction de la pression (chapitre 2). La condition du plasma est de 50 sccm de silane, 2 kW MO. On voit que le courant d'ions augmente avec la pression, atteint le maximum et puis diminue quand la pression continue à augmenter.

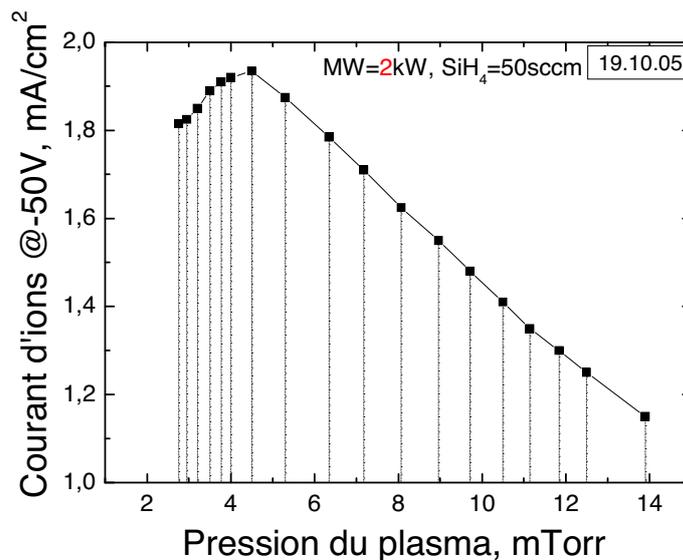


Fig.20 Courant d'ions arrivant sur une surface placée à la même position que le substrat pour les dépôts en fonction de la pression. Le débit de silane est de 50 sccm, et la puissance micro-ondes de 2 kW (chapitre 2, partie sur la sonde plane).

Comme dans le cas du signal H_{α} de la mesure OES précédente, le courant d'ions présente un optimum. La valeur de la pression optimale se trouve autour de 4,5 mTorr. Cependant, il faut noter ici que la puissance MO n'était que de 2 kW. On peut prédire que pour une puissance plus grande, cette valeur de la pression doit aussi augmenter. C'est raisonnable de supposer que pour 3kW, la pression optimale n'est pas loin de 6 mTorr.

La pression optimale pour les dépôts de $\mu\text{-Si:H}$ coïncide donc avec la pression optimale pour la densité de l'hydrogène et le flux d'ions.

5. Influence de la température du substrat

Les dépôts de silicium microcristallin par plasma nécessitent en général une forte concentration d'hydrogène atomique. Les différents modèles visant à décrire la croissance de ce matériau sont basés soit sur des réactions de surface soit sur des réactions de volume faisant intervenir l'hydrogène. Or la température joue un rôle essentiel dans toutes ces réactions parce qu'elles sont thermiquement activées. Dans le chapitre 3, on a montré que la température est le facteur clé pour améliorer le matériau a-Si:H. Dans ce paragraphe, nous présentons des essais qui mettent en évidence le rôle crucial de la température dans les dépôts de $\mu\text{-Si:H}$.

On considère deux échantillons déposés en même temps, un collé au porte-substrat avec la colle Ag (sa température est 225 °C), et l'autre posé, sans colle d'argent, sa température est donc $\sim 160\text{--}170$ °C. Le débit de silane, la puissance MO, la polarisation RF, la pression du gaz et du plasma ont été de 50 sccm ; 2 kW ; -30 V ; 0,83 et 2,7 mTorr, respectivement. Le temps de dépôt a été de 240 s. Les vitesses de dépôt sont ~ 11 Å/s, indépendamment de la température. Les spectres et les analyses d'ellipsométrie sont montrés dans la figure 21.

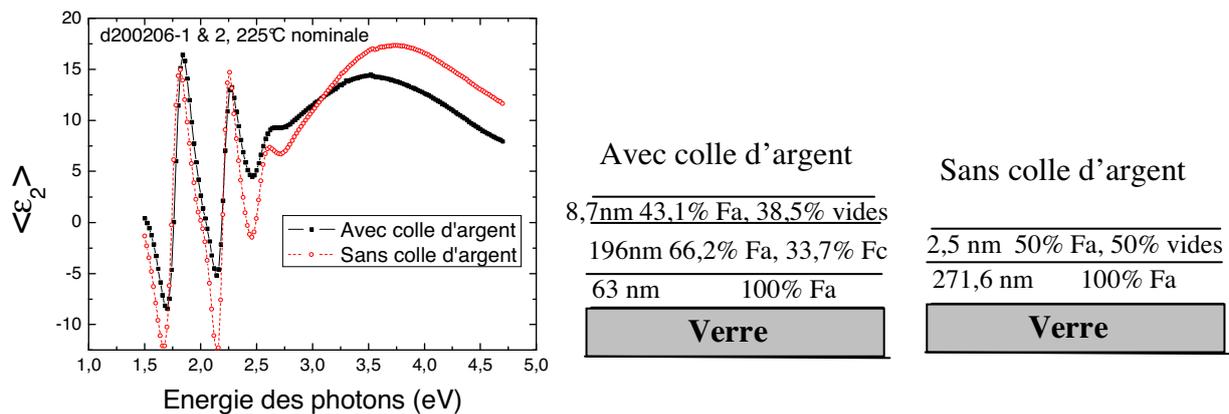


Fig.21 Spectres et analyses d'ellipsométrie des échantillons avec et sans colle Ag.

D'après les mesures d'ellipsométrie, le dépôt non collé est du a-Si:H de très grand gap (1,96 eV) qui implique un contenu en hydrogène très grand dans la couche et qui peut être à la transition a-Si / $\mu\text{-Si}$. Le dépôt avec colle d'argent présente une couche principale de fraction cristalline de 33,7 %. Cependant, ce dépôt présente aussi une couche de rugosité de 8,7 nm qui est beaucoup plus grande que celle du dépôt sans colle d'argent et qui fait diminuer l'amplitude de $\langle \epsilon_2 \rangle$ (fig.21).

La figure 22 montre les spectres Raman des deux échantillons. La courbe en noir présente un pic large autour de 480 cm^{-1} et un petit pic à 520 cm^{-1} , tandis que l'autre courbe ne présente qu'un seul pic large autour de 480 cm^{-1} , caractéristique du silicium amorphe. La fraction cristalline du dépôt avec colle d'argent est de 30 %, ce qui est assez cohérent avec le résultat des mesures d'ellipsométrie.

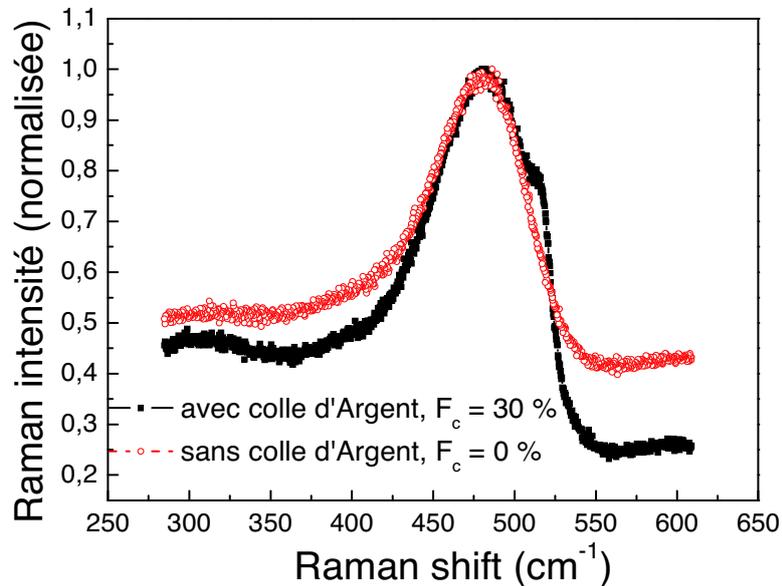


Fig.22 Spectres Raman des échantillons avec et sans colle Ag

Plusieurs tests similaires (c'est-à-dire des dépôts sur deux substrats, avec et sans colle d'argent) ont montré que la fraction cristalline des dépôts avec colle d'argent est toujours plus grande que celle des dépôts sans colle d'argent.

On considère ensuite deux dépôts avec la température du substrat à 225 °C et à 322 °C (en utilisant la colle Ag). Le débit de silane, la puissance MO, le bias RF et la pression du gaz ont été de 50 sccm, 3 kW, -30 V et de 5,1 mTorr, respectivement. Le temps de dépôt a été 240 s pour le dépôt à 225 °C et 241 s pour celui à 322 °C .

La figure 23 montre les spectres et les analyses d'ellipsométrie pour ces deux échantillons. D'après les analyses, le dépôt à 225 °C a une couche d'interface amorphe de 51 nm, la fraction cristalline dans la couche de volume est de 67% et l'épaisseur de la couche de rugosité est de 6,8 nm. Le dépôt à 322 °C a aussi une couche amorphe initiale mais son épaisseur est plus faible (23 nm vs 51 nm) et la fraction de vide dans cette couche est plus grande (21,4% vs 2%). De plus, la couche principale a une fraction cristalline de 99%. L'épaisseur de la couche de rugosité est un peu plus grande que celle dans le dépôt à 225 °C (8,4 nm vs 6,8 nm).

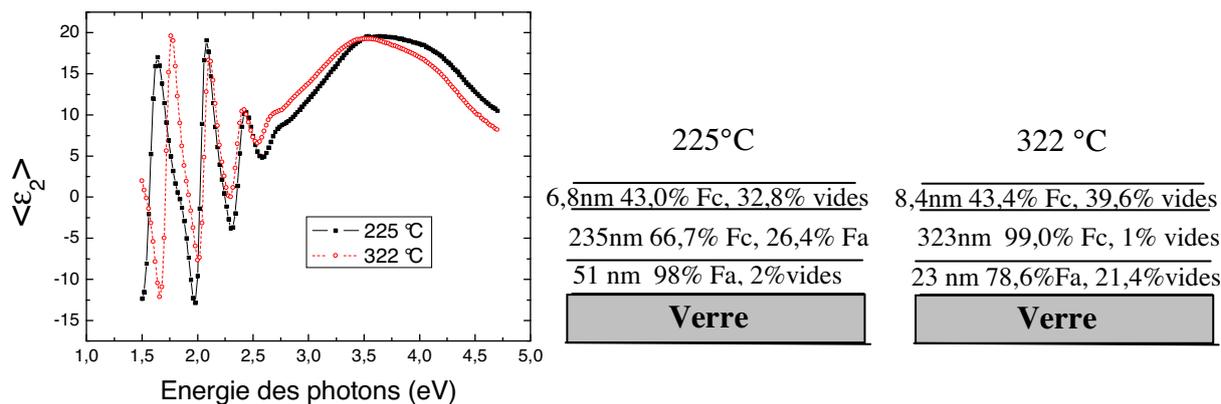


Fig.23 Spectres et analyses d'ellipsométrie des films déposés à 225 °C et à 322 °C.

La fraction cristalline de 99% de la couche principale du dépôt à 322 °C ainsi que l'épaisseur de 23 nm de la couche amorphe (vis-à-vis l'épaisseur de 51 nm dans le dépôt à 225 °C) indiquent que par rapport au dépôt à 225 °C, le matériau du dépôt à 322 °C a évolué en volume. De plus, dans la couche amorphe initiale, la fraction de vide est de 21,4 %, ce qui indique que cette couche était en train d'évoluer aussi.

La figure 24 montre les spectres de Raman des deux échantillons. Les fractions cristallines sont aussi données dans la figure.

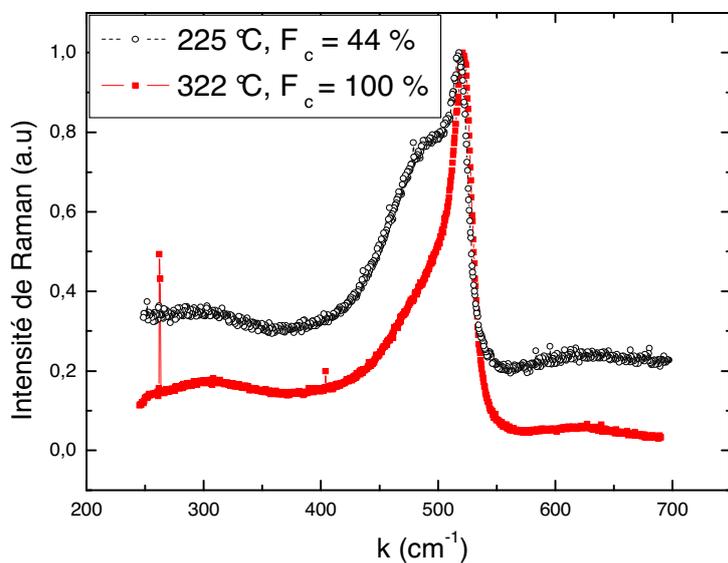


Fig.24 Spectres Raman des échantillons déposés à 225 °C et à 322 °C

Pour le dépôt à 225 °C, la fraction cristalline est de 44%, ce qui est inférieur à la valeur obtenue pour la couche de volume dans l'analyse d'ellipsométrie. Pour le dépôt à 322 °C, le pic autour de 480 cm^{-1} n'est pas présent et le spectre peut être parfaitement simulé par les gaussiennes qui correspondent à des grands et petits grains dans la phase cristalline. La fraction cristalline est donc 100%, en bon accord avec la valeur obtenue à partir de l'analyse d'ellipsométrie.

Les études précédentes ont montré que la température du substrat est un facteur crucial pour la croissance du $\mu\text{-Si:H}$. En fait, dans la référence [8], les études sur le rôle de la température dans la formation du $\mu\text{-Si:H}$ déposé par méthode LBL (layer by layer) ont montré aussi les effets similaires : une grande température aide à modifier plus vite la matrice de silicium amorphe, par conséquent, la phase $\mu\text{-Si}$ est formée plus tôt dans le cas de dépôts à températures élevées (250 °C) que dans le cas de dépôts à faible température (150 °C). La fraction cristalline est aussi plus grande pour les dépôts à grande température. Un point important que nous avons observé et qui mérite d'être rappelé ici est que la température favorise la cristallisation en volume, la preuve est la réduction de l'épaisseur de la couche amorphe initiale et le changement de cette couche quand la température du substrat est à 322 °C.

Dans la partie 1 sur l'influence du débit de silane, nous avons montré qu'une augmentation de la vitesse de dépôt est suivie par une diminution de la fraction cristalline. Plus concrètement, pour un dépôt à 27,8 Å/s, la fraction cristalline n'était que ~16% (voir Tab.2). Pour améliorer la fraction cristalline, nous avons essayé un dépôt à une température plus grande (tableau 9).

	T (°C)	SiH ₄ (sccm)	P _{MO} (kW)	t _{dépôt} (s)	V _{dépôt} (Å/s)
D170506-1-1	235	100	3,5	120	27,8
D170506-2-1	268	100	3,5	120	27,8

Tab.9 Dépôts à grande vitesse à deux températures de substrat différentes.

Les spectres ainsi que les modèles d'ellipsométrie sont présentés dans la figure 25.

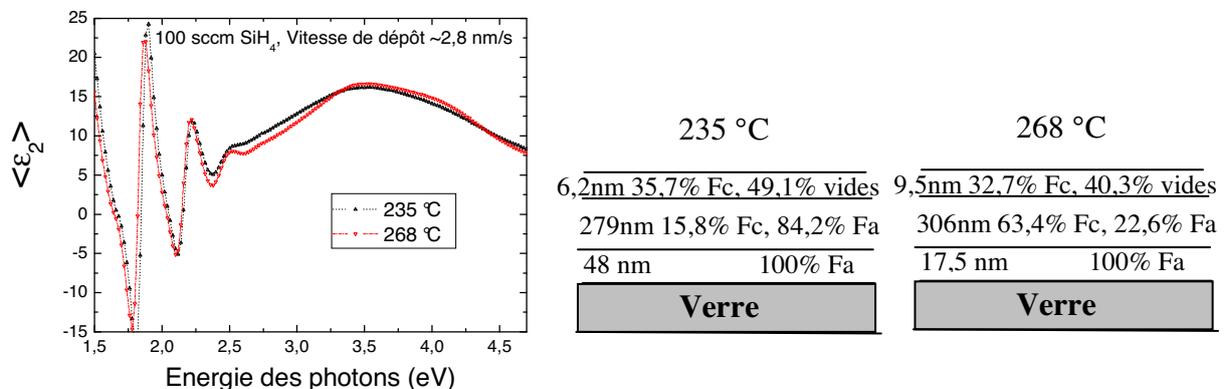


Fig.25 Spectres et analyses d'ellipsométrie des films du tab.9

On observe une augmentation de la fraction cristalline de 15,8 % à 63,4 % pour la couche de volume (la pente entre 2,7 eV à 3,4 eV augmente, voir fig.25) tandis que l'épaisseur de la couche d'interface amorphe diminue de 48 nm à 17,5 nm. En fait, une température de 268 °C a amélioré la diffusion de l'hydrogène dans le film et a donc permis d'augmenter la fraction cristalline, comme nous l'avons vu dans les études précédentes.

La figure 26 montre des mesures Raman des films déposés. Les fractions cristallines sont données dans la figure. La fraction cristalline du dépôt à 235 °C est de 17% tandis que pour le dépôt à 268 °C, F_c vaut 49%, cette valeur est inférieure à celle qu'on a obtenue avec l'analyse d'ellipsométrie.

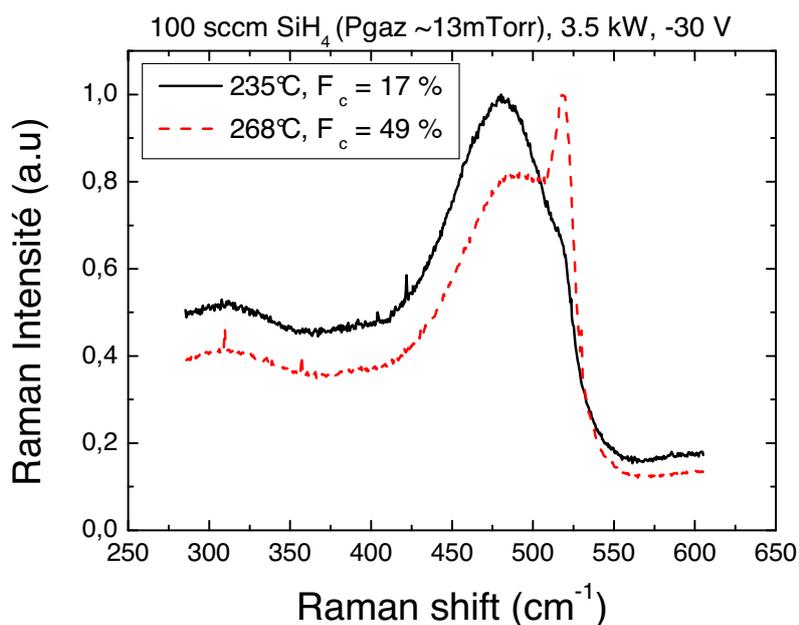


Fig.26 Spectres de Raman des films du tab.9

On peut encore améliorer la fraction cristalline en faisant varier la pression. En fait, on a fixé la pression du gaz à 13 mTorr pour ces dépôts à grande vitesse, mais il est très probable que cette pression ne soit pas la valeur optimale pour la condition de dépôt 3,5 kW, 100 sccm SiH₄. On rappelle que pour 3 kW, 50 sccm, la pression du gaz optimale est autour de 7 mTorr (donc la pression du plasma est de ~ 6 mTorr). De plus, on peut aussi diminuer la polarisation RF pour avoir une énergie raisonnable (~ 30-40 eV) des ions. On a vu dans la partie 3 que des ions d'énergie ~ 30-40 eV peuvent améliorer la fraction cristalline du matériau.

6. Mécanisme de croissance

Nous avons vu que dans la plupart des analyses d'ellipsométrie de ce chapitre, il y a formation d'une couche amorphe sur le verre avant la formation de la couche $\mu\text{c-Si}$. Ce phénomène est souvent rencontré et est commun à plusieurs types de décharges, par exemple : RF PECVD à couplage capacitif, que le dépôt soit sur la cathode ou sur la anode [32, 39, 40] ; VHF-PECVD [41, 42] ; ECR (divergent) CVD [43]...

Pour étudier la transition a-Si – $\mu\text{c-Si}$ dans le réacteur Domex, nous avons fait une série de dépôts en faisant varier la durée du plasma (25 s, 50s et 240 s). Le débit de silane, la pression du plasma, la puissance micro-ondes, la température du substrat et la polarisation RF sont fixés à 50 sccm, 12 mTorr, 3 kW, 225 °C et -30 V, respectivement.

La figure 27 montre les spectres et les analyses d'ellipsométrie des films déposés. Le spectre du film déposé après 25 s présente une bosse large autour de 3,7 eV qui est caractéristique du silicium amorphe. Pour une durée de 50 s, 2 épaulements à 3,4 et 4,2 eV caractéristiques du silicium microcristallin commencent à apparaître. Pour le dépôt pendant 240 s, ces deux pics deviennent plus marqués.

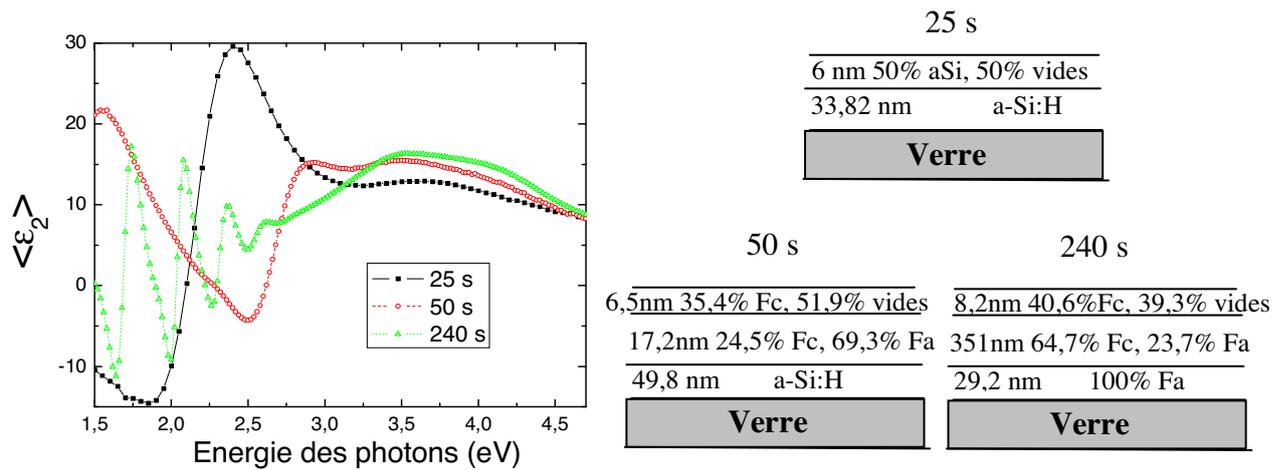


Fig.27 Spectres et analyses d'ellipsométrie des films déposés pendant 25, 50, et 240 s.

D'après les tableaux dans la fig.27, l'épaisseur de la couche amorphe augmente de 338 Å (25 s de dépôt) à 498 Å (50 s de dépôt) et puis diminue à 292 Å après 240 s de dépôt tandis que l'épaisseur de la couche microcristalline augmente de 0 Å (25 s) à 170 Å (50s) et puis à 3510 Å (240 s). La fraction cristalline augmente de 0% (25 s) à 24,5% (50 s) puis à 64,7% (240 s). Ces observations indiquent que le dépôt commence par une couche amorphe, puis, quand l'épaisseur du film dépasse une certaine valeur critique, la couche microcristalline apparaît et elle évolue en fonction du temps. La cristallisation se produit au dessus de la couche amorphe initiale et aussi en volume de cette couche.

La figure 28 montre les spectres Raman des films déposés. Le spectre du film déposé pendant 25 s ne présente qu'une bande large autour de 480 cm^{-1} et aucun pic autour 520 cm^{-1} . Ceci confirme le résultat de la mesure d'ellipsométrie : la couche est amorphe. Pour le dépôt à 50 s, bien que le pic à 480 cm^{-1} domine le spectre, le pic à 520 cm^{-1} est présent, ce pic devient net pour le dépôt à 240 s.

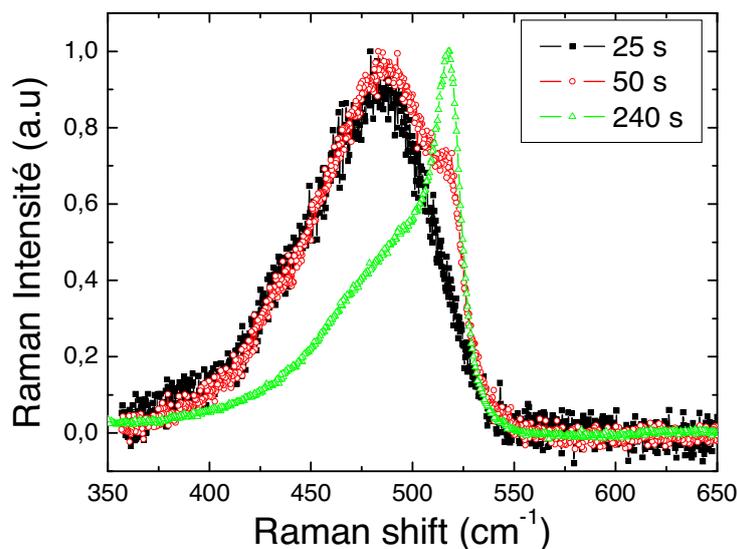


Fig.28 Spectres de Raman des films déposés pendant 25, 50, et 240 s.

Les mesures de Raman sont très cohérentes avec les analyses d'ellipsométrie. Toutes ces mesures ont montré que le mécanisme de croissance du $\mu\text{c-Si}$ dans Domex est "classique" : le dépôt commence par une couche amorphe, dès l'apparition des cristallites, la couche microcristalline est formée et évolue.

La figure 29 montre les spectres Raman de deux échantillons déposés pendant 4 minutes et 10 minutes. Les conditions de dépôt sont identiques : 50 sccm de silane, 3 kW, -30 V, 225 °C et 9 mTorr.

L'analyse de Raman du film déposé après 10 minutes ne présente aucun pic à 480 cm^{-1} . En fait, le spectre est très bien simulé avec deux gaussiennes, une à $519,2\text{ cm}^{-1}$ et l'autre à 500 cm^{-1} . La fraction cristalline du film est donc de 100%.

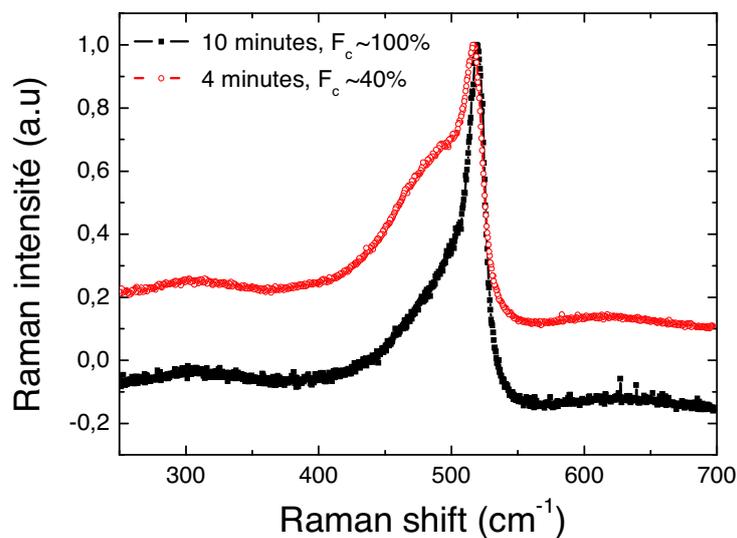


Fig.29 Spectres Raman des films déposés pendant 4' et 10'

En résumé, on a montré que la croissance du $\mu\text{c-Si:H}$ dans Domex commence par une phase amorphe. Après la formation de la phase microcristalline, le matériau évolue en volume et l'épaisseur de la couche amorphe diminue. Nous avons montré aussi que dans certaines conditions, cette couche amorphe peut être absente après un certain temps de dépôt (voir partie 2 et 4). Cependant, pour être prudent sur ce point, il faudra des études in-situ plus systématiques pour qu'on puisse suivre la croissance du film en temps réel.

III. Conclusion

On a montré que le plasma MDECR de silane avec forte puissance MO est favorable au dépôt de $\mu\text{c-Si:H}$. La figure 30 montre la transition a-Si:H / $\mu\text{c-Si:H}$ dans le réacteur Domex : une forte puissance MO favorise le dépôt du $\mu\text{c-Si:H}$ tandis qu'un grand débit de silane favorise un dépôt a-Si:H. L'abondance d'hydrogène atomique dans le plasma de silane nous permet de produire du silicium microcristallin sans dilution dans l'hydrogène.

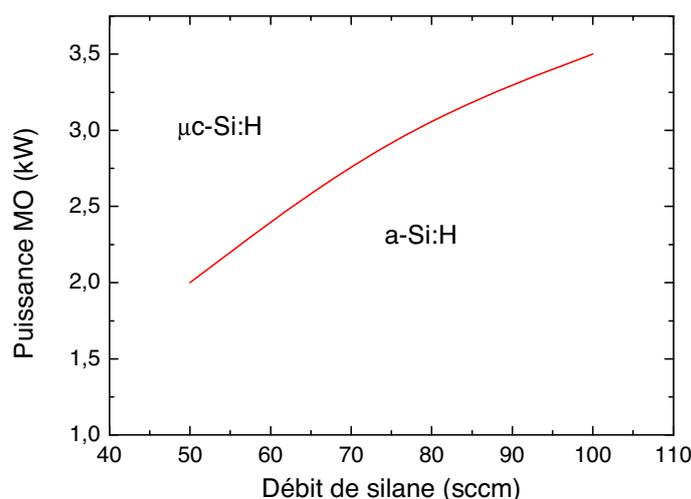


Fig.30 Transition a-Si / $\mu\text{c-Si}$ dans Domex

La vitesse de dépôt du $\mu\text{c-Si:H}$ dans Domex dépend linéairement du débit de silane, tout comme pour les dépôts de a-Si:H. Une valeur de $\sim 28 \text{ \AA/s}$ a été obtenue en utilisant un débit de 100 sccm de silane. Cependant, pour une température donnée, la fraction cristalline est inversement proportionnelle à la vitesse de dépôt.

Le bombardement ionique joue un rôle très important sur la structure et les propriétés du film déposé. Un bombardement par des ions énergétiques ($> 84 \text{ eV}$) empêche la formation de la phase cristalline dans la couche de croissance. Un bombardement avec des ions de faibles énergies (quelques eV) résulte en un $\mu\text{c-Si}$ avec des cristallites de grande taille mais très poreux et donc avec de mauvaises propriétés électroniques. Des ions avec une énergie modérée ($\sim 30\text{-}40 \text{ eV}$) densifient le film et améliorent la fraction cristalline.

Pour chaque débit de silane et puissance MO donnés, il existe une valeur optimale de la pression où la fraction cristalline du film est maximale. Nous avons montré que cette condition correspond à un maximum de l'intensité d'émission de la raie H_α et du courant d'ions arrivant au substrat.

La température joue un rôle crucial dans la formation et dans la croissance du $\mu\text{c-Si}$. Elle aide l'hydrogène à diffuser profondément dans la couche de croissance où il change la structure du film.

Finalement, nous avons montré que le mécanisme de croissance du $\mu\text{c-Si}$ dans Domex commence en général par une couche amorphe. Quand le contenu en hydrogène dans cette couche est suffisamment grand (ceci se traduit par un très grand gap du matériau qui est obtenu à partir de la simulation avec la dispersion de Tauc-Lorentz), la transition de phase commence. Une fois que les cristallites apparaissent, la fraction cristalline évolue en fonction du temps de dépôt. Cette évolution est volumique et par conséquent, l'épaisseur de la couche amorphe initiale diminue.

Références :

- [1] S. Veprek and V. Marecek, *Solid-State Electronics* (Pergamon, New York), vol. **11**, pp 683 (1968).
- [2] S. Kumar, R. Brenot, B. Kalache, V. Tripathi, R. Vanderhaghen, B. Drévillon and P. Roca I Cabarrocas, *Solid State Phenomena*, **80-81**, 237 (2001).
- [3] S. Vignoli, A. Fontcuberta I Morral, R. Butté, R. Meaudre and M. Meaudre, *J. Non-Cryst. Sol.* **299-302**, 220 (2002).
- [4] R. Flückiger, J. Meier, H. Keppner, M. Götz, and A. Shah, *Proc. IEEE PSC*, Louisville, Kentucky, 1993.
- [5] J. Meier, P. Torres, R. Platz, S. Dubail, U. Kroll, J.A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, Ch. Hof, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah, K.D. Ufert, P. Giannoulès, and J. Koehler, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. **420**, pp 3 (1996).
- [6] J. Meier et al., *Proc. Of 2nd World Conf. PVSEC*, Vienna (1998).
- [7] P. St'ahel, S. Hamma, P. Sladek, and P. Roca I Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids*, **227-230**, p. 276 (1998).
- [8] S. Hamma, Thèse de doctorat au PICM, Ecole Polytechnique, 1998, chapitre 3.
- [9] S. Hamma, Thèse de doctorat au PICM, Ecole Polytechnique, 1998, chapitre 5.
- [10] R.A. Street, *Phys. Rev. B* **43**, 2454 (1991).
- [11] A. Matsuda, *Thin Solid Films* **337**, 1 (1999)
- [12] N. Layadi, P. Roca i Cabarrocas, B. Drévillon, and I. Solomon, *Phys. Rev. B* **52**, p. 5136 (1995).
- [13] C.C. Tsai, G.B. Anderson, R. Thompson, and W. Wecker, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, p. 151 (1989).
- [14] J. Robertson, *J. Appl. Phys.* **93**, p. 731 (2003).
- [15] A. Matsuda and T. Goto, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **164**, p. 3 (1990).
- [16] S. Veprek, F.A. Sarott, Z. Iqbal, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 3344
- [17] G. Viera, S. Huet, L. Boufendi, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 4175
- [18] A. Abramov, Y. Djeridane, R. Vanderhaghen, and P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, p. 964-967 (2006)
- [19] M. Birkholz, E. Conrad and W. Fuhs, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 40 (2001), p.4176-4180.
- [20] P. Bulkin, A. Hofrichter, R. Brenot, B. Drévillon, *Thin Solid Films* **337** (1999) 37-40.

- [22] A. Fontcuberta i Morral and P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids*, **299-302**, p.196 (2002)
- [23] F. Kail, thèse de doctorat au PICM, Ecole Polytechnique, 2006.
- [24] E.A.G. Hamers, A. Fontcuberta i Morral, C. Niikura, R. Brenot, and P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.*, Vol. **88**, No. **6**, 3674-3688, 2000.
- [25] S. Hamma and P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* **81**, 7282 (1997).
- [26] Samir, thèse de doctorat au PICM, Ecole Polytechnique, 2004.
- [27] P. Roca i Cabarrocas, A. M. Antoine, B. Drevillon, and J. P. M. Schmitt, in *Proceedings of the 7th ISPC*, edited by C. J. Timmermans (IUPAC Subcommittee of Plasma Chemistry, Eindhoven, 1985), p. 136.
- [28] B. Drevillon and J. P. M. Schmitt, in *Plasma Synthesis and Etching of Electronic Materials*, edited by R. P. H. Chang and B. Abeles (Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1984), Vol. **38**, p. 417.
- [29] T. Takagi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2, 382 (1984)
- [30] A. Matsuda and K. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **60**, 2351 (1986)
- [31] Hugo Aguas, R. Martins, E. Fortunato, *Vacuum* **60** (2001) 247-254
- [32] B. Kalache, A.I. Kosarev, R. Vanderhaghen, and P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, No. 2 (2003), p. 1262-1273.
- [33] M. Kondo, M. Fukawa, L. Guo, and A. Matsuda, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269** (2000) 84
- [34] G.E. Jellison, M.F. Chisholm, and S.M. Gorbatkin, *App. Phys. Lett.* **62**, 3348 (1993).
- [35] M. Birkholz, E. Conrad, and W. Fuhs, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. **40** (2001) pp. 4176-4180
- [36] E. Anastassakis, in *Physical Problems in Microelectronics*, edited by J. Kassavod (Varan, Bulgaria, 1985), p. 128
- [37] V. Paillard, P. Puech, M.A. Laguna, R. Carles, B. Kohn, and F. Huisken, *J. Appl. Phys.* **86**, 1921 (1999)
- [38] B. Pivac, K. Furic, D. Desnica, A. Borghesi, and A. Sassella, *J. Appl. Phys.* **86**, 4383 (1999)
- [39] P. Roca i Cabarrocas, S. Kumar, V. Tripathi, P. Bulkin, R. Brenot, B. Drévillon, R. Vanderhaghen, and I. French, *Solid State Phenom.* **80**, 361 (2001).
- [40] B. Kalache, R. Brenot, V. T. Tripathi, S. Kumar, R. Vanderhaghen, and P. Roca i Cabarrocas, *Solid State Phenom.* **80**, **71** (2001).
- [41] L. Houben, M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger, and H. Wagner, *Philos. Mag. A* **77**, 1447 (1998).

- [42] E. Vallat-Sauvain, U. Kroll, J. Meier, N. Wyrsh, and A. Shah, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 125 (2000).
- [43] M. Birkholz, B. Selle, E. Conrad, K. Lips, and W. Fuhs, *J. Appl. Phys.* **88**, 4376 (2000).

Chapitre 5

Photopiles solaires à base du a-Si:H déposé par plasma DECR dans le réacteur Domex

I. Introduction

1. Les bases

Dans une couche intrinsèque amorphe a-Si:H, la longueur de diffusion des trous est de l'ordre de 100 à 200 nm, ce qui est faible comparé aux matériaux cristallins. Ceci provient de la grande densité de défauts dans le matériau qui réduit le produit $\mu\tau$ des porteurs. Dans les couches dopées, qui contiennent une densité de défauts 1000 fois supérieure, la longueur de diffusion est encore plus petite (de l'ordre de quelques nanomètres). Ceci exclut l'utilisation d'une structure P-N comme dans le cas du silicium cristallin, car une épaisseur de 300 à 500 nm est nécessaire pour le a-Si:H (1 à 4 microns pour les matériaux microcristallins) pour absorber efficacement la lumière. On doit donc utiliser une structure de type P-I-N (ou N-I-P) pour le matériau a-Si:H (ou $\mu\text{c-Si:H}$).

La structure générale des cellules solaires à base de a-Si:H ou de $\mu\text{c-Si:H}$ est représentée sur la figure 1. Il s'agit d'une jonction p-i-n ou n-i-p déposée sur un substrat de verre recouvert par un oxyde transparent conducteur (TCO). Les couches p sont obtenues en faisant un dopage au bore avec du diborane B_2H_6 ou du $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ et les couches n, avec un dopage au phosphore, avec de la phosphine PH_3 . Ces couches dopées servent essentiellement à créer un champ électrique suffisant dans la couche intrinsèque pour séparer et collecter les porteurs photogénérés dans cette couche (seule couche active de la cellule).

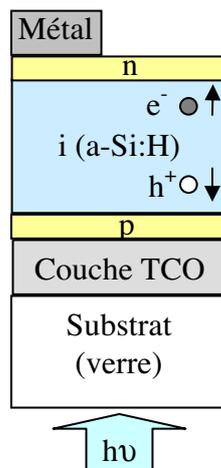


Fig.1 Structure des cellules p-i-n à base de a-Si:H. Il s'agit d'une jonction p-i-n déposée sur un substrat de verre recouvert par un oxyde transparent conducteur (TCO). Une couche métallique, aluminium ou argent, est évaporée sur la couche n pour servir de contact arrière.

La lumière pénètre dans la cellule par la couche p (ou n dans les structures n-i-p) qui joue ainsi le rôle de couche fenêtre; cette position lui confère une importance capitale dans les performances de la cellule. La couche doit en effet être suffisamment mince et transparente pour ne pas absorber de fraction appréciable de la lumière incidente (cependant l'épaisseur de la couche doit être suffisante pour assurer un bon champ électrique au sein de la couche intrinsèque). Tous les porteurs photogénérés dans cette couche se recombinent à cause de la présence d'un grand nombre de défauts dus au dopage. Les contraintes sur la couche n (ou p) sont moins strictes que pour la couche fenêtre p (ou n). Seule la conductivité et la qualité de l'interface i/n (ou i/p) sont essentielles pour avoir une collecte optimale. En général, puisque la mobilité des électrons est de 10 à 1000 fois plus importante que celle des trous [9], on a intérêt à mettre la couche p en fenêtre. De cette façon, les trous sont majoritairement générés près du contact.

Principes physiques [9, 20]

Les cellules photovoltaïques effectuent « *la transformation directe d'une énergie électromagnétique (lumière) en énergie électrique de type continu directement utilisable* » [19] en deux étapes qui sont illustrées dans la figure 2.

- 1) L'absorption d'un photon incident par le matériau semiconducteur permet à un électron de passer de la bande de valence à la bande de conduction, laissant derrière lui une charge positive.
- 2) La paire électron-trou est séparée (le trou migre vers la couche p, et l'électron vers la couche n) sous l'effet d'un champ électrique, et est collectée aux contacts de la cellule.

La présence d'une impédance de charge de part et d'autre du circuit électrique cause l'accumulation de porteurs aux bornes de la cellule, ce qui génère une tension aux bornes de la cellule. Le produit de cette tension par le photocourant généré représente la puissance électrique fournie par la cellule. Le rendement de conversion de la cellule est le rapport entre la puissance électrique fournie et la puissance de l'éclairement incident.

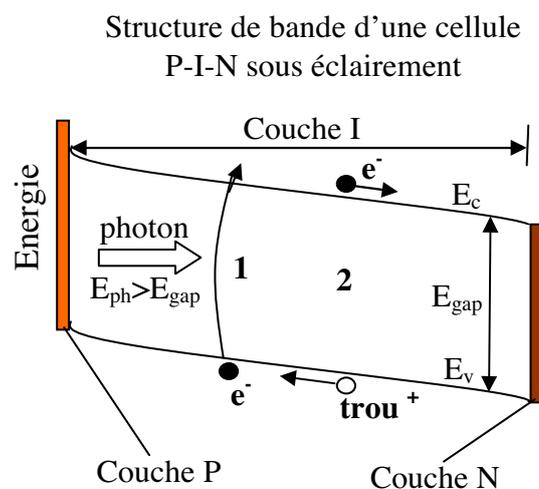


Fig.2. Processus de conversion photovoltaïque : 1) absorption d'un photon et promotion d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et 2) séparation des charges.

Revenons sur la première étape : l'absorption du photon incident. Pour que le photon soit absorbé, son énergie doit être supérieure ou égale au gap du matériau semiconducteur. Si l'énergie du photon est inférieure, le photon traverse la cellule sans être absorbé. Au contraire, si elle est supérieure, l'excédent d'énergie fourni à l'électron est perdu par thermalisation (l'électron percute des atomes du réseau et transmet, au cours de ce processus, son excédent d'énergie au réseau). Les pertes par transmission et thermalisation constituent plus de 60% de l'énergie incidente [20]. Une partie de l'énergie incidente est aussi perdue par réflexion de la lumière à la surface de la cellule, par absorption dans les couches inactives et par recombinaison des paires électron-trou, ce qui résulte en un rendement maximum de conversion avoisinant 10% dans les cellules p-i-n ou n-i-p simples à base de a-Si:H ou de μ -Si:H [20].

Paramètres importants :

La technique la plus importante pour caractériser une cellule solaire photovoltaïque est sa caractéristique courant-tension sous éclairage. Cette dernière permet de calculer la puissance fournie par la cellule et son rendement de conversion. Le circuit électrique équivalent d'une cellule p-i-n est représenté sur la figure 3.

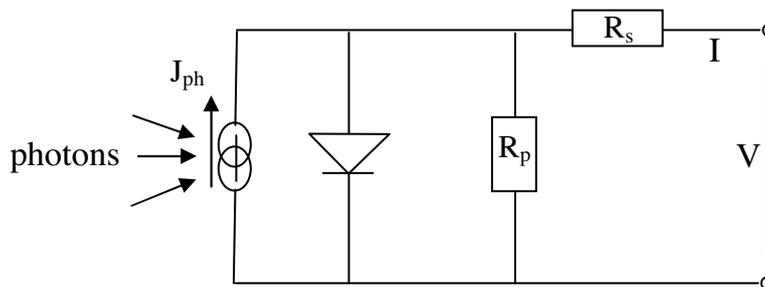


Fig.3 Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire.

Il s'agit d'une diode en parallèle avec un générateur délivrant un photocourant J_{ph} auxquels il faut ajouter une résistance parallèle R_p et une résistance série R_s pour tenir compte des pertes dans la cellule. R_s caractérise la résistance des contacts, des interfaces et des couches (sa valeur est habituellement dominée par le contact TCO/p dans les cellules p-i-n); elle doit être la plus faible possible. Quant à R_p , elle représente les courants de fuite, les pertes dues aux impuretés et aux défauts; plus sa valeur est grande meilleure sera la cellule.

La figure 4 montre la caractéristique courant-tension d'une cellule. Elle correspond à celle d'une diode décalée d'une quantité constante correspondant au photocourant généré dans la cellule. Cette caractéristique est décrite par la densité de courant de court-circuit ($V = 0, J = J_{sc}$) et la tension en circuit ouvert ($V = V_{oc}, J = 0$). Le produit $J \cdot V$ correspond à la densité de puissance fournie par la cellule. Ce produit atteint un maximum au point (V_{max}, J_{max}) qui correspond à la puissance maximale que l'on peut extraire de la cellule. Le rapport de ce produit sur le produit $J_{sc} V_{oc}$ est défini comme le facteur de forme (FF) :

$$FF = \frac{J_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}}$$

Le rendement de conversion d'une cellule (en %) se définit comme le rapport de la puissance fournie par la cellule à la puissance de l'éclairage incident $\Phi_{optique}$:

$$\eta = \frac{J_{\max} V_{\max}}{\phi_{\text{optique}}} \times 100 = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{\phi_{\text{optique}}} \times 100$$

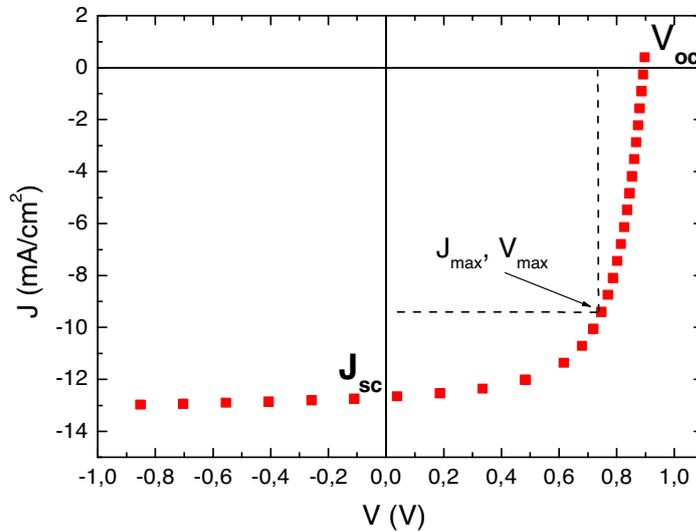


Fig.4 Caractéristique J(V) d'une cellule solaire photovoltaïque

2. Photopiles solaires à base de a-Si:H déposé à grande vitesse

L'objectif de cette thèse est de réaliser des cellules p-i-n ou n-i-p à base de a-Si:H dont la couche i est déposée dans le réacteur Domex à grande vitesse de dépôt ($\sim 2,5$ nm/s) avec un rendement de $\sim 7\%$. Les couches dopées p et n sont réalisées dans des réacteurs RF-PECVD standard.

Pendant les deux dernières décennies, plusieurs techniques ont été développées afin d'augmenter la vitesse de dépôt du a-Si:H de 0,1 nm/s à 1 nm/s ou plus. En utilisant le disilane comme gaz précurseur, Bhat et al. ont réalisé des p-i-n a-Si:H par un plasma RF-PECVD avec des rendements de 9% et 8% dont les couches intrinsèques ont été déposées à ~ 1 nm/s et ~ 2 nm/s, respectivement [1]. Cependant, le coût du disilane par rapport à celui du silane est l'inconvénient de cette technique. Un rendement de 8,2% pour des n-i-p dont les couches i sont déposées à 2 nm/s par un plasma VHF-PECVD a été obtenu par le groupe de A. Matsuda [2]. Avec un plasma AP-CVD (Atmospheric Pressure – CVD), Kakiuchi et al. ont fabriqué des p-i-n à base de silicium amorphe avec un rendement de 8,25% dont les couches i étaient déposées à une vitesse moyenne de 0,64 nm/s [3]. Des cellules de 8% de rendement avec les couches i déposées à 0,85 nm/s ont également été réalisées par la technique HW-CVD (hot wire) depuis 1998 [4]. Puis, toujours avec HW-CVD, Franken et al. ont obtenu des cellules a-Si:H avec des rendements de 7,5% à 8,5% sur des substrats Asahi TCO protégés par une couche de 5 nm de ZnO:Al avec la vitesse de dépôt pour les couches intrinsèques dans la gamme de 3,2 nm/s à 1,6nm/s [5]. Pour la plupart des cellules présentées précédemment, une couche de réflexion ITO a été utilisée. Récemment, Agnès. M. H. N. Petit et al. ont réalisé des cellules p-i-n avec un rendement initial de 8% dont les couches i ont été déposées par un plasma ETP-CVD (Expanding Thermal Plasma) à 1 nm/s [6].

Un point commun pour ces techniques de dépôt à grande vitesse est que la température du substrat doit être grande. Par exemple, afin d'obtenir une bonne couche i par VHF (100 MHz) –PECVD à 2 nm/s, la température du substrat est de 340°C [2], tandis que la température opérationnelle des dépôts à 0,64 nm/s par un plasma AP-CVD est de 220°C [3]. De même, dans les dépôts par plasma ETP-CVD à 1 nm/s, la température du substrat est de 250°C [6].

A propos du plasma ECR en général et MDECR en particulier, il n'y a pas de publication sur des cellules solaires a-Si:H dont les couches i auraient été déposées à grande vitesse (>1 nm/s). Il n'a que la publication du groupe de Dalal et al. qui traite de n-i-p déposées par plasma ECR divergent à 0,1 nm/s [7, 8]. Bien que la performance des cellules ne soit pas donnée explicitement, d'après la courbe I(V) montrée dans la référence [8], on peut déduire un rendement initial de 6,8%. Une température du substrat dans la gamme de 350 à 375°C a été appliquée pour les dépôts des couches intrinsèques.

II. Les photopiles solaires dont les couches intrinsèques ont été déposées dans Domex

Pendant trois années (2003 – 2006), nous avons fabriqué des centaines de cellules solaires p-i-n et n-i-p dont les couches i ont été déposées dans le réacteur Domex (à ~2,5 nm/s). L'évolution du rendement initial des meilleures cellules en fonction du temps est rapportée dans la figure 5.

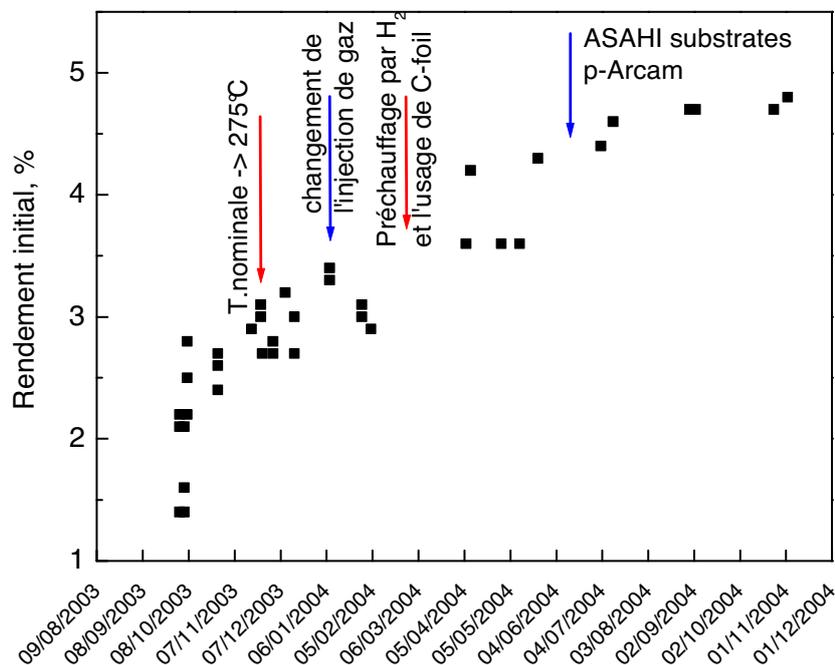


Fig.5 Evolution en fonction du temps du rendement initial des meilleures cellules dont les couches i ont été déposées par plasma DECR dans le réacteur Domex.

On a utilisé deux réacteurs RF-PECVD à couplage capacitif (NEXTRAL et ARCAM) pour déposer les couches dopées p et n. La différence entre les dépôts dans ces

deux réacteurs est la vitesse de dépôt. Pour le réacteur Nextral, la pression de travail était d'environ 250 mTorr, la puissance RF, de l'ordre de 20 W et les vitesses de dépôt pour les couches p et n étaient de $\sim 2 \text{ \AA/s}$ et $\sim 3 \text{ \AA/s}$, respectivement. Dans le cas du réacteur Arcam, la pression de travail était de 100 mTorr, la puissance RF, de 1 W et la vitesse de dépôt était de l'ordre de $0,5 \text{ \AA/s}$. A cause de la disponibilité des réacteurs, nous avons utilisé surtout le réacteur Nextral pour les couches p et n. En général, l'épaisseur de la couche p est de $\sim 15 \text{ nm}$ et celle de la couche n est de 25 nm .

L'abscisse de la figure 5 s'arrête au 01 décembre 2004 parce que depuis cette date, aucun progrès significatif au niveau du rendement des cellules n'a été observé, malgré des centaines d'essais. En réalité, un rendement de 5% est la limite pour les cellules DECR simples p-i-n que l'on n'a pas dépassée jusqu'à la fin de l'année 2006.

Le réacteur Domex a été mis en marche la première fois en septembre 2003. Les premières cellules p-i-n et n-i-p ont été réalisées à des températures nominales inférieures à $225 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une injection de gaz de type "injection de volume" (voir chapitre 1). Le rendement initial des cellules n'a pas dépassé 2,7% quelles que soient les variations de la condition de dépôt (puissance MO, bias RF, débit de silane) pour les couches i.

Une augmentation de la température (nominale) du substrat a amélioré la qualité de la couche intrinsèque et donc la performance des cellules. A la fin du mois de novembre 2003, des cellules (n-i-p et p-i-n) de 3,2% ont été obtenues quand la température nominale du substrat était supérieure ou égale à $275 \text{ }^\circ\text{C}$. A cause de limitations techniques concernant le porte-substrat, on ne pouvait pas augmenter la température nominale au-delà de $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour ne pas endommager le porte-substrat, la température nominale de $275 \text{ }^\circ\text{C}$ a été choisie pour la suite.

A partir du mois de janvier 2004, l'injection de gaz de type "injection de point" a été utilisée. Le préchauffage par l'hydrogène et l'utilisation d'une feuille de carbone ont été introduits en mars 2004 afin d'améliorer le contact thermique entre les substrats et le porte-substrat qui est la plaque de transfert du système load-lock (voir chapitre 3). Grâce à ces changements, la qualité de la couche intrinsèque a été améliorée et des cellules p-i-n avec un rendement de 4,3% ont été obtenues.

En juillet 2004, un rendement de 4,8% a été atteint pour les cellules p-i-n en utilisant des couches p déposées dans le réacteur RF-PECVD ARCAM.

Depuis décembre 2004, aucun progrès significatif sur la performance des cellules n'a été obtenu. Cependant, il faut noter que jusqu'en janvier 2006, la température nominale des substrats a toujours été de $275 \text{ }^\circ\text{C}$. De plus, la plaque de transfert du système load-lock était utilisée. Par conséquent, la température réelle des substrats était inférieure à $190 \text{ }^\circ\text{C}$ (voir chapitre 3). En 2006, quelques cellules p-i-n ont été réalisées en utilisant de la colle d'argent qui aide à améliorer le contact thermique entre les substrats et la plaque chauffante. Cependant, le rendement initial des cellules n'a pas dépassé 4,4%. D'une part, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 3, la procédure de dépôt avec la colle d'argent peut laisser des impuretés dans le réacteur et les propriétés de transport électronique de la couche intrinsèque s'en trouvent affectées. D'autre part, les couches p sont déposées à $175 \text{ }^\circ\text{C}$ dans les réacteurs RF-PECVD : la combinaison d'une température supérieure ou égale à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ qui est nécessaire pour les dépôts de la couche i à $2,5 \text{ nm/s}$ et la forte concentration en hydrogène

du plasma DECR peuvent endommager ces couches. Ces raisons ont limité le rendement des cellules.

En 2007, un nouveau réacteur DECR sera mis en fonctionnement. Ce réacteur permettra de chauffer les substrats vers des températures supérieures à 300°C sans l'utilisation de colles thermiquement conductrices. Des études sur l'influence de la température sur les couches p RF-PECVD ainsi que des études pour trouver la température optimale pour la couche intrinsèque DECR devront être réalisées. En fait, il reste encore beaucoup de travail à effectuer afin d'atteindre l'objectif de cette thèse (des cellules DECR de 7% de rendement initial dont les couches i seraient déposées à des vitesses de dépôt $\geq 2,5$ nm/s).

Dans la suite, on abordera les études que nous avons menées afin de trouver les facteurs qui ont limité le rendement des cellules :

- La réduction de la couche TCO SnO₂ par le plasma DECR.
- La modification de la couche p par le plasma DECR de silane pur qui est riche en hydrogène.
- L'interface p/i.
- La qualité de la couche intrinsèque.

1. La réduction de la couche TCO

Un plasma riche en hydrogène comme le plasma DECR de silane pur peut causer la réduction de la couche de TCO qui est souvent du SnO₂. L'interaction de l'hydrogène du plasma avec la surface du TCO provoque la rupture des liaisons Sn-O et la réduction de l'oxyde d'étain à la surface. Cela a deux conséquences : la formation d'oxyde de silicium SiO_x, qui augmente la résistivité du SnO₂, et la diffusion de l'étain ainsi que d'autres impuretés du substrat à travers l'ensemble du dispositif [10, 21-23].

Une étude sur la réduction du SnO₂ par l'hydrogène dans le plasma DECR est donc nécessaire. On a soumis des substrats [verre/SnO₂/couche p/couche buffer] et [verre/couche p/couche buffer] à un plasma DECR d'hydrogène pendant 3 minutes (100 sccm H₂, 1,5 kW, -60 V RF, 240 °C (nominale)), puis on a mesuré la transmission optique de ces échantillons afin de vérifier la formation éventuelle d'un filtre gris qui serait créé par la réduction de la couche SnO₂. Puisque le a-Si:H n'absorbe pas dans l'infra-rouge (>800 nm), toutes les pertes de la transmission dans l'infra-rouge doivent provenir de la réduction de la couche SnO₂. De plus, 3 minutes est une durée plus longue que le temps de dépôt de la plupart des couches intrinsèques a-Si:H déposées dans le réacteur Domex. S'il y a une réduction de la couche de TCO pendant le dépôt des couches i, on doit l'observer dans cette étude. La figure 6 montre la transmission des substrats exposés au plasma d'hydrogène ainsi que des substrats de SnO₂ et de verre sans aucune exposition au plasma.

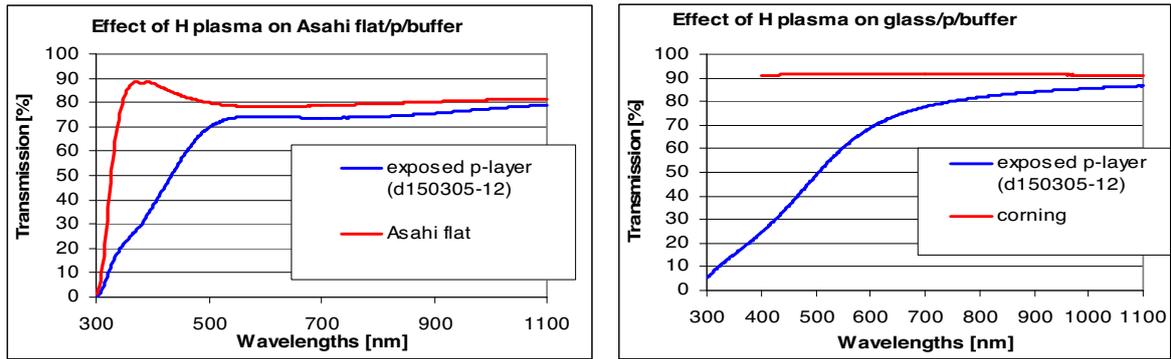


Fig.6 Les spectres de transmission des substrats [verre/TCO/p/buffer] et [verre/p/buffer] exposés au plasma DECR d’hydrogène pendant 3’ ainsi que le spectre de transmission des substrats [verre/TCO] et [verre] non exposés.

Sur la figure, du point de vue optique, on ne voit aucun filtre gris créé par la réduction de “ tin oxide ”. En effet, aux grandes longueurs d’onde, la transmission du substrat [verre/TCO/p/buffer] est très proche à la transmission du substrat [verre/TCO] non exposé. En fait, on voit que la perte en transmission est plus grande sur le verre (partie droite de la figure) que sur le verre couvert par la couche de SnO₂.

Toujours afin de vérifier la réduction du SnO₂, on a réalisé des cellules p-i-n et n-i-p sur SnO₂ et sur ZnO. Ce test a été répété plusieurs fois tout au long des trois années et il a montré qu’il n’y a pas de différence nette entre ces deux substrats. Les couches ZnO sont réputées être plus résistantes au plasma H₂ [24]. Le fait que la performance des cellules reste similaire pour les substrats ZnO et SnO₂ suggère que les substrats SnO₂ ne sont pas affectés par l’hydrogène du plasma DECR.

Le tableau 1 montre un exemple. Trois cellules p-i-n identiques ont été réalisées sur les substrats suivants : [verre/SnO₂ (NJY)], [verre/SnO₂ (Asahi)] et [verre/ZnO (Julich)]. Pour les couches i (3500 Å), seulement 4 antennes au centre ont été utilisées. Cependant, la distance entre ces antennes et le substrat n’était que de 5 cm (la vitesse de dépôt était de 5,7 nm/s), ce qui est beaucoup plus faible que la distance habituelle entre les antennes et les substrats (~10 cm). Les zones ECR sont donc très proches des substrats et si le plasma DECR modifie les couches de TCO, cela devrait s’observer très clairement avec cette configuration d’antennes car les flux d’hydrogène atomique et ionique sont plus intenses dans cette configuration.

	Substrat	FF	Rp	Rs	Voc	Jsc(QE)	Eff.(QE)
d240605-4	SnO2 (NJY)	0,51	239	11	0,78	8,78	3,45
d240605-4	ZnO	0,51	406	13	0,79	8,45	3,41
d240605-4	SnO2 Asahi U	0,5	278	12	0,76	8,26	3,12

Tab.1 Performances des cellules p-i-n sur les différents types de substrat.

On observe dans le tableau qu’avec le substrat ZnO, le V_{oc} est un peu plus grand. Ce résultat a été reproduit plusieurs fois. Cependant, cette différence n’est pas très grande. De plus, le facteur de forme et la résistance série ne sont pas améliorés avec les substrats ZnO.

On peut donc conclure que la réduction des couches de TCO n'est pas le facteur qui limite la performance des cellules.

2. La modification de la couche p

L'hydrogène du plasma de silane peut réagir avec le bore de la couche dopée p et former des hydrides de bore volatiles qui peuvent être pompés. La partie de la couche p près de l'interface p/i peut donc être pauvre en dopage. Cela diminue le champ électrique dans la cellule et donc la collection des porteurs. Plusieurs études sur la diffusion de l'hydrogène dans le silicium amorphe dopé ont été faites, les lecteurs peuvent consulter par exemple [11, 25, 26]. Une étude sur la diffusion de bore est donc nécessaire à cause de l'abondance en hydrogène des plasmas DECR. Pour cela les mesures de SIMS sont une bonne méthode d'analyse.

La figure 7 montre les profils de SIMS de deux structures : [couche p/ couche buffer/ couche i DECR standard] et [couche p/ couche buffer/ couche i RF-PECVD standard] sur des substrats c-Si. Les lignes épaisses correspondent à l'échantillon avec la couche i DECR et les lignes fines correspondent à l'échantillon avec la couche i RF-PECVD. Le bore correspond à la couleur magenta et il est noté par le caractère B à gauche de la figure. H, C, O, Si signifient hydrogène, carbone, oxygène et silicium, respectivement.

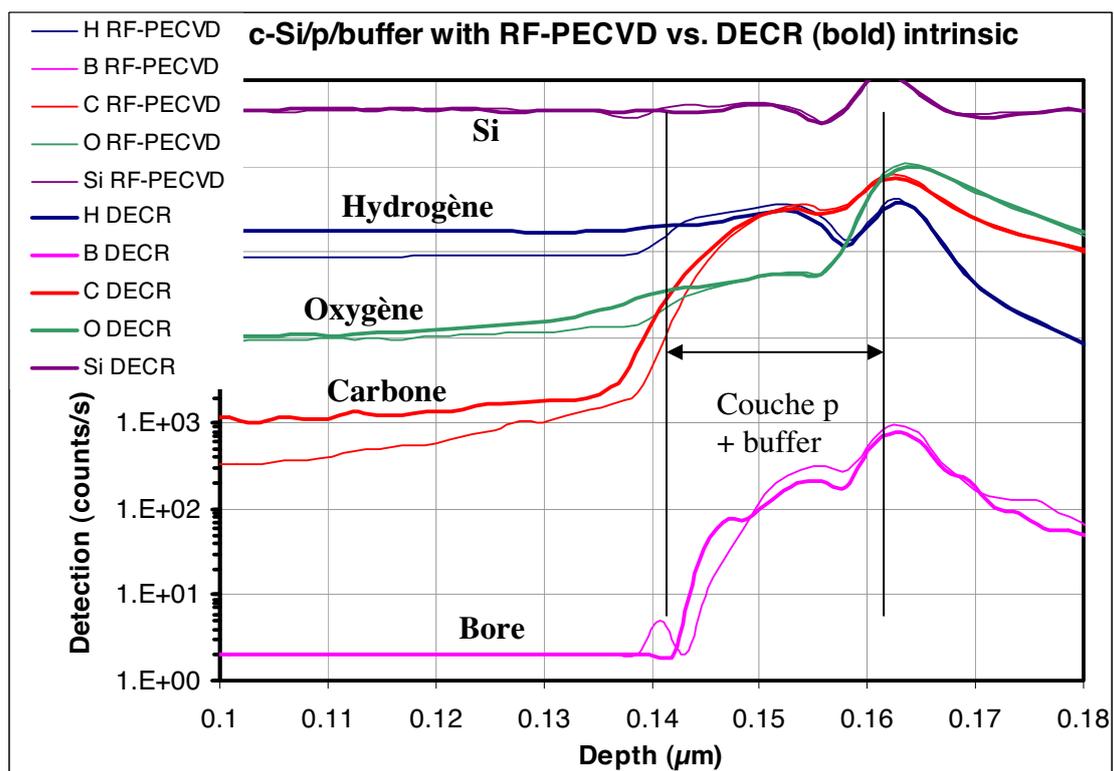


Fig.7 Profils de SIMS des échantillons [c-Si/couche p/buffer/couche i DECR] (lignes épaisses) et [c-Si/couche p/buffer/couche i RF-PECVD] (lignes fines).

On observe que le contenu en hydrogène de la couche i DECR est plus grand que celui de la couche i RF-PECVD. Le signal de carbone de la couche i DECR est aussi un peu plus grand que celui de la couche i RF-PECVD. Cependant, aucune diffusion de bore vers la

couche i ni aucune gravure de la couche p ne sont observées. En effet, la transition p/i est très nette, ce qui prouve qu'il n'a pas de diffusion de bore vers la couche i. De plus, les largeurs des pics de bore pour les deux cas, RF-PECVD et DECR, sont très proches les unes des autres. Cela élimine la possibilité qu'il y ait une gravure de la couche p exposée au plasma DECR.

On peut donc conclure que la diffusion de bore ou la gravure de la couche p par l'hydrogène dans le plasma DECR ne sont pas à l'origine du faible rendement des cellules DECR.

3. L'interface p/i

Il est admis que l'interface p/i est cruciale pour la performance des cellules solaires. En effet, la plupart des porteurs sont photogénérés près de cette zone. D'après Korevaar [12], pour les dépôts à grande vitesse (≥ 1 nm/s) par plasma ETP, une couche mince (~ 4 nm) de grande densité de défauts ($10^{18} - 10^{19}$ cm⁻³) est formée pendant les premières secondes. Il a montré simulation numérique que les défauts près de l'interface p/i peuvent affecter le facteur de forme : une grande densité de défauts dans cette zone de la cellule solaire conduit à des pertes par recombinaison et par conséquent le facteur de forme diminue. Puisque le plasma DECR et le plasma ETP ont beaucoup de points communs : grande densité du plasma, richesse en hydrogène, contrôle de l'énergie des ions indépendamment de la décharge par la polarisation du substrat..., on peut imaginer que pour les couches i déposées dans Domex, il y a aussi la formation d'une sous-couche avec une densité de défauts plus grande que dans le volume du matériau. L'incorporation d'une couche buffer va éloigner cette sous-couche riche en défauts qui est éventuellement formée pendant les premières secondes du dépôt de l'interface p/i. Cela réduit la recombinaison dans cette zone critique et améliore le facteur de forme. De plus, il est admis qu'une couche buffer a-SiC:H de grand band-gap limite la rétro-diffusion des électrons vers la couche p [13], on réduit ainsi la recombinaison à l'interface p/i.

Le tableau 2 montre la performance de cellules p-i-n DECR pour différentes épaisseurs de la couche buffer a-SiC:H déposée dans le réacteur RF-PECVD Arcam. Il y a deux séries qui correspondent à deux valeurs de l'épaisseur de la couche i : 225 nm et 375 nm. Les couches i sont déposées dans la condition DECR standard (100 sccm SiH₄, 2 kW (16 antennes), -60 V de bias RF, l'injection de point).

	Buffer (Å)	Couche i (nm)	FF	R_p Ω.cm²	R_s Ω.cm²	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	r (%)
d060904-1-2	30	375	0,54	560	13	0,79	10,27	4,2
d060904-2-1	90	375	0,46	470	17	0,83	11,12	4,1
d060904-2-2	150	375	0,39	470	32	0,84	10,91	3,6
d060904-1-1	210	375	0,26	180	47	0,88	10,59	2,4
d070904-3-2	0	225	0,62	950	10	0,77	8,32	3,9
d070904-3-1	7,5	225	0,6	800	10	0,77	9,1	4,2
d070904-2-1	15	225	0,6	800	10	0,78	8,92	4,1
d300804-1-1	15	225	0,58	850	9	0,82	9,3	4,4
d300804-2-1	45	225	0,6	900	9	0,82	9,6	4,7

Tab.2 Performance des cellules p-i-n DECR pour les différentes épaisseurs de la couche buffer déposée dans le réacteur RF-PECVD Arcam

Les variations des facteurs FF, V_{oc} , J_{sc} et du rendement des cellules sont tracés dans la figure 8 :

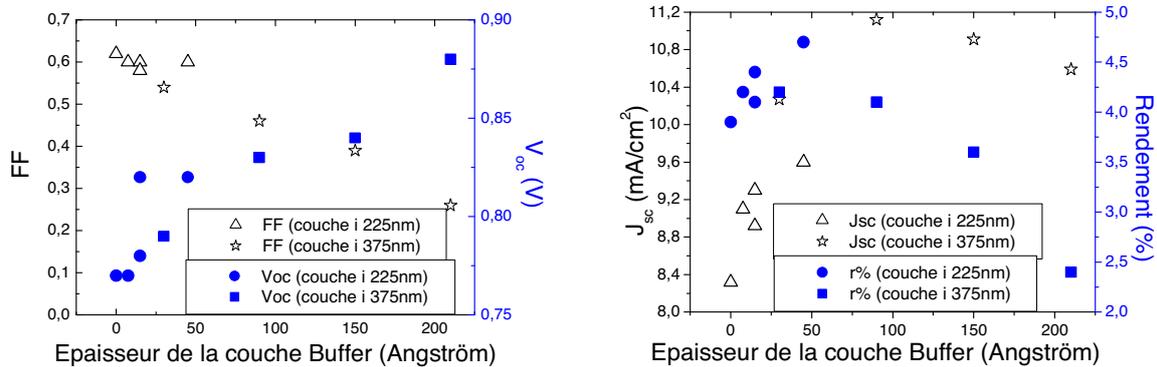


Fig.8 Effet de l'épaisseur de la couche buffer sur le facteur FF, V_{oc} , J_{sc} et sur le rendement initial des cellules DECR pour deux épaisseurs de la couche intrinsèque : 225 nm et 375 nm. Les couleurs noir (symboles triangle et étoile) et bleu (symboles rond et carré) correspondent à l'ordonnée à gauche et à droite, respectivement.

La couche buffer joue un rôle important sur le V_{oc} . Plus l'épaisseur de cette couche est grande, plus le V_{oc} est élevé tandis que le facteur de forme n'est pas amélioré. Ce dernier point peut être expliqué par le fait que la couche a-SiC:H est électriquement plus résistive que la couche a-Si:H, quand on augmente l'épaisseur de cette couche, la résistance série augmente et cela cause la diminution du facteur de forme (voir tableau 2, série avec la couche i de 375 nm). Pour le courant J_{sc} , il augmente avec l'épaisseur de la couche buffer, puis diminue quand cette couche devient épaisse (figure 8, partie à droite). L'augmentation du courant J_{sc} en présence de la couche buffer prouve une amélioration de la collection des porteurs dans les cellules. Les mesures de réponse spectrale montrent que la couche buffer affecte essentiellement la collection dans le bleu (figure 9).

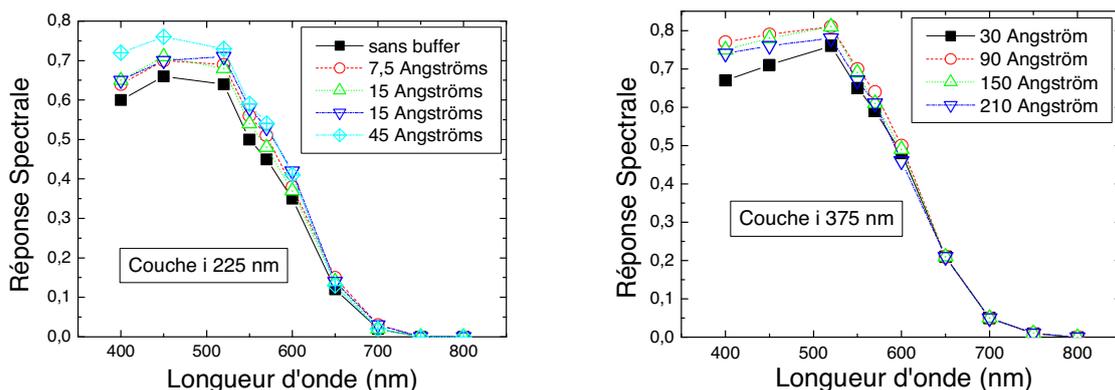


Fig.9 Réponse spectrale des cellules p-i-n pour les différentes épaisseurs de la couche buffer. La figure à gauche (droite) correspond aux cellules dont l'épaisseur de la couche i est 225 nm (375 nm).

Afin de mieux comprendre le rôle de la couche buffer sur l'interface p/i, une série en fonction de l'épaisseur de cette couche a été réalisée pour des cellules p-i-n RF-PECVD déposées dans le réacteur Nextral.

La figure 10 montre la dépendance des paramètres des cellules RF-PECVD en fonction de l'épaisseur de la couche buffer a-SiC:H. On observe les mêmes tendances de variation du courant J_{sc} et de la tension V_{oc} pour les cellules RF - PECVD que pour les cellules DECR. Cependant, pour le facteur de forme, on voit qu'une couche buffer de 60 Å améliore le facteur de forme par rapport à une cellule sans couche buffer. Or, dans le cas des cellules DECR, le facteur de forme n'est pas amélioré quand on ajoute la couche buffer. Ceci montre que pour les cellules DECR, le facteur de forme est plus affecté par la couche intrinsèque que par l'interface p/i. Notre principal problème est donc très probablement la qualité de la couche i.

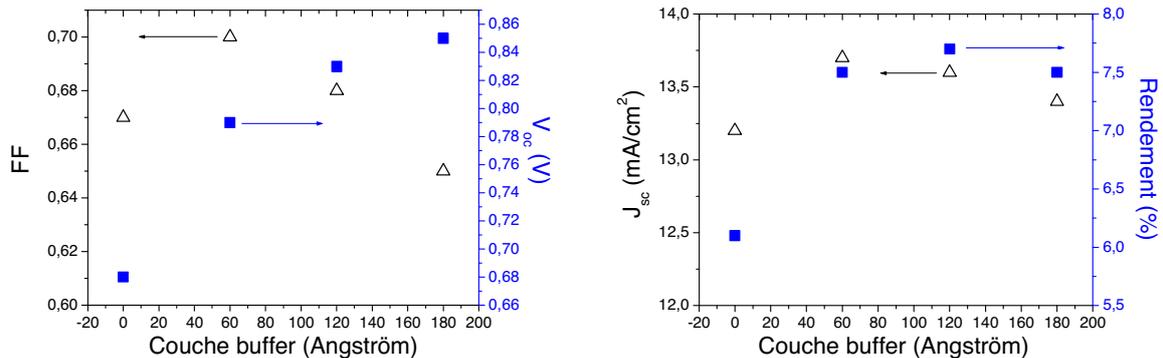


Fig.10 Effet de l'épaisseur de la couche buffer sur les facteurs FF, V_{oc} , J_{sc} et sur le rendement initial des cellules RF-PECVD (Nextral). Les couleurs noir (symbole triangle) et bleu (symbole carré) correspondent à l'ordonnée à gauche et à droite, respectivement.

En résumé, une couche buffer est nécessaire afin de protéger l'interface p/i, cette couche améliore la collection dans la cellule. Cependant, pour les cellules DECR, cette couche n'améliore pas le facteur de forme.

4. Influence de la qualité de la couche i sur les performances des cellules

Les études précédentes mènent à la conclusion que les performances de nos cellules sont essentiellement limitées par la qualité de la couche intrinsèque DECR. Dans la suite, on présentera les études qui nous ont permis de trouver la condition de dépôt optimale (100 sccm SiH₄, 2kW, 16 antennes, 275 °C (nominale), -60 V RF, point injection) pour les couches i ainsi que les études qui montrent qu'il faut encore améliorer la qualité de cette couche afin d'obtenir des bonnes cellules.

a. Optimisation des conditions de dépôt

Dans la figure 5, on a vu le rôle important de la température sur les performances des cellules. La plupart des progrès que nous avons faits au niveau du rendement des cellules sont liés à l'amélioration du contact thermique entre les substrats et le porte-substrat. Plusieurs essais nous ont mené au choix de la valeur de 275°C (nominale) de la température du substrat comme valeur optimale pour les dépôts des couches i. Ensuite, le passage de l'injection de gaz de type « injection de volume » à l'« injection de point » a aussi montré immédiatement une amélioration la performance des cellules. L'injection de point a été ensuite choisie pour la plupart des dépôts des couches i DECR. Dans la suite, on abordera brièvement les études afin

de trouver les valeurs optimales de la polarisation RF ainsi que de la puissance MO et du débit de silane.

a1. Polarisation RF

On a vu dans le chapitre 3 que la polarisation RF joue le rôle crucial pour la qualité du matériau a-Si:H DECR. Les tableaux 3 et 4 suivants montrent la performance des cellules p-i-n pour deux séries en bias RF : dans la première, l'épaisseur des couches i est de 320 nm et dans la deuxième, elle vaut 210 nm. La condition de dépôt (pour les couches i) est : 100 sccm SiH₄ (injection de point), 2 kW, 16 antennes, 275 °C (nominale).

On observe que sans bias RF, la performance de la cellule est très mauvaise : faible V_{oc}, faible J_{sc} et par conséquent, le rendement est aussi très faible (< 1%). Quand le bias RF augmente, on améliore la qualité de la couche i et on gagne en FF, en V_{oc} et aussi en J_{sc} (tableau 3). Cependant, quand le bias est trop grand, V_{oc} et J_{sc} sont dégradés (tableau 4). En comparant les deux séries, on trouve que le courant J_{sc} de la cellule avec une couche i de 210 nm déposée à -60 V est comparable au courant des cellules avec une couche i de 320 nm déposées à -30 V ou -40 V. On a choisi par la suite la valeur de -60 V comme valeur standard de bias RF pour les dépôts des couches i DECR. Les facteurs de forme FF sont différents entre les deux séries de dépôts à cause de la différence de l'épaisseur de la couche intrinsèque (on reviendra sur ce point un peu plus loin).

	Bias RF (V)	FF	R_p Ω.cm²	R_s Ω.cm²	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	r (%)
d051104-1	-40	0,53	470	9	0,82	9,4	4,1
d051104-2	-30	0,54	500	9	0,82	9,8	4,3
d051104-3	-20	0,53	370	10	0,77	9,7	4,0
d051104-4	-10	0,54	420	12	0,73	8,8	3,5
d051104-5	Sans bias	0,51	1400	48	0,55	< 2,0	< 1,0

Tab.3 Performances des cellules p-i-n DECR avec différents bias RF. Les couches i (320 nm) sont déposées dans la condition habituelle (100sccm SiH₄, 2kW, 16 antennes, 275°C (nominale), injection de point).

	Bias RF (V)	FF	R_p Ω.cm²	R_s Ω.cm²	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	r (%)
d191104-1	-60	0,58	350	9	0,82	9,5	4,3
d191104-3	-120	0,59	960	9	0,8	9,3	4,3
d191104-4	-180	0,59	650	10	0,79	9,1	4,3

Tab.4 Performances des cellules p-i-n DECR avec différents bias RF, l'épaisseur des couches i est de 210 nm.

a2. Le régime faible puissance MO et fort débit de silane

Au chapitre 3, nous avons montré que dans la condition de faible puissance MO (1 kW, par exemple) et de fort débit de silane (150 sccm), le matériau présente un gap de Tauc plus faible que dans la condition de dépôt 2 kW, 100 sccm SiH₄. On peut donc espérer qu'avec ce matériau, l'absorption dans le rouge sera améliorée. Nous avons donc réalisé une série de cellules en faisant varier l'épaisseur de la couche i pour cette condition de dépôt.

La figure 12 montre la dépendance du facteur de forme, du courant J_{sc} , de la tension V_{oc} ainsi que du rendement des cellules p-i-n en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque pour deux séries de dépôts : des dépôts dans la condition standard (100 sccm SiH_4 , 2 kW, -60 V, 275 °C nominale) et des dépôts dans la condition : 150 sccm SiH_4 , 1 kW, -60 V, 275 °C nominale.

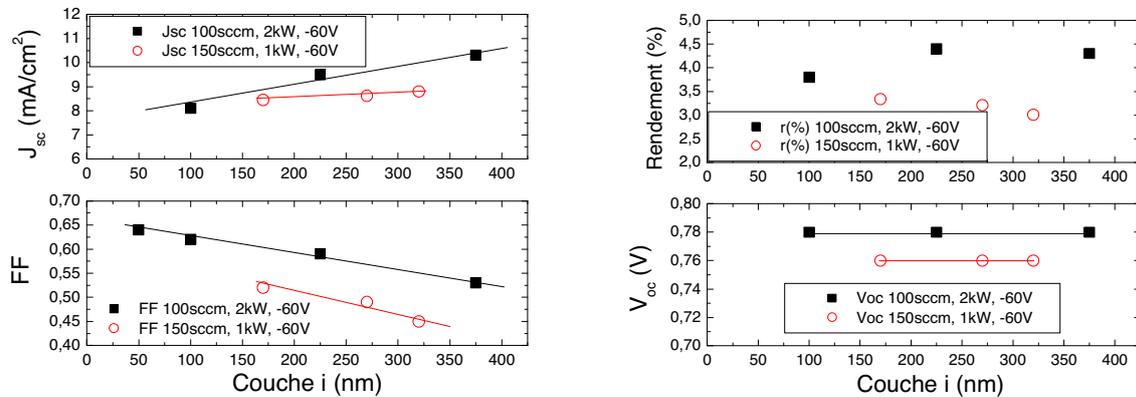


Fig.12 Dépendance des paramètres des cellules p-i-n en fonction de l'épaisseur de la couche i pour deux cas : des dépôts à 1 kW, 150 sccm SiH_4 , -60 V, 275 °C (nominale) (symboles rouges, vides) et des dépôts à 2 kW, 100 sccm SiH_4 , -60 V, 275 °C (nominale) (symboles noirs, pleins). L'injection de point a été utilisée.

Sur la figure 12, on trouve que le V_{oc} des cellules dont les couches i sont déposées dans la condition faible puissance, fort débit de silane est plus faible que le V_{oc} des cellules déposées dans la condition standard. Ceci provient du fait que le gap du matériau déposé dans cette condition est plus faible que celui du matériau DECR standard (voir chapitre 3). Cependant, pour une même épaisseur de la couche i, on ne gagne pas en courant J_{sc} avec ce type de matériau. De plus, le facteur de forme est aussi plus faible. Ceci est cohérent avec le fait que dans la condition de dépôt « faible puissance, fort débit de silane » le a-Si:H présente un grand désordre (voir chapitre 3). Par conséquent, les états localisés dans les queues des bandes sont plus abondants et détériorent le transport des porteurs dans la cellule. La conséquence est que le J_{sc} et le facteur de forme sont faibles.

A partir des études qu'on vient de présenter et à partir des études sur a-Si:H présentées dans le chapitre 3, la condition de dépôt : « 100 sccm SiH_4 , 2 kW (16 antennes), -60 V RF, 275 °C (nominale) et injection de point » a été choisie comme la condition de dépôt optimale pour les couches intrinsèques a-Si:H DECR.

b. Influence de la qualité de la couche i sur les performances des cellules

Nous venons de voir que les performances des cellules dépendent fortement de la condition de dépôt de la couche i et que le facteur de forme des cellules DECR (0,5 – 0,6) est toujours faible par rapport à celui des cellules RF-PECVD (0,7 – 0,76). Afin de mieux comprendre l'origine de la faiblesse du facteur de forme, quelques études ont été faites.

On revient à la série des cellules p-i-n DECR en fonction de l'épaisseur de la couche i et on compare les résultats obtenus avec ceux de la même étude sur les cellules RF-PECVD.

Le changement de l'épaisseur de la couche i est suivi d'un changement de l'intensité du champ électrique dans cette couche active. En effet, dans un modèle simple on peut supposer qu'en absence de tension externe, le champ électrique dans la couche i est uniforme et vaut V_B/d où d est l'épaisseur de la couche i et $V_B = (E_M - E_{FN} - E_{FP})/e$ est le potentiel interne de la structure p-i-n (ou n-i-p) [13]. E_M est le gap de mobilité du matériau a-Si:H, E_{FN} et E_{FP} sont les positions de l'énergie de Fermi des couches n et p (voir figure 13).

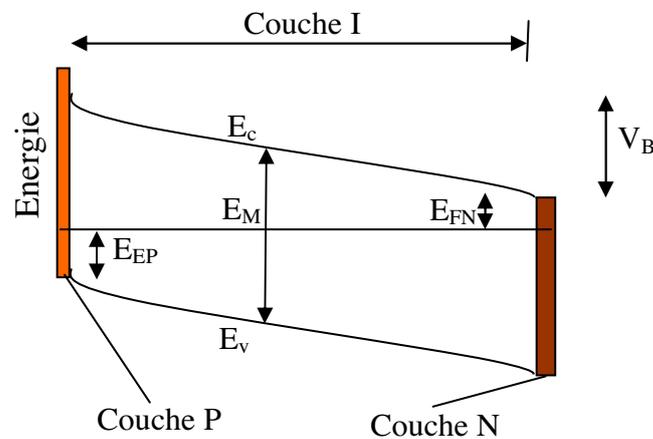


Fig.13 Structure de bande d'une cellule p-i-n sous éclairage et sans aucune tension externe.

La collection des porteurs (surtout les trous) est améliorée quand l'épaisseur de la couche i diminue car dans ce cas, le champ électrique interne dans la couche i augmente. Par conséquent, le facteur de forme de la cellule dépend de l'épaisseur de la couche i. Cette dépendance doit être affectée par la qualité du matériau de la couche i. Un matériau qui présente de bonnes propriétés de transport électronique (produit $\mu\tau$ grand) n'exige pas un champ électrique fort pour collecter des paires électron-trou. Par conséquent, le facteur de forme ne doit pas varier beaucoup avec l'épaisseur de la couche i. Une étude sur la variation du facteur de forme en fonction de l'épaisseur de la couche i peut donc fournir des informations sur la qualité de la couche i. Cette étude permettra aussi de distinguer l'influence de la qualité du matériau et de l'interface p/i sur la performance des cellules.

La figure 14 montre la dépendance du facteur de forme des cellules p-i-n en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque. Il y a quatre séries de dépôts : les symboles carrés correspondent aux dépôts DECR standards de la couche i (2 kW (16 antennes), 100 sccm SiH_4 , -60 V, 275 °C (nominale)). Les symboles triangles (ou hexagones) correspondent aux dépôts avec seulement 4 antennes aux 4 coins (ou au centre) du réseau des 16 antennes; la puissance MO appliquée est de 0,5 kW, ainsi le rapport puissance totale/nombre d'antennes est donc identique à celui des dépôts standards. Le débit de silane, la polarisation RF ainsi que la température des substrats restent les mêmes que pour les dépôts standards. Les symboles ronds (pleins) correspondent aux cellules RF-PECVD déposées dans le réacteur Nextral.

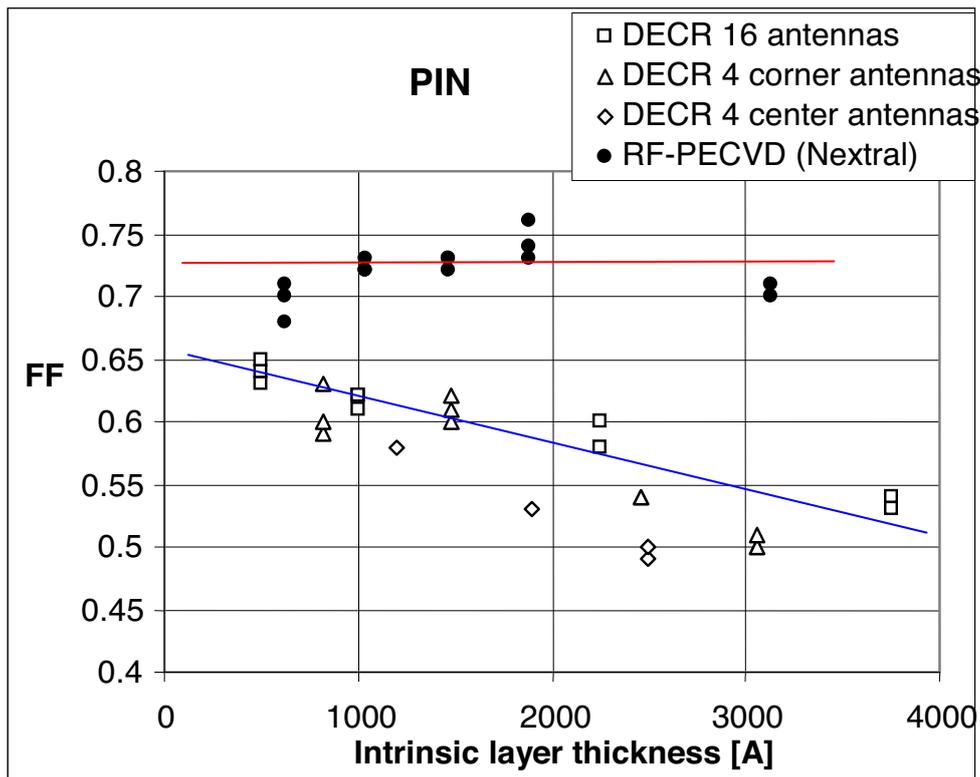


Fig.14 Dépendance du facteur de forme des cellules p-i-n DECR et RF-PECVD (Nextral) en fonction de l'épaisseur de la couche i.

Sur la figure, on observe que pour les cellules DECR, le facteur de forme augmente quand l'épaisseur de la couche i diminue. Cependant, même pour les couches i très minces (50 nm), FF reste inférieur à 0,7. Au contraire, le facteur de forme des cellules RF-PECVD ne dépend pas de l'épaisseur de la couche i dans une gamme assez large : de 80 nm à 310 nm. Cela prouve que le matériau a-Si:H RF-PECVD possède des très bonnes propriétés de transport électronique, la collection des charges dans les cellules RF-PECVD est efficace pour des épaisseurs de couche i de moins de 1000 à plus de 3000 Å.

La dépendance du facteur de forme en fonction de l'épaisseur de la couche i des cellules DECR montre que la qualité du matériau DECR devra être améliorée. De plus, la limitation de FF pour les couches i très minces implique aussi une recombinaison forte dans la couche i ou à l'interface "couche buffer / couche i".

La dépendance du V_{oc} et de la résistance de série R_s en fonction de l'épaisseur de la couche i est présentée dans la figure 15. Les données des séries de dépôts avec 4 antennes ont été enlevées pour plus de clarté. Seules les données pour les cellules DECR avec couche i standard et pour les cellules RF-PECVD sont montrées dans la figure. On observe que la résistance série des cellules DECR ne dépend pas de l'épaisseur de la couche i. Pour la plupart des cellules DECR standard qu'on a réalisées pendant cette thèse, R_s se trouve entre 8 – 10 Ohm.cm². Sur la figure 15, sa valeur se situe autour de 10 Ohm.cm² tandis que pour les cellules p-i-n RF-PECVD déposées dans le réacteur Arcam ou Nextral, R_s est de l'ordre de 4 – 5 Ohm.cm².

Le fait que R_s ne dépend pas de l'épaisseur de la couche i a prouvé que ce sont les interfaces entre les couches (l'interface SnO₂/couche p ; l'interface p/i, l'interface i/n et

l'interface n/contact métallique) qui rendent la résistance de série des cellules DECR si grande par rapport à celle des cellules RF-PECVD.

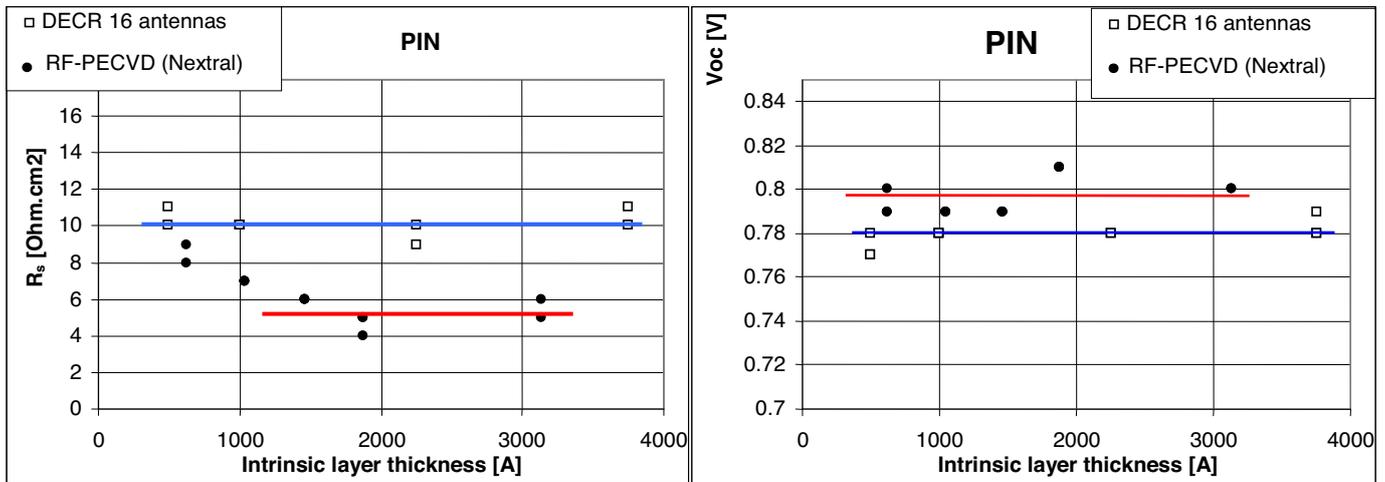


Fig.15 Dépendance de la résistance série et du V_{oc} des p-i-n DECR et RF-PECVD en fonction de l'épaisseur de la couche i.

Le V_{oc} des cellules DECR comme RF-PECVD ne dépend raisonnablement pas de l'épaisseur de la couche i. Le V_{oc} des cellules DECR est inférieur à celui des cellules RF-PECVD (en moyenne : 0,78 V vs 0,8 V).

Le courant J_{sc} augmente avec l'épaisseur de la couche i les deux types de cellules parce que l'absorption dans le rouge est améliorée. Ceci est prouvé par les mesures de réponse spectrale (voir figure 16).

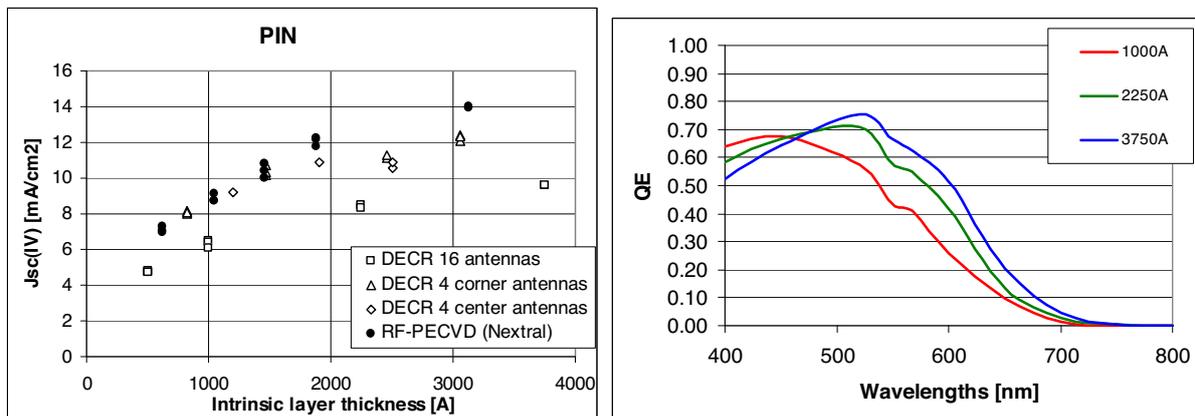


Fig.16 Courant J_{sc} en fonction de l'épaisseur de la couche i et mesures de réponse spectrale des p-i-n DECR pour trois valeurs de l'épaisseur de la couche i (standard) : 100, 225 et 375 nm.

En conclusion, cette étude sur la dépendance des paramètres des cellules en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque a montré que les propriétés du transport électronique des matériaux DECR devront encore être améliorées. C'est la qualité de cette couche qui limite le facteur de forme et donc la performance des cellules. Cette conclusion est confirmée par la figure 17 qui présente le facteur de forme en fonction de la longueur de diffusion de la couche intrinsèque.

En fait, dans une cellule p-i-n à base de a-Si:H, la collection des trous est toujours plus critique que celle des électrons parce que leur mobilité est plus faible. La longueur de diffusion du matériau caractérise le transport des trous et donc la qualité électronique de la couche. Pour des raisons inconnues (probablement la contamination du réacteur), une cellule RF-PECVD a eu un facteur de forme faible (0,57). En mesurant la longueur de diffusion, on a détecté que c'était la qualité de la couche intrinsèque qui limitait le facteur de forme (voir figure 17). Dans cette figure, les symboles vert, bleu clair et bleu sombre correspondent aux dépôts dans le réacteur Domex. Les symboles verts correspondent aux dépôts avec le plasma pulsé. Les symboles bleu clair correspondent aux dépôts pour lesquels on a utilisé une boîte métallique autour des 4 antennes du centre et du substrat. Cette configuration permet de limiter la taille du plasma servant au dépôt et également de limiter le dépôt par transport chimique qui vient des parois du réacteur. Les symboles bleu sombre correspondent aux dépôts dans lesquels le temps de dépôt a été divisé en trois étapes de 30 s suivies d'un temps suffisamment long (~2 minutes) pour que la couche de croissance se stabilise. Ces essais (plasma pulsé, boîte métallique, refroidissement du substrat) dont on n'a pas parlé dans cette thèse parce qu'ils n'ont pas abouti à des progrès significatifs du rendement des cellules, faisaient partie de la série d'études pour améliorer la qualité de la couche intrinsèque. On voit sur la figure 17 que le facteur de forme est limité par la longueur de diffusion et donc par la qualité de la couche intrinsèque ; cela est cohérent avec nos études précédentes.

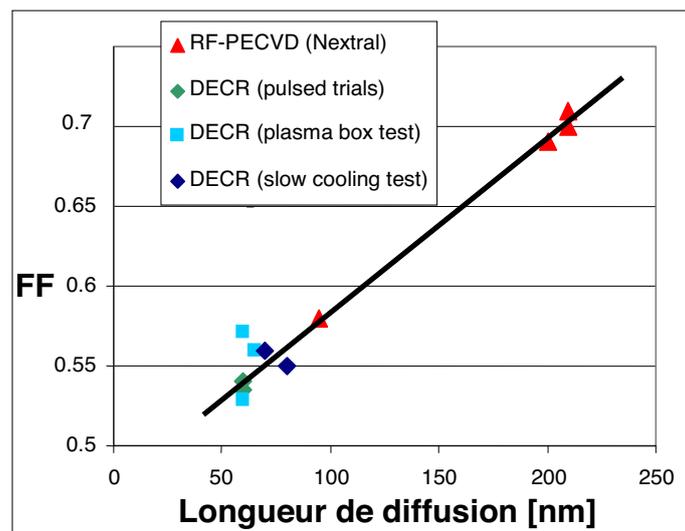


Fig.17 Facteur de forme en fonction de la longueur de diffusion de la couche i. Les épaisseurs des couches i sont supérieures à 2000 Å.

5. La stabilité des cellules solaires a-Si:H DECR

Grâce à la possibilité de fabrication sur des substrats bon marché (verre, plastique...) à basse température, le a-Si:H présente des avantages incontestables pour la production massive des cellules solaires photovoltaïques. Cependant, un inconvénient majeur de ce matériau par rapport au silicium cristallin (c-Si) est la diminution de sa photoconductivité et de sa conductivité à l'obscurité ainsi que l'augmentation de la densité des liaisons pendantes lorsqu'il est soumis à un éclairage prolongé [14, 15]. Ce phénomène est réversible lorsque le matériau est recuit pendant plus d'une heure à une température supérieure à 150 °C. Cet effet, qui a été découvert par Staebler et Wronski en 1977, a été ensuite nommé « Effet

Staebler-Wronski ». C'est le problème majeur des cellules solaires a-Si:H parce qu'il détériore les performances des cellules. Depuis sa découverte, de nombreuses études ont été réalisées par plusieurs groupes afin de comprendre ce phénomène et à développer des matériaux et des cellules qui lui résisteraient. Malgré des progrès importants, la stabilité du a-Si:H et donc des cellules est toujours un enjeu majeur et les débats sur le mécanisme de l'effet Staebler-Wronski sont toujours ouverts [16]. On ne présentera pas ici les aspects théoriques de cet effet, le lecteur qui s'intéresse à ce phénomène peut consulter la référence [17].

La stabilité des cellules a-Si:H DECR déposées dans le réacteur Domex a aussi été étudiée. Les cellules sont exposées directement à la lumière d'une lampe Philips 250W/842 Fc2 MHN-TD Pro et un ventilateur a été utilisé afin de garder la température des cellules inférieure à 40°C.

Les figures 18 et 19 présentent l'évolution du rendement, du facteur de forme et du courant J_{sc} des cellules DECR standard (les symboles hexagonal et carré) et RF-PECVD (le symbole triangulaire) en fonction du temps d'exposition à la lumière. Le temps d'exposition le plus long a été de 140 h. Le V_{oc} n'est pas affecté par l'effet Staebler-Wronski.

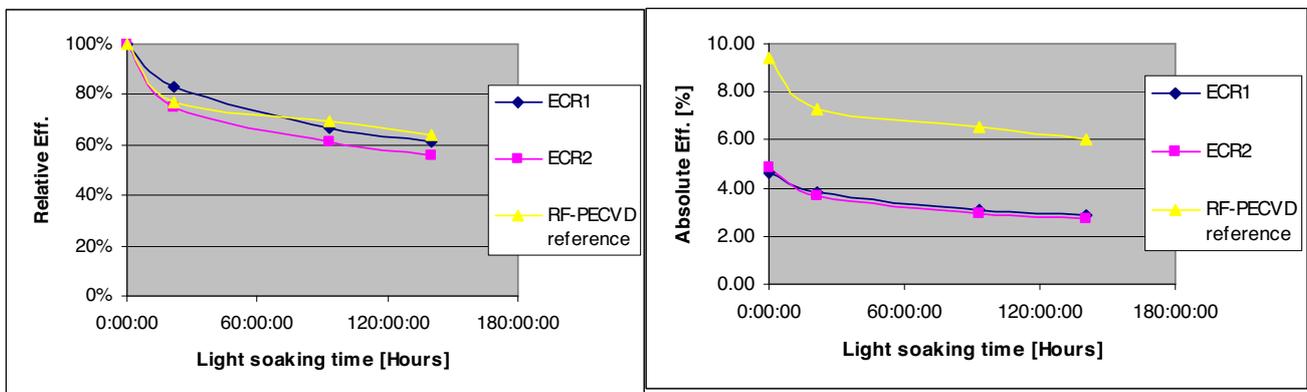


Fig.18 Evolution du rendement des cellules DECR standard et RF-PECVD en fonction du temps d'exposition à la lumière.

Après 140 h d'exposition à la lumière, les cellules DECR se stabilisent à 55% - 60% de leur rendement initial. Les cellules RF-PECVD présentent quasiment la même perte en rendement. Cela implique que la stabilité des cellules ne dépend pas fortement de la procédure de dépôt de la couche i. Autrement dit, les cellules DECR présentent quasiment la même stabilité que les cellules RF-PECVD.

Pour des cellules RF-PECVD qui sont complètement réalisées sous vide (pas d'exposition à l'air entre les dépôts des couche p/i et i/n), le rendement se stabilise à ~ 70% - 75% de leur rendement initial. Pour nos cellules, après le dépôt de la couche i, la cellule est transférée du réacteur RF-PECVD au réacteur DECR, la couche p est donc exposée à l'air pendant quelques minutes. De même, entre le dépôt de la couche i et celui de la couche n, les cellules sont aussi mises à l'air. Pour les cellules RF-PECVD de référence, la même procédure (exposition des couches à l'air) a été appliquée afin de mieux comparer les deux méthodes de plasma. Il faut noter que le milieu où se trouvent les réacteurs est loin des critères des salles blanches. Les « mises à l'air » ne détériorent pas le rendement initial des cellules RF-PECVD (plusieurs tests ont été faits afin de pouvoir aboutir à cette conclusion). Cependant la mise à l'air pourrait expliquer pourquoi les cellules se dégradent si fortement.

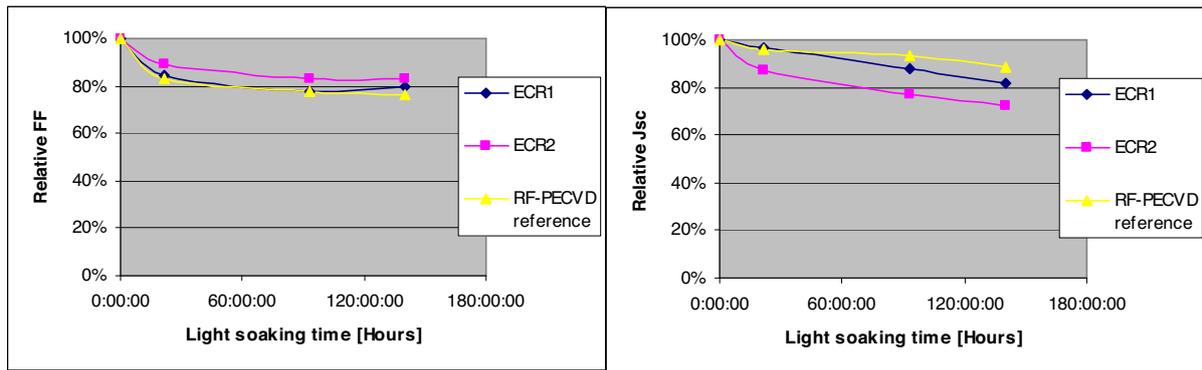


Fig.19 La stabilité du facteur de forme et du courant J_{sc} des cellules DECR standard et RF-PECVD en fonction du temps d'exposition à la lumière.

Sur la figure 19, on observe aussi que la variation du facteur de forme est très similaire entre les cellules RF-PECVD et DECR voire que les cellules DECR perdent un peu moins en FF. Cependant, le courant J_{sc} des cellules DECR se dégrade plus vite que celui des cellules RF-PECVD.

En résumé, on a montré que la dégradation des cellules DECR et RF-PECVD est très similaire. Il semble que la qualité de la couche i DECR limite le rendement initial mais elle ne pose pas plus de problème que le matériau a-Si:H RF-PECVD concernant la stabilité des cellules. D'ailleurs, Dalal et al. ont aussi montré que les cellules déposées par le plasma ECR-PECVD présentent des propriétés avantageuses contre l'effet Staebler-Wronski [7, 8, 18].

III. Conclusion

On a montré dans ce chapitre que la qualité de la couche intrinsèque est le paramètre majeur qui limite le facteur de forme des cellules a-Si:H DECR. Par conséquent, la performance des cellules ne dépasse pas 5% de rendement initial (3,5% à l'état stable). Le chapitre 3 a montré que c'est la faible température du substrat pendant les dépôts qui limite la densité du matériau ainsi que les propriétés du transport électronique. Un nouveau réacteur en 2007 nous permettra de déposer à des températures suffisamment grandes pour que la qualité de la couche intrinsèque soit améliorée. Cependant, une température élevée peut causer des problèmes pour la couche p (diffusion de l'hydrogène, par exemple). Il faudra donc essayer des cellules n-i-p. D'ailleurs, on a vu dans l'introduction de ce chapitre que dans la plupart des dépôts à grandes vitesses (par plusieurs méthodes de plasma) la structure n-i-p est préférée à la structure p-i-n.

Références :

- [1] P.K. Bhat, C. Marshall, J. Sandwisch, H. Chatham, R.E.E. Schropp, and A. Madan, 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference 1 (1988) 91.
- [2] A. Matsuda, M. Takai, T. Nishimoto, M. Kondo, Solar Energ. Mater. Solar Cells 78 (2003) 3.
- [3] H. Kakiuchi, M. Matsumoto, Y. Ebata, H. Ohmi, K. Yasutake, K. Yoshii, Y. Mori, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 741-747.
- [4] S. Bauer, B. Schröder, W. Herbst, and M. Lill, Proceedings of the 2nd World Conference on PV Solar Energy Conversion (1998) 363
- [5] R.H. Franken, C.H.M. van der Werf, J. Löffler, J.K. Rath, and R.E.I. Schropp, 3rd International Conference on Hot-Wire CVD Process (2004) 377
- [6] Agnès. M. H. N. Petit, thesis, Expanding Thermal Plasma Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon for Solar Cells, Delft, 2006, chapter 7, pg123.
- [7] V. L. Dalal, S. Kaushal, R. Knox, K. Han, and F. Martin, J. Non-Cryst. Solids 198-200 (1996) 1101-1104
- [8] V. L. Dalal, T. Maxson, K. Han, and S. Haroon, J. Non-Cryst. Solids 227-230 (1998) 1257-1261
- [9] Alain Ricaud, *Photopiles solaires*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997, chapitre 3.
- [10] B. Drévillon, J. Non-Cryst. Solids. **114**, p. 139 (1989)
- [11] F. Kail, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2005.
- [12] B.A. Korevaar, PhD. thesis, Eindhoven University of Technology (2002)
- [13] R.A. Street, Hydrogenated amorphous silicon, Cambridge University Press, 1991.
- [14] D.L. Staebler and C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 292
- [15] H. Dersch, J. Stuke and J. Beichler, Appl. Phys. Lett. 38 (1980) 456
- [16] M. Stutzmann, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 467 (1997) 37
- [17] C.R. Wronski, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 467 (1997) 7
- [18] V.L. Dalal, M. Leonard, G. Baldwin, J. Non-Cryst. Solid., 1993, 164-166, 71-74
- [19] J.A. Roger, in « Energie solaire photovoltaïque » Vol. **1**, B. Equer, Ellipses Editions Marketing 1993, p. 11.
- [20] Y. Poissant, thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2001.
- [21] S. Kumar and B. Drévillon, J. Appl. Phys. **65**, p. 3023 (1989).

- [22] H.C. Well, R.H. Mauch, and G.H. Bauer, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **27**, p. 217 (1992).
- [23] T. Hayashi, K. Kawabata, K. Yamada, S. Miyasaki, and M. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, p. 675 (1990)
- [24] B. Drévillon, S. Kumar, P. Roca i Cabarrocas, and J.M. Siefert, *Appl. Phys. Lett.* **54**, p. 2088 (1989).
- [25] F. Kail, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas, *Thin Solid Films* **487** (2005) p. 126-131
- [26] A. Fontcuberta i Morral, and P. Roca i Cabarroccas, *Thin Solid Films* **383** (2001) p. 161

BILAN ET PERSPECTIVES

1. Propriétés des plasmas MDECR

Dans cette thèse, les caractéristiques des plasmas MDECR ont été étudiées en utilisant des mesures d'émission optique (OES), de spectroscopie de masse (QMS) et de sonde Langmuir plane. Ces techniques combinées avec des observations sur la pression avec et sans plasma nous ont permis de construire une image assez claire sur les propriétés chimiques et physiques des plasmas MDECR, notamment des plasmas de silane. A cause des conditions de fonctionnement à faible pression (~ mTorr), grande puissance (~kW) et à cause du confinement électronique dû à l'effet ECR, la distribution électronique dans le plasma est divisé en deux familles : une famille d'électrons rapides et une autre d'électrons froids. Les mesures OES des plasmas d'argon et de silane ont montré le confinement des électrons rapides dans les zones ECR autour de chaque antenne, toute la chimie du plasma (la dissociation, l'excitation et l'ionisation) se produit essentiellement dans ces zones. Les mesures par sonde Langmuir plane ont montré que la température des électrons froids est dans la gamme 1-2 eV qui est en bon accord avec les résultats de l'équipe de S. Béchu. Ces mesures (OES, QMS, sonde Langmuir) et les mesures de la pression ont montré la présence très importante d'hydrogène atomique et ionique dans un plasma de silane. Les mesures de spectroscopie de masse ont montré que dans un plasma de silane, la présence des radicaux et d'ions à base de Si, SiH et SiH₂ est aussi importante que celle des radicaux SiH₃. La contribution de ces radicaux et ions avec un grand coefficient de collage à la croissance du film a également été observée par des études de dépôt à travers un masque contenant des petits orifices.

Toutes les mesures ont montré que pour un plasma de silane, un rapport " puissance totale/débit du gaz " faible est favorable à la formation de radicaux SiH₃, tandis qu'un rapport " puissance/débit du gaz " grand rend le rapport [SiH^{*}]/[H_α] petit. Cela suggère que les conditions de fortes puissances, faibles débits de silane favorisent le dépôt du matériau microcristallin tandis que les conditions de faibles puissances, forts débits de gaz devraient favoriser la formation d'un matériau amorphe.

2. Propriétés du silicium amorphe

La mission principale de notre travail était de réaliser des cellules solaires photovoltaïques à base de a-Si:H dont les couches intrinsèques sont déposées à grande vitesse (> 2 nm/s). Suivant les résultats obtenus à partir des études sur le plasma nous avons étudié les paramètres importants qui contrôlent la vitesse de dépôt du a-Si:H réalisé dans le réacteur Domex, et qui déterminent les propriétés optiques et électroniques du matériau. Nous avons montré que la vitesse de dépôt dépend très peu de la polarisation RF, de la température ou de la pression du plasma tandis qu'elle augmente quasi linéairement avec le débit de silane. Elle dépend aussi fortement de la distance substrat - aimants (donc de la distance substrat - zones ECR). Une vitesse de dépôt de 6 nm/s peut être obtenue dans la condition de dépôt extrême : forte puissance (3 kW), fort débit de silane (200 sccm) et avec une distance substrat - aimants de 10 cm.

On a également montré la nécessité du bombardement ionique afin de densifier le matériau, de réduire le désordre et d'améliorer des propriétés de transport. Il existe une gamme d'énergie d'ions optimale qui se trouve autour de -60 V de la polarisation RF pour laquelle le a-Si:H déposé présente les meilleurs propriétés optiques et électroniques. Cette gamme de polarisation RF permet de maximiser la longueur de diffusion et de minimiser le désordre du matériau. Quand le nombre d'ions ou leurs énergies sont trop grands (dans le cas de dépôts à faible débit de silane (50 sccm par exemple) et forte puissance MO (3 kW) ou de dépôts à très forte polarisation RF (-100 V, -150 V par exemple)) la densité de défauts augmente et les propriétés de transport électronique sont dégradées.

Le type d'injection de silane joue aussi un rôle important. L'injection du gaz selon la direction des antennes vers les substrats de façon à ce qu'une partie du silane aille directement sur la surface des substrats présente des avantages : les réactions entre le silane et l'hydrogène du plasma créent les radicaux mobiles SiH_3 qui contribuent à la formation du film et qui aident à le densifier.

D'après les résultats obtenus à partir des études sur le plasma, la condition de dépôt à faible puissance et à fort débit de silane favorise la formation des radicaux SiH_3 . Elle devrait être adaptée au dépôt du a-Si:H. En effet, par rapport au matériau réalisé dans des conditions où le rapport « puissance/débit du gaz » est plus grand, le a-Si:H réalisé dans cette condition (150 sccm SiH_4 , 1 kW) présente un plus faible gap, une plus bonne densité qui est indiquée par un grand maximum de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \epsilon_{i \text{ max}} \rangle$ mesurée par ellipsométrie. Cependant, son désordre indiqué par le paramètre C de l'analyse d'ellipsométrie est plus grand et son énergie d'Urbach l'est également. Par conséquent, la longueur de diffusion de ce matériau est plus faible que celle du matériau réalisé dans la condition dite standard 100 sccm de silane, 2 kW de puissance micro-ondes. Cela s'explique par le fait que la température du substrat a été trop faible. On a ainsi montré que dans les conditions de basse pression du plasma MDECR, le contact thermique entre les substrats et le porte-substrat est très mauvais, d'où une température réelle du substrat très inférieure à la température nominale (un écart de 100 °C est vite obtenu). Or, dans les dépôts à grande vitesse, la température joue le rôle clé, elle aide la diffusion de l'hydrogène et la mobilité à la surface des radicaux SiH_3 afin d'améliorer la densité et l'ordre du matériau. On a montré que dans la condition 100 sccm de silane, 2 kW de puissance MO, -60 V de polarisation RF, pour un dépôt long (l'épaisseur du film est supérieure ou égale à 0,5 μm) avec la température nominale de 275 °C (donc la température réelle du substrat < 190 °C), le a-Si:H a des propriétés électroniques tout à fait similaires à celles du a-Si:H RF PECVD parce que le substrat a été chauffé par bombardement ionique au cours de dépôt. Des mesures effectuées en utilisant un pyromètre ont montré que la température du substrat augmente avec le temps de plasma. Après 10 minutes de plasma, une augmentation de 50-60 °C a été observée. Cependant, les propriétés de transport électronique ne sont plus bonnes pour les couches d'épaisseur inférieure ou égale à 0,3 μm parce que le temps de dépôt est beaucoup plus court (< 120 s).

On a également montré que la qualité de la couche mince de a-Si:H de Domex peut être améliorée quand la température du substrat est suffisamment grande. On a vu que des valeurs de $\langle \epsilon_{i \text{ max}} \rangle$ de 24 ; 26 ou 28 ont été obtenues quand la température du substrat était de 250 °C, 300 °C ou 350 °C. Cependant, dans l'état actuel du réacteur, on doit utiliser de la colle Ag afin d'améliorer le contact thermique entre les substrats et le porte-substrat. Cette procédure de dépôt n'a pas assuré la propreté du réacteur, et, comme on le sait, les impuretés dégradent fortement les propriétés de transport du a-Si:H. Par conséquent, on n'a pas vu d'amélioration nette de la longueur de diffusion. Un nouveau réacteur sera mis en place qui

permettra d'obtenir des températures du substrat élevées sans avoir recours à des colles thermiquement conductrices. On espère qu'avec ce nouveau réacteur, les propriétés de transport électronique des couches minces ($< 0,3 \mu\text{m}$) seront améliorées.

3. Cellules P-I-N à base de silicium amorphe

Parallèlement à des études sur le silicium amorphe déposé dans le réacteur Domex, on a réalisé des cellules solaires photovoltaïques P-I-N à base de a-Si:H. Les couches dopées P et N ont été faites dans des réacteurs RF à couplage capacitif. Nous avons montré que la qualité de la couche intrinsèque est le paramètre majeur qui limite le facteur de forme des cellules. Par conséquent, la performance des cellules ne dépasse pas 5% de rendement initial (3,5% à l'état stable). La plupart de progrès au niveau du rendement des cellules ont été liés à l'amélioration du contact thermique entre le substrat et le porte-substrat. Tous les résultats nous mènent à une même conclusion : c'est la température du substrat qui joue le rôle le plus important sur la qualité de la couche de silicium amorphe intrinsèque et donc sur les performances des cellules. Un nouveau réacteur en 2007 nous permettra de déposer à des températures suffisamment grandes pour que la qualité de la couche intrinsèque soit améliorée. Cependant, une température élevée peut causer des problèmes pour la couche p (diffusion de l'hydrogène, par exemple). Il faudra donc réaliser des nouvelles études sur l'effet de la combinaison "haute température du substrat et grande densité en hydrogène du plasma". Il faut aussi essayer des cellules N-I-P. D'ailleurs, on a montré dans la bibliographie que pour nombreux dépôts à grande vitesse (par plusieurs méthodes de plasma) la structure N-I-P est préférée à la structure P-I-N à cause de haute température du substrat.

4. Croissance et propriétés du silicium microcristallin

Pendant cette thèse, nous avons aussi effectué des études sur la croissance et sur les propriétés du silicium microcristallin déposé par plasma MDECR dans le réacteur Domex. Nous avons prédit dans les études sur plasma que le plasma MDECR de silane avec forte puissance MO est favorable au dépôt de $\mu\text{c-Si:H}$ grâce à son abondance en hydrogène atomique. Les études sur le dépôt du $\mu\text{c-Si:H}$ ont confirmé cette hypothèse. Nous avons montré que l'abondance d'hydrogène atomique dans le plasma de silane nous permet de produire du silicium microcristallin sans dilution dans l'hydrogène.

Tout comme pour le a-Si:H, nous avons montré que la vitesse de dépôt du $\mu\text{c-Si:H}$ dépend linéairement du débit de silane. Une valeur de $\sim 28 \text{ \AA/s}$ a été obtenue en utilisant un débit de 100 sccm de silane et une puissance MO de 3,5 kW. Nous avons aussi observé que la température du substrat joue le rôle crucial sur la formation et sur les propriétés du $\mu\text{c-Si:H}$. En déposant simultanément sur un substrat collé au porte-substrats (par colle Ag) et sur un substrat posé simplement sur le même porte-substrats chauffant, on a obtenu du $\mu\text{c-Si:H}$ dans le premier cas et du a-Si:H dans le deuxième. On a également vu que la fraction cristalline du film augmente avec la température du substrat. Outre l'effet clé de la température, nous avons aussi montré l'effet des autres paramètres de la décharge. Le bombardement ionique joue un rôle important sur la structure et les propriétés du film déposé. Un bombardement par des ions énergétiques ($> 84 \text{ eV}$) empêche la formation de la phase cristalline dans la couche de croissance. Un bombardement avec des ions de faibles énergies (quelques eV) résulte en un $\mu\text{c-Si}$ avec des cristallites de grande taille mais très poreux et donc avec de mauvaises propriétés électroniques. Des ions avec une énergie modérée ($\sim 30\text{-}40 \text{ eV}$) densifient le film et améliorent la fraction cristalline. En plus, pour chaque couple débit de silane - puissance MO,

il existe une valeur optimale de la pression où la fraction cristalline du film est maximale. Nous avons montré que cette condition correspond à un maximum de l'intensité d'émission de la raie H_{α} et du courant d'ions arrivant au substrat.

Finalement, nous avons montré que le mécanisme de croissance du $\mu\text{-Si}$ dans Domex est similaire à celui du $\mu\text{-Si}$ réalisé par les autres méthodes de plasma (RF, HW-CVD...). Il commence en général par une couche amorphe. Quand le contenu en hydrogène dans cette couche est suffisamment grand, la transition de phase commence. Une fois que les cristallites apparaissent, la fraction cristalline évolue en fonction du temps de dépôt. Cette évolution est volumique et par conséquent, l'épaisseur de la couche amorphe initiale diminue. Afin de mieux comprendre et de mieux contrôler ce mécanisme de croissance, des études plus approfondies devraient être réalisées en utilisant des techniques de caractérisation in-situ qui nous permettent de suivre la formation du film en temps réel.

Liste des publications

1. M.E. Guenier-Farret, C. Bazin, J.P. Kleider, C. Longeaud, P. Bulkin, D. Daineka, **T.H. Dao**, P. Roca i Cabarrocas, P. Descamps, T. Kervyn de Meerendre, P. Lempoel, M. Meaudre and R. Meaudre: "Device quality a-Si:H deposited from electron cyclotron resonance at very high deposition rates". J. Non Cryst. Solids **352** (2006) pp. 1913-1916
2. **T.H. Dao**, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, C. Longeaud, C. Bazin, D. Daineka, P. Bulkin, P. Roca i Cabarrocas, T. Kervyn de Meerendre, P. Descamps, P. Leempoel : "Effect of thermal coupling on the electronic properties of hydrogenated amorphous silicon thin films deposited by electron cyclotron resonance". Thin Solid Films (2007) à paraître.
3. P. Leempoel, P. Descamps, T. Kervyn de Meerendré, J. Charliac, P. Roca i Cabarrocas, P. Bulkin, D. Daineka, **T.H. Dao**, J.P. Kleider, M.E. Gueunier-Farret, C. Longeaud "Distributed Electron Cyclotron resonance plasma: a technology for large area deposition of device quality a-Si:H at very high rate". (Article en préparation pour Thin Solid Films)
4. **T.H. Dao** P. Roca i Cabarrocas, P. Bulkin, D. Daineka, P. Leempoel, P. Descamps, T. Kervyn de Meerendré, J. Charliac: "Advances in the deposition of microcrystalline silicon at high rate by distributed electron cyclotron resonance". (Article en préparation pour Thin Solid Films)

Brevets

1. "Method for forming a film of an amorphous material by deposition from a plasma"
P. Descamps, P. Leempoel, T. Kervyn, P. Roca i Cabarrocas, P. Bulkin, D. Daineka, **T. Dao**
2. "Method for forming a film of amorphous silicon by deposition from a plasma"
P. Descamps, P. Leempoel, T. Kervyn, P. Roca I Cabarrocas, P. Bulkin, D. Daineka, **T. Dao**