

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
INSTITUT DE MICROTECHNIQUE

NATURE DES DÉFAUTS PROFONDS
DANS
LE SILICIUM AMORPHE HYDROGÉNÉ

THÈSE

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCE

PAR

MYRIAM FAVRE

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Nature des défauts profonds dans le

silicium amorphe hydrogéné

de Madame Myriam Favre

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel
sur le rapport des membres du jury,

MM. et Mme A. Shah, Y. Baer, H Curtins

(Granges), M.-L. Theye (Paris) et

M. Vaneck (Prague)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 30 juin 1993

Le doyen :



A. Robert

NATURE DES DÉFAUTS PROFONDS DANS LE SILICIUM AMORPHE HYDROGÉNÉ

Résumé:

Une analyse des défauts profonds dans le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) déposé à Neuchâtel par la méthode de VHF (déposition à fréquence $50 \text{ MHz} < f < 150 \text{ MHz}$) a été faite à l'aide des mesures de spectroscopie à déflexion photothermale "PDS", et de résonance paramagnétique électronique "ESR" sur une série de bons échantillons d'épaisseurs variables.

Des informations sur les inhomogénéités de la densité de défauts ont été déduites de la mesure de PDS en fonction de l'épaisseur. Une variation de qualité des couches en fonction de l'épaisseur a été trouvée.

De la comparaison des deux mesures de densité des défauts profonds, le rapport de la densité des défauts chargés sur celle des défauts neutres a été déduit. Dans le volume du a-Si:H une grande proportion de défauts chargés a été trouvée.

TABLE DES MATIÈRES

ABRÉVIATIONS UTILISÉES	5
1 INTRODUCTION	7
1.1 Le procédé de déposition VHF-GD	7
1.2 Organisation de cette thèse	9
Références	10
2 LA MESURE DE SPECTROSCOPIE À DÉFLECTION PHOTOTHERMIQUE	11
2.1 Introduction	11
2.2 Principe de mesure	14
2.3 Aspects pratiques	18
2.3.1 Optique du faisceau laser	18
2.3.2 Détection de la déviation du laser	20
2.3.3 Déduction de l'absorption, calibration du signal	21
2.3.4 Précautions à prendre lors de l'emploi d'une lampe Xenon	24
2.4 Modèles pour l'absorption	28
2.4.1 Le modèle standard de la densité d'état électronique	28
2.4.2 les modèles pour l'absorption	30
2.4.3 Définition de la bande interdite	33
2.5 Calcul de la densité des défauts profonds à partir de l'absorption	34
2.5.1 L'intégration de l'absorption en excès	34
2.5.2 Les déconvolutions	37
2.5.3 L'absorption à une certaine énergie	39
2.6 Le calcul du paramètre d'Urbach	40
2.7 Position du quasi-niveau de Fermi	41
Références	43
3 INHOMOGÉNÉITÉS DANS LE SILICIUM AMORPHE DÉPOSÉ PAR VHF-GD	44
3.1 Introduction	44
3.2 La mesure de l'absorption par PDS pour une couche inhomogène	46
3.3 Les modèles de distribution spatiale des défauts profonds	47

3.4	Résultats expérimentaux	54
3.4.1	Détails expérimentaux	54
3.4.2	Évaluation de la densité de défauts	55
3.4.3	Influence du substrat	58
3.4.4	Qualité de l'interface verre/échantillon	60
3.4.5	Inhomogénéité des défauts profonds	62
3.5	Analyse des franges d'interférence	65
3.6	Importance de la déconvolution pour le paramètre d'Urbach	68
3.7	Conclusions	69
	Références	69
4	CHARGE DES DÉFAUTS PROFONDS DANS LE MATÉRIEL DÉPOSÉ PAR VHF-GD	71
4.1	Introduction	71
4.2	Détails expérimentaux	72
4.3	Résultats	72
4.4	Paramètres influençant les mesures; courbure de bande, énergie de Fermi	74
4.5	La comparaison de N_d^{PD} et de N_d^{ESR}	78
4.5.1	Validité de la comparaison	78
4.5.2	Charge des défauts dans le volume modification du modèle de DOS	81
4.6	Les implications d'une grande densité de charge dans le volume du a-Si:H	85
4.6.1	La neutralité de charge	85
4.6.2	L'exposant de Rose de la photoconductivité	87
4.6.3	Les mesures de PDS	94
4.7	Conclusions	94
	Références	95
	REMERCIEMENTS	96

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES UTILISÉS

La plupart des mots scientifiques sont utilisés en français, mais les abréviations des mesures ont été gardées dans leur version anglaise, plus facilement reconnaissable pour les chercheurs du domaine. Ces abréviations sont citées ci-dessous. Les abréviations utilisées très peu de fois et dont la signification suit dans le texte ne se trouvent pas dans cette liste, ainsi que les abréviations des unités de mesure usuelles.

a-Si:H	Silicium amorphe hydrogéné
D ^{0,+,-}	Liaisons pendantes dans les états de charges neutre, positif ou négatif respectivement
DB's	Liaisons pendantes ou "Dangling Bond's"
DOS	Densité d'état électronique "Density Of States"
e	Charge de l'électron
E _a	Energie d'activation
E _c , E _v	Energie des bandes de conduction et de valence respectivement
E _{oc} , E _{ov}	Paramètres de queues de bande de conduction et de valence
E _o	Energie d'Urbach
E _F	Energie de Fermi
E _U	Energie de corrélation
ESR	Mesure de "Electron Spin Resonance" ou Résonance Paramagnétique Electronique
E _{tn} , E _{tp}	Niveau de démarcation pour les électrons et respectivement les trous
E _{Fn} , E _{Fp}	Quasi-niveaux de Fermi pour les électrons et respectivement les trous
f _o ⁺ , f _o ⁰ , f _o ⁻	Fonction d'occupation dans le noir des différents états de charge des liaisons pendantes
G	Génération de porteurs libres
GD	"Glow Discharge" méthode de déposition par décharge lumineuse
γ	Coefficient de Rose de la photoconductivité
k	Constante de Boltzmann
λ	Longueur d'onde
n _f	Electrons libres
μ _{n,p}	Mobilité de bande des électrons et respectivement des trous
N _d	Densité totale de liaisons pendantes
N _d ^{ESR}	Densité de défauts profonds déduit de l'analyse des spectres de la mesure de ESR
N _d ^{PDS}	Densité de défauts profonds déduit par l'analyse des spectres d'absorption de la mesure de PDS
p _f	Trous libres
PDS	Mesure de "Photothermal Deflection Spectroscopy" ou spectroscopie à déflexion Photothermique
R	Recombinaison
R _{dB}	Recombinaison sur les liaisons pendantes

σ_d	Conductivité dans le noir
σ_{ph}	Photoconductivité
σ_n^0, σ_p^0	Sections efficaces de capture des centres D^0 pour les électrons et les trous resp.
σ_n^+, σ_p^-	Sections efficaces de capture des centres D^+ pour les électrons et respectivement des centres D^- pour les trous
TOF	"Time Of Flight", mesure du temps de vol
$\tau_{n,p}$	Temps de vie des électrons et respectivement des trous
VHF	Méthode de déposition par décharge lumineuse à très haute fréquence "Very High Frequency"

1 INTRODUCTION

Vers les années 70, il a été possible en ajoutant de l'hydrogène, d'obtenir du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) ayant le comportement d'un semiconducteur [Spear 1984] (on peut définir une bande interdite). Une deuxième grande étape fut la possibilité de le doper avec du phosphore (type n) et du bore (type p). Dès lors, ce domaine connu un essor très rapide.

La possibilité de déposer un matériel de bonne qualité par des techniques simples, sur des grandes surfaces a ouvert pour ce composé un très grand champ d'application, par exemple:

- les cellules photovoltaïques
- les transistors à effets de champs TFT (Thin Film Transistors)
- les tambours xérogaphiques pour photocopieurs
- les photodétecteurs, les détecteurs de particules

1.1 le procédé de déposition de VHF

Il y a plusieurs façons de déposer une couche de a-Si:H. Une des plus courante est le procédé de décharge lumineuse "Glow Discharge" [Chapman 1980, Spear 1984]. L'idée est de décomposer dans une enceinte un gaz source, la plupart du temps du Silane (SiH_4), en différents composés (SiH , SiH_2 ,...) appelés radicaux. Ceux-ci se collent sur un substrat, et font croître une couche de a-Si:H. Pour décomposer le gaz, il faut de l'énergie. Celle-ci est électrique. On applique une tension soit continue, soit RF (radio fréquence) entre deux électrodes. Cette énergie ionise le gaz et crée ce qu'on appelle un plasma. La forme la plus courante d'enceinte dans laquelle on génère un plasma est la configuration de diode illustrée à la fig. 1.1. Le système de base se compose d'une chambre à vide, d'une électrode porte substrat à la terre, d'une électrode de puissance, d'un système d'arrivée de gaz, d'un système de pompage, et d'un système pour générer le signal électrique. Les paramètres macroscopiques qui vont déterminer la qualité de la couche sont: la température du substrat T_s , la pression totale p , le flux de gaz F , la densité de puissance du plasma P , la fréquence du plasma f , et la géométrie du réacteur.

Les tensions appliquées entre les deux électrodes étaient généralement soit continues (DC), soit RF à la fréquence de 13.56 MHz. Avec cette technique,

on a pu obtenir des couches semiconductrices très bonnes, utilisables pour des applications variées.

Une des principales limitations de ce procédé est la vitesse de déposition. On arrive pour des bonnes couches à un taux de déposition de 1 Å/sec pour les tensions DC, et de 3 Å/sec pour les tensions RF. Il faut donc environ une 1/2 heure pour fabriquer une cellule solaire, ce qui reste acceptable, mais pour tous les dispositifs plus épais (quelques microns), les temps de dépositions deviennent trop grands pour une production industrielle.

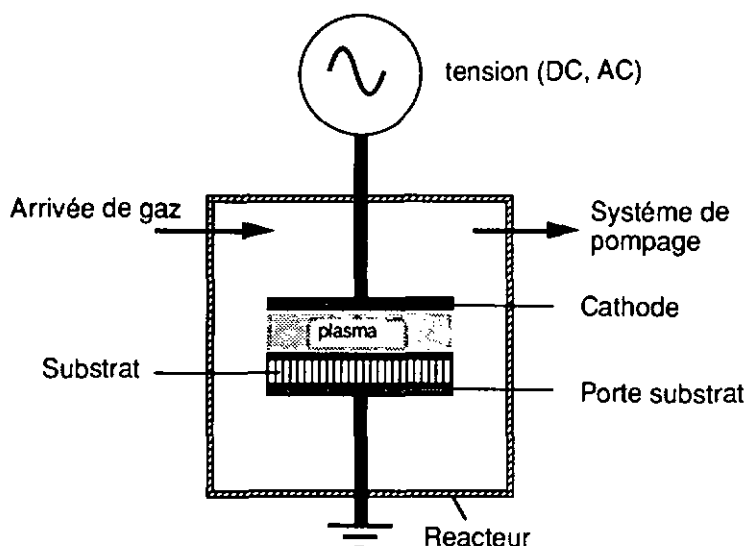


figure 1.1: Schéma d'un réacteur classique de décharge lumineuse.

Plusieurs tentatives ont été faites pour améliorer la vitesse de déposition (augmentation de la puissance, de la pression, changement de gaz...), mais la plupart ne purent donner un matériel de qualité suffisante.

L'approche tentée à Neuchâtel a été de faire une étude systématique de la déposition de a-Si:H en fonction de la fréquence d'excitation du plasma dans une gamme de 30 à 150 MHz (Very High Frequency Glow Discharge Technique = VHF-GD Technique). Tous les autres paramètres du procédé de décharge lumineuse avaient déjà été variés, mais pas la fréquence. D'une part parce qu'il est difficile de trouver des équipements pour des fréquences autres que la fréquence industrielle de 13.56 MHz, et d'autre part parce que la croyance dans l'inutilité de cette étude était très forte.

Le résultat a été très probant puisqu'il a été possible d'atteindre pour du matériel de bonne qualité des vitesses de déposition de 20-30 Å/sec pour une fréquence optimum de 70 MHz dans notre réacteur [Curtins 1987a,b].

1.2 Organisation de cette thèse

Cette thèse est le produit des débuts du VHF. En effet il était nécessaire d'analyser les couches produites par cette nouvelle méthode pour les comparer à celles déposées dans des réacteurs de décharge lumineuse standards. Pour cela nous avons utilisé des méthodes d'analyses classiques, bien connues dans le domaine.

Le silicium amorphe n'est pas aussi simple à caractériser que les composés cristallins. Du fait du désordre du réseau, on voit apparaître des distorsions d'angles de liaison, ainsi que des lacunes, créant des états dans la bande interdite. Les distorsions créent les queues de bandes, les lacunes des défauts appelés liaisons pendantes "Dangling Bond" (DB's). Sans hydrogène, on a même tellement de DB's qu'on ne peut avoir un comportement de semiconducteur, l'hydrogène comble une partie de ces lacunes et diminue le densité de DB's. Pour caractériser le a-Si:H on va s'intéresser entre autre: à sa bande interdite, à son contenu d'hydrogène, à sa conductivité électrique dans le noir et sous illumination, à son énergie d'activation et aux états dans la bande interdite.

De pouvoir déposer des couches très épaisses (>50 µm) et certaines particularités de notre matériel, m'ont permis de mettre en évidence des *éléments nouveaux dans l'analyse des charges et dans la répartition des défauts profonds*. Cette thèse présente essentiellement ces éléments nouveaux. Les défauts profonds ont été mesurés par 2 méthodes: la spectroscopie à déflexion photothermique "Photothermal Deflection Spectroscopy" (PDS), et la résonance paramagnétique électronique "Electron Spin Resonance" (ESR).

Le chapitre 2 présente la mesure de PDS, son interprétation et ses limitations. Ce chapitre pose les restrictions dont il faut être conscient pour l'utilisation de cette méthode, ainsi que les conditions correctes de mesures. Ce chapitre est souvent un résumé de la littérature, mais contient des éléments originaux ou souvent oubliés, par exemple dans les aspects pratiques (2.3), spécialement dans l'étude de l'optique de la mesure, et dans l'observation de spectres mesurés avec une lampe Xenon très puissante. Le point 2.4 ne fait que reprendre les éléments théoriques les plus importants pour la compréhension de la mesure. Le point 2.5 est le plus important pour la compréhension des restrictions d'interprétations de la mesure. Les points 2.6 et 2.7 comprennent des

éléments développés à Neuchâtel à partir de l'étude de la déconvolution des spectres de mesure.

La déduction de l'absorption pour une couche est faite en supposant une absorption homogène en fonction de l'épaisseur. Or pour des couches minces, il arrive souvent que des inhomogénéités de structure, de défauts etc... apparaissent le long de l'axe de croissance. Dans le chapitre III, ces effets d'inhomogénéités sont examinés en détail. Nous montrons que l'effet des inhomogénéités peut être important dans le a-Si:H. Ce chapitre répond à la question: à partir de la mesure de l'absorption sur des échantillons d'épaisseurs différentes, peut-on à l'aide de modèles adéquats, déduire l'importance des zones d'inhomogénéités dans le matériel? Nous cherchons à séparer les contributions dues à la surface, à l'interface, et au volume.

Avec la mesure de PDS, on mesure toutes les transitions qui échauffent le matériel c'est à dire les recombinaisons non radiatives. On est donc indépendant de l'état de charge des défauts. Par la mesure de ESR, on mesure les états électroniques paramagnétiques, donc les états occupés par un électron. On dépend de l'état de charge des défauts. La comparaison des mesures de la densité de défauts par les deux techniques sur une grande gamme d'épaisseur permet d'obtenir des renseignements sur la quantité relative des défauts occupés par un électron par rapport au total des défauts. Ce sujet est traité dans le chapitre IV de cette thèse.

Références

- Chapmann B., (1980) *Glow Discharge Processes*, Wiley-Interscience publication
 Curtins H., Wyrsh N., Shah A.V., (1987a) *Electronics Letters* 23, p.228
 Curtins H., Wyrsh N., Favre N., Shah A.V., (1987b), *Plasma Chem. and Plasma Process.* 7, p.267
 Spear W.E., LeComber P.G., (1984) *Topics in Applied Physics*, 55, p.63

2 LA MESURE DE SPECTROSCOPIE A DEFLECTION PHOTOTHERMIQUE

2.1 Introduction

Les électrons d'un semiconducteur cristallin parfait ne peuvent prendre que certains états (définis par une énergie E et un vecteur d'onde k). Cette propriété des semiconducteurs découle de la périodicité du réseau. Les énergies de la bande interdite séparent la bande de valence et la bande de conduction. Jusqu'à une bande interdite de 3-4 eV on parle d'un semiconducteur. Pour une bande interdite plus grande la conduction chute fortement et on parle d'isolant. Il existe toujours dans un semiconducteur réel une certaine quantité d'états localisés dans la bande interdite, états dûs par exemple aux impuretés.

Avec du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) on peut aussi obtenir le comportement d'un semiconducteur, et donc une bande interdite, mais dans laquelle de nombreux états électroniques localisés apparaissent à cause du désordre. Les distorsions d'angles de liaison entre les atomes de silicium introduisent des états dits de "queue de bande", les orbitales de silicium non liées forment ce qu'on appelle les liaisons pendantes ou "Dangling Bonds" (DB's) (voir fig 2.1). Le nombre de ces états peut varier fortement en fonction des conditions de préparation du matériel. Ils peuvent même être si nombreux qu'on ne peut plus obtenir le comportement d'un semiconducteur. La connaissance de ces états et la réduction de leur nombre est cruciale pour obtenir des couches de a-Si:H ayant les propriétés d'un semiconducteur.

Très rapidement il a fallu trouver des mesures pour caractériser les états électroniques dans la bande interdite (position et densité). Un grand nombre de techniques a été développés dans ce but, chacune avec ses avantages et ses inconvénients. On peut les diviser grossièrement en [Street 1984]

- a) méthodes utilisant le transport, par exemple courant limité par la charge d'espace (SCLC), Temps de vol (TOF), Photoconductivité à courant constant (CPM)

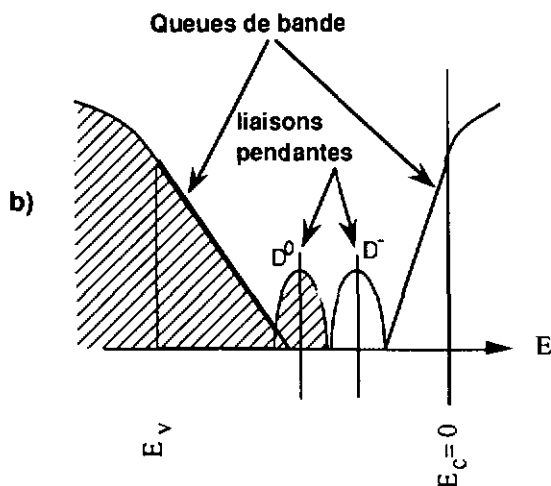
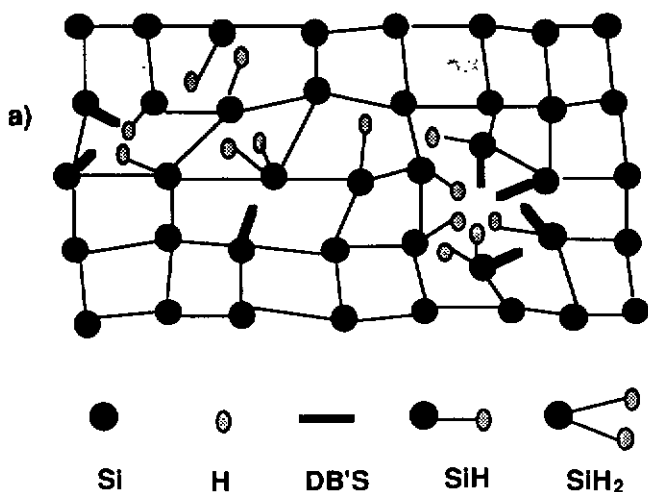


figure 2.1: a) illustration de la structure du silicium amorphe hydrogéné avec les différents types de liaisons b) modèle standard des états introduits dans la bande interdite ($E_c - E_v$) par le désordre. Les angles de liaisons tordus introduisent les états de queues de bande, les liaisons pendantes (DB's) forment les défauts profonds, le pic D^0 représente les liaisons pendantes occupées par un électron, le pic D^- représente les liaisons pendantes occupées par 2 électrons.

- b) méthodes optiques, par exemple Photoluminescence (PL), Spectroscopie à déflexion photothermale (PDS)
- c) méthodes structurales, par exemple la résonance paramagnétique électronique (ESR).

Pour pouvoir comparer et discuter les résultats des différentes méthodes, il faut être conscient des mécanismes sur lesquels sont basées ces mesures. Par exemple le premier groupe sera affecté par des problèmes de contacts, des processus à la surface (courbure des bandes, recombinaison de surface), la position du niveau de Fermi et la charge des défauts. ESR ne voit que les défauts paramagnétiques, donc seulement les défauts occupés par un seul électron.

La mesure de PDS est une mesure des faibles absorptions optiques basée sur l'échauffement de l'échantillon à analyser, échauffement dû à l'énergie absorbée. Pour pouvoir interpréter cette mesure, il faut tout d'abord comprendre son principe, les conditions expérimentales par lesquelles on obtient un signal fiable, et les pas effectués depuis la mesure du signal jusqu'à la déduction de l'absorption. Il ne s'agit pas de refaire la théorie déjà connue mais seulement d'insister sur le principe de la mesure (2.2), et sur certains aspects pratiques qui garantissent une mesure correcte (2.3).

L'intérêt final de la mesure est d'obtenir des informations sur la densité totale des défauts et sur leurs positions dans la bande interdite. L'absorption à une certaine énergie est une convolution de toutes les transitions optiques possibles à cette énergie. La gamme d'énergie pour laquelle on mesure l'absorption par PDS correspond pour la plus grande partie du spectre de mesure à des transitions où la différence d'énergie entre les états de départ et d'arrivées est inférieure à la bande interdite. On mesure donc par PDS les transitions optiques des états occupés dans la bande interdite aux états de la bande de conduction, et des états occupés de la bande de valence aux états inoccupés de la bande interdite. Pour pouvoir déduire des informations sur les défauts dans la bande interdite il est nécessaire de déconvoluer les spectres d'absorption et dans ce but, d'avoir un modèle pour la distribution des défauts dans la bande interdite et des hypothèses sur les probabilités des transitions optiques. Ce sont les aspects soulevés dans la suite de ce chapitre. Les modèles utilisés pour décrire et calculer l'absorption sont présentés au point 2.4. Le modèle standard de la densité électronique dans le a-Si:H est décrit au point 2.4.1. Les hypothèses et les limitations du calcul de la densité des défauts profonds (liaisons pendantes) à partir des spectres de faible absorption sont présentées au point 2.5. Le calcul du paramètre d'Urbach est présenté au point

2.6. L'effet de la variation de la position du quasi-niveau de Fermi sur les mesures est présenté au point 2.7.

2.2. Principe de mesure

La mesure de PDS est une mesure des faibles absorbances optiques α de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-7} où α est le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche. Elle a été décrite en détail dans plusieurs publications [Amer 1984, Boccara 1980, Jackson 1981 et 1982, Olmstead 1983, Yasa 1982]. Je n'en rappellerai ici que le principe et quelques points importants.

La figure 2.2 montre une configuration typique pour la mesure de PDS transverse. L'échantillon (milieu 1) dont on veut connaître l'absorption se trouve dans un milieu non absorbant (air ou liquide milieu 0) et possédant une variation de l'indice de réfraction en fonction de la température. Un faisceau primaire Z monochromatique et périodique de fréquence angulaire ω pénètre le milieu 0, traverse l'échantillon et le substrat (milieu 2). L'échantillon va absorber une partie de la lumière incidente, ce qui signifie physiquement que les photons transfèrent leur énergie à des électrons qui utilisent cette énergie pour une transition optique. Ceux-ci vont se désexciter en transmettant leur énergie au réseau (partie non radiative) ou en réémettant un photon (luminescence). La partie non radiative dominante à température ambiante, va chauffer l'échantillon et le milieu 0 proche de l'échantillon, créant ainsi une distribution de température à la surface de l'échantillon. Toute l'astuce de la PDS transversale est de détecter l'augmentation de température dans le milieu 0. Grâce à la variation $\partial n / \partial T$ de l'indice de réfraction n en fonction de la température T , il est possible de mesurer la déflexion périodique $\Delta\phi$ d'un laser rasant la surface. Une déviation faible du faisceau laser peut s'exprimer comme [Jackson 1981]:

$$\frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} L \frac{dT_0}{dz} = \Delta\phi \quad 2.1$$

où L est la longueur d'interaction entre la distribution de température à la surface de l'échantillon et le laser, n_0 est l'indice de réfraction du milieu 0, et z est l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon, T_0 est la température dans le milieu 0 le long du trajet du laser. La déviation du faisceau laser est détectée par un détecteur de position qui transforme la déviation du laser en signal électrique lu

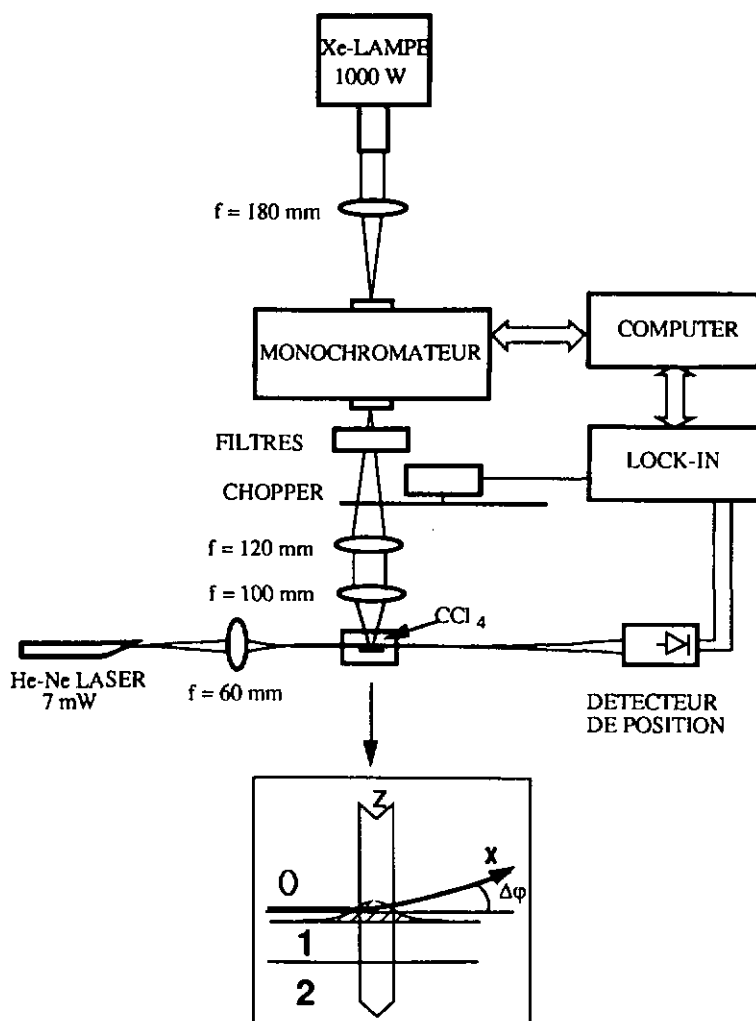


figure 2.2: ConFiguRation typique de la mesure de PDS transversale. La partie encadrée représente schématiquement la configuration géométrique du faisceau primaire Z , et du faisceau laser He-Ne X . Le milieu 0 est le CCl_4 , le milieu 1 est le $\alpha\text{-Si:H}$, et le milieu 2 est le substrat.

par une détection synchrone (lock-in). Le signal détecté sera en général [Amer 1984]:

$$S = F \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} L \frac{dT_0}{dz} \quad 2.2$$

où F représente le terme de transduction.

Donnons une signification à chacun de ces termes, et une notion de l'importance de chaque contribution.

Le terme F représente la transduction. Il est important de contrôler la linéarité de ce terme. Celle-ci est examinée plus loin au point 2.3.2.

Il est important de choisir le plus grand $\partial n/\partial T$ possible. Pour cela les liquides sont plus appropriés que l'air. Le choix du liquide doit répondre à plusieurs autres critères. Il faut que l'absorbance du liquide dans la gamme de mesure soit négligeable par rapport à l'absorbance de l'échantillon, de plus il faut que le liquide possède une bonne capacité thermique, pour avoir la plus grande variation de température possible. Pour toutes ces conditions, le CCl_4 est un bon candidat. Le désavantage de ce liquide est sa toxicité, soit par inhalation, soit par contact avec la peau. Il nécessite des précautions d'emploi. L'autre candidat, utilisé par certains laboratoires est le Fluorinert FC 72, totalement non toxique. Son $\partial n/\partial T$ est inférieur d'un facteur 2 de celui du CCl_4 . Nos expériences avec ce liquide ont montré une variation de phase du signal pour des énergies $E < 1.4$ eV, indiquant une absorption du liquide dans cette gamme. Grillo du laboratoire de recherche Enericherche à Rome a obtenu les mêmes résultats avec le Fluorinert (communication privée). D'où malgré ses dangers le CCl_4 reste encore le meilleur candidat, et celui que nous avons utilisé pour toutes les mesures de cette thèse.

Dans la PDS transversale, le laser ne traverse que le milieu 0. Dans le terme dT_0/dz , qui est la variation selon l'axe z de la température dans le milieu 0 le long du trajet du laser, va se trouver toute l'information sur l'absorption. Le calcul exact de la distribution de température dans le milieu 0 se fait en résolvant les équations unidimensionnelles de la chaleur pour les 3 milieux (liquide ou air, a-Si:H, substrat) avec les conditions de continuité aux interfaces de la température et du flux de chaleur [Jackson 1981 et Amer 1984].

La solution périodique est une fonction de la puissance absorbée et des paramètres thermiques des milieux, essentiellement de la longueur thermique l_{th} . La longueur thermique est définie pour un milieu i comme $l_i = (2\kappa_i/\rho_i C_i \omega)^{1/2}$ avec la conductivité thermique κ_i [W/cmK], la densité ρ_i [g/cm³], la chaleur spécifique C_i [joules/gK] ainsi que de la fréquence angulaire $\omega = 2\pi f$.

L'interprétation physique de la solution [Amer 1984] indique que la température est représentée par une onde fortement atténuée sur une longueur thermique. La figure 2.3 montre les valeurs de l_{th} en fonction de la fréquence pour le CCl_4 , le a-Si:H et un substrat de Dow Corning. Plusieurs autres paramètres thermiques sont résumés dans le tableau I.

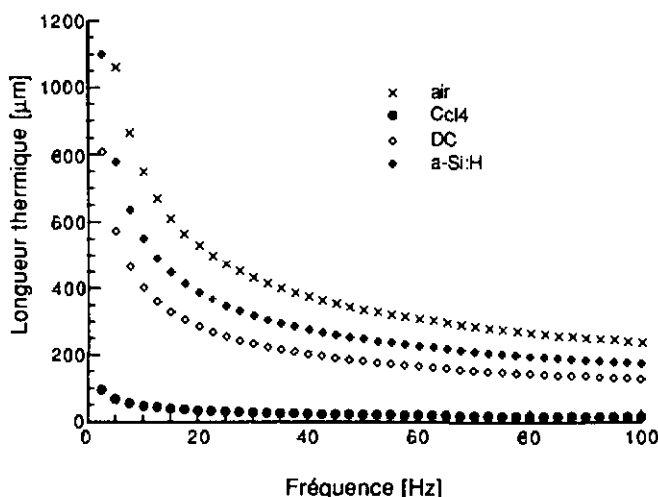


figure 2.3: longueur thermique en fonction de la fréquence pour l'air, le CCl_4 , le a-Si:H, DC =le substrat de Dow Corning 7059

	$\kappa [W/cmK]$	$\rho [g/cm^3]$	$C_p [J/gK]$	$l_t [\mu m]$	n	$\partial n / \partial T [K^{-1}]$
air	2.3×10^{-4}	1.3×10^{-3}	1.0	550	1.0	-
CCl_4	1×10^{-3}	1.6	0.85	35	1.46	$\approx 8 \times 10^{-4}$
FC72	0.57×10^{-3}	1.68	1.03	23	1.28	$\approx 4 \times 10^{-4}$
DC7059	0.1	2.76	0.7	294	1.43	-
Si	1.5	2.3	0.71	1240	≈ 3.6	-
a-Si	0.15	2.2	0.72	398		

Table I: propriétés thermiques et optiques de certains matériaux. La longueur thermique a été calculée à une fréquence de 19 Hz. Les données pour le silicium amorphe sont tirées de " Properties of Amorphous Silicon second edition, EMIS Datareviews series, An Inspac publication". DC7059 est la notation pour le Dow Corning 7059

Pour le cas du a-Si:H, où la longueur thermique l_{th} est beaucoup plus grande que l'épaisseur de l'échantillon aux fréquences utilisées ($f=10-20$ Hz),

(voir tableau I et fig.2.3), on peut avoir une solution $T_0(z)$ de la forme [Grillo 1991]:

$$T_0(z) = A_f e^{-z/l_0} e^{i(\omega t - z/l_0 - \pi/4)} \quad 2.3$$

$$A_f = \frac{P_{abs}}{\sqrt{2}(\kappa_0 \beta_0 + \kappa_2 \beta_2)} \quad 2.4$$

Les indices 0,1,2 se rapportent au milieu, P_{abs} représente la totalité de la puissance dissipée dans le film, et $\beta = 1/l_{th}$.

Nous avons alors

$$T_0(z) \text{ proportionnel à } P_{abs} \quad 2.5$$

Si ω augmente, le signal va fortement diminuer (à travers la longueur thermique). On comprend pourquoi on a avantage à travailler à basses fréquences. Le choix pratique de la fréquence est aussi dicté par le rapport Signal/Bruit (S/N) du détecteur qui croît en $1/f$. L'optimum se situe vers 5-25 Hz.

Pour le CCl_4 , l_{th} est faible pour la fréquence de 19 Hz (voir fig. 2.3) à laquelle on travaille, beaucoup plus faible que les dimensions du faisceau primaire qui sont de l'ordre du mm. Cela signifie que la distribution latérale de température va à peu près suivre celle du faisceau primaire.

Le signal va être aussi fonction de la distance z_0 à laquelle on peut s'approcher de l'échantillon avec le laser. Il est nécessaire de s'approcher *le plus possible* de l'échantillon avec le laser. Ceci nécessite une bonne optique et une étude des paramètres des lentilles.

2.3 Aspects pratiques

2.3.1 Optique du faisceau laser

Il faut obtenir la plus petite distance laser-échantillon possible. On définit z_0^{min} comme la distance minimale à laquelle on peut s'approcher de l'échantillon avec le laser. Une étude détaillée de ce paramètre en fonction des différents paramètres optiques a été faite [Frosio 1986a, b]. La Figure 2.4 montre les détails de la situation; z_0^{min} dépend du rayon R_0 du faisceau laser gaussien à la sortie du laser, des distances D_1 et D_2 qui sont respectivement les distances laser-lentille, et lentille-échantillon, de la focale f de la lentille utilisée, et de la

largeur de l'échantillon. On va imposer $f \approx D_2$ car on pourra se rapprocher le plus de l'échantillon à l'endroit où le laser est focalisé. On trouve des considérations de l'optique géométrique l'expression suivante pour $z_0^{\min}$:

$$z_0^{\min} = f R_0 \left[\left(\frac{s \lambda}{2 \pi R_0^2 f^2} \right)^2 \times [(D_1 - f)^2 + \left(\frac{\pi R_0^2}{\lambda} \right)^2] + \frac{\lambda^2}{[(D_1 - f)^2 + (\pi R_0^2)^2]} \right] \quad 2.6$$

où λ est la longueur d'onde du laser utilisé. On voit que le minimum z_0 , qui est la distance la plus petite atteignable pour n'importe quels paramètres optiques choisis, ne peut être atteint que si la focale f de la lentille utilisée est supérieure à une focale critique exprimée comme $f_c = (R_0 / \pi s / 2 \lambda)^{1/2}$. Cette focale critique est pour $R_0 = 0.4$ mm, $s = 3$ mm et $\lambda = 632.8$ nm de 35 mm. Pour une focale inférieure, nous ne pouvons jamais atteindre le minimum z_0 théorique de ≈ 26 μ m. Pour des focales supérieures, nous avons deux minima.

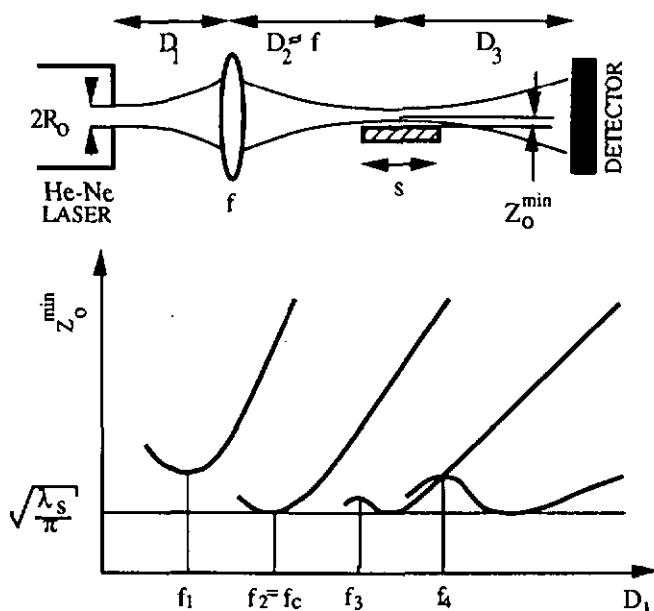


figure 2.4: distance minimale entre le laser et l'échantillon ($z_0^{\min}$) en fonction de la distance D_1 avec la focale f comme paramètre. Il faut noter que la plus petite valeur ne peut être atteinte que à partir d'une focale critique appelée f_c .

2.3.2 Détection de la déviation du laser

La détection de la déviation se fait à l'aide d'un détecteur de position, soit un détecteur 4 cadrans, soit un détecteur latéral [Jackson 1981]. Pour cette thèse nous avons toujours utilisé un détecteur 4 cadrans reliés deux à deux formant deux parties, A et B. Chaque cadran est une diode de silicium. Le schéma électrique équivalent est montré à la figure 2.5. R_p représente la résistance parasite entre les cadrans. Cette résistance existe car les 4 cadrans sont intégrés sur un seul wafer, l'espace entre les cadrans est illuminé par le laser et crée ainsi une résistance dans notre cas d'environ 150-200 ohms. La lecture du signal se fait généralement à l'aide d'un lock-in. Les résistances R_{sh} de 50 ohms convertissent le courant délivré par les diodes en tension. Elles sont nécessaires si le lock-in ne possède pas d'entrée courant. Le lock-in détecte le signal $S_A - S_B = \Delta U$. Si le faisceau laser illumine de la même manière les deux parties du détecteur alors $\Delta U = 0$, c'est la position d'équilibre. Pour la déviation d'un faisceau gaussien par rapport à sa position d'équilibre, la variation de tension est pour de petits déplacements [Jackson 1981]:

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{4}{\sqrt{2\pi}} \frac{\Delta x}{W} = \frac{4}{\sqrt{2\pi}} \frac{\phi \pi W_0 n_0}{\lambda} \quad 2.7$$

où W est le diamètre du faisceau à l'endroit du détecteur, Δx est le déplacement sur le détecteur, W_0 est le diamètre du faisceau à la focale, n_0 est l'indice de réfraction du milieu propagateur. Le signal du lock-in est donc directement proportionnel à la variation angulaire pour autant que pas plus de 75 % de la

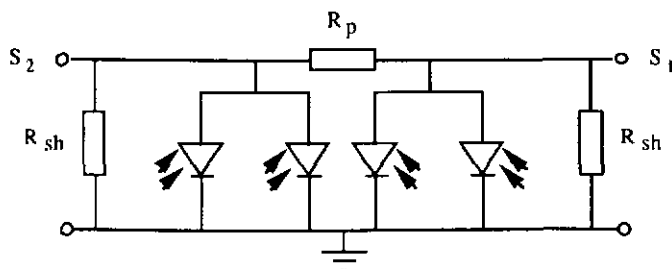


figure 2.5: Circuit électrique équivalent du détecteur de position à quatre cadran

tache du laser ne soit seulement sur une des deux parties A ou B. La figure 2.6 montre un exemple de mesure des tensions [Frosio 1986b] sur les parties A et B en fonction du déplacement Δx sur le détecteur pour l'installation utilisée à Neuchâtel. Pour un lock-in ayant un seuil minimal de détection de $1 \mu V$ on pourra détecter des déplacements de $\approx 0.01 \mu m$.

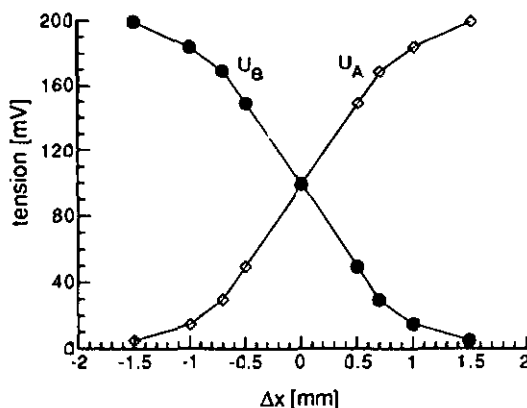


figure 2.6: tension mesurée sur les parties A et B du détecteur de position en fonction du déplacement x à partir de la position d'équilibre 0.

2.3.3 Dédution de l'absorption, calibration du signal

Si le matériel est homogène, la puissance absorbée (P_{abs}) sur toute l'épaisseur de l'échantillon est $P_{abs} = P_{inc} \times 1 - \exp(-\alpha(\lambda)d)$, P_{inc} étant la puissance incidente $\alpha(\lambda)$ l'absorption en fonction de la longueur d'onde λ et d l'épaisseur de l'échantillon. Le signal mesuré est proportionnel à la puissance absorbée avec une proportionnalité d'un facteur K . Ce facteur K n'est pas simple à calculer, il dépend de tous les facteurs thermiques et optiques développés au point 2.1. En utilisant une procédure de calibration on n'est pas obligé de connaître la valeur de ce facteur K . Le signal détecté peut s'écrire d'une manière générale et en négligeant la réflexion [Amer 1984]:

$$U = K P_{inc} (1 - \exp(-\alpha d)) \quad 2.8$$

Voyons quelques procédures courantes pour calibrer le signal:

1) Calibration par rapport au signal à 600 [nm].

Si à une longueur d'onde l'absorbance $\alpha d \gg 1$, ce qui peut être le cas pour n'importe quel semiconducteur pour des longueurs d'onde correspondant à une énergie supérieure à celle de la bande interdite, toute la puissance incidente est absorbée et le terme $1 - \exp(-\alpha d)$ devient 1. C'est le cas par exemple à 600 nm pour une épaisseur $d > 1 \mu\text{m}$ pour le a-Si:H. Il est ensuite possible de déduire l'absorption à une autre longueur d'onde λ en faisant le rapport: signaux à cette longueur d'onde λ sur le signal à 600 nm = (U_λ/U_{600}) . La constante K s'élimine dans le rapport et on obtient pour l'absorbance l'expression suivante:

$$-\alpha d = \ln \left(1 - \frac{U_\lambda}{c_\lambda U_{600}} \right) = \frac{U_\lambda}{c_\lambda U_{600}} \quad 2.9$$

où c_λ est le rapport: intensités de la lampe à longueur d'onde λ sur l'intensité à la longueur d'onde de 600 nm (P_λ/P_{600}). Celles-ci doivent être mesurées et stockées dans un fichier de calibration, ou alors mesurées à chaque point. L'approximation faite dans 2.9 est valable pour $U_\lambda/c_\lambda U_{600} < 1$, ce qui correspond à la plupart de la gamme de mesure de PDS. L'avantage de cette calibration est que pour autant que le coefficient de réflexion soit approximativement constant en fonction de λ , la réflexion disparaît lorsque l'on fait le rapport des signaux. Un autre avantage est que l'on calibre avec le même échantillon et dans la même position que pour le reste de la mesure. Ceci est important car l'intensité et la phase du signal sont dépendantes de la longueur thermique d'une part et de la distance laser/échantillon d'autre part.

Lorsque l'on mesure des couches très fines, le terme $1 - \exp(-\alpha d)$ ne vaut plus 1 à 600 nm. Il devient nécessaire de tenir compte de cette valeur dans le rapport des signaux $U_\lambda/c_\lambda U_{600}$. La valeur de l'absorption à 600 peut être obtenue par une mesure de transmission classique.

Une des imprécisions de cette procédure vient de l'achromatisme de la lentille utilisée pour focaliser le faisceau primaire sur l'échantillon. L'achromatisme d'une lentille est caractérisée par le fait que pour différentes longueurs d'onde, la distance focale va changer légèrement. L'intensité incidente totale sur l'échantillon (celle mesurée par la calibration) reste la même mais la densité de l'intensité en mWatt par cm^2 va changer si la focale se déplace, car on illuminera une surface différente. Cet achromatisme peut devenir important pour des mesures dans la gamme infrarouge pour les lentilles normales ou même achromate

(leur achromatisme est corrigé en général pour deux longueurs d'onde dans la gamme visible voir fig. 2.7). A titre d'illustration, donnons une estimation des variations d'intensité possibles pour une lentille de focale 100 mm et un faisceau de diamètre 24 mm. Une variation de la focale de l'ordre de 1 mm diminue l'intensité par unité de surface sur l'échantillon de 20 %, une variation de 3 mm diminue l'intensité de 50 %. Il est donc vraiment important de s'assurer que les lentilles utilisées n'ait pas une variation de focale pour la gamme utilisée de plus de 1 mm, ce qui amène déjà une erreur de 20 %. Pour éviter le problème de l'achromatisme, la meilleure solution est de focaliser le faisceau primaire à l'aide d'un miroir concave et non à l'aide d'une lentille. Cette première procédure de calibration est utilisée pour tous les spectres mesurés à Neuchâtel pour cette thèse avec l'option de mesurer les intensités de la lampe et de les stocker dans un fichier. L'erreur due à l'achromatisme est estimée pour la lentille utilisée d'au maximum 10-15 %.

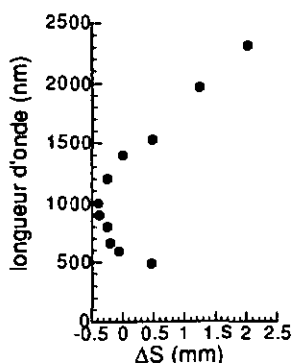


figure 2.7 courbe typique de l'abération achromatique pour une lentille achromate de focale 100 mm, ΔS est la variation de la focale en mm. L'achromatisme est corrigé exactement ($\Delta S=0$) pour 2 longueurs d'ondes. Ces valeurs pour ont été fournies par le fabricant "Wild und Leitz"

2) Calibration à l'aide d'un échantillon de référence

Une autre méthode de calibration est souvent utilisée. Il s'agit de mesurer un échantillon de référence complètement absorbant sur toute la gamme de longueur d'onde (le produit $\alpha d = 1$) puis de comparer à chaque point le signal de l'échantillon à analyser avec celui de la référence. Avec cette méthode on n'a pas de problème d'achromatisme, car on mesure l'échantillon de référence dans les mêmes conditions de densité de

puissance que pour l'échantillon. On n'a pas non plus de problème de mesure de l'intensité de la lampe pour autant que celle-ci soit constante entre les deux mesures. Si ce n'est pas le cas, il faut la mesurer et en tenir compte dans la comparaison des deux mesures (référence, échantillon). Il faut par contre être sûr de placer l'échantillon exactement à la même distance du laser que la référence, car le signal dépend de la distance laser échantillon. Ceci peut être fait en observant la phase du signal dans les deux situations. Il faut de plus choisir un échantillon de référence qui a à peu près la même longueur thermique que l'échantillon.

3) Calibration à l'aide d'une mesure de transmission

La méthode la plus simple est de mesurer l'absorption avec PDS en valeur relative et de le calibrer avec un spectre d'absorption à plus haute énergie (il ne doit pas avoir de discontinuité dans le spectre d'absorption), mesuré par exemple par transmission. Avec cette méthode on est aussi sensible aux problèmes d'achromatismes présenté à la première procédure de calibration.

2.3.4 Précautions à prendre lors de l'emploi d'une lampe Xenon

Nous utilisons à Neuchâtel une lampe Xenon 1000 Watt pour le faisceau Z. Avec cette lampe une bosse vers 1.47 eV est apparue dans les spectres pour des échantillons épais (voir fig 2.8, courbe a). Cette bosse n'apparaît ni dans les spectres de CPM fait à Prague dans le laboratoire de M. Vanécek sur les mêmes échantillons, ni sur les spectres de PDS fait avec une lampe halogène moins puissante. Il s'agit de déterminer si cet effet est dû à la mesure, ou bien si il a une origine physique.

Pour examiner cet effet, l'expérience de PDS a été légèrement modifiée. Un beam-splitter, un détecteur piézoélectrique et une roue de filtre gris variable ont été rajoutés après le monochromateur (cf Fig.2.1). L'intensité de la lampe est ainsi ajustable à chaque point. Une mesure de référence a été faite avec la lampe Xenon dans les conditions standard sur un échantillon présentant cette bosse. Une deuxième mesure a été faite en gardant l'intensité incidente constante, puis une troisième où l'intensité était constante et fortement atténuée pour approcher les valeurs d'intensités de la lampe halogène. Enfin une dernière mesure a été faite en remplaçant la lampe Xenon par la lampe halogène.

Pour tous les spectres mesurés avec la lampe Xenon (similaires à la courbe a de la figure 2.8) la bosse reste présente. Par contre elle disparaît avec la lampe halogène (cf figure 2.8 courbe b) L'origine de cette bosse est donc clairement liée à la mesure avec la lampe Xenon.

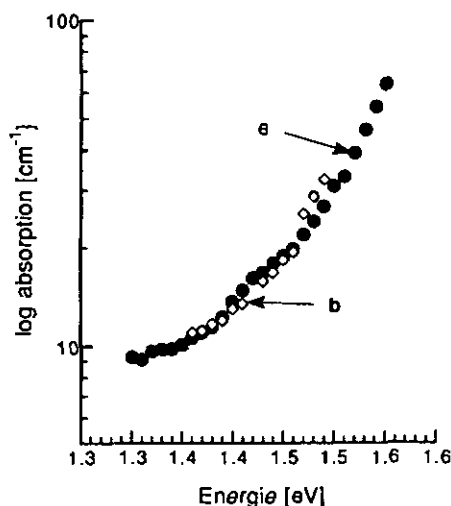


figure 2.8 spectres d'absorption mesuré avec PDS sur un échantillon épais ($d = 9.3 \mu\text{m}$) : a) avec une lampe Xenon 1000 Watt. On voit dans ces conditions une bosse apparaitre entre 1.45 et 1.5 eV. Cette bosse apparait sur beaucoup de nos échantillons intrinsèques avec $d > 6 \mu\text{m}$, b) avec la lampe halogène, la bosse disparaît

La lampe Xenon possède un spectre intense vers 400-500 nm (cf. fig. 2.9). L'absorption du a-Si:H est très forte dans cette zone. Peut-on incriminer, pour expliquer cette bosse, le deuxième ordre de diffraction de $\lambda = 440 \text{ nm}$? Cette hypothèse doit être rejetée pour deux raisons:

- 1) L'absorption $\alpha(440)$ est très grande et toute l'intensité d'un deuxième ordre devrait être absorbée sur quelques centaines d'angströms. La contribution de l'harmonique de $\lambda = 440 \text{ nm}$ à la mesure de l'absorbance à $\lambda = 880 \text{ nm}$ est donc constante pour $d > 500 \text{ Å}$. Par contre la contribution du bulk à l'absorbance augmente avec l'épaisseur. La contribution relative d'une harmonique à la mesure de l'absorbance devrait donc diminuer

avec l'épaisseur. Or l'effet inverse se produit, la bosse n'apparaît que pour des échantillons épais.

- 2) L'intensité du deuxième ordre de $\lambda = 440$ nm devrait être d'au moins 4 % de la composante de $\lambda = 880$ nm pour pouvoir expliquer la différence des valeurs de l'absorption à 1.47 eV entre les spectres de PDS mesurés avec les lampes différentes. Après le monochromateur, il y a un filtre passe-haut pour couper les harmoniques. Celui-ci laisse passer au maximum le 0.5 % du deuxième ordre $\lambda(440)$. Les intensités résiduelles de l'harmonique de 440 nm ne sont pas suffisantes pour expliquer l'effet de bosse des spectres.

Avec chaque monochromateur on a une certaine résolution en longueur d'onde qui dépend de la dispersion du réseau, et de la fente utilisée. Pour modifier la bande passante on peut par exemple varier la fente de sortie. La largeur de la bande passante est couramment de quelques dizaines de nanomètres pour les monochromateurs utilisés dans les mesures de PDS. L'intensité lumineuse à la sortie du monochromateur est proportionnel l'intégrale du spectre d'émission de la lampe sur la largeur de la bande passante. Pour notre monochromateur le fabricant donne pour une longueur d'onde de ≈ 800 nm une dispersion de 12.6 nm/mm, ce qui correspond à une bande passante d'environ 15 nm, pour une fente de sortie de 1.5 mm.

A chaque point de mesure de l'absorption, la puissance incidente sur l'échantillon est proportionnelle à l'intégrale du spectre d'émission de la lampe sur l'intervalle de 0.02 eV. Que se passe-t-il dans la région de la bosse. Nous avons une forte diminution de l'intensité de la lampe Xenon entre 1.5 et 1.46 eV (cf Fig 2.9), alors que l'intensité de la lampe halogène reste à peu près constante. De plus c'est la fin de la zone d'absorption exponentielle, et nous avons aussi une grande variation de l'absorption dans cette région. La conjugaison de ces deux phénomènes va donner une valeur plus grande pour l'absorption mesurée avec la lampe Xenon qu'avec la lampe halogène. Par exemple pour $E=1.48$ eV, centre d'une bande d'énergie allant de 1.47 à 1.49 eV, l'absorption du a-Si:H est plus forte à $E=1.49$ que à 1.48 eV, et comme la lampe Xenon apporte une plus grande contribution de lumière à 1.49 eV que la lampe halogène, l'absorption totale mesurée avec la lampe Xenon sera plus grande que celle mesurée avec la lampe halogène.

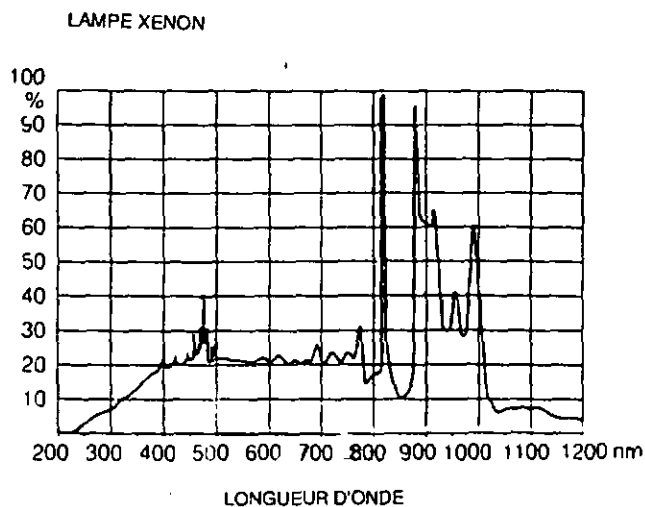
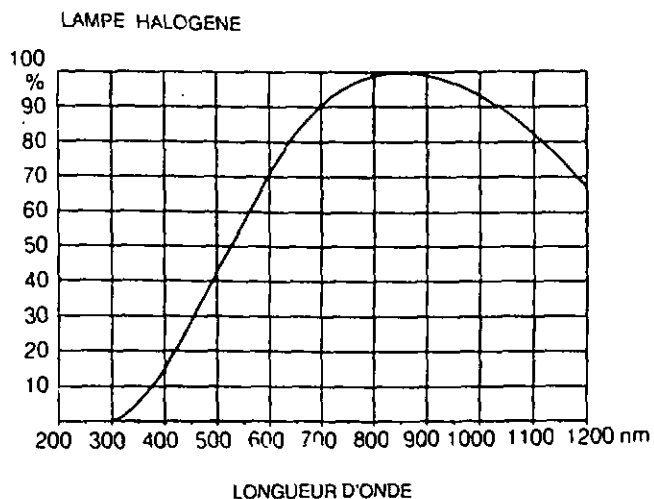


figure.2.9: spectre typique d'émission des lampes Xenon et halogène selon le fabricant

Pour tester cet effet, nous avons varié la largeur de la bande passante en changeant la fente de sortie du monochromateur. Les spectres d'absorption mesurés par PDS pour des fentes de sorties de 2, 1.5 et 1 mm sont montrés à la figure 2.10. On voit que la forme de la bosse change légèrement,

En conclusion de cette analyse nous pouvons dire les effets de la bande passante influencent la bosse trouvée dans les spectres d'absorption. Néanmoins, les mesures de la fig. 2.10 ne sont pas totalement convaincantes, car avec la fente la plus petite, nous n'obtenons pas la suppression totale de la bosse. Ceci est peut-être dû aux effets de la variation de l'intensité du faisceau primaire (développés au point 2.7) qui se surimposent et changent la pente de l'absorption entre 1.5 et 1 eV.

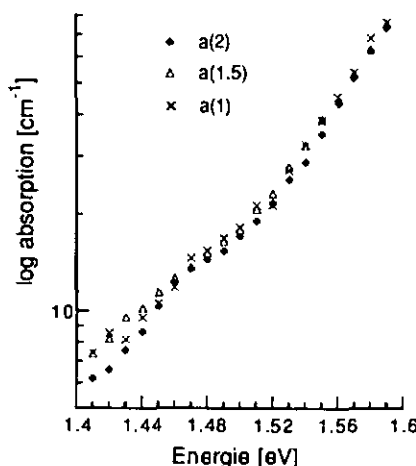


figure 2.10: Absorption mesuré sur un même échantillon épais ($d=9.3 \mu\text{m}$) avec des fentes de sortie variable du monochromateur (2, 1.5 et 1 mm)

2.4 Modèles pour l'absorption

2.4.1 Le modèle standard de la densité d'état électronique

Dans l'introduction de ce chapitre, nous avons dit que le désordre introduisait des défauts dans la bande interdite. L'image de la densité d'état dans la bande interdite admise généralement est celle de la figure 2.11. Les liaisons pendantes peuvent être soit inoccupées, soit occupées par un ou deux électrons. On les nomme alors respectivement D^+ , D^0 , D^- . Ces notations se

justifie car on représente la densité d'états pour un électron. Dans ce contexte, une liaison pendante est neutre (0) si elle est occupée par un électron, positive (+) si il n'y a pas d'électrons, et négative si il y a deux électrons. Généralement on admet aussi que l'énergie de corrélation U est positive [Street 1984b], ce qui signifie que les états D^+ sont liés plus faiblement et se trouvent plus proches de la bande de conduction que les états D^0 . Sur la figure 2.11, on voit les pics des défauts D^0 et D^+ . Dans cette thèse, nous utiliserons toujours le modèle standard de la DOS, avec une énergie de corrélation positive. Il y a néanmoins des discussions sur les valeurs numériques du modèle, par exemple la place exacte du pic D^0 et sur la valeur de l'énergie de corrélation. Dans cette thèse nous choisissons la position pour le pic D^0 à 0.9-0.8 eV en dessous de E_c , en accord avec les mesures de capacitances [Galatos 1987] et les déconvolutions des spectres de CPM [Kocka 1989]. L'énergie de corrélation habituellement est fixée à 0.35 eV. Nous discuterons cette valeur dans le chapitre 4.

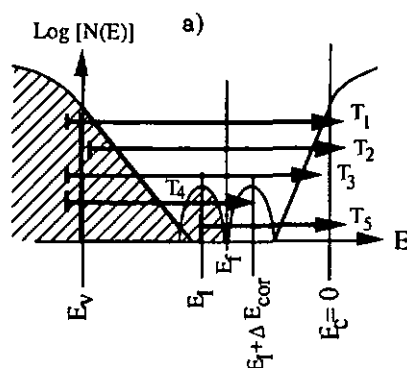


figure 2.11: Modèle standard de la densité d'état électronique dans la bande interdite avec une énergie de corrélation positive. Illustration des transitions optiques possibles dans ce modèle.

Dans ce modèle de DOS, il y a plusieurs transitions optiques possibles illustrées à la figure 2.11. Les défauts profonds contribuent à deux sortes de transitions T_4 et T_5 , les queues de bandes aux transitions T_2 et T_3 . On néglige dans ce modèle les transitions entre états occupés et inoccupés de la bande interdite.

2.4.2 Les modèles pour l'absorption

L'absorption dans la couche d'un flux de photons d'une certaine énergie $E = \hbar\nu$ est proportionnelle à toutes les transitions électroniques possibles de cette énergie $\hbar$ est la constante de Plank, ν la fréquence). Elle va donc être une fonction des états possibles d'où un électron peut partir, des états possibles où un électron peut arriver, ainsi que de la probabilité de transition entre ces états.

Une courbe d'absorption (α) typique mesurée par PDS est composée de 3 zones de comportement bien distinct (fig. 2.12). La partie A correspond aux transitions bande-bande (T_1), la partie exponentielle B correspond aux transitions faisant intervenir les queues de bandes (T_2 et T_3), et l'épaule C correspond aux transitions faisant intervenir les défauts profonds (T_4 et T_5). L'absorption est reliée à la partie imaginaire de la constante diélectrique ϵ_2 par :

$$\epsilon_2 = \frac{nc}{\omega} \alpha \quad 2.10$$

$$\text{et donc} \quad \alpha = \epsilon_2 E \quad 2.11$$

où n est l'indice de réfraction, c la vitesse de la lumière, $\omega = 2\pi\nu$ où ν est la fréquence de la lumière incidente, et $E = \hbar\nu$ l'énergie du photon incident.

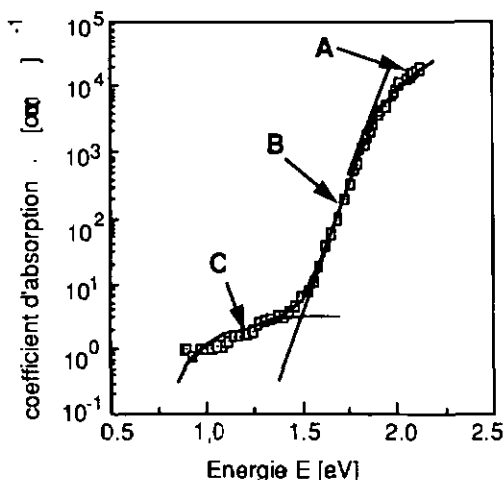


figure 2.12 Courbe typique d'absorption dans le silicium amorphe. On voit qu'elle est composée de 3 parties, une épaule (C), une zone exponentielle (B), et une partie A

Les modèles utilisés pour l'absorption sont calculés par la théorie des perturbations dépendantes du temps. D'une manière générale on peut exprimer ϵ_2 , en fonction de l'énergie par [Cody 1984 et référence incluses]:

$$\epsilon_2(h\nu) = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^2 \frac{2}{V E^2} \sum \sum |P_{f,i}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad 2.12$$

$E_{i,f}$ sont les énergies possibles des états initiaux occupés et finaux inoccupés; $\{P_{f,i}\}^2$ sont les éléments de matrice représentatifs de la probabilité de transition entre deux états i, f ; V est le volume illuminé. La somme s'étend à tous les états électroniques possibles de départ et d'arrivée.

D'une manière équivalente on peut définir ϵ_2 comme [Cody 1984]:

$$\epsilon_2(h, \nu) = (2\pi e)^2 \frac{2}{V} \sum \sum |R_{f,i}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad 2.13$$

La différence entre ces deux expressions de $\epsilon_2(h\nu)$ est l'élément de matrice décrivant la transition entre deux états. Dans le premier cas P est défini comme:

$$P_{f,i} = \int \Psi_f^*(r) \left(\frac{\tau \cdot P}{\hbar} \right) \Psi_i(r) dr \quad 2.14$$

P est l'opérateur moment, τ est le vecteur de polarisation de la lumière incidente. Dans le deuxième cas, R , l'opérateur dipôle, est défini comme:

$$R_{f,i} = \int \Psi_f^*(r) (\tau \cdot R) \Psi_i(r) dr \quad 2.15$$

P et R sont des opérateurs conjugués:

$$P = (i\hbar/m) [H, R] \quad 2.16$$

Les éléments de matrice $P^2(E)$ ou $R^2(E)$ ne sont pas constant en fonction de l'énergie [Jackson 1985]. Il n'existe pas une théorie qui pourrait prédire cette dépendance de P ou R en fonction de E dans le silicium amorphe. Travailler avec des mesures de ces valeurs implique un traitement numérique des spectres d'absorption. Pour pouvoir traiter analytiquement et donc simplement ces spectres et en déduire les valeurs qui nous intéressent, on prend en général

$P^2(E)$ ou $R^2(E)$ constant tout en sachant que l'on a une erreur sur cet élément de matrice, erreur qui peut atteindre un facteur 2 au maximum dans la gamme de mesure de PDS [Jackson 1985].

Il n'y a pas non plus d'argumentation théorique pour prendre l'expression 2.12 ou 2.13 de ϵ_2 . Tauc dans une première approche utilisa l'expression avec P . Plus récemment Cody [Cody 1984] privilégie l'expression avec R , car on obtient de meilleur ajustage de la courbe d'absorption dans la zone A.

Le désordre permet des transitions où le vecteur moment k n'est pas conservé. La somme sur les fonctions d'ondes de même vecteur k devient une intégrale de convolution sur tous les états de la bande de conduction et de valence séparés par une énergie E . On obtient ainsi pour l'absorption suivant le choix de la constante de $P^2(E)$ ou $R^2(E)$:

$$\alpha \approx cte/E \int N_f(E - hv) F_f N_i(E) (1 - F_i) dE \quad 2.17$$

$$\text{ou} \quad \alpha \approx cte E \int N_f(E - hv) F_f N_i(E) (1 - F_i) dE \quad 2.18$$

où $N_{i,f}$ représentent les états initiaux et finaux, et $F_{i,f}$ les occupations de ces états.

RÈGLE DE SOMME:

Si on multiplie l'expression 2.13 de ϵ_2 par E et que l'on intègre on trouve:

$$\int_0^\infty \epsilon_2 E dE = (2\pi e)^2 \frac{2}{V} \sum \sum |R_{f,i}|^2 (E_f - E_i) \quad 2.19$$

La quantité

$$\frac{2m}{\hbar^2} |R_{f,i}|^2 (E_f - E_i) = f_{i,f} \quad 2.20$$

est appelée par définition la force d'oscillateur de la transition et obéit à la règle:

$$\sum_f f_{i,f} = 1 \quad 2.21$$

La justification de cette règle découle des propriétés fondamentales de la mécanique quantique. Dans cette force d'oscillateur on a une constante de normalisation, l'élément de matrice de la transition et la différence d'énergie entre les états initiaux et finaux. Cette règle de somme signifie que si on prend à

partir d'un état initial, la somme de $f_{f,i}$ sur tous les états finaux possibles on trouve 1. On trouve donc pour 2.19

$$\int_0^\infty E^2 dE = (2\pi\epsilon)^2 \frac{2}{V} \sum N_i \hbar^2/2m \quad 2.22$$

où N_i est l'ensemble des états initiaux dans le volume V , $\sum N_i/V$ donne donc la densité des états occupés. Cette règle de somme est très générale, indépendante de l'élément de matrice. Nous verrons dans quel contexte elle a été appliquée au a-Si:H au point 2.5.1 (calcul de la densité de défauts).

2.4.2 Définition de la bande interdite

On peut évaluer les expressions 2.17 ou 2.18 pour la partie A du spectre d'absorption (cf. fig.2.12) en prenant par exemple une densité d'état parabolique pour les bandes de valence et de conduction. On arrive à:

$$\alpha(E)E = k_{bb}(E-E_G)^2 \quad 2.23$$

$$\text{ou} \quad \alpha(E)/E = h_{bb}(E-E_G)^2 \quad 2.24$$

Les deux expressions 2.23 et 2.24 servent à définir la bande interdite E_G dans un semiconducteur amorphe. Par un ajustage des courbes d'absorption dans la gamme d'énergie adéquate, on trouve les constantes k_{bb} ou h_{bb} et la bande interdite E_G . La bande interdite doit être vue comme une extrapolation des bandes de conduction et de valence. Il est à noter que cette bande interdite ne correspond pas nécessairement à la bande interdite de mobilité définie elle comme l'énergie à laquelle les états passent de localisés à non localisés.

Il est à noter qu'avec chaque expression 2.23 et 2.24 on arrive à une bande interdite légèrement différente. L'expression 2.23 donne la bande interdite de Tauc, l'expression 2.24 la bande interdite de Cody. La deuxième expression donne en général de meilleurs ajustages de la courbe d'absorption pour une énergie E supérieure à 1.7 [Cody 1984].

Avec chacune des deux expressions pour l'absorption, il est possible d'ajuster toute la courbe d'absorption. Les deux ajustages donneront des valeurs légèrement différentes pour les paramètres de déconvolution [Wyrsh 1991b]. Étant donné l'erreur faite au départ avec les hypothèses sur l'élément de matrice, il est vain de se battre pour un modèle ou l'autre avec trop d'énergie. L'important est de choisir une méthode pour comparer les échantillons entre eux

et de ne pas comparer les bandes interdites de différents échantillons déduites par des méthodes différentes. La méthode initiale de Tauc avec P constant est la plus utilisée, parce qu'elle est la plus souvent citée dans les articles et qu'il est ainsi plus facile de situer ses propres résultats.

2.5 Calcul de la densité de défauts profonds à partir de la courbe d'absorption de PDS

Le problème à résoudre ici est: comment à partir de l'absorption due aux défauts profonds, peut-on retrouver leur densité N_d ? Il existe plusieurs méthodes appliquées actuellement, que l'on peut diviser en 3 catégories [Wyrsh 1991a]:

- L'intégration de l'absorption en excès [Jackson 1982, Wronski 1987]
- Les déconvolutions des spectres d'absorption [Vanecek 1983, Curtins 1989, Pierz 1985, Jensen 1990]
- Le coefficient d'absorption à une certaine énergie [Pierz 1991, Wang 1991, Mahen 1991]

2.5.1 L'intégration de l'absorption en excès

Nous devons à Jackson et Amer la première utilisation de cette méthode et la plus utilisée pour le calcul de N_d . Dans la zone B du spectre la fonction d'absorption est de la forme:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(E/E_0) \quad 2.25$$

Jackson et Amer extrapolent cette zone B dans la zone C (voir fig. 2.13). Ils nomment α_{ex} "l'absorption en excès" la différence entre l'absorption mesurée et la fonction extrapolée. Ils obtiennent ainsi la contribution effective des défauts profonds dans la zone C. Ils postulent que la densité de défauts profonds est proportionnelle à l'intégrale de α_{ex} :

$$k \int_0^{E_{max}} \alpha_{ex}(E) dE = N_d \quad 2.26$$

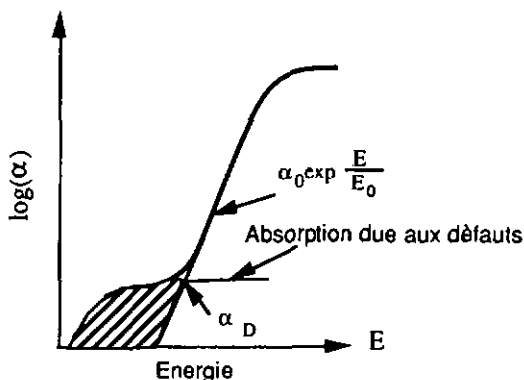


figure 2.13: méthode de calcul de Jackson et Amer des défauts profonds à partir du spectre d'absorption. La densité des défauts profonds est dans ce modèle, proportionnelle à la zone hachurée.

où:

$$k = \frac{cnm}{2\pi^2\hbar^2 e_s^2} = 7.9 \times 10^{15} \quad 2.27$$

où c est la vitesse de la lumière, n est l'indice de réfraction ($n=3.8$ pour a-Si:H), m est la masse de l'électron et e_s^2 est la charge effective du défaut

$$e_s^2 = \frac{9n^2}{(1+2n^2)^2} e^2 f_0 \quad 2.28$$

f_0 est la force de l'oscillateur et est assumé ≈ 1 .

Jackson et Amer citent dans leur papier [Amer 1984] une valeur de 7.9×10^{15} pour le facteur k .

Aussi longtemps que l'absorption en un point de la zone C de la courbe est proportionnelle à la densité de défauts, rien n'empêche de postuler une proportionnalité entre l'intégration de l'absorption en excès et N_D .

Jackson et Amer justifient le choix de leur facteur par la comparaison de leurs résultats avec ceux obtenus sur les mêmes échantillons par une mesure de ESR, mais aussi théoriquement par la règle de somme donnée au point 2.4.2. Cette justification théorique est soumise à plusieurs critiques.

En calculant le facteur k à partir de l'expression 2.27, nous trouvons $k=10^{60}$, bien loin des 7.9×10^{15} , ce qui fait penser que cette valeur a été surtout trouvée par comparaison des mesures de PDS et de ESR.

Li and Paul [1991] mettent en doute dans un article récent la possibilité d'appliquer une telle règle aux transitions optiques ayant lieu dans l'amorphe. La zone hachurée de la figure 2.13 ne correspond pas à toute la contribution des défauts profonds à l'absorption. La zone choisie par Jackson et Amer représente même une petite partie du total, environ 1/7 à 1/10.

Cette méthode de calcul de la densité de défauts est soumise à une dernière critique: l'énergie que l'on prend comme borne supérieure de l'intégrale varie en fonction de la zone B de la courbe d'absorption. On voit facilement sur la figure 2.14 l'explication de cette variation. Avec une densité de défauts fixe, et une variation de la partie B, le calcul de la densité de défauts par la méthode de l'intégration de l'absorption en excès donnera des densités de défauts différentes.

En conclusion, il faut rester très prudent sur l'interprétation de la valeur absolue de la densité de défauts obtenue par cette méthode. On obtient une valeur relative avec cette méthode. Si plusieurs échantillons ont une qualité proche, alors on peut les comparer. On verra plus en détail au chapitre 3 de cette thèse un exemple où on peut comparer différents résultats sur une série en épaisseur.

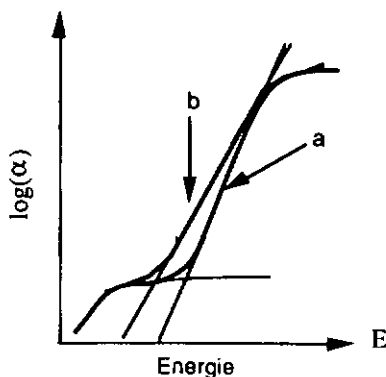


figure 2.14 illustration de la sensibilité de la méthode de calcul de Jackson et Amer de la densité de défauts à la variation de la zone B. Avec des queues de bandes différentes a) ou b) mais une densité de défauts profonds toujours la même, le calcul avec la méthode J+A donnera des résultats différents.

2.5.2 Les déconvolutions

Une deuxième méthode possible serait l'utilisation d'une procédure numérique de déconvolution des spectres, et par exemple le calcul de la hauteur ou la surface de la gaussienne représentant les défauts profonds nécessaires à ajuster les spectres d'absorption. Cette méthode aurait l'avantage de fournir des valeurs comparatives et serait beaucoup plus fiable. Son défaut serait de dépendre du modèle de DOS choisi et de nécessiter chaque fois un traitement numérique.

Dans le but d'analyser les spectres de PDS mesurés à Neuchâtel, N. Wyrsh a développé une procédure de déconvolution des spectres d'absorption. Les détails de cette méthode se trouvent dans un chapitre de la thèse de N. Wyrsh [Wyrsh 1991b]. Nous présentons ici les aspects principaux de cette procédure.

a) Hypothèses du modèle

Dans ce modèle l'expression 2.17 de l'absorption a été choisie

Le modèle standard de la densité d'état avec une énergie de corrélation positive (voir 2.4.1) a été choisi. Les transitions optiques possibles sont celles décrites en 2.4.1. Pour simplifier l'occupation des défauts a été prise comme une distribution de Fermi à température nulle (occupation 1 si on est en dessous de l'énergie de Fermi, 0 en dessus). L'origine est située à l'énergie de la bande de conduction E_C . La description mathématique de la densité d'état électronique est la suivante:

Les bandes de conduction et de valence sont paraboliques et sont décrites respectivement par:

$$N(\epsilon) = \frac{N_C}{\sqrt{\epsilon_0}} \sqrt{\epsilon + \epsilon_0} \quad \text{pour } \epsilon \geq E_C = 0 \quad 2.29$$

$$N(\epsilon) = \frac{N_V}{\sqrt{\epsilon_0}} \sqrt{\epsilon - E_V - \epsilon_0} \quad \text{pour } \epsilon \leq E_V \quad 2.30$$

Les queues de bandes de conduction et de valence sont exponentielles:

$$NCBT(\epsilon) = N_C \exp\left(\frac{\epsilon}{E_{oc}}\right) \quad \text{pour } E_t \leq \epsilon \leq E_C \quad 2.31$$

$$N_{VBT}(\epsilon) = N_V \exp\left(\frac{-(\epsilon - E_V)}{E_{ov}}\right) \quad \text{pour } E_V \geq \epsilon \geq E_f \quad 2.32$$

Les défauts D^+ , D^0 et D^- sont représentés par une gaussienne et s'écrivent:

$$N_{D^+, D^0}(\epsilon) = \frac{A}{\sqrt{2\pi W^2}} \exp\left(\frac{-(\epsilon - E_i)^2}{2W^2}\right) \quad 2.33$$

$$N_{D^-}(\epsilon) = \frac{A}{\sqrt{2\pi W^2}} \exp\left(\frac{-(\epsilon - E_i - E_{corr})^2}{2W^2}\right) \quad 2.34$$

Les paramètres de fit sont les suivants:

c	la constante dans 2.17
$N_V = N_C$	la densité d'état au bord de la bande de valence et de conduction
ϵ_0	l'origine des bandes paraboliques de conduction et de valence
E_V	l'énergie de la bande de valence
E_{ov}	le paramètre de la bande de valence
A	l'intégrale d'un défaut profond
E_f	l'énergie de fermi

Les autres paramètres ont été fixés:

$E_{oc} = 27 \text{ meV}$	le paramètre de la bande de conduction
$E_i = -0.9 \text{ eV}$	la position du défaut D^0
$E_{corr} = 0.3 \text{ eV}$	l'énergie de corrélation
$2W = 0.18 \text{ eV}$	la largeur à mi-hauteur de la gaussienne

Le paramètre E_{oc} , beaucoup plus petit que le paramètre E_{ov} , ne peut pas être déterminé par cette procédure de déconvolution. C'est pourquoi il a été choisi à partir des valeurs courantes de la littérature. Les 3 autres paramètres ont été choisis en accord avec la méthode d'analyse de CPM faite par Vaněček [Vaněček 1983].

b) La procédure de déconvolution

Le paramètre ε_0 a été ajusté une seule fois sur un échantillon épais, et vaut $\varepsilon_0 = 13$ meV. Il sera ensuite considéré comme constant pour tous les autres ajustements.

La définition et le choix des paramètres et fonctions décrits précédemment pour la déconvolution est incomplet, nous avons un degré de liberté de trop. Une des valeurs A , $N_c = N_v$ et la cte dans 2.17 doit être déterminée d'une autre façon. La constante est difficilement quantifiable. Il nous reste le choix de $N_c = N_v$, ou de A .

Si nous choisissons par exemple la valeur pour A donnée par la méthode de Jackson et Amer, nous obtenons pour $N_c = N_v = 3 \times 10^{20}$, valeur plus basse que celle généralement acceptée, même si elle sont similaires à celles publiées par Persans [Persans 1982].

Si par contre nous choisissons pour $N_c = N_v$ une valeur courante de $2-3 \times 10^{21}$ [Hirabayashi 1987], mesurée par des techniques de photoémission, nous trouvons pour la constante k devant l'intégrale dans 2.27 une valeur de 8×10^{16} .

Tous les autres paramètres peuvent être ajusté indépendamment. Beaucoup de résultats intéressants se trouvent dans la thèse de N. Wyrsh. Nous utilisons cette procédure pour les points 2.6 et 2.7 de ce chapitre ou nous examinons le calcul du paramètre d'Urbach et l'influence de la variation du niveau de Fermi sur les mesures de PDS.

2.5.3 L'absorption à une certaine énergie

Cette méthode postule que pour chaque point de la partie C du spectre d'absorption, nous avons:

$$\alpha(E) = C(E)N_d \quad 2.35$$

La plupart des auteurs prennent comme point de référence l'énergie à 1.2 eV sauf le groupe de Marburg [Pierz 1991] qui prend le point d'intersection de la contribution due aux défauts profonds avec celle due aux queues de bande (point où la contribution des deux à la courbe de PDS est égale). Ce point est appelé α_D (voir fig 2.13). Il faut noter que ce point est difficile à déterminer sans déconvolution, et est dépendant de la zone B du spectre d'absorption.

Avec une position du pic D^0 et une énergie de corrélation de $\approx 0.2-0.3$ eV, l'absorption à l'énergie $E=1.1-1.2$ eV sera presque indépendante de la position

du niveau de Fermi [Wyrsh 1991a]. Par une comparaison entre plusieurs mesures (ESR, CPM, PDS) sur les mêmes échantillons dégradés, notre groupe [Wyrsh 1991a] propose pour la mesure de PDS:

$$\alpha (1.2 \text{ eV}) \times 2 \cdot 10^{16} = N_d \quad 2.36$$

valeur plus grande que celle trouvée habituellement dans la littérature.

En conclusion, il n'existe pas de méthode miracle, simple et sans défaut pour calculer cette densité de défauts profonds à partir des spectres d'absorption. Il faut donc rester prudents avec les résultats obtenus, et essayer d'utiliser la méthode la plus adaptée au problème traité.

2.6 Le calcul du paramètre d'Urbach

La pente E_0 (voir figure 2.13) de la zone B du spectre d'absorption représente ce que l'on appelle couramment le paramètre d'Urbach. On a vu que le spectre d'absorption est une convolution. Sur cette zone on a la somme des contributions dues aux défauts et celles dues aux paramètres des queues de bande de conduction et de valence. En général le paramètre de valence est plus grand que celui de conduction. Si on déconvolue le spectre de α pour soustraire la contribution due aux défauts profonds dans la zone B, nous trouverons donc le paramètre de queue de valence E_{0v} qui est en général beaucoup plus petit que le paramètre d'Urbach. Pour un paramètre de valence donné E_{0v} , comment varie le paramètre d'Urbach si on augmente la densité des défauts profonds? N. Wyrsh s'est intéressé à ce problème à l'aide de son programme de déconvolution. Il a calculé plusieurs spectres d'absorption avec tous les paramètres fixés sauf la densité de défauts profonds (voir fig. 2.15). Sur cette série de spectres simulés, il a calculé l'énergie d'Urbach avec la méthode généralement utilisée, c'est-à-dire avec l'interpolation logarithmique de la zone B du spectre. Le paramètre de valence fixé à $E_{0v} = 50 \text{ meV}$. Les résultats sont donnés dans le tableau II. Nous voyons que le paramètre E_0 peut varier fortement avec la densité de défauts et qu'il ne faut pas l'interpréter sans une déconvolution préalable. Nous verrons au chapitre 3, point 3.6, un exemple pratique de cette assertion.

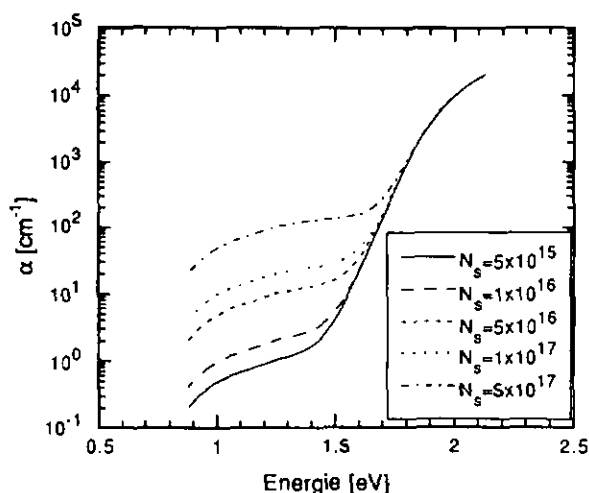


figure 2.15: Calcul de plusieurs spectres d'absorptions avec tous les paramètres fixes, sauf la densité de défauts.

N_s [cm^{-3}]	E_0 [meV]
$N_s = 5 \times 10^{15}$	$E_0 = 53.3$
$N_s = 1 \times 10^{16}$	$E_0 = 53.9$
$N_s = 5 \times 10^{16}$	$E_0 = 56.4$
$N_s = 1 \times 10^{17}$	$E_0 = 57.6$
$N_s = 5 \times 10^{17}$	$E_0 = 65.2$

Tableau II: Valeur du paramètre d'Urbach calculé sur les spectres de la figure 2.15

2.7 Position du quasi-niveau de Fermi

Nous avons vu au point 2.4.1 le modèle standard pour la DOS et les transitions optiques possibles. Ce cas est celui du matériel dans le noir. Sous illumination des électrons et des trous libres sont générés et l'occupation des défauts est modifiée. Ces charges générées vont, soit être piégées, soit recombiner. En fonction de l'illumination, on aura des changements dans l'occupation des différents états de charge des liaisons pendantes, et donc dans les transitions possibles à une certaine énergie. Pour illustrer cet effet, utilisons la procédure de déconvolution de N. Wyrsch des spectres d'absorption. Le résultat qui nous intéresse ici est le calcul de $\alpha(E)$ avec différentes valeurs de

l'énergie de Fermi. Varier l'énergie de Fermi revient à changer l'occupation relative des défauts D^- et D^0 et simule assez bien la situation sous illumination. Les résultats sont donnés à la figure 2.16 pour 5 positions de l'énergie de Fermi. Nous voyons sur cette figure que la forme de la courbe dans la région C sera sensible à l'occupation des différents états de charge des défauts, même si le total des défauts reste le même. Il faut noter que d'après les calculs de Jousse et Vaillant [Vaillant 1986], que la variation de l'occupation des liaisons pendantes reste toujours assez faible jusqu'à une illumination de AM1. Les différences extrêmes indiquées sur la fig. 2.16 ne pourraient être obtenues qu'avec de très grandes variations d'intensité lumineuse. C'est pour cela que l'effet de l'illumination sur la mesure de PDS reste faible. Néanmoins nous voyons sur cette figure que le calcul de la densité de défauts profonds à partir de la méthode de l'absorption à 1.2 eV sera moins sensible à ces effets que la méthode de l'intégration de l'absorption en excès.

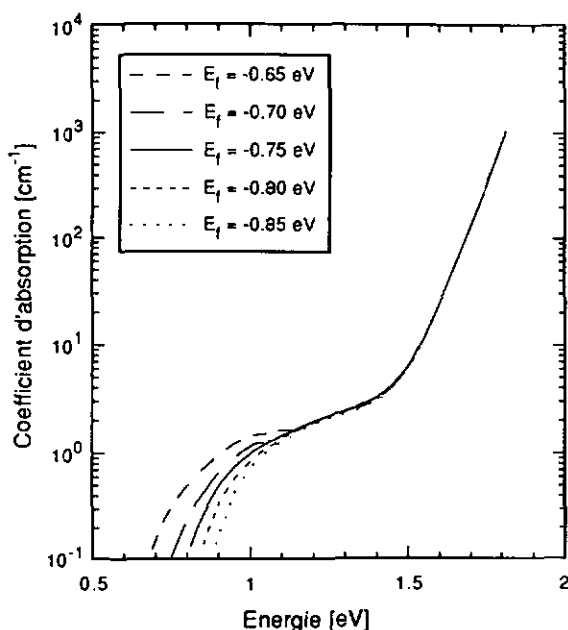


figure 2.16: effet de la variation du niveau de Fermi sur les spectres de mesure de l'absorption par PDS.

Références

- Amer N. M., Jackson W. B., (1984) *Semiconductors and semimetals*, vol 21 B, editor J.J. Pankove, Academic Press, New York, p.83
- Boccara A. C., Fournier D., Jackson W. B. and Amer N.M., (1980), *Optics Letters*, 5, p.377
- Curtins H., Favre M., (1989), *Amorphous Silicon and Related Material in Advances in Disordered Semiconductors*, vol 1, Editor E. Fritzsche, World Scientific, p.329.
- Cody G. D., (1984) *Semiconductors and semimetals*, vol 21 B, editor J.J. Pankove, Academic Press, New York, p.11
- Frosio G., Wyrsh N., Curtins H., Shah A., (1986a), *Helv. Phys. Acta*, 59, p.1114
- Frosio G., (1986b), Diploma work, IMT, *University of Neuchâtel*.
- Galatos A.V., Cohen J.D., (1987), *J. of Non-Crys. Solids* 97/98, p. 71
- Grillo G., de Angelis L., (1991), *Il Nuovo Cimento D.* in press
- Hirabayashi I., Winner K., Ley L., (1987), *J. of Non-Crys. Solids* 97/98, p. 87
- Jackson W. B. and Amer N.M., Boccara A.C., Fournier D., (1981), *Applied Optics*, 20, p.1333
- Jackson W. B. and Amer N.M., (1982) *Phys. Rev. B* 25, p.5559
- Jackson W.B., Kelson S.M., Tsai C.C., Allen J.W., Oh S.-J., (1985), *Phys. Rev. B* 31, p.5187
- Jensen P., (1990), *Sol. State Comm.* 76, p.1301
- Kocka J., Vaněček M., Triska A., (1989), *Amorphous Silicon and Related Material in Advances in Disordered Semiconductors*, vol 1, Editor E. Fritzsche, World Scientific, p.297
- Li Y.M. and Paul W., MRS Symp. Proc, Anaheim 1991, to be published.
- Mahan A.H., Vaněček M., (1991), *Int. Meeting on Stability of Amorphous Silicon Materials and Solar Cells*. Denver 1991, to be published
- Olmstead M. A., Amer N.M., Kohn S., Fournier D., Boccara A.C., (1983), *Appl. Physics A*, 32 p.141
- Persans P.D., (1982), *Phil. Mag.* B46, p.435
- Pierz K., Mell H., Terjukov J., (1985), *J. Non-Cryst. Sol.* 77&78, p.547
- Pierz K., Fuhs W., Mell H., (1991), *Phil. Mag.* B63, p.123
- Street R. A., (1984), *Semiconductors and semimetals*, vol 21 B, editor J.J. Pankove, Academic Press, New York, p.197
- Street R. A., Biegelsen D.K., Weisfield R.L., (1984b), *Phys. Rev.* B30, p.5861
- Vaillant F., Jousse D., (1986), *Phys. Rev.* B34, p.4088
- Vaněček M., Kocka J., Stuchlik J., Kozisek Z., Stika O., Triska A., (1983), *Solar En. Mat.*, 8, p.411
- Wang N. W., Xu X., Wagner S., (1991), *Int. Meeting on Stability of Amorphous Silicon Materials and Solar Cells*. Denver 1991, to be published
- Wronski C.R., Smith Z E., Aljishi S., Chu V., Shepart K., Shen D.S., Schwarz R., Slobodin D., Wagner S., (1987), *AIP Conf Proc.* 157, p.70
- Wyrsh N., Finger F., McMahon T.J., Vaněček M., (1991a), *Proceeding of the 14 ICAS*, Garmisch Germany
- Wyrsh N. (1991b) thèse de doctorat à l'université de Neuchâtel Suisse.
- Yasa Z.A., Jackson W. B. and Amer N.M., (1982), *Appl. Optics*, 21, p.21

3 INHOMOGENÉITÉS DANS LE SILICIUM AMORPHE DÉPOSÉ PAR VHF-GD

3.1 Introduction

Les couches minces de silicium amorphe ne sont en général pas homogènes selon l'axe de croissance. On peut distinguer grossièrement deux types d'inhomogénéités:

1) Les inhomogénéités de structure

Ces inhomogénéités sont celles par exemple de la densité de défauts différente dans les premières monocouches de même que dans les surfaces libres qu'à l'intérieur du volume. On peut aussi classer les variations du contenu d'hydrogène dans cette catégorie [Hasegawa 1984a, Shimizu 1983, Shimizu 1989]

2) Les courbures de bande

Dus aux défauts supplémentaires (souvent chargés) de la surface et de l'interface, la population des porteurs libres va changer. Comme le niveau de Fermi est une constante pour tout l'échantillon, les bandes vont se courber pour changer les occupations des états électroniques [Solomon 1980, Winner 1989]

Les deux types d'inhomogénéités ne vont pas avoir la même extension. En effet, les variations de la densité de défauts sont de l'ordre de quelques centaines d'Ångström [Xu 1987, Curtins 1989], alors que les bandes peuvent se courber sur 0.2-1 μm [Ast 1980, Aker 1983]. Ces différentes inhomogénéités ne vont pas non plus influencer les mêmes mesures. Par exemple la mesure de PDS est sensible au nombre de défauts, mais comme elle mesure la somme des liaisons pendantes dans n'importe quel état de charge, elle n'est pas sensible au changement de population des défauts dus aux courbures de bande. Par contre les mesures de conductivité seront sensibles aux variations de la densité ou de l'occupation des liaisons pendantes. ESR mesure seulement les liaisons pendantes dans l'état neutre, c'est à dire occupées seulement par un électron (D^0), tout ce qui changera la densité de ces D^0 va changer les résultats de ESR.

Dans ce chapitre nous sommes intéressés essentiellement par les inhomogénéités du nombre de défauts. La mesure de PDS est adaptée à cette analyse car on mesure le film de a-Si:H sur toute son épaisseur: volume, surface libre et l'interface couche/verre. En général les surfaces libres et les interfaces sont plus défectueuses que le volume pour du a-Si:H intrinsèque. Les contributions des surfaces/interfaces au signal total mesuré par PDS ne dépendent pas de l'épaisseur du film, contrairement à la contribution du volume, qui croît avec l'épaisseur. Pour pouvoir séparer les différentes contributions, une des méthodes est de mesurer plusieurs épaisseurs de a-Si:H. Avec notre procédé VHF, nous avons pu obtenir une très grande gamme d'épaisseurs de films (de 0.01 à 80 μm), sur lesquelles nous avons analysé la dépendance du nombre de défauts mesurés par PDS, N_d .

Si nous voulons tirer des informations sur les répartitions des défauts dans la couche de a-Si:H d'une série en épaisseur, nous devons donner une forme à la dépendance de la densité de défauts avec l'épaisseur et calculer ce que mesure PDS. Nous présentons deux de ces modèles au point 3.3. Nous pouvons avec ces modèles séparer les contributions des surfaces/interfaces de celle du volume, mais nous ne pouvons séparer celles de l'interface et de la surface.

Le point 3.4 de ce chapitre présente les résultats expérimentaux des mesures de PDS. Tout d'abord les détails expérimentaux (3.4.1), et les méthodes utilisées pour évaluer les spectres de PDS sont présentés (3.4.2). Nous avons analysé la contribution possible du substrat à la mesure des couches fines (3.4.3). Nous nous sommes intéressés à l'influence des conditions de dépôt sur la qualité des interfaces (point 3.4.4). Le point 3.4.5 présente les résultats sur l'analyse des inhomogénéités des défauts profonds à l'aide des méthodes présentées au point 3.3 et les limites de ces modèles. Le point 3.5 présente une autre méthode d'analyse des inhomogénéités: l'analyse des franges d'interférence qui a pu être appliquée sur deux de nos échantillons par E. Bustarret et qui donne des résultats intéressants sur le rapport des défauts d'interface et de surface, ce que les modèles du point 3.3 ne sont pas capables de faire.

Le point 3.6 illustre expérimentalement le point 2.6 du chapitre 2 sur l'importance de la déconvolution pour le paramètre d'Urbach.

3.2 La mesure de l'absorption par PDS pour une couche inhomogène

Nous avons présenté dans le chapitre 2 le but de la mesure de PDS: relier les absorptions avec les densités d'états électroniques. Nous avons vu que toute l'interprétation sur la densité de défauts se fonde sur une proportionnalité entre l'absorption sur l'intervalle d'énergie $0.5\text{eV} < E < 1.4\text{ eV}$, (α_c) et la densité de défauts profonds N_d .

$$\alpha_c \text{ proportionnel à } N_d \quad 3.1$$

Le signal de PDS est proportionnel à l'absorbance A de la couche qui s'écrit de manière générale pour une épaisseur d [Persans 1990]:

$$A(d) = \int_0^d \alpha(z) \exp \left[- \int_0^z \alpha(z') dz' \right] dz \quad 3.2$$

où z est l'axe de croissance de la couche, et $\alpha(z)$ le coefficient d'absorption à une certaine position z .

Si $\alpha(z) = \alpha$, la résolution de 3.2 donne:

$$A(d) = 1 - e^{-\alpha d} \quad 3.3$$

C'est la relation utilisée au chap. 2 pour déduire l'absorption à partir du signal mesuré par PDS (voir paragraphe 2.3.2). Cette relation serait valable pour une couche homogène. Dans le cas où les couches de a-Si:H présentent des inhomogénéités selon l'axe de croissance, la résolution de l'absorbance nécessiterait de donner une forme à $\alpha(z)$, et de résoudre 3.2. Si nous prenons par exemple:

$$\alpha(z) = \alpha_s \exp\left(-\frac{z}{d_0}\right) + \alpha_b \quad 3.4$$

où α_s serait une absorption de surface/interface, d_0 une longueur caractéristique de décroissance et α_b une absorption de volume, la résolution de 3.2 donnerait pour le cas correspondant à la région de l'absorption due aux défauts (absorbance totale $\ll 1$, $d_0 \ll d$) [Amato 1991b]:

$$A = \alpha_b d e^{-\alpha_s d_0} + \alpha_s d_0 (1 - \exp(-\frac{d}{d_0})) \quad 3.5$$

Si d'autre part nous calculons la moyenne α_{moy} de la fonction $\alpha(z)$ sur l'épaisseur de l'échantillon d , nous trouvons:

$$\alpha_{\text{moy}} = \frac{1}{d} \int_0^d \alpha(z) dz = \alpha_b + \frac{\alpha_s d_0}{d} (1 - \exp(-\frac{d}{d_0})) \quad 3.6$$

Nous voyons que les expressions 3.5 et $\alpha_{\text{moy}} \cdot d$ ne diffèrent que d'un facteur $e^{-\alpha_s l}$. Dans la gamme d'énergie qui nous intéresse, ($E < 1.4 \text{ eV}$), nous pouvons donner comme borne maximale à α_s une valeur de $100 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ et à $d_0 < 0.5 \cdot 10^{-4} \text{ [cm]}$. D'où ce facteur $e^{-\alpha_s l} \approx 1$, et les deux expressions sont égales. De manière générale nous pouvons dire que α_{moy} correspond à l'absorption mesurée par PDS si les absorbances sont beaucoup plus petites que 1 [Persans 1990].

Il est raisonnable d'assumer que les variations de densité de défauts selon l'axe z ($n_d(z)$) auront la même forme que les variations de $\alpha_c(z)$ [Amato 1991b]. Pour calculer la dépendance de N_d en fonction de l'épaisseur nous pouvons donc utiliser la relation:

$$N_d(d) = \frac{1}{d} \int_0^d n_d(z) dz \quad 3.7$$

postulant que la densité de défauts mesurée est simplement la moyenne de la fonction $n_d(z)$. Cette première hypothèse est nécessaire pour que les modèles présentés au point suivant soient valables.

3.3 Les modèles de distribution spatiale des défauts profonds

Nous présentons ici la manière de modéliser N_d sur une série d'épaisseur variable. Une remarque préliminaire s'impose ici: Nous pouvons utiliser la mesure de $N_d(d)$ pour séparer les densités de défauts de la surface/interface de celle du volume dans le cas où une couche fine par exemple de $0.5 \mu\text{m}$ (sans considérer les états de la surface libre) ait la même structure que les premiers $0.5 \mu\text{m}$ d'une couche plus épaisse. Dans ce cas, et dans ce cas seulement, nous

pouvons modéliser une couche de a-Si:H par 3 régions: l'interface avec le substrat, le volume, et la surface libre, chaque région possédant sa propre densité d'état, comme montré à la figure 3.1. Nous pouvons calculer la densité de défauts mesurée par PDS, comme une moyenne de la distribution spatiale $n_d(z)$. Il faut construire des modèles physiquement raisonnables pour la distribution spatiale des défauts. Nous allons discuter ici deux de ces modèles. Dans le premier, déjà développé par Jackson [Jackson 1983], l'effet de la surface et de l'interface est réduit à une zone plus défectueuse, de dimension nulle. Dans le deuxième, développé dans une de nos publications [Curtins 1989] nous donnerons une forme exponentielle aux variations à la surface et à l'interface. Soit $N_d(d)$ la densité de défauts mesurée, et $n_d(z)$ la distribution spatiale de la densité de défauts profonds.

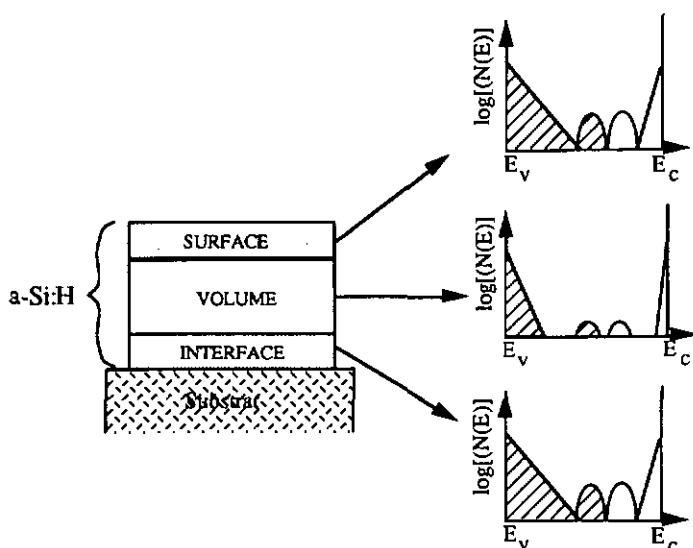


figure 3.1: Modèle du silicium amorphe composé de 3 zones ayant des densités d'états électroniques distinctes: l'interface, le volume et la surface.

Modèle 1:

C'est le modèle le plus simple. Les effets de la surface et de l'interface sont concentrés dans un plan sans extension, représentés

mathématiquement par une impulsion de Dirac (fig 3.2a). On a donc la distribution $n_d(z)$:

$$n_d(z) = N_{si} \delta(z) + N_b \quad 3.8$$

où N_{si} est la densité de surface/interface en $[\text{cm}^{-2}]$ et N_b est la densité de volume en $[\text{cm}^{-3}]$. $\delta(z)$ est une impulsion de Dirac, l'axe z est l'axe de croissance de la couche. Dans ce modèle simplifié, les surfaces et les interfaces sont considérées à deux dimensions, c'est à dire que leur épaisseur d^i et d^s (i pour interface, s pour surface) est égale à zéro. Ce modèle est valable si $d > d_{0,i}, d_{0,s}$.

PDS va mesurer une moyenne de la distribution spatiale $N_d(d)$:

$$N_d(d) = \frac{1}{d} \int_0^d n_d(z) dz = \frac{N_{si}}{d} + N_b \quad 3.9$$

Un graphique de N_d en fonction de $1/d$ donnera donc une droite, dont l'intersection à l'origine donne le paramètre de volume, et la pente la valeur N_{si} (fig 3.2b)

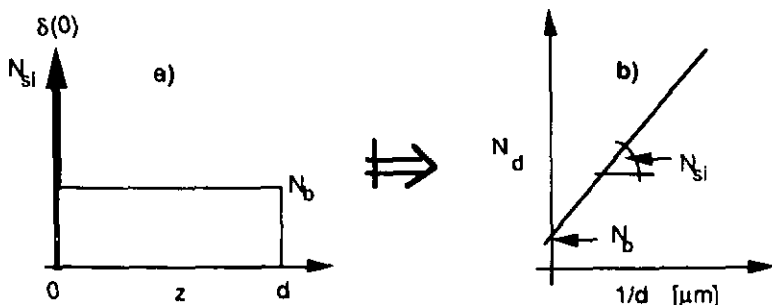


figure 3.2 a) schéma de la distribution spatiale simplifiée, où les effets de la surface et de l'interface sont réduits à un paramètre N_{si} . b) forme de la fonction $NPDS, N_d(d)$ versus $1/d$ dans ce modèle simplifié.

Modèle 2: le modèle exponentiel

Le modèle 2 est plus complet et plus parlant physiquement. Il représente les zones d'inhomogénéités par des exponentielles décroissantes (voir figure 3.3) de la forme:

$$n_d(z) = \Delta N^i \exp\left(\frac{-z}{d^i}\right) + \Delta N^s \exp\left(\frac{-(d-z)}{d^s}\right) + N_b \quad 3.10$$

où ΔN^i et ΔN^s sont les défauts supplémentaires à l'interface et à la surface, c'est à dire $\Delta N^i = N^i - N_b$ où N^i est le nombre de défauts dans la première monocouche, de même $\Delta N^s = N^s - N_b$ où N^s est le nombre de défauts par cm^2 dans la dernière monocouche.

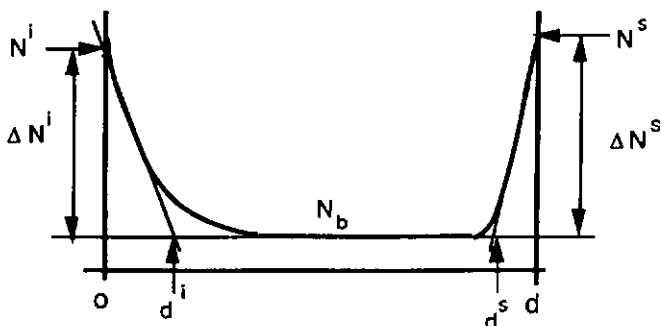


figure 3.3: Schéma du modèle de distribution spatiale exponentielle.

La moyenne mesurée par PDS vaut en calculant l'intégrale dans 3.7:

$$N_d(d) = N_b + \frac{\Delta N^i d^i}{d} \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{d^i}\right)\right) + \frac{\Delta N^s d^s}{d} \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{d^s}\right)\right) \quad 3.11$$

La fonction $1 - \exp(-x)$ passe rapidement de 0 à 1 où elle sature. Nous pouvons donc faire les approximations suivantes:

$$1 - \exp(-x) \approx x \quad \text{pour } x < 1 \quad \text{et} \quad 1 - \exp(-x) \approx 1 \quad \text{pour } x > 2 \quad 3.12$$

La fonction 3.11 va donc avoir des comportements très différents suivant la valeur de d .

Tout d'abord, pour $d > 2d^i$, $2d^s$ nous allons avoir:

$$N_d(d) \approx N_b + \frac{\Delta N^i d^i + \Delta N^s d^s}{d} \quad 3.13$$

Nous obtenons le même comportement que dans le modèle 1 très simplifié, c'est-à-dire une droite dans le graphique $N_d(d)$ en fonction de $1/d$. Dans le modèle 1 nous avions pour la pente un paramètre N_{si} qui regroupait toutes les influences de la surface et des interfaces. Nous voyons avec ce nouveau modèle plus physique qu'il vaut:

$$N_{si} = \Delta N^i d^i + \Delta N^s d^s \quad 3.14$$

Nous obtenons une première relation entre les paramètres de surface et d'interface et la pente de la droite dans le graphique de la densité de défauts totale en fonction de l'inverse de l'épaisseur.

A ce stade, il faut séparer deux cas dans l'analyse de la fonction 3.11.

- a) Les longueurs caractéristiques d^i et d^s sont du même ordre de grandeur et valent environ d^0 .

Nous obtenons alors pour $d \leq d^i$, d^s ($1 - e^{-x} \approx x$):

$$N_d(d) \approx N_b + \Delta N^i + \Delta N^s \quad 3.15$$

Nous obtenons dans ce cas pour le graphique $N_d(d)$ en fonction de $1/d$ une courbe (voir figure 3.4) dont les deux asymptotes sont les fonctions 3.14 et 3.15.

- b) Une des longueurs caractéristiques est plus grande que l'autre, par exemple $d^i > d^s$.

Nous obtenons alors pour $d^s < d < d^i$:

$$N_d(d) \approx N_b + \Delta N^i + \frac{\Delta N^s d^s}{d} \quad 3.16$$

et pour $d < d^i$, d^s nous obtenons le même résultat qu'au point a, (3.15): Les asymptotes de la fonction $N_d(d)$ en fonction de $1/d$ seront 3 droites, comme indiquées à la figure 3.5.

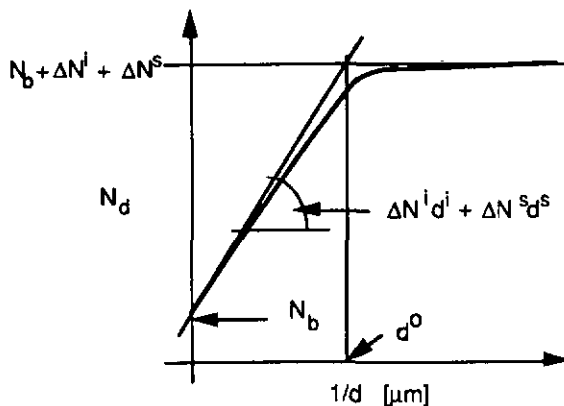


figure 3.4: Forme de la fonction $N_d(d)$ dans le cas où les longueurs caractéristiques de décroissance des zones défectueuses de la surface et de l'interface sont du même ordre de grandeur $d^i = d^s = d^0$.

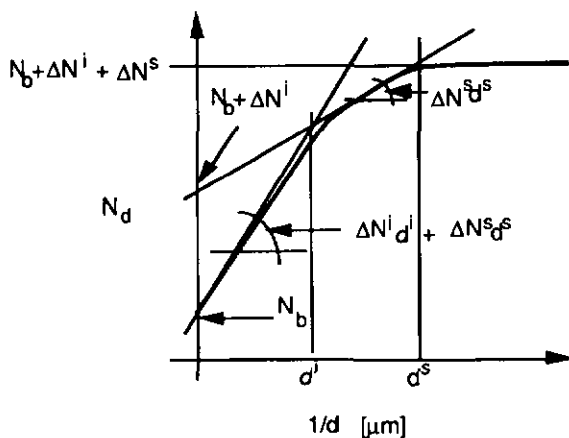


figure 3.5: forme de la fonction $N_d(d)$ dans le cas où $d^i \gg d^s$.

Pour simplifier l'analyse, nous pouvons réduire 3.10 à:

$$n_d(z) = \Delta N^0 \exp\left(-\frac{z}{d_0}\right) + N_b \quad 3.17$$

avec:

$$\Delta N^0 \exp\left(-\frac{z}{d^0}\right) \approx \Delta N^i \exp\left(-\frac{z}{d^i}\right) + \Delta N^s \exp\left(-\frac{(d-z)}{d^s}\right) \quad 3.18$$

Mathématiquement, une telle équation n'est pas correcte, mais elle est justifiée dans quelques cas particuliers, par exemple citons quelques cas:

$$\begin{array}{llll} \text{Si } \Delta N^i \gg \Delta N^s \text{ et } d^i \gg d^s & \text{alors} & \Delta N^0 \approx \Delta N^i \text{ et } d^0 \approx d^i \\ \text{Si } \Delta N^s \approx \Delta N^i \text{ et } d^i \approx d^s & \text{alors} & \Delta N^0 \approx \Delta N^s + \Delta N^i \text{ et } d^0 \approx 1/2 (d^i + d^s) \\ \text{Si } \Delta N^i = \Delta N^s \text{ et } d^i \gg d^s & \text{alors} & \Delta N^0 \approx \Delta N^i \text{ et } d^0 \approx d^i \end{array} \quad 3.19$$

Basé sur 3.18, PDS verra alors:

$$N_d(d) = N_b + \frac{\Delta N^0 d^0}{d} \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{d^0}\right)\right) \quad 3.20$$

Un ajustage de la courbe $N_d(d)$ avec l'équation 3.20 permettrait d'estimer les paramètres N_b , ΔN^0 , d^0 .

Quelles informations peut-on tirer de ces modèles?

- Nous pouvons pour des échantillons suffisamment épais, tirer les valeurs de volume et le paramètre N_{si} (voir fig. 3.2). La relation 3.14 nous donne une relation entre les paramètres N_{si} et les paramètres ΔN^s , ΔN^i , d^i et d^s .
- Des valeurs courantes pour des échantillons de bonne qualité sont $N_b = 2 \times 10^{15}$ et $N_{si} = 2 \times 10^{12}$ [Jackson 1983, Favre 1987]. Nous pouvons voir avec ces valeurs citées et l'équation 3.9, que l'influence de N_{si} peut se prolonger jusqu'à des épaisseurs de 5-6 μm . Les valeurs de PDS pour des échantillons fins ne signifient donc pas grand chose sans des informations sur la valeur du paramètre N_{si} .
- Du graphique complet de $N_d(1/d)$ nous pouvons (voir figure 3.4 et 3.5) extraire $\max[d^i, d^s]$ à l'endroit où nous avons une cassure dans le graphe. Si le graphe ne présente pas de cassure, nous pouvons donner une borne maximale pour $\max[d^i, d^s]$.

Par contre, nous ne pouvons pas séparer les défauts des interfaces et de la surface.

3.4 Résultats expérimentaux

3.4.1 Détails expérimentaux

a) Échantillons à disposition

Tous les films utilisés dans cette étude ont été déposés par la méthode de VHF, la plupart à une fréquence de 70 MHz et sur des substrats de Dow-Corning 7059 de dimension 8cm x 8cm. Grâce à cette méthode nous avons pu obtenir des épaisseurs de 500 Å à 80 µm. Les paramètres de déposition de la série principale (série "Prague") sont: température du substrat $T_s = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, pression de silane $p=0.28\text{ mbar}$, densité de puissance $P=0.1\text{ W/cm}^2$, et flux de silane de 18.5 sccm. Il faut noter qu'une température du substrat de 300 °C est la température nominale, mesurée sur à l'extérieur de l'électrode, près du corps de chauffe. Elle correspond environ à une température réelle du substrat d'environ 160 °C. Avec ces paramètres nous arrivons à une vitesse de déposition de 16-17 Å/sec. Cette série représente les meilleurs résultats obtenus dans notre système après une première optimisation des paramètres macroscopiques du plasma pour obtenir des couches déposées rapidement et de bonne qualité. Elle correspond donc à nos meilleures couches après environ une année d'utilisation du procédé VHF.

b) Mesures

L'épaisseur de chaque échantillon a été déterminée par pesage du substrat avant et après chaque dépôt.

Les valeurs de l'absorption à 600 nm, nécessaire pour calibrer les mesures de l'absorption par PDS pour les couches d'épaisseur $d < 1\text{ }\mu\text{m}$, ont été mesurées par une mesure de transmission classique avec un spectromètre Perkin-Elmer lambda 17 UV/VIS.

Sur chaque échantillon nous avons mesuré le spectre d'absorption par PDS. Pour chaque épaisseur, la valeur de la densité de défauts a été calculée avec 3 procédures (voir paragraphe ci-dessous 3.4.2).

Pour les échantillons dont l'épaisseur dépassait 0.1 µm, nous avons déduit l'énergie d'activation E_a d'une mesure de conductivité dans le noir avec deux électrodes d'aluminium séparées de 2 mm, déposées sur le film de a-Si:H après la déposition. Nous avons aussi mesuré avec cette géométrie d'électrode la photoconductivité sous une illumination AM1. Les résultats des principales mesures sur cette série sont listés dans le tableau 1.

Epaisseur [μm]	N _D (PDS) x10 ¹⁵ [cm ⁻³]	E ₀ [meV]	E _{ov} [meV]	E _a [eV]	σ _{dark}	σ _{AM1}
0.015					3.2x10 ⁻¹¹	2.4x10 ⁻⁶
0.024	2519	75			1x10 ⁻¹¹	8.9x10 ⁻⁶
0.027	3111	79			2.2x10 ⁻¹¹	1.8x10 ⁻⁵
0.054	1401.2	70			6.5x10 ⁻¹²	2.8x10 ⁻⁶
0.12	584.5	77		0.86	1.2x10 ⁻¹¹	9.1x10 ⁻⁶
0.21	671.4	69.5	51	0.85	2.4x10 ⁻¹¹	1.3x10 ⁻⁵
0.38	76.9	71			2.7x10 ⁻¹¹	1.2x10 ⁻⁵
0.53	39.6	62.3	55.5	0.86	2.9x10 ⁻¹¹	3.3x10 ⁻⁵
0.81	24.9	63		0.84	5.6x10 ⁻¹¹	2.7x10 ⁻⁵
0.95	19.8	60.6	52.9	0.86	5.1x10 ⁻¹¹	3.6x10 ⁻⁵
1.12				0.81		
2.03	15.6	58.8	53.6	0.73	9.1x10 ⁻¹¹	2.6x10 ⁻⁵
2.4	14.8	60			1.4x10 ⁻¹⁰	3.6x10 ⁻⁵
3.7	10.7	61.9	56.6	0.74	1.7x10 ⁻¹⁰	1.6x10 ⁻⁵
5.11	11.3			0.73		
7.05	8.5	59.1	53.6	0.67	7x10 ⁻¹¹	1.1x10 ⁻⁵
9.3	9.2	57	50.9	0.71	2.6x10 ⁻¹⁰	1.6x10 ⁻⁵
10.4	8.5	55.9	51	0.69	8.1x10 ⁻¹¹	1.1x10 ⁻⁵
21.5	3.8	55.5	52.1	0.74	5.1x10 ⁻¹¹	3.2x10 ⁻⁶
40	3.4	51				
81.5	2.5	50				

Tableau 1: Résumé des principales mesures sur la série "Prague". N_D(PDS) est la densité de défauts, E₀ est le paramètre d'Urbach, E_{ov} est le paramètre de valence tiré de la déconvolution des spectres d'absorption, E_a est l'énergie d'activation, σ_{dark} est la conductivité dans le noir et σ_{AM1} est la photoconductivité avec une illumination AM1.

3.4.2 Evaluation de la densité de défauts, valeurs absolues

Pour la série "Prague", nous avons évalué la densité de défauts à partir des spectres d'absorption avec les 3 méthodes décrites au chap.2, point 2.5. Les résultats sont donnés dans le tableau II.

- a) Nous avons tout d'abord calculé les valeurs de l'intégrale de "l'absorption en excès (α_{ex})". Nous avons ensuite calculé N_D à partir de cette intégrale en utilisant le facteur de Jackson et Amer (J+A):

$$N_D = 7.9 \times 10^{15} \int \alpha_{ex} dE \quad 3.21$$

même si ce facteur est sujet à caution, car il est actuellement encore le plus souvent cité dans la littérature. Nous pouvons ainsi situer nos échantillons par rapport à d'autres laboratoires. Il semblerait néanmoins

que les valeurs de la densité de défauts soient sous-estimées avec cette méthode [Wyrsh, 1991].

- b) Nous avons extrait des spectres la valeur de l'absorption à 1.2 eV (voir tableau II) en enlevant préalablement les interférences dans les spectres où il y en avait. Nous avons contrôlé la linéarité entre les deux résultats pour les échantillons d'épaisseur $d > 0.3 \mu\text{m}$ (voir figure 3.6a). Nous avons calculé N_d à partir des valeurs de $\alpha(1.2 \text{ eV})$ en les égalant avec les résultats obtenus avec la première méthode et avons obtenu:

$$N_d = 3.6 \times 10^{15} \cdot \alpha(1.2\text{eV}) \quad 3.22$$

- c) Nous avons déconvolué les spectres d'absorption et obtenu la surface de la gaussienne représentant le pic de défauts (A_{dec}). Nous avons de nouveau contrôlé la linéarité entre A_{dec} et les valeurs obtenues avec la méthode de J+A (voir figure 3.6b).

Nous voyons sur la figure 3.7 les 3 résultats en fonction de l'épaisseur. Nous voyons qu'il sont dans l'ordre de l'erreur attribuée à la mesure de PDS. L'erreur sur la mesure de PDS est estimée à 20% pour les échantillons d'épaisseur $d > 2 \mu\text{m}$, puis elle croît inversement à l'épaisseur et peut atteindre 100 % pour des échantillons d'épaisseur $d \leq 0.1 \mu\text{m}$.

d [μm]	a(600nm) [cm ⁻¹]	a(1.2 eV) [cm ⁻¹]	N _d (PDS) [x10 ¹⁵ cm ⁻³]	A _{dec} [x10 ¹⁵ cm ⁻³]	a(1.2)*3.6 [x10 ¹⁵ cm ⁻³]
0.022	1.4x10 ⁵	494	2519		1778.4
0.027	1.4x10 ⁵	434	3111		1562.4
0.054	6.7x10 ⁴	161.7	1401.2		582.08
0.12	4.5x10 ⁴	126	584.5		453.6
0.21	5.6x10 ⁴	165	671.41	817.8	596.16
0.38	3.5x10 ⁴	27.2	76.99		97.7
0.53	2.8x10 ⁴	9.1	39.6	39.15	32.85
0.81	2.9x10 ⁴	4.3	24.9		15.4
0.95		4.6	19.8	15.66	16.7
2.03	2.5x10 ⁴	3.5	15.6	15.66	12.5
2.4	"		14.8		
3.7	"	2.5	10.7	10.44	8.85
4.9		2.2	10.3		7.92
7.05	"	1.7	8.5	8.7	6.19
9.3		2.7	9.2	11.3	9.72
10.4			8.5	16.8	
21.5		1.8	3.8	4.5	6.4
40		0.99	3.4		3.56
81.5	"	0.62	2.5		2.23

Tableau II: Evaluation de la densité de défauts à partir de l'absorption

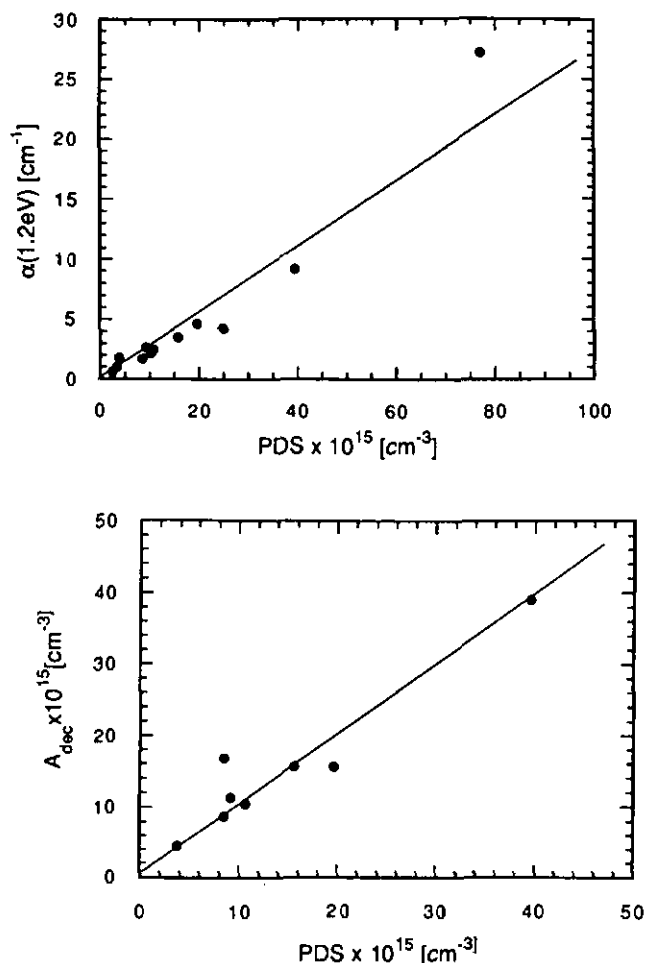


figure 3.6: linéarité entre les différentes évaluations de la courbe d'absorption de PDS. L'abscisse correspond aux valeurs obtenues par la méthode de l'intégration en excès, multipliée par le facteur de J+A. $\alpha(1.2 \text{ eV})$ est la valeur de l'absorption à 1.2 eV. De cette pente nous avons tiré le facteur de calibration entre $\alpha(1.2)$ et N_d . A_{dec} représente la surface de la gaussienne représentant la densité de défauts dans la déconvolution décrite dans le chapitre 2. Nous avons éliminé de la comparaison les échantillon d'épaisseur $d \leq 0.21 \mu\text{m}$, car l'erreur sur la mesure de ces échantillon est trop grande.

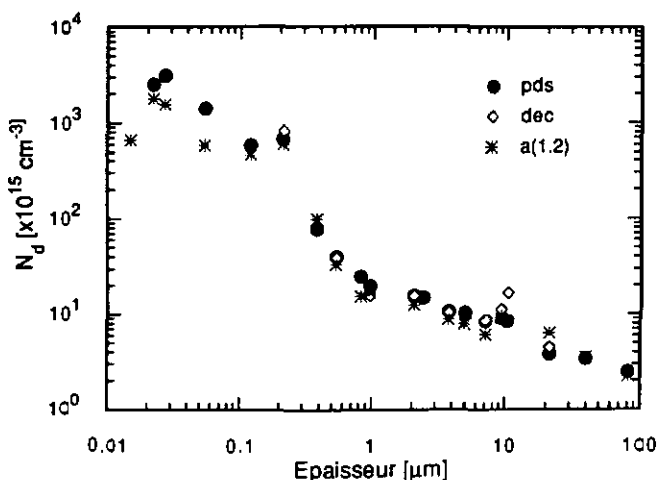


figure 3.7: Comparaison des valeurs obtenues pour la densité de défauts par les 3 méthodes d'évaluation donnée dans le texte: PDS= l'intégration de l'absorption en excès, dec = la valeur obtenue par déconvolution, a(1.2)= l'absorption à 1.2 eV.

3.4.3 Influence du substrat.

Plusieurs articles ont fait état d'une absorption du Dow Corning [Amato 1991a, Assano 1991, Rodley 1989]. Mongeau et al propose dans un papier [Mongeau 1986] une méthode pour déduire la contribution du substrat. Il montre que sous certaines conditions le signal venant du film et du substrat serait déphasé de 45 °C. Il suffit alors de mesurer le déphasage entre la partie haute du spectre ($E \approx 2$ eV) où l'absorption du film est prépondérante, et la partie basse du spectre ($E < 1.4$ eV) où l'absorption du substrat deviendrait non négligeable par rapport à celle du film et de déduire l'absorption du substrat (α_{sub}) en sachant que le déphasage devrait être de 45 °C. Dans notre cas cette approche n'est pas valable, car nous ne répondons pas aux conditions donnant un déphasage de 45 °C. Pour trouver le déphasage il faut résoudre les équations de la chaleur et travailler avec la solution complète [Amato 1991a]. Il reste vrai que la mesure du déphasage entre $E \approx 2$ eV et $E \approx 0.9$ eV reste une mesure d'une éventuelle contribution du substrat. Un déphasage négligeable indiquera une contribution négligeable du substrat au signal de PDS.

Nous avons mesuré ce déphasage et obtenu $\Delta\varphi = 15^\circ$ (voir figure 3.8), correspondant selon Amato à un coefficient d'absorption de $0.1 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$.

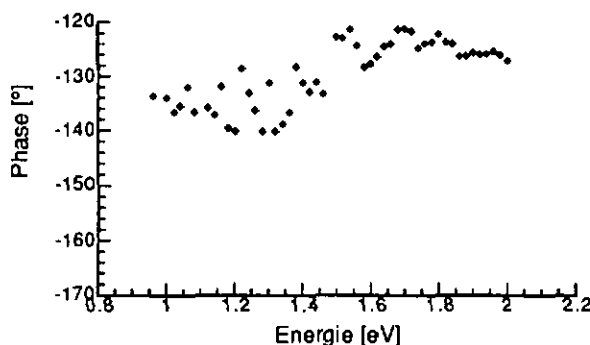


figure 3.8: phase de PDS mesurée pour l'échantillon $d = 0.81 \mu\text{m}$.

Nous avons mesuré l'absorbance du substrat A_{sub} en nous mettant dans la configuration donnée à la figure 3.9. Nous pouvions ainsi optimiser la position du laser. Puis nous avons mesuré le signal à $1 \leq E \leq 1.2 \text{ eV}$. Nous avons calibré l'absorbance par rapport au signal obtenu dans la même géométrie pour un échantillon complètement absorbant. Nous avons obtenu une constante pour ces énergies:

$$A_{\text{sub}} = 1.2 \times 10^{-4} \quad 3.23$$

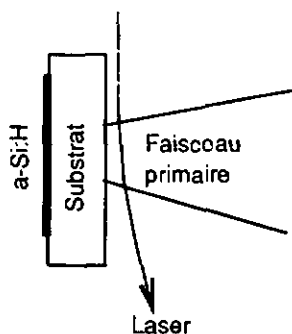


figure 3.9: Configuration de mesure de l'absorbance du substrat

Il est ensuite facile de déduire la contribution du substrat à la série de mesure en épaisseur en calculant la valeur de la densité de défauts obtenue avec une absorbance constante

$$N_{\text{sub}} [\text{cm}^{-3}] = \frac{A_{\text{sub}}}{d} \times 3.6 \times 10^{15} \quad 3.24$$

et de la déduire à celle obtenue précédemment. Nous obtenons pour la dépendance en épaisseur la différence indiquée à la figure 3.10. Nous voyons que pour la plupart des échantillons, cette différence est négligeable.

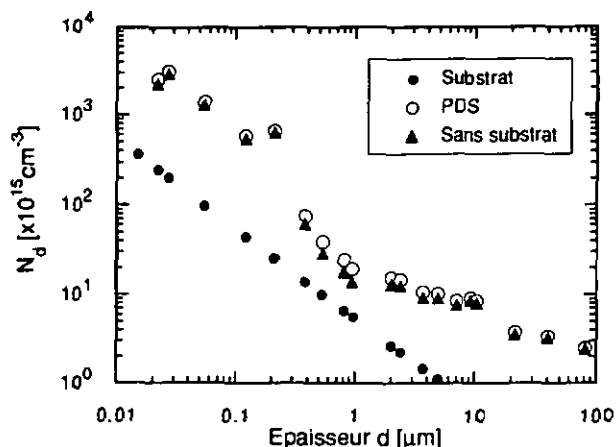


figure 3.10: contribution du substrat de Dow Corning à la mesure de la densité d'état. La contribution du substrat est déduite de la mesure de l'absorbance de celui-ci. Les point "Sans substrat" correspondent à la densité de défauts N_d (a-Si:H) du silicium amorphe seul, après déduction de la contribution du substrat.

3.4.4 Qualité de l'interface verre-échantillon

Ces résultats sont l'illustration d'une application possible des modèles de la partie 3.3. Pour les échantillons dont l'épaisseur $d > d^i$, d^s , nous obtenons pour la densité de défauts N_d en fonction de $1/d$ une droite dont la pente vaut N_{Si} dans dans le modèle 1. Qu'est ce qui peut faire varier cette droite? Le modèle 2 répond à cette question car il donne la valeur de N_{Si} selon 3.14: $N_{Si} = \Delta N^i/d^i + \Delta N^s/d^s$.

Nous voyons que tout ce qui peut influencer soit l'interface, soit la surface libre peut faire varier la pente N_{Si} .

Nous avons étudié l'influence de différentes conditions initiales de croissance de la couche sur la pente N_{Si} . Les résultats sont montrés à la figure 3.11. Nous avons varié la dilution du silane dans l'hydrogène pour les quelques premières centaines d'Ångstroems de croissance de la couche, et obtenus des variations du paramètre N_{Si} . La courbe A de la figure correspond à une l'absence de dilution d'hydrogène et une valeur de N_{Si} de 5×10^{12} , la courbe B à

une dilution de 30% de H_2 et 70% de silane et une valeur de N_{Si} de 4.4×10^{12} , et la courbe C à une dilution de 50% de chaque gaz et une valeur de N_{Si} de 3.2×10^{12} . Après 1 minute de déposition, nous avons arrêté le flux d'hydrogène, et avons continué le dépôt avec seulement du silane.

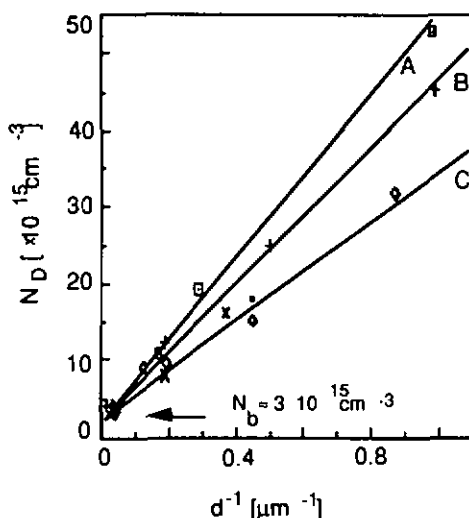


figure 3.11: Densité de défauts en fonction de $1/d$ pour différentes conditions de dépôt initiales, puis des conditions de dépôt identiques pour le reste, légèrement différentes de la série "Prague" et valant: température du substrat $T_s = 270^\circ C$, pression de silane $p = 0.35$ mbar, densité de puissance $P = 0.09$ W/cm³, et flux de silane de 22 sccm.

Nous pouvons remarquer à partir des résultats que:

- 1) la densité de volume reste constante pour les 3 courbes, il est donc raisonnable de supposer que les surfaces libres sont identiques dans les 3 conditions et que les variations de pente sont effectivement dues aux variations de la qualité de l'interface.
- 2) nous obtenons une amélioration d'environ un facteur 2 sur la valeur de N_{Si} dû au changement des conditions initiales de dépôt. Dans notre procédé VHF, il semble profitable de saturer la surface du verre en hydrogène pour obtenir les meilleures interfaces. Il faut aussi noter que de cette manière nous obtenons les meilleures adhésions, et avons ainsi la possibilité de faire croître des couches de grande épaisseur.

3.4.5 Inhomogénéité des défauts profonds

Une des manières simples de tester si les modèles du point 3.3 sont applicables est de faire le graphe de l'absorbance à 1.2 eV en fonction de l'épaisseur (voir figure 3.12).

Si une couche garde la même structure pendant un dépôt, et possède une partie plus défectueuse d'absorbance A^i puis une partie de volume de coefficient α_b et une absorbance de surface A^s , son absorbance devrait avoir la forme:

$$A(d) = A^i + A^s + \alpha_b d \quad 3.25$$

Les valeurs $A^{i,s}$ sont des constantes, et l'absorbance d'une couche épaisse devrait toujours être plus grande que celle de la même couche plus fine. Nous enlevons de l'analyse les couches d'épaisseur $d < 0.1 \mu\text{m}$ où les erreurs de mesure de l'absorption sont trop grandes. De plus elles correspondent à une déposition de quelques secondes, où les phénomènes transitoires d'allumage du plasma peuvent expliquer une différence de comportement. Par contre, entre 0.2 et 0.8 μm , l'absorbance décroît, pour croître ensuite en dessus de 0.8 μm . Cela signifie en d'autres termes que les qualités des couches s'améliorent pendant la déposition jusqu'à 0.8 μm .

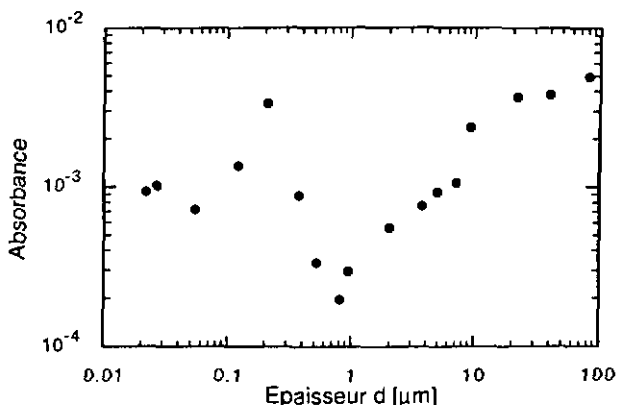


figure 3.12: Absorbance du a-Si:H à 1.2 eV et en fonction de l'épaisseur

Si nous regardons la figure 3.13 donnant les temps de dépositions en fonction de l'épaisseur, cela signifie qu'il existe un phénomène de l'ordre de 7 minutes pendant lesquelles la structure de ces couches s'améliorent. Si le temps de déposition est inférieur à ces 7 minutes, l'équilibre ne peut pas se faire. Nous

pouvons imaginer comme phénomène par exemple la diffusion d'hydrogène [Beyer 1990].

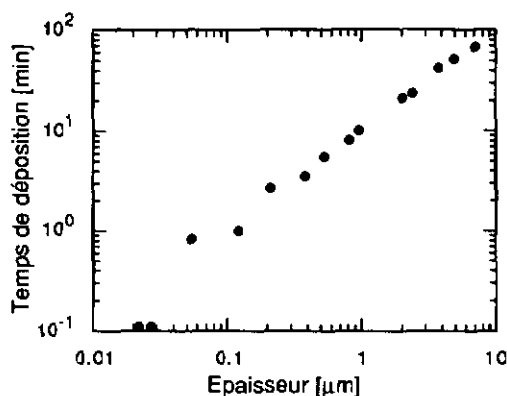


figure 3.13: Temps de déposition pour la série "Prague"

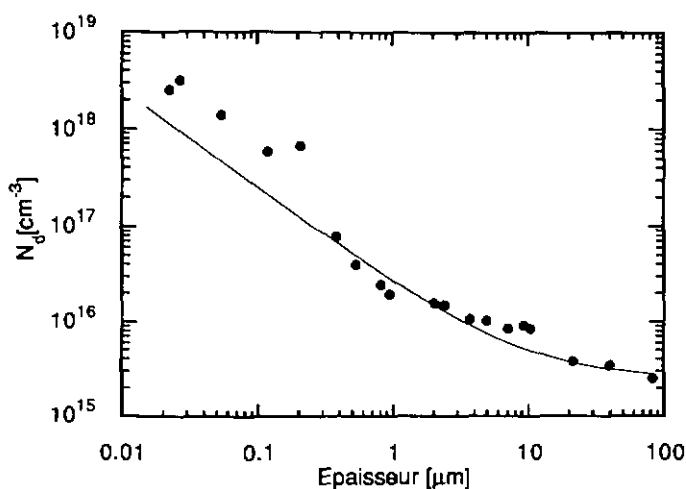


figure 3.14: Dépendance de la densité de défauts en fonction de l'épaisseur

Nous ne pouvons donc appliquer les modèles décrits en 3.3 à cette série. Si nous ajustons le modèle 2 simplifié (équation 3.20) à la dépendance en épaisseur de la série (voir figure 3.14), nous trouvons comme paramètre [Favre

1987, Curtins 1989]: $\Delta N^0 = 2.5 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$, $d_0 \approx 200 \text{ \AA}$, $N_b = 2.5 \times 10^{15} [\text{cm}^{-3}]$. Sur la figure 3.14, la différence de qualité pour les couches d'épaisseur $d < 0.81 \mu\text{m}$ ne se distingue pas car nous sommes dans un graphique log avec 4 ordres de grandeur. C'est pour cela que nous pouvons ajuster le modèle 2. Néanmoins, les paramètres obtenus pour ΔN^0 et d_0 ne signifient rien puisque les couches plus fines ne sont pas les mêmes que les couches plus épaisses. Nous pouvons voir sur la figure 3.14 que l'ajustage n'est pas bon pour les points d'épaisseur $d < 0.3 \mu\text{m}$. Il faudrait toujours vérifier la forme de l'absorbance à 1.2 [eV] sur une série en épaisseur pour savoir s'il est licite d'appliquer nos modèles.

Que pouvons nous retenir néanmoins des modèles du point 3.3 appliqués à cette série:

- Nous pouvons voir pratiquement que les valeurs de PDS n'approchent des valeurs de volume que pour des échantillons d'épaisseur $d > 5 \mu\text{m}$. Il faut donc prendre avec prudence les résultats du nombre de défauts pour des échantillons typiques de silicium amorphe d'épaisseur 1-2 μm .
- Nous pouvons voir sur la figure 3.16 que la densité de défauts pour les échantillons d'épaisseur $d > 1 \mu\text{m}$ donne une droite en fonction de $1/d$. Pour les échantillons suffisamment épais nous pouvons déduire le paramètre $N_{Si} = \Delta N^0 d + \Delta N^0 d^2$ qui vaut 2×10^{12} et la valeur du volume qui est de 2.5×10^{15} .

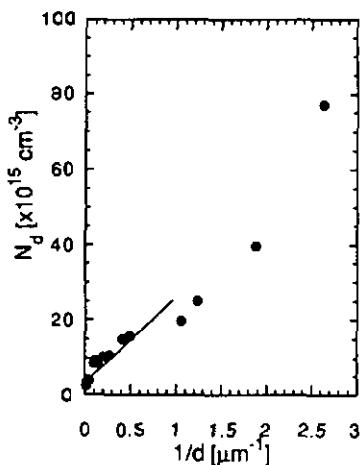


figure 3.15: Dépendance de la densité de défauts en fonction de l'inverse de l'épaisseur.

- Nous voyons de nouveau une confirmation de la qualité différente des couches d'épaisseur $d < 0.81 \mu\text{m}$, car le graphe de $N_d(1/d)$ présente une cassure à cette épaisseur, cassure dans le sens inverse de celui prévu d'après le modèle 2 du point 3.3

Pour avoir plus d'informations

sur les inhomogénéités de nos échantillons, il faudrait appliquer une méthode donnant des résultats sur les valeurs de N_i , N_s avec un seul échantillon. Nous pouvons citer deux de ces méthodes:

- a) L'analyse du rapport des franges d'interférences, développée à Stuttgart par Assano [Assano 1991]
- b) L'analyse des mesures de CPM des deux côtés de l'échantillon et la comparaison avec les mesures de PDS, développée par Amato. [Amato 1991b]. Cette méthode se base sur une résolution exacte de l'absorbance pour PDS et CPM, avec une fonction d'absorption en fonction de l'épaisseur donnée par l'équation 3.4.

E. Bustarret a appliqué la première méthode à deux de nos échantillons, d'épaisseur $d=0.21 \mu\text{m}$ et $d=0.81 \mu\text{m}$. Nous décrivons ces résultats dans le point suivant.

3.5 L'analyse des franges d'interférence

Le principe de cette mesure est simple. L'absorption des échantillons d'épaisseur $0.1 < d < 1 \mu\text{m}$ présente des interférences. Les maxima et minima de ces franges correspondent à des ondes stationnaires dans le film. Un maxima correspondra à la situation de la figure 3.16a et un minima à la situation de la figure 3.16b. Dans cette figure i représente l'interface, s la surface libre. Nous pouvons voir sur cette figure que pour les maxima, l'intensité de l'onde lumineuse présente une crête des deux côtés de l'échantillon, alors que pour les minima nous avons un creux du côté d'où vient la lumière, et une crête du côté opposé. Si nous mesurons maintenant deux spectres d'absorption en éclairant alternativement du côté surface, puis du côté interface, nous devrions avoir les maxima d'interférence égaux, et les minima d'interférence fonctions de la densité de défauts à la surface et à l'interface. Les calculs de ces cas sont présentés par Assano [Assano 1991]. E. Bustarret a calculé un résultat simplifié dont le graphe est donné à la figure 3.18:

$$\frac{\alpha_{\min}^s}{\alpha_{\min}^i} \approx \frac{5u + 1}{u + 5} \quad 3.26$$

avec

$$u = \frac{N|i|}{N^s d^s}$$

3.27

$\alpha_{\min}^s$, étant le minimum de la frange d'interférence avec éclairage du côté substrat, et $\alpha_{\min}^i$ le minimum de la frange d'interférence avec éclairage du côté interface (voir figure 3.17)

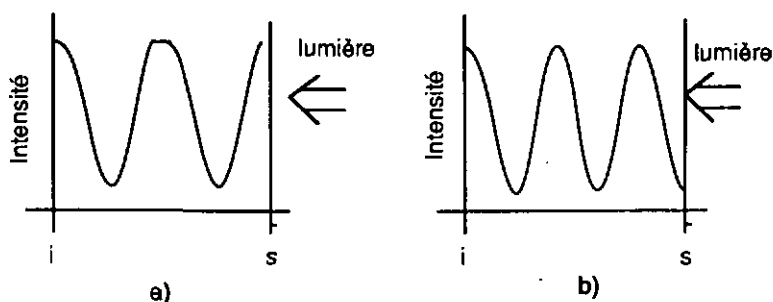


figure 3.16: Illustration du phénomène d'interférence. Intensité lumineuse à l'intérieur d'un échantillon correspondant en a) à une interférence constructive, et en b) à une interférence destructive. i représente l'interface, et s la surface.

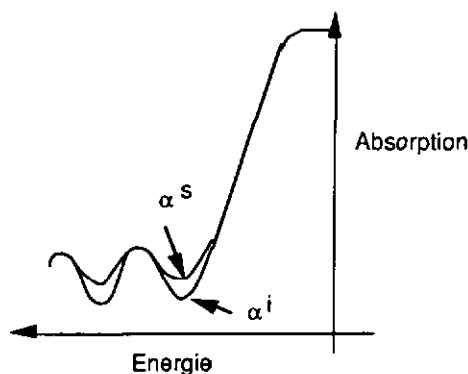


figure 3.17: Spectres d'absorption obtenus par la méthode de PDS pour une illumination du côté surface et du côté interface. Le rapport des minima d'interférence est fonction du rapport des défauts situés à l'interface et à la surface.

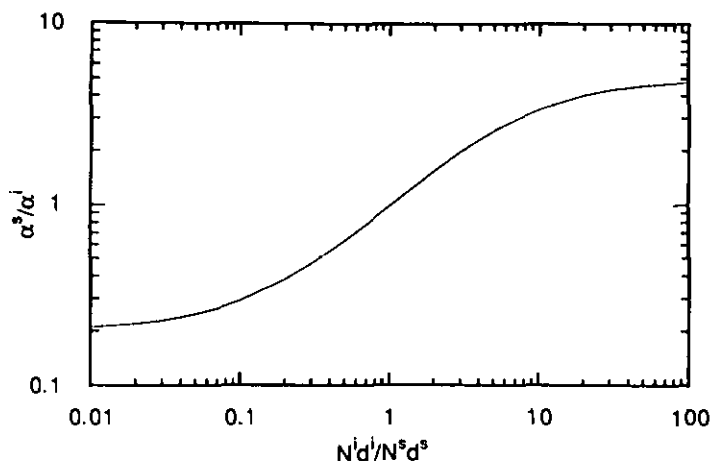


figure 3.18: illustration du cas simplifié de l'équation 3.26 donnant le rapport des minima d'interférence en fonction du rapport de la densité de défauts de l'interface sur la surface.

E. Bustarret a mesuré les spectres d'absorption de PDS des deux cotés pour des échantillons $d=0.21 \mu\text{m}$ et $d=0.81 \mu\text{m}$, et a trouvé une différence pour les minima d'interférence. En évaluant cette différence il a trouvé les résultats suivants:

$\frac{N^i_d}{N^s_d} = 20$	pour $d = 0.21 \mu\text{m}$
$\frac{N^i_d}{N^s_d} = 10$	pour $d = 0.81 \mu\text{m}$

Ce résultat est très intéressant pour deux raisons. Tout d'abord, le rapport de N^i_d/N^s_d décroît entre 0.21 et $0.81 \mu\text{m}$. Ce résultat va dans le même sens que la mesure de l'absorbance en fonction de l'épaisseur, car il indique une amélioration de tout l'échantillon jusqu'à cette épaisseur, au cas où les états de la surface libre sont constants.

Ensuite, il nous indique que pour des échantillons dans leur états d'équilibre ($d \geq 0.81 \mu\text{m}$) nous avons toujours plus de défauts à l'interface qu'à la surface dans cette série d'échantillon déposés par la méthode de VHF.

3.6 Importance de la déconvolution pour le paramètre d'Urbach

Dans le chapitre 2 nous avons présenté au point 2.6 l'importance de la déconvolution pour tirer des informations utiles du paramètre d'Urbach. Nous avons montré que celui-ci ne signifie rien pour la DOS si il n'est pas déconvolué, car la partie exponentielle du spectre d'absorption est la somme de deux contributions, celles des défauts profonds et celles des queues de bande. Nous allons donner ici un exemple pratique de cette affirmation.

Sur la série "Prague", nous avons mesuré les paramètres d'Urbach E_0 , et nous avons déconvolué les spectres avec la procédure décrite dans le chapitre 2 pour obtenir le paramètre de valence E_{0v} . Ces valeurs sont données dans le tableau 1 et dans la figure 3.19. Nous voyons clairement que d'après les valeurs de E_0 nous serions tentés de conclure à une variation importante du paramètre pour des échantillons d'épaisseur $d < 2 \mu\text{m}$. Or nous constatons que les valeurs déconvoluées donnent plus ou moins une constante. La valeur du paramètre de valence pour le volume est de $\approx 52 \text{ meV}$ et les inhomogénéités, si elles existent sont de faible importance. L'erreur sur le paramètre déconvolué est de plus en plus grande pour des épaisseurs de plus en plus petites, car la contribution des défauts profonds devient très grande à ces épaisseurs et le calcul du paramètre E_0 et E_{0v} se fait sur très peu de points de mesures.

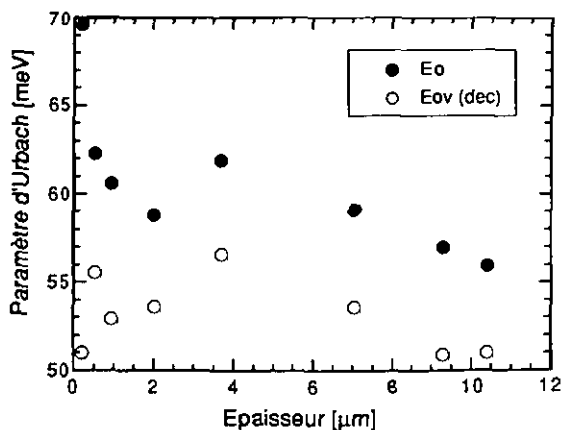


figure 3.19: comparaison pour une série d'échantillons d'épaisseur variable des valeurs du paramètre d'Urbach déduit des spectres de PDS (E_0) et du paramètre de valence (E_{0v}) déduit de la déconvolution de ces mêmes spectres.

3.7 Conclusions

Nous avons montré que pour utiliser une série d'épaisseur variable pour tirer des informations des inhomogénéités, il faut une constance du matériel entre les échantillons fins et ceux plus épais.

Nous avons montré que pour les couches déposées rapidement par VHF, du moins pour celles déposées dans la première année d'existence de cette méthode, nous n'obtenions pas cette constance pour des échantillons d'épaisseur $d < 0.8 \mu\text{m}$. Ces épaisseurs correspondent à des temps de déposition d'environ 7 minutes, temps pendant lequel les échantillons changent leur structure. Le phénomène possible pour que la structure des couches s'améliore pendant la déposition est la relaxation de la structure par diffusion d'hydrogène.

Nous avons montré que même lorsque les échantillons sont arrivés à une stabilité, la densité des défauts d'interface reste plus importante que celle des défauts de surface.

Nous avons montré que les valeurs de la densité de défauts mesurée par PDS peuvent être influencées par les états de surface et d'interface jusqu'à une épaisseur de $5 \mu\text{m}$ pour des échantillons intrinsèques de bonne qualité.

Nous avons montré que diluer le silane avec de l'hydrogène pour des premières monocouches de déposition améliore nettement la qualité de l'interface, et l'adhésion de la couche de a-Si:H sur le verre.

Nous avons mesuré l'absorption du substrat de Dow-Corning 7059, et montré qu'elle influençait peu les mesures de l'absorption de la couche.

Nous avons trouvé que les défauts d'interface sont en plus grand nombre que ceux de la surface sur notre série d'échantillons.

Nous avons montré qu'il faut se méfier du paramètre d'Urbach déduit de la mesure de PDS, car il résulte de la somme des contributions de deux types de transitions. Une interprétation propre de ce paramètre nécessite une déconvolution.

Références

- Aker B., Peng S.Q., Cai S.Y., Fritzsche., (1983), *J. of Non Cryst. Solids* **59&60**, p.509
 Ast D. G., Brodsky M.H., (1980), *Phil. Mag. B.*, **41** p.273
 Amato G., Benedetto G., Boanno L., Maringelli M., Spagnolo R., (1991a), *Appl. Phys. A*, **52**, p.280
 Amato G., (1991b), MRS symposium
 Assano A., Stutzman M., (1991), *Proceeding of the 14 ICAS*, Garmisch Germany

- Beyer W., Herion J., Wagner H., Zastrow U., (1990), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* vol 192, p.689
- Favre M., Curtins H., Shah A.V., (1987), *J. of Non Cryst. Solids* 97&98, p.731
- Curtins H., Favre M., (1989), *Amorphous Silicon and Related Materail in Advances in Disordered Semiconductoirs*, vol 1, Editor E. Fritzsche, World Scientific, p.329.
- Hasegawa S., Shimizu S., Kurata Y., (1984a), *Phil. Mag. B.*, 49 p.521
- Hasegawa S., Shimizu S., Kureta Y., (1984b), *Phil. Mag. B.*, 49 p.511
- Jackson W.B., Biegelsen D.K., Nemanich R.J., Knights J.C., (1983), *Appl. Phys. Lett.* 42, p.105
- Mongeau B., Rousset G., Bertrand L., (1986) *Can. J. of Phys.* 64, p.1056
- Persans P.D., Arnsen D., Possin G. E. (1990) *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* vol 192, p.231
- Rodley D.R.G., Jones D.I., Stewart A.D., (1989), *Phil. Mag. B.* 59, p.149
- Solomom I., Brodsky M. H., (1980), *J. Appl. Phys.* 54, p.4548
- Shimizu T., (1983), *J. of Non Cryst. Solids* 59&60, p.117
- Shimizu T., Kumeda M., (1989), *Amorphous Silicon and Related Materail in Advances in Disordered Semiconductoirs*, vol 1, Editor E. Fritzsche, World Scientific, p.633.
- Winner K., Ley L., (1989), *Amorphous Silicon and Related Materail in Advances in Disordered Semiconductoirs*, vol 1, Editor E. Fritzsche, World Scientific, p.365
- Wyrsh N., Finger F., McMahon T.J., Vanecek M., (1991), *Proceeding of the 14 ICAS*, Garmisch Germany
- Xu X., Morimoto A., Kumeda M., Shimizu T., (1987), *Jap. J. Appl. Phys.*, 26, p. L1818

4 CHARGE DES DÉFAUTS DANS LE MATÉRIEL DÉPOSÉ PAR VHF-GD

4.1 Introduction

Nous avons vu au chapitre 2 que la mesure de l'absorption optique par PDS nous permettait de déterminer la densité de défauts profonds du silicium amorphe, et nous avons vu les limitations de cette méthode. Une autre mesure de défauts très employée dans le domaine est la résonance paramagnétique électronique (ESR). Avec cette méthode on mesure la réponse d'un échantillon soumis à un champ magnétique. A un certain champ magnétique, on a une résonance avec le spin de l'électron non païré. Avec cette mesure, on ne verra que les défauts résonnants, c'est à dire ceux qui ne possèdent qu'un spin non païré et donc dans notre cas les liaisons pendantes occupées par un seul électron [Street 1984].

Une des premières calibrations de la densité de défauts à partir d'un spectre d'absorption mesuré par PDS, N_d^{PDS} due à Jackson et Amer (voir paragraphe 2.5.1, discussion de la méthode et Jackson 1982), compare N_d^{PDS} avec la densité de défauts mesurés par ESR, (N_d^{ESR}). Ils obtenaient la linéarité entre les deux mesures de densité d'états. Cette linéarité donna des arguments en faveur du modèle de Street [Street 1984] pour la densité d'états électroniques (DOS) dans la bande interdite (voir paragraphe 2.4.1 du chapitre 2) où les défauts occupés pour le a-Si:H intrinsèque sont principalement des liaisons pendantes neutres D^0 , et l'énergie de corrélation positive d'environ 0.3-0.4 eV. Ce modèle est néanmoins passablement controversé sur des points comme la valeur de l'énergie de corrélation ou la position exacte des défauts.

Les valeurs absolues de N_d^{PDS} et de N_d^{ESR} sont à ce jour controversées [Li 1991, Wyrsh 1991]. L'idée forte de ce chapitre est de travailler sur une très grande gamme d'épaisseur et en valeur relative seulement. La seule hypothèse dont nous ayons besoin est d'égaliser les deux densités pour des faibles épaisseurs, hypothèse fortement confirmée par les mesures d'énergie d'activation en fonction de l'épaisseur (voir point 4.5.2). Nous avons aussi mesuré le coefficient de Rose de la photoconductivité pour avoir une image complémentaire de l'occupation des défauts.

La comparaison de N_d^{PDS} et de N_d^{ESR} a montré que les deux mesures ne sont plus égales pour des épaisseurs supérieures à 5 μm , mais que $N_d^{PDS} > N_d^{ESR}$. Cette différence indique qu'une portion significative des défauts dans le volume est chargé; ils sont considérés être dans un état D⁺. La neutralité de charge peut être maintenue en postulant des charges positives dans le volume, soit des impuretés, soit des trous trappés.

4.2 Détails expérimentaux

Tous les films utilisés dans cette étude ont été déposés par la méthode de VHF à une fréquence de 70 MHz sur des substrats de Dow-Corning 7059. Grâce à cette méthode nous avons pu obtenir des épaisseurs de 500 Å à 40 μm . Les paramètres de déposition sont: température du substrat $T_s = 300^\circ\text{C}$, pression de silane $p = 0.28$ mbar, densité de puissance $P = 0.1$ W/cm³, et flux de silane de 18.5 sccm; avec ces paramètres nous arrivons à une vitesse de déposition de 16-17 Å/sec. Pour chaque épaisseur, les spectres de mesures de PDS ont été évalués suivant trois méthodes: par l'intégrale de l'absorption en excès, par une déconvolution, et par l'absorption à 1.2 eV, résultat donné au chapitre précédent au point 3.4.2). Le signal du substrat a été déduit des spectres de mesure selon la procédure expliquée au chapitre 3 point 3.4.3.

Nous avons seulement comparé les valeurs relatives. Le signal du substrat a été mesuré séparément puis déduit du spectre de ESR. Pour les échantillons dont l'épaisseur dépassait 0.1 μm , nous avons déduit l'énergie d'activation E_a d'une mesure de conductivité dans la noir avec deux électrodes d'aluminium séparées de 2 mm, déposées sur la film de a-Si:H après la déposition. Nous avons aussi mesuré avec cette géométrie d'électrode l'exposant de Rose γ de la photoconductivité.

4.3 Résultats

La figure 4.1 montre les densités N_d^{PDS} et de N_d^{ESR} en unité arbitraire pour la série d'épaisseur variable. La figure 4.2 donne l'énergie d'activation et l'exposant γ en fonction de l'épaisseur. Le tableau I résume les mesures faites sur la série.

Nous voyons sur la figure 4.1 que les densités de défauts obtenues avec chacune des deux méthodes sont égales pour $d \leq 2$ μm . La variation des mesures de PDS avec l'épaisseur est traitée dans le chapitre 3 de cette thèse.

Ce chapitre s'occupe seulement des éléments que l'on peut tirer de la comparaison des deux mesures.

Épaisseur [μm]	$N_D(\text{PDS})$ a.u.	$N_D(\text{ESR})$ a.u.	$E_a[\text{eV}]$	γ
0.024	2265.3			
0.027	2904.4			
0.054	1301.2	630		
0.12	539.5	252	0.86	
0.21	645.7	342	0.85	
0.38	62.7			
0.53	29.4	39.6	0.86	1.03
0.81	18.2	37.8	0.84	
0.95	14			
1.12			0.81	0.84
2.03	13	9	0.73	0.73
2.4	12.6			
3.7	9.2	4.95	0.74	0.68
5.11			0.73	0.73
7.05	7.7	2.97	0.67	0.64
9.3	8.6	2.25	0.71	0.66
10.4	7.9			
21.5	3.5		0.74	0.64
40	3.2	0.72		
81.5	2.4			

Table 1: Résumé des mesures faites sur la série d'échantillon. Densité de défauts en unité arbitraire, Énergie d'activation E_a , γ est l'exposant de Rose de la photoconductivité.

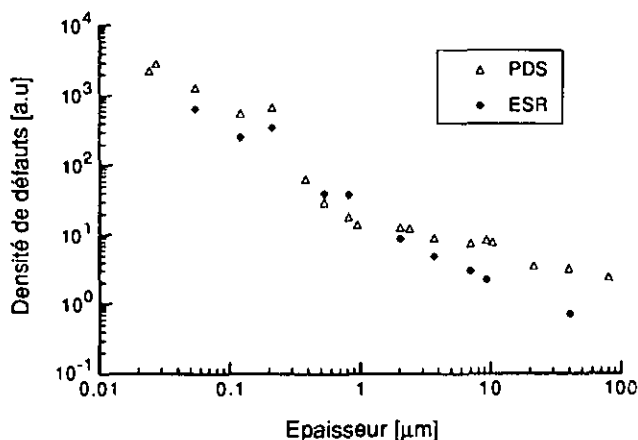


figure 4.1: Comparaison de la densité de défauts mesurée par ESR et par PDS sur la même série d'échantillon d'épaisseur variable.

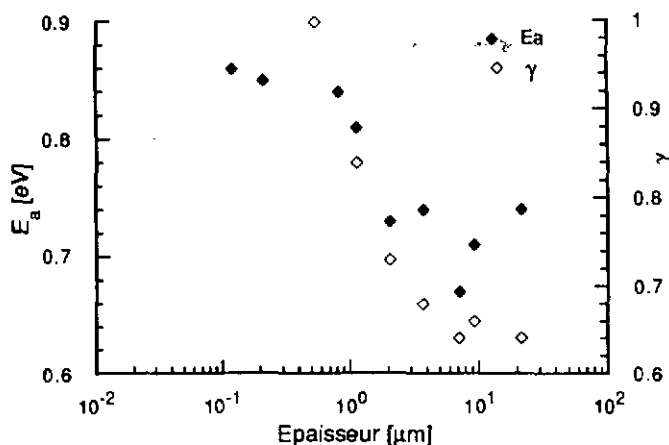


figure 4.2: Énergie d'activation et exposant de Rose en fonction de l'épaisseur d de l'échantillon

4.4 Paramètres influençant les différentes mesures; courbure de bande, niveau de Fermi

a) Courbure de bande

Pour clarifier les discussions et comparaisons qui vont suivre, il faut tout d'abord préciser les conditions dans lesquelles sont faites les mesures de ce chapitre, et ce principalement sur deux points: la mesure est-elle faite avec ou sans illumination, et avec ou sans contacts métalliques. Le tableau II résume ces différents points:

	Sans illumination	Avec illumination
Sans contacts ni champs E	ESR	PDS
Avec contacts et champs E	E_a	Photoconductivité γ

Table II: Résumé des différentes situations de mesures

Pour discuter la comparaison de ESR et de PDS nous devons examiner les effets de l'illumination sur la mesure de PDS. Cet effet a été discuté au chapitre 2 au paragraphe 2.7. Une illumination pour la mesure de PDS va légèrement changer la *forme* de la courbe d'absorption dans la partie de plus basse énergie. Par contre l'influence sur la densité totale de défauts calculée à partir de la courbe d'absorption sera négligeable. On obtiendra une valeur proportionnelle à la densité totale de liaisons pendantes dans n'importe quel état de charge, D^0 , D^- ou D^+ . Par la mesure de ESR, faite dans le noir, on obtiendra la densité de centre paramagnétique D^0 occupés dans le noir.

Un paramètre important influençant certaines mesures et pas d'autres est la courbure des bandes de conduction et de valence. L'énergie de Fermi est toujours constante sur toute l'épaisseur d'un échantillon. Si pour une raison ou une autre on a des variations de population des défauts et des porteurs libres en fonction de l'épaisseur, cela va se traduire par un rapprochement ou un éloignement des bandes de valence et de conduction du niveau de Fermi. Ce phénomène s'appelle la courbure des bandes (voir figure 4.3). Dans l'amorphe la bande peut se courber pour plusieurs raisons, par exemple à cause d'une discontinuité de la fonction de travail, ou par des défauts supplémentaires aux interfaces et à la surface. Cette courbure de bande peut se faire sur une grande profondeur, de 0.1 à 1 μm [Aker 1983].

A la surface ou aux interfaces, les états électroniques dans l'amorphe ou dans le cristallin sont modifiés en raison d'une part de phénomène intrinsèque et d'autre part de phénomènes extrinsèques [Mathieu 1987]. Le phénomène intrinsèque résulte de l'augmentation du nombre de liaisons pendantes. Les phénomènes extrinsèques résultent par exemple de l'absorption d'atomes étrangers à la surface, dont les plus courants sont les atomes d'oxygène. Aux interfaces, sur quelques angströms on passe d'un composé à un autre et les états électroniques résultants sont différents de ceux des deux matériaux, ce sont les états d'interfaces. Ces états vont avoir certaines positions énergétiques. De plus, suivant le nombre d'électrons disponibles pour les liaisons, ils peuvent être accepteurs ou donneurs.

Dans la zone de courbure de bande on n'aura en général plus de neutralité locale, car souvent les états de surface ou d'interface sont chargés. Sur une certaine profondeur (la longueur de Debye) les charges du matériel vont servir à écranter les charges de surface. On appelle cette zone la zone de charge d'espace. Cet écrantage se calcule avec l'équation de Poisson. (voir les ouvrages classiques sur les semiconducteurs par exemple Sze 1969, Many 1965 et 1974).

Ces longueurs des courbures de bande sont de 1 à 2 ordres de grandeur supérieurs aux inhomogénéités de densité de défauts qui sont sur quelques centaines d'Angström seulement (voir chapitre 3). C'est pour cette raison que souvent dans les calculs de la charge d'espace on néglige les inhomogénéités de densité de défauts [pour un article de revue sur le traitement des propriétés de surface dans l'amorphe voir Frische 1984].

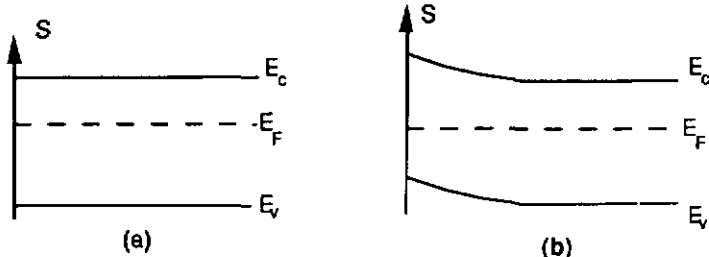


figure 4.3: illustration du phénomène de courbure de bande dans un semiconducteur. En a nous avons un semiconducteur sans état de surface, en b nous avons la situation avec des états de surface de type accepteur (chargés négativement)

Pour nos mesures nous rencontrons 3 types de situations. La surface libre, qui s'oxyde dès qu'elle est exposée à l'air, l'interface substrat de verre/silicium, et pour les mesures demandant des contacts, l'interface silicium et contact métallique, dans notre cas de l'aluminium. La forme des courbures de bande pour toutes ces situations est en discussion. Un des premiers à parler de ce problème fut Solomon [Solomon 1980]. Il postula une courbure de bande vers le bas. Dans une étude très détaillée s'appuyant sur des données expérimentales de Spectroscopie à émission in situ et après oxygénation de la surface, Winner et Ley [Winner 1989] parlent d'une courbure de bande très légèrement vers le bas pour une surface juste après la déposition et avant l'exposition à l'oxygène, qui devient presque nulle pour une surface exposée à l'oxygène.

Les contacts métalliques modifient cette courbure. Les mesures de conductivité, de photoconductivité et de l'exposant de Rose seront sensibles aux courbures de bandes. Pour une configuration d'électrode coplanaire, nous mesurerons approximativement toujours la meilleure zone de l'échantillon, comme pour des résistances en parallèles nous mesurons toujours la plus petite résistance.

L'énergie d'activation est de 0.85 pour des échantillons fins ($d < 0.8 \mu\text{m}$) et de 0.71 pour $d > 2 \mu\text{m}$. La différence de 0.14 eV entre l'énergie d'activation pour

des échantillons fins et épais est proche de celle trouvée par d'autres auteurs [Aker 1983] pour des échantillons où il existe une zone de charge d'espace importante, valant ≈ 0.18 eV s'étendant sur une profondeur de 0.1-0.5 μm . L'importance d'une telle zone de charge d'espace domine le comportement de E_a en fonction de l'épaisseur. Il y a deux interprétations pour la position de la zone de charge d'espace. Certain groupes pensent qu'elle est induite par les contacts supérieurs, alors que d'autres groupes pensent qu'elle est essentiellement située à l'interface substrat/échantillon. Notre but ici n'est pas de trancher entre les deux hypothèses. Il est certain, d'après le comportement de la mesure de E_a en fonction de l'épaisseur, qu'une zone de charge d'espace existe, que la bande est courbée vers le haut, et qu'elle va influencer la position du niveau de Fermi pour des échantillons d'épaisseur $d \leq 3 \mu\text{m}$. Nous pensons d'après les travaux de Winner et Ley cité ci-dessus, que cette courbure de bande se trouve à l'interface verre-échantillon.

b) L'énergie de Fermi

Nous avons calculé l'énergie d'activation à partir de la pente de la conductivité dans le noir en fonction de la température. Or nous savons que le niveau de Fermi se déplace avec la température et que l'énergie d'activation mesurée n'est pas exactement égale à l'énergie de Fermi. Overhof et Thomas ont calculé le déplacement de l'énergie de Fermi et ont donné une formule pour déduire le niveau de Fermi E_f à partir de l'énergie d'activation mesurée. Cette expression est [Overhof 1989]

$$E_c - E_f = E_a - \frac{\gamma_F^*}{k} kT \quad 4.1$$

γ_F^*/k est le facteur de correction. Les valeurs de ce facteur de correction sont données par Overhof et Thomas pour deux distributions de densité de défauts. Pour une densité de défauts typique de l'intrinsèque de 10^{16} et de forme réaliste, il trouvent une correction de 20-25 meV pour notre gamme d'énergies d'activations mesurées. Nous avons donc pour nos échantillons:

$$E_c - E_f = E_a - 0.02 \text{ [eV]} \quad 4.2$$

4.5 La comparaison de N_d^{PDS} et de N_d^{ESR}

Nous allons tout d'abord examiner quel degré de confiance nous pouvons donner à la différence des deux courbes N_d^{PDS} et N_d^{ESR} , différence sur laquelle nous fondons toute l'interprétation de ce chapitre.

4.5.1 Validité de la comparaison

Nous avons vu au chapitre 2 point 2.5, le principe du calcul de N_d^{PDS} à partir du spectre d'absorption. Nous avons vu que toute l'interprétation de N_d^{PDS} repose sur une proportionnalité entre l'absorption aux énergies $E=E_g/2$ (α_c) et N_d^{PDS} , même s'il est difficile de déterminer le facteur de proportionnalité. Pour cette série de mesures nous avons évalué N_d^{PDS} à l'aide des 3 méthodes présentées au point 2.5 et obtenus les résultats montrés au chapitre 3 point 3.4.2. Nous obtenons des résultats similaires avec les 3 méthodes, dans l'ordre de l'erreur attribuée à la mesure de PDS.

La mesure de ESR devrait nous donner en principe des valeurs absolues du nombre de spin par cm^3 , mais ces valeurs absolues sont aussi sujettes à caution à cause du facteur de qualité de la cavité de mesure qui peut varier d'une installation à l'autre. Nous nous sommes donc concentrés sur les valeurs relatives des densité de spins seulement.

ESR mesure tous les états ne possédant qu'un seul spin alors que PDS mesure tous les états électroniques. Une calibration correcte des deux mesures devrait toujours donner $N_d^{PDS} \geq N_d^{ESR}$. E. Sopka dans une publication récente [Sopka 1989] compare ESR et PDS et obtient des valeurs de ESR plus grande que celle de PDS. Il cherche une explication à ce résultat et postule que ESR voit des défauts que PDS ne verrait pas, par exemple des oxydes de surface. Nous pensons néanmoins qu'il est plus sage de remettre en doute les calibrations des deux mesures étant donné les incertitudes sur les valeurs absolues des densités déduites des deux mesures.

Nous allons faire l'hypothèse que $N_d^{PDS} = N_d^{ESR}$ pour les échantillons fins ($d < 2\mu\text{m}$). Nous verrons (4.5.2) que cette hypothèse est fortement soutenue par les mesures du niveau de Fermi.

Nous avons fait la moyenne de la différence des valeurs relatives obtenues pour N_d^{PDS} et N_d^{ESR} pour les échantillons d'épaisseur comprise entre 0.21 et 2.03 μm pour obtenir les courbes de la figure 4.1 et les valeurs relatives de N_d^{ESR} données dans le tableau I.

Si nous faisons la courbe complète de N_d^{ESR} en fonction de N_d^{PDS} , nous voyons (figure 4.4) que la linéarité n'est pas satisfaite pour toute la gamme de mesure. Il y a une cassure à des densités correspondant aux mesures des échantillons d'épaisseur $d \geq 2 \mu\text{m}$. Nous comprenons maintenant pourquoi la comparaison initiale de N_d^{PDS} et de N_d^{ESR} a donné des résultats linéaires, car elle a été faite pour des échantillons d'épaisseur entre 1 et 2 μm [Jackson 1984].

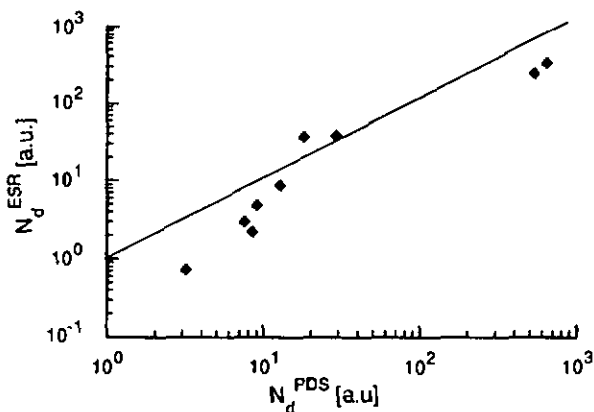


figure 4.4: comparaison des valeurs de la densité d'état obtenues par les mesures de ESR et PDS. Nous voyons que la linéarité n'est pas satisfaite pour toute la gamme de mesure.

Nous avons aussi essayé d'égaliser les densités de N_d^{PDS} et de N_d^{ESR} pour les échantillons épais $d > 5 \mu\text{m}$ (voir figure 4.5). La différence obtenue entre les valeurs pour les échantillons fins est supérieure à une erreur de $\pm 50\%$. En voyant la figure 4.5, on pourrait penser à une erreur systématique additive pour les mesures de ESR de plus en plus importante pour les échantillons de faible épaisseur. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait la différence des courbes N_d^{ESR} et N_d^{PDS} de la figure 4.5, multipliée par l'épaisseur de l'échantillon, pour obtenir la densité mesurée de spin par unité de surface correspondant à la différence des deux courbes. Le résultat est montré à la figure 4.6. Le résultat n'est pas une constante, ce qui contredit l'hypothèse d'une erreur additive et nous donne un argument de plus pour la validité de la différence des densités de défauts pour les échantillons épais.

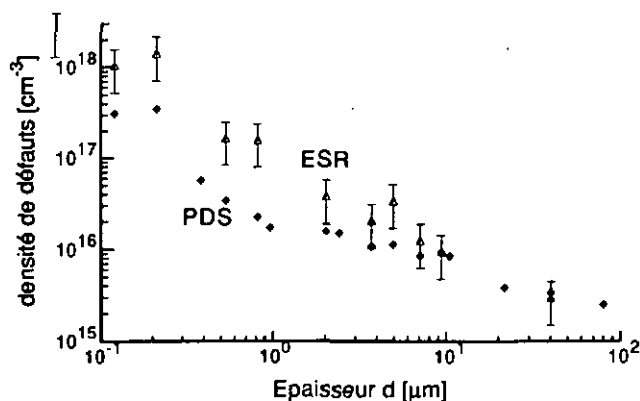


figure 4.5: Valeurs obtenues pour la densité de défauts mesurées par ESR en égalant les valeurs des deux mesures pour les grandes épaisseurs.

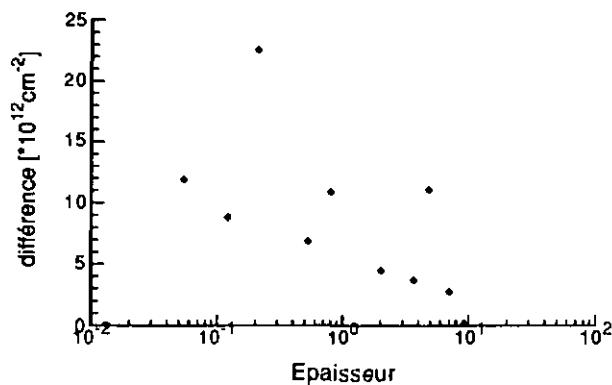


figure 4.6: différence des deux courbes N_d^{ESR} et N_d^{PDS} de la figure 4.5 multipliées par l'épaisseur de l'échantillon.

4.5.2 Charge des défauts dans le volume, modification du modèle de DOS

Aux épaisseurs où on obtient la saturation pour les valeurs de N_d^{ESR} et de N_d^{PDS} et donc les valeurs de volume pour les deux mesures, on obtient un rapport de la densité des D^- (avec l'hypothèse que tous les défauts chargés sont sous forme de D^-) sur celle de défauts neutres de:

$$\frac{N_{D^-}}{N_{D^0}} = \frac{2.5}{1} \quad 4.3$$

Compte tenu des erreurs possibles, le domaine de variation de la comparaison du nombre de défauts chargés/le nombre de défauts neutre est d'environ 1.9 à 3.7. Pour les grandes épaisseurs l'énergie de Fermi est de 0.69 eV. Ce nombre important de défauts chargés ne s'explique pas dans le modèle traditionnel de la DOS. En effet prenons les fonctions d'occupation calculées avec des considérations statistiques [Schweizer 1981] en fonction de la position des D^0 (représenté par un niveau discret) et de l'énergie de corrélation E_U . On obtient pour les différentes occupations des D^+ (f_0^+), D^0 (f_0^0) et D^- (f_0^-):

$$f_0^+ = \frac{1}{1 + 2\exp[\beta(E_F - E_T)] + \exp[\beta(2E_F - 2E_T - E_U)]} \quad 4.4$$

$$f_0^0 = \frac{2\exp[\beta(E_F - E_T)]}{1 + 2\exp[\beta(E_F - E_T)] + \exp[\beta(2E_F - 2E_T - E_U)]} \quad 4.5$$

$$f_0^- = 1 - f_0^+ - f_0^0 \quad 4.6$$

Les occupations des défauts sont données à la figure 4.7 en fonction de E_F pour une position énergétique des défauts D^0 de -0.9 eV, et pour une énergie de corrélation positive de 0.35 eV, valeurs traditionnellement admise pour la DOS. Si on reporte sur cette figure une énergie de Fermi de 0.69 eV, on obtient une occupation des D^- nulle

Que faudrait-il changer dans le modèle de la DOS pour obtenir l'occupation importante des défauts chargés obtenus par la comparaison de N_d^{ESR} et de N_d^{PDS} ?

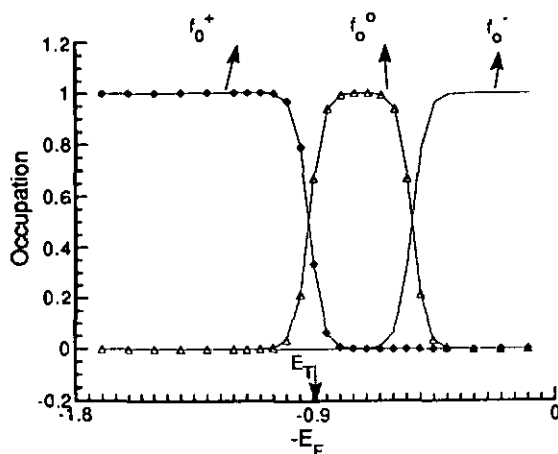


figure. 4.7: Occupation des différents états de charges des liaisons pendantes dans le noir

Une des modifications possibles serait de déplacer le pic de D^0 de 0.3 eV et de le mettre à -1.1. Pourtant le placement du pic de D^0 à 0.9 est supporté fortement par les mesures de capacitances [Gelatos 1987], et par les mesures de capacitances sur les hétérojonctions [Matsuura 1988]. Une autre modification possible serait : diminuer l'énergie de corrélation E_U .

Une énergie de corrélation plus petite a déjà été postulée en théorie. En général on admet une énergie de corrélation largement positive car la répulsion coulombienne entre les électrons va rendre la configuration d'une liaison pendante avec deux électrons moins stable que celle avec un seul électron. Dans deux articles théoriques, Bar-Yam [Bar-Yam 1986, 1987] calcule les énergies de corrélations en tenant compte des distorsions du réseau et donc de l'environnement des défauts. Il trouve une distribution d'énergie de corrélation de $-0.2 \text{ eV} < E_U < 0.2 \text{ eV}$ avec comme tendance générale: plus le réseau est stressé, et plus l'énergie de corrélation devient positive.

Une énergie de corrélation plus petite a aussi été trouvée expérimentalement. Par exemple, Stuzmann et Jackson [Stuzmann 1987], par une analyse détaillée des données ESR, entre autre par des analyses en température, trouvent une énergie de corrélation de 0.2 ± 0.1 .

Kocka et Vaněček [Kocka 1989] ont déconvolué des spectres de Photoconductivité à courant constant (CPM) sur des échantillons intrinsèques (ou on mesure le pic D^0) et sur des échantillons dopés n (ou on mesure les D^-). La sensibilité du fit à la position des D^- pour les échantillons dopés est grande. Ils trouvèrent une position de D^- de 0.8-0.9 eV en dessous de E_c . Pour expliquer ces résultats, Kocka donne deux hypothèses: soit l'énergie de corrélation est petite de ≈ 0.1 eV, soit le pic de D^- se déplace énergétiquement lors du dopage pour former des paires intimes avec les atomes de dopants. Ils choisissent dans leur modèle la deuxième hypothèse. Nos résultats tendent plutôt vers la première des deux hypothèses.

Dans la conférence de ICALS 13 à Ashville, des défauts chargés en importance ont été mesurés par Ristein et Taylor [Ristein 1989] par la technique de LESR (luminescence excitée par infra rouge). Dans la même conférence Essick et Cohen [Essick 1989a,b] ont présenté des mesures de DWM-ESR (Résonance paramagnétique nucléaire mesurée avec une déplétion modulaire) qui seraient constantes avec une énergie de corrélation très petite.

Avec une telle énergie de corrélation $E_U = 0.15$ eV, nous obtiendrons les fonctions d'occupations données à la figure 4.8 (calculées avec les formules 4.4-4-6 et pour des niveaux discrets de défauts).

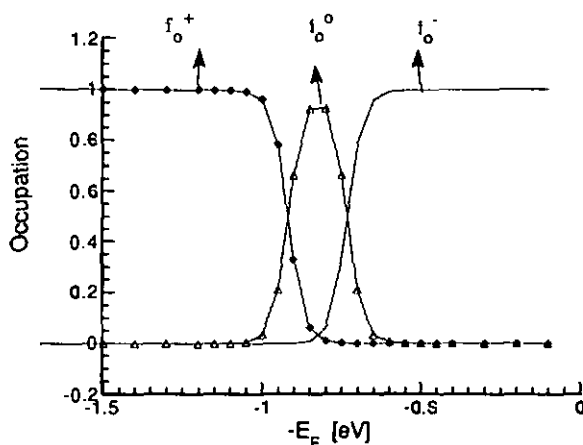


figure 4.8: fonction d'occupation des différents états de charge des défauts dans le noir en fonction de la position du niveau de Fermi pour une énergie de corrélation de 0.15 eV.

Nous pouvons de la figure 4.1 déduire les occupations relatives des défauts neutres sur le total des défauts pour chaque épaisseur. Comme nous connaissons les valeurs de l'énergie de Fermi déduite des mesures de E_a , nous pouvons les occupations expérimentales en fonction de l'énergie de Fermi. Nous pouvons ensuite reporter ces points sur les fonctions d'occupations théoriques données à la figure 4.8 pour examiner la cohérence des deux. Ceci est fait à la figure 4.9. Nous voyons que la corrélation est bonne.

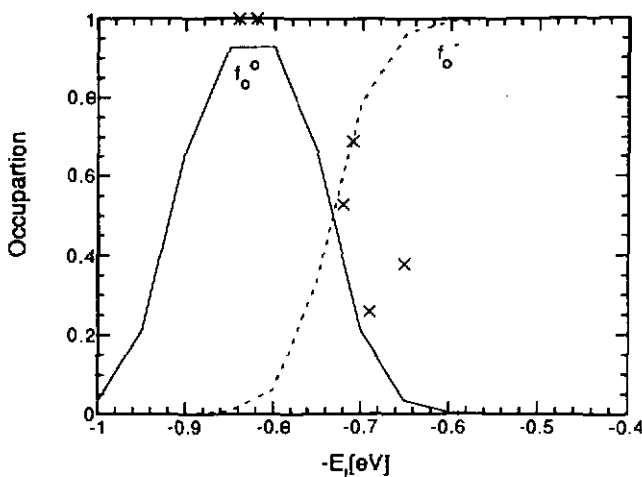


figure 4.9: Comparaison des occupation théoriques des défauts (en trait) et des valeurs expérimentales tirées de la comparaison de la figure 4.1.

Examinons maintenant les implications d'une telle énergie de corrélation plus petite sur les modèles de DOS, et particulièrement sur la manière dont il est possible de maintenir la neutralité de charge, sur les implications sur les mesures de l'exposant de Rose, sur la compatibilité d'une telle énergie de corrélation avec les déconvolutions des mesures de PDS, et les implications sur les mesures et de photoconductivité.

4.6 Les Implications d'une grande densité de charges dans le volume

4.6.1 La neutralité de charge

Il y a essentiellement deux mécanismes envisageables pour maintenir la neutralité dans le noir:

- 1) La neutralité est assurée par des impuretés ou des trous trappés

Avec une énergie de corrélation d'environ 0.15 eV et une énergie de Fermi de 0,69 eV, nous obtenons une occupation suffisante des D^- pour expliquer nos résultats. Par contre la densité de D^+ est nulle (voir figure 4.8). La neutralité de charge doit être assurée par des charges positives autre que des D^+ , par exemple par des impuretés chargées ou des trous trappés. Nous ne pouvons hélas séparer ces deux hypothèses.

Les impuretés dans une couche mince déposée par une méthode de décomposition de gaz sera fonction de la contamination du système de dépôt et de la manière dont ces impuretés peuvent s'incorporer à la couche pendant la déposition. Pour des paramètres de dépôt fixés, on aura une contamination fixée, sauf pendant les débuts du plasma où les phénomènes transitoires peuvent créer des variations dans l'incorporation des impuretés dans le début de la croissance. Aux faibles épaisseurs, les propriétés des surface/interfaces plus défectueuses que le volume sont dominantes autant pour la mesure de PDS que pour la mesure de ESR. La comparaison des deux densités indique que les défauts supplémentaires pour les couches minces sont essentiellement paramagnétiques. Ce résultat peut se comprendre aisément. En effet, dues aux courbures de bandes près des surfaces et des interfaces, l'énergie d'activation devient plus grande. De plus les surfaces sont plus défectueuses. L'ensemble des deux phénomènes fait que les D^- se dépeuplent et que les D^0 sont en quantité beaucoup plus importante. Ce phénomène est illustré à la figure 4.10. Il est important de se rendre compte que seul dans la région où on a des bandes plates, on a la neutralité de charge et la compensation des D^- par des impuretés chargées ou par les trous. Lorsque les bandes se courbent, on sort de la neutralité. Nous avons déduit de la mesure de l'énergie d'activation en fonction de l'épaisseur que la courbure de bande dans nos échantillons fins était vers le haut et correspondait à des défauts d'interface chargés

négativement (voir point 4.4). Nous obtenons ainsi une image tout à fait cohérente. Les charges positives d'impureté pour les échantillons fins servent à écranter ces charges de surface, et nous n'avons pas besoin de D^- pour assurer la neutralité, puis en dehors de cette zone de charge d'espace, les charges positives d'impureté se compensent par les D^- et nous obtenons la forte occupation des liaisons pendantes D^- déduite de la comparaison des mesures de PDS et de ESR.

Récemment Shimizu [Shimizu 1989] a aussi trouvé des charges importantes dans le volume du silicium amorphe en étudiant la dépendance en épaisseur de CPM, ESR, et LESR. En comparant du a-Si:H et du a-SiC:H et du a-SiN:H il postule une origine des défauts chargés composée des D^- compensées par des impuretés d'azotes N^+ . Le problème de savoir si on pourrait voir ces impuretés par PDS reste ouvert. En effet, d'une part on ne sait rien sur la position énergétique de ces impuretés et encore moins sur leur section efficace de transition optique. Il serait possible que celle-ci soit beaucoup plus petite que celle des D^- cas où on ne verrait pas ces impuretés, ou d'égale grandeur, cas où on verrait les impuretés et les D^- avec la mesure de PDS, ou encore beaucoup plus grande et on verrait alors essentiellement les impuretés. Nous ne répondrons pas à cette question dans cette thèse.

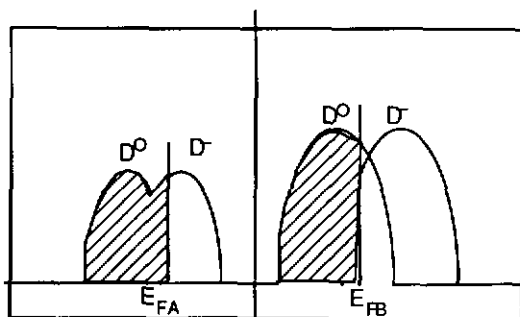


figure 4.10: illustration schématique des changements dans la densité des liaisons pendantes et dans la position du niveau de Fermi entre un échantillon épais (à gauche) et un échantillon fin (à droite).

2) La neutralité est assurée seulement par les liaisons pendantes

Avec une énergie de corrélation nulle, nous pouvons obtenir une coexistence de tous les états. Dans le modèle classique de DOS, nous obtiendrions les occupations données à la figure 4.11. Mais ces occupations ne pourraient expliquer nos résultats d'énergie d'activation en fonction de l'épaisseur, car nous aurions déjà pour les échantillons minces une quantité non négligeable de défauts chargés. Nous n'avons pas examiné les effets du modèle du "pool" de défauts sur les occupations.

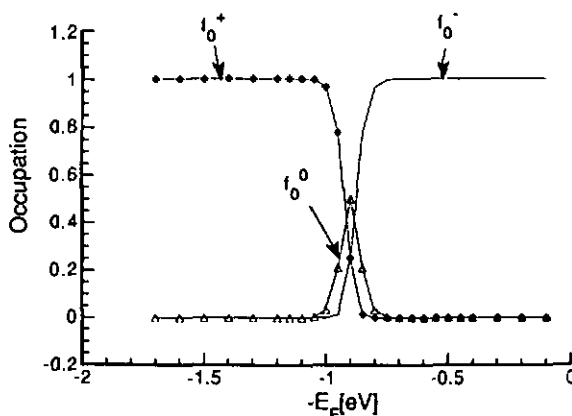


figure 4.11: fonctions d'occupations des liaisons pendantes calculées avec une énergie de corrélation de 0. On remarque que tous les états de charges peuvent coexister.

4.6.2 L'exposant de Rose de la photoconductivité

D'illuminer un semiconducteur excite des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. La photoconductivité σ_{ph} est la conductivité due aux porteurs libres excités grâce à la lumière. On peut exprimer celle-ci en négligeant la faible quantité de porteurs libres dans le noir comme:

$$\sigma_{ph} = e(\mu_n n_l + \mu_p p_l)$$

4.7

μ_n , μ_p sont les mobilités des électrons, respectivement des trous, n_i , p_i sont les concentrations d'électrons, respectivement de trous libres, e est la charge électronique.

Les semiconducteurs présentent une dépendance de la photoconductivité en fonction de la génération G de la forme :

$$\sigma_{ph} = G^\gamma \quad 4.8$$

avec γ souvent ≤ 1 et quelquefois des dépendances sublinéaires avec $\gamma > 1$. La mobilité des électrons et des trous a été mesurée et dépend peu de l'illumination. La principale dépendance de la photoconductivité avec la lumière est due donc au changement non linéaire du nombre de porteurs libres avec la génération. Dans un état stationnaire, un équilibre va toujours s'établir entre génération et recombinaison des porteurs. Pourquoi la recombinaison n'augmente pas linéairement avec l'intensité lumineuse? On trouve dans la littérature essentiellement deux explications à ce phénomène, basées chacune sur un mécanisme de recombinaison différent.

e) Recombinaison dans les queues de bande:

La première idée, due à Rose fut reprise par Zeldov et Ritter [Zeldov 1984, Zeldov 1985]. En fonction de l'illumination, les niveaux de démarcation E_{in} et E_{tp} (voir figure 4.12) qui séparent les états agissant comme piège de ceux agissant comme centre de recombinaison bougent dans les queues de bande de la même manière que les quasi-niveaux de Fermi E_{Fn} . Les queues de bandes sont des continuum d'états. Le nombre de centre agissant comme centre de recombinaison va donc changer en fonction de l'illumination et on va obtenir le comportement non linéaire désiré. Le calcul de la recombinaison dans ces queues de bande, avec une distribution exponentielle des pièges donne comme facteur de Rose :

$$\gamma = \frac{kT_1}{kT_1 + kT} \quad 4.9$$

où kT_1 est le paramètre de queues de bande de conduction. Si on calcule pour un γ typique de 0.7 on devrait avoir $kT_1 = 700$ K, ce qui donne $E_C^0 = 2.3 kT = 58$ meV. Cette valeur est beaucoup plus grande que les valeurs de E_C^0 mesurées par TOF. Une autre grande limitation à cette théorie est qu'elle est incapable

d'expliquer le comportement de γ avec la dégradation. En effet on mesure en général que γ tend toujours vers 1 pour les échantillons dégradés. Or si on mesure γ avec les générations équivalentes pour l'échantillon dégradé et non dégradé, on ne devrait obtenir dans ce modèle aucun changement de γ entre les deux états. Ce modèle ne donne donc pas des valeurs cohérentes pour γ .

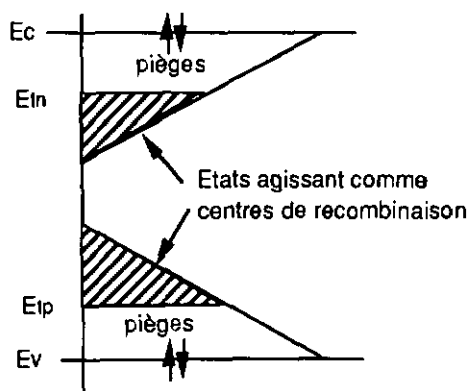


figure 4.12: Représentation des centres de recombinaison dans le modèle de Ritter et Zeldov.

b) Recombinaison sur les niveaux de liaisons pendantes

Il est aussi possible de s'intéresser à la recombinaison sur les liaisons pendantes uniquement. A ce moment là, les résultats trouvés dépendront de l'occupation des liaisons pendantes et il sera possible de trouver une relation entre γ et l'occupation des D^0 . Or si nous regardons la figure 4.13, nous voyons que l'exposant γ passe de 1 à 0.6 en même temps que chute l'occupation des D^0 et qu'augmente celle des D^+ . Est-il possible de trouver une explication à ce comportement? Jacques Hubin de l'Institut de Microtechnique de Neuchâtel s'est penché sur ce problème. Il a trouvé une relation directe entre l'occupation des défauts chargés et un exposant γ plus petit que 1. Nous présentons dans le point c) un résumé de ses calculs.

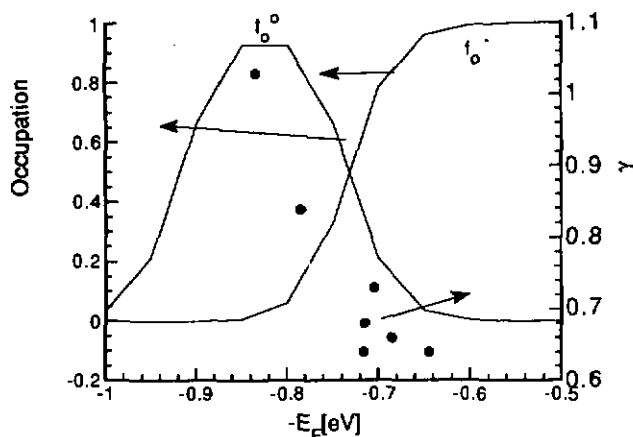


figure 4.13: Occupation des D^0 et des D^- (trait plains) et coefficient de Rose γ de la photoconductivité (point expérimentaux).

c) Lien entre l'exposant γ et l'occupation des liaisons pendantes

Dans un modèle semi-analytique, en prenant des expressions non simplifiées pour les charges électriques et la recombinaison R , mais en négligeant les émissions thermiques, Jacques Hubin de l'université de Neuchâtel, a calculé le coefficient γ . Il voulait savoir s'il était possible de trouver un coefficient γ de 0.6 pour une forte occupation des D^- provoquée par une charge d'impureté additionnelle positive Q^+ et constante d'environ 10^{15} à 10^{16} . Les hypothèses du calcul sont les suivantes:

a) Pour les liaisons pendantes:

- a1) Il y a 3 états de charges des liaisons pendantes: D^+ , D^0 , D^- . Seules les liaisons pendantes interviennent dans la recombinaison $R = R_{DB}$
- a2) Le principe du bilan détaillé intervient (l'état stationnaire est réalisé pour chaque niveau d'énergie).
- a3) La lumière est suffisante pour que les niveaux de démarcation E_{fn} et E_{fp} soient dans les queues de bande (permet de négliger les émissions)

- a4) Les sections efficaces de capture ne dépendent pas du niveau d'énergie des liaisons pendantes.
- b) Pour les pièges:
- b1) Il y a 3 conditions de charge dans les queues de bande: f^0 , f^- , f^{++} pour les queues de bande électrons et f^0 , f^+ , f^{++} pour les queues de bandes trous
 - b2) Le principe du bilan détaillé est aussi utilisé
 - b3) L'énergie de corrélation est nulle dans les queues de bande
 - b4) Ne sont considérés comme pièges que les états en dehors de E_{tn} et de E_{tp}
 - b5) Comme conséquence de b3 et b4, nous pouvons négliger f^{--} et f^{++} , f^- et f^+ sont donnés par la distribution de Fermi-Dirac
 - b6) f^- et f^+ sont approximées par la distribution de Boltzmann
- c) pour le calcul de γ
- c1) la lumière n'est pas assez puissante pour que la recombinaison dans les queues de bande jouent un rôle dans la recombinaison totale
 - c2) seul le cas des matériaux épais où la neutralité locale est respectée sont traités (pas de courbure de bande et de zone de charge d'espace).

Le problème se résout avec 3 équations:

- 1) Neutralité locale:

$$P^*(p_t, n_t) = N^*(p_t, n_t) \quad 4.10$$

d'où on tire le lieu de neutralité:

$$n_t = f(p_t) \quad 4.11$$

où P^* et N^* sont les charges totales positive et négative respectivement, et n_t , p_t sont les électrons et les trous libres respectivement. Vu la complexité des expressions de P^* et de N^* le lieu de neutralité $n_t = f(p_t)$ se résout numériquement.

- 2) équation de recombinaison [Shah 1990]:

$$R_{dB}(p_f, n_f) = \frac{p_f^2 n_f + p_f n_f^2}{p_f^2 + \frac{\sigma^\pm}{\sigma^0} n_f p_f + n_f^2} \sigma^\pm v_{th} N_{dB} = G \quad 4.12$$

avec G étant la génération, et N_{dB} le nombre total de liaisons pendantes. Dans ce modèle σ est la section efficace de capture, les indices n et p représentent les électrons, respectivement les trous, et $0, +, -$ les états de charge du niveau considéré. σ_n^0 et σ_p^0 sont posées égales ainsi que $\sigma_p^- = \sigma_n^+ = \sigma^\pm$.

3) photoconductivité:

$$\sigma_{ph} = e(\mu_n n_f + \mu_p p_f) \approx f(G) \quad 4.13$$

μ_n, μ_p sont les mobilités des électrons, respectivement des trous, n_f, p_f sont les concentrations d'électrons, respectivement de trous libres, e est la charge électronique.

La charge additionnelle a été fixée à $Q_i = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La simulation de la neutralité montre que pour un nombre total de défauts N_{dB} compris entre 10^{15} et 10^{17} et une illumination mettant le quasi-niveau de Fermi entre [1.36 eV et 1.54 eV] pour respecter les hypothèses du calcul, nous avons toujours un rapport $n_f/p_f \gg 1$.

Avec le rapport $n_f/p_f \gg 1$ l'expression 4.12 se simplifie. Nous arrivons à une expression de la photoconductivité en utilisant 4.13 de la forme:

$$\sigma_{ph} = \mu_{0,n} G \frac{\frac{\sigma^\pm}{\sigma^0} + \frac{n_f}{p_f}}{\sigma^\pm v_{th} N_{dB}} \quad 4.14$$

Deux paramètres vont essentiellement déterminer le paramètre γ . Ce sont les rapports des sections efficaces de capture, et les rapports des porteurs libres:

$$\frac{\sigma^\pm}{\sigma^0} \gg \frac{n_f}{p_f} \text{ (cas a) ou } \frac{\sigma^\pm}{\sigma^0} \ll \frac{n_f}{p_f} \text{ (cas b)} \quad 4.15$$

Pour obtenir un coefficient de Rose de 0.7 à 0.6, il faut réunir les conditions suivantes:

1) avoir un grand nombre d'électrons libres

$$\frac{n_l}{p_l} \gg 1 \quad 4.16$$

2) avoir ce rapport de porteurs libres nettement supérieur à celui des sections de capture

$$\frac{\sigma^{\pm}}{\sigma^0} < \frac{n_l}{p_l} \quad 4.17$$

1) et 2) sont réunis [Hubin 1991] pour un rapport des sections efficaces $\gamma(\sigma^{\pm}, \sigma^0)$ compris entre 20 et 200, lorsque le nombre de défauts profonds est à peu près égal à la charge d'impureté. On aura un coefficient de Rose de 0.6 qui est approximativement égal au rapport des paramètres de queues de bande de conduction et de valence. Ces conditions correspondent au cas du volume où les impuretés positives compensent une forte occupation des $D^{\cdot}$. La charge d'impureté joue un rôle essentiel, car elle permet une occupation importante des $D^{\cdot}$ et un très haut rapport n_l/p_l .

Si n'importe laquelle des 2 conditions n'est pas remplie, alors le coefficient γ tend toujours vers 1. Sans l'hypothèse des charges d'impureté additionnelle l'autre manière d'avoir un coefficient γ de 0.6 est de diminuer le rapport des sections efficaces de capture et d'avoir par exemple: $\sigma^{\pm}/\sigma^0 < 20$.

L'avantage de ce modèle semi-analytique est de mettre en évidence l'importance de chaque paramètre dans les variations du coefficient γ . D'autre part il est intéressant de constater qu'avec ce calcul, nous pouvons trouver un coefficient γ qui corresponde à la situation du volume chargé que nous supposons correcte à partir de la comparaison des mesures de densité de défauts par ESR et par PDS.

Ce calcul, par ses hypothèses même, n'est valable que pour des échantillons où la neutralité locale est respectée, condition dont nous nous éloignons dès que les bandes se courbent, et ne permet donc pas de répondre à la question, que se passe-t-il si les $D^{\cdot}$ se dépeuplent, phénomène dû aux courbure de bande. Par contre ce calcul est cohérent avec la dégradation, car la densité de défauts augmente, contredisant les conditions nécessaires pour avoir un faible exposant γ .

D'autres auteurs ont trouvé une relation entre l'exposant γ et l'occupation des liaisons pendantes, même si leurs conclusions ne sont pas exactement les mêmes [Vaillant 1986, Morgado 1991].

4.6.3 Les mesures de PDS dans le nouveau modèle de DOS

Les déconvolutions de la mesure de PDS, présentée au chapitre 2 ont été faites avec l'énergie de corrélation standard de 0.35 eV. De nouveau si les conclusions de ce chapitre se révèlent être les bonnes, il faudrait examiner la sensibilité du modèle utilisé pour ces déconvolutions au paramètre d'énergie de corrélation. Faute de temps, ceci n'a pas été fait. Nous pouvons dire que la forme de la courbe dans la partie de basse énergie devrait être assez sensible à ce paramètre, puisqu'il l'est à la position du niveau de Fermi. Il faut donc prendre les conclusions de cette partie du chapitre 1 avec la prudence nécessaire.

4.7 Conclusions

Nous avons montré par cette étude que dans le volume de a-Si:H, on trouve des défauts chargés en grande quantité. La seule hypothèse nécessaire pour arriver à cette conclusion est de supposer une prédominance des défauts neutres pour des échantillons fins, dont l'énergie d'activation est supérieure à 0.8 eV. Nous supposons que ces défauts sont des liaisons pendantes avec 2 électrons.

Nous avons montré qu'il faut modifier légèrement le modèle classique de DOS pour expliquer une telle proportion de défauts chargés dans le volume dans le sens qu'il faut une énergie de corrélation d'environ 0.15 eV.

La neutralité de charge devrait se faire dans ce modèle par une compensation des défauts négatifs par des charges positives. L'origine de ces charges pourrait être des impuretés positives, ou des trous piégés. Nous ne pouvons séparer les deux hypothèses à ce stade. De nouvelles dépositions avec des quantités d'impureté contrôlée pourrait séparer les deux solutions.

Ces résultats ont été obtenus sur la même série d'échantillons que pour le chapitre précédent et appellent les mêmes commentaires sur la qualité de cette série. Nous avons peut-être plus d'impureté à cette époque, et par là plus de défauts chargés. La même comparaison sur des échantillons déposés dans des conditions extrêmes de pureté pourrait nous apporter une réponse.

Références

- Aker B., Peng S.O., Cai S.Y., Fritzsche., (1983), *J. of Non Cryst. Solids* 59&60, p.509
- Bar-Yam Y., Joannopoulos J.D., (1986), *Phys. Rev. Lett.* 56, p.2203.
- Bar-Yam Y., Joannopoulos J.D., (1987), *J. of Non-Crys. Solids* 97/98 p.467.
- Essick J.M., Cohen J.D., (1989a) *Proceeding of the MRS conference*
- Essick J.M., Cohen J.D., (1989b), *J. of Non-Cryst. Solids* 114, p.435
- Frische H., (1984), *Semiconductors and Semimetals*, ed J. I. Pankove (Academic, Orlando) vol 21C, p. 309
- Galatos A.V., Cohen J.D., (1987), *J. of Non-Crys. Solids* 97/98, p. 71
- Hubin J., Shah A.V., to be published
- Jackson W. B. and Amer N.M., (1982) *Phys. Rev. B* 25, p.5559.
- Kocka J., Vaněcek M., Triska A., (1989), *Amorphous Silicon and Related Material in Advances in Disordered Semiconductors*, vol 1, Editor E. Fritzsche, World Scientific, p.297
- Li Y.M. and Paul W., MRS Symp. Proc, Anaheim 1991, to be published.
- Matsuuda H., (1988), *Jap. J. of Appl. Phys.* 27, L516
- Many A., Goldstein Y., Grover N. B., (1965) "Semiconductors Surfaces " North Holland Publ. Amsterdam
- Many A. (1974) *CRC Crit. Rev. Solid State Sci.* 4, p.515
- Morgado E., *Phil. Mag.* B 63 (1991) 529
- Overhof H., Thomas P., (1989) *Electronic transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors*, Springer tracts in modern physics, Vol 114, ed. G. Höhler, Springer Verlag
- Riester J., Hautala J., Taylor P.C., (1989), *J. of Non-Cryst. Solids* 114, p.435
- Schweitzer L., Grünewald M., and Dersch H., (1981), *Journal de Physique* 42 C4-827
- Shah A.V., Hubin H., (1990), *Technical Digest of the 5th PVSEC Conference*, Kyoto, Japan, 821
- Shimizu T., Kumeda M., (1989), *Amorphous Silicon and Related Material in Advances in Disordered Semiconductors*, vol 1, Editor E. Fritzsche, World Scientific, p.633.
- Solomon I., Brodsky M. H., (1980), *J. Appl. Phys.* 54, p.4548
- Sopka J., Schneider U., Schröder B., Favre M., Finger F., Oechner H., (1989), *IEEE Transactions on Electron Devices*, 36, p.2848.
- Street R.A., Biegelsen D.K., (1984) in *Topics in Applied Physics* vol 56 chap. 5, ed J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky, Springer Verlag Berlin
- Stutzmann M., Jackson W. B., (1987) *Solid State Commun.* 62, p.153
- Sze S. M., (1969) "Physics of Semiconductor Devices " Wiley (Interscience), New York
- Veillant F., Jousse D., (1986), *Phys. Rev. B* 34, p.4088.
- Winner K., Ley L., (1989), *Amorphous Silicon and Related Material in Advances in Disordered Semiconductors*, vol 1, Editor E. Fritzsche, World Scientific, p.365
- Wyrsh N., Finger F., McMahon T.J., Vanecek M., (1991), *Proceeding of the 14 ICAS*, Garmisch Germany
- Wyrsh N. (1991) *thèse de doctorat à l'université de Neuchâtel Suisse.*
- Zeldov E., Weiser K., (1984), *Phys. Rev. Lett.* 10, p. 1012
- Zeldov E., Viturro R.E., Weiser K., (1985), *Solid State Comm.* 56, p.867