

**CARACTERISATION STRUCTURALE ET OPTIQUE
DU SILICIUM AMORPHE HYDROGENE DEPOSE PAR
CVD LASER ArF DE Si₂H₆**

Boko AKA* et Paul SIFFERT**

**Département des Sciences et Technologie / Ecole Normale Supérieure - Abidjan
22 BP 1561 Abidjan 22, E-mail : akabm@ci.refer.org*

***Centre de Recherches Nucléaires, Laboratoire PHASE, CNRS-UA 292 : 23,
rue du Loess F-67037 Strasbourg / France*

(Reçu le 21/11/2000 – Accepté le 09/05/2001)

Summary : Structural and optical characterization of amorphous silicon films prepared by the ArF laser assisted CVD (LCVD) of Si₂H₆

A pulsed Argon Fluor excimer laser has been used to grown hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) films by photodissociation of disilane gas. The films, with thickness of 0.1 to 1 μm, were characterized as a function of the substrate temperature Ts from 150 to 350 °C, by infrared (IR) absorption spectroscopy, Secondary Ions Mass Spectroscopy (SIMS) and Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) measurements, optical absorption, optical band gap and spectral response.

These results showed that the films prepared at lower Ts had incorporated more hydrogen; however, the films deposited at higher Ts are more photosensitive.

Key-Words : disilane ; excimer laser ; hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) ; Chemical Vapor Deposition (CVD) ; optical band gap ; spectral response.

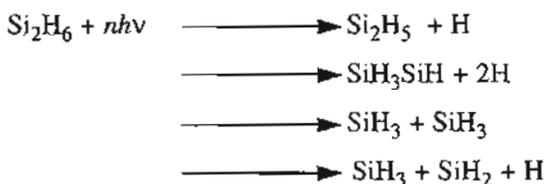
1 - INTRODUCTION

L'intérêt croissant pour les semi-conducteurs amorphes, principalement le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), repose essentiellement sur ses applications potentielles tant en microélectronique (transistors à effet de champ, photodétecteurs rapides) que dans la conversion photovoltaïque (cellules solaires miniaturisées et à haut rendement) (1-3). Parmi les méthodes permettant d'obtenir du silicium amorphe hydro-

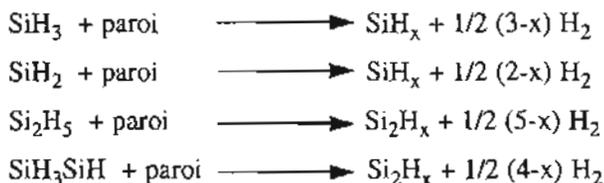
géné en couches minces, on peut citer les techniques photoassistées qui utilisent l'effet des photons pour induire la décomposition d'un gaz réactif, en général le monosilane (SiH_4) ou le disilane (Si_2H_6).

La méthode CVD laser (LCVD) est celle adoptée dans ce travail ; elle utilise la radiation cohérente émise par un laser excimère ArF à la longueur d'onde de 193 nm pour décomposer le gaz Si_2H_6 . Les principales réactions chimiques susceptibles de se produire sont [3-6] :

- Les réactions d'initiation :



- Après quelques réactions secondaires en phase gazeuse, le dépôt du silicium amorphe hydrogéné a lieu, suite à la diffusion des radicaux libres vers le substrat :



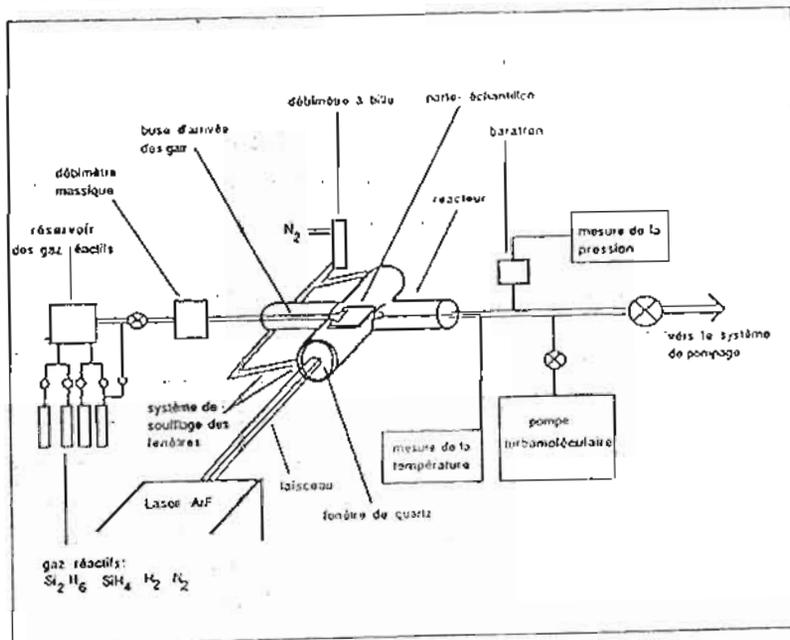
SiH_x et Si_2H_x étant le dépôt et x un coefficient stoechiométrique.

La technique CVD laser ArF permet d'éviter l'effet de pyrolyse observé avec les lasers CO_2 ; en outre, elle permet d'améliorer les vitesses de dépôt qui constituent un facteur limitatif dans les techniques photo-CVD en général. Des études antérieures menées sur le processus de croissance du film ont montré la difficulté d'obtenir du silicium amorphe hydrogéné à partir de la décomposition du gaz SiH_4 par CVD laser ArF. Les dépôts de meilleure qualité sont obtenus à partir du gaz Si_2H_6 [7-10] : ce qui justifie le choix de ce gaz dans ce présent travail.

II - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le schéma du montage de la technique CVD laser ArF est présenté à la Figure 1.

FIGURE 1 : Schéma du dispositif expérimental CVD laser ArF



Nous avons utilisé le laser pulsé à excimère Argon-Fluor Lambda physik EMG 201 MSC, émettant à 193 nm. Le réacteur est en verre pyrex, de forme tubulaire, de longueur 30 cm et de diamètre 5cm, muni de deux ouvertures latérales, permettant le passage du faisceau lumineux.

Le système de pompage est constitué d'un ensemble pompe à palette et pompe à diffusion à vapeur d'huile. Un manomètre à membrane capacitif, de type "baratron MKS" permet de mesurer la pression du gaz dans la gamme de 10^{-5} à 10^{+4} Torr.

La puissance du faisceau laser est mesurée par un joulemètre pyrolytique Scientech permettant des mesures de 10^{-3} à 3 Watts. Le faisceau et le substrat sont parallèles et distants de 2 millimètres afin d'éviter le chauffage du substrat. Le gaz Si_2H_6 , à l'état "pur", est dilué dans du gaz azote (N_2), leur flux étant régulé par un débitmètre massique MKS fonctionnant dans la plage 0 - 100 sccm (cm^3/mn). Le soufflage des fenêtres du réacteur est réalisé continuellement avec de l'azote afin d'éviter le dépôt de silicium sur les parois.

Les films sont déposés sur du substrat en verre corning 7059 pour les mesures optiques et au silicium cristallin CZ ($5 \Omega\text{cm}$, $< 100 >$) pour les analyses de la structure. La température du substrat étant le principal paramètre en fonction duquel sont réalisés les dépôts.

Nous résumons dans le tableau ci-dessous les conditions de travail.

Température du substrat	$T_s = 100 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$
Débit ou flux du gaz réactif ($\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$)	10 sccm*
Taux de dilution de Si_2H_6 dans N_2	20 %
Pression totale	1 Torr
Débit du gaz de soufflage des fenêtres (N_2)	50 sccm
Energie du laser	$80 \text{ mJ.cm}^{-2}.\text{pulse}^{-1}$
fréquence des tirs	50 Hz
Vide résiduel	10^{-6} Torr

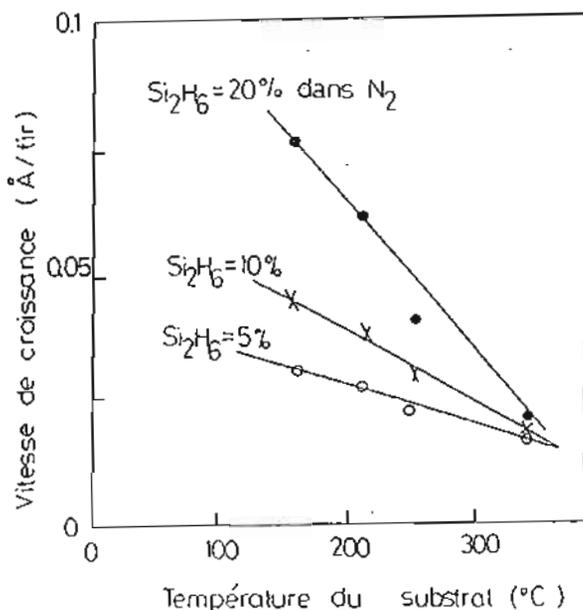
* Standard Cubic Centimeter per Minute (cm^3/mn)

III - LA VITESSE DE CROISSANCE

L'épaisseur des couches, comprise entre 1000 et 10 000 Å, est déterminée soit à l'aide d'un profilomètre, soit à partir des analyses de la structure ou même à partir des mesures de transmission optique.

On observe à la Figure 2 que la vitesse de dépôt décroît avec la température contrairement à ce qu'on observe dans les techniques photo-CVD avec des lampes à émission incohérente, ces dernières méthodes sont caractérisées en général par des vitesses faibles de l'ordre de 50 Å/min. [3,11,12].

FIGURE 2 : Vitesse de croissance de la couche a-Si:H en fonction de la température du substrat T_s , pour différents taux de dilution du disilane dans l'azote.



Les vitesses obtenues, pour une dilution de 20 % de Si_2H_6 , varient de 0,025 Å/tir (ou 70 Å/min) à 0,075 Å/tir (ou 230 Å/min) lorsque T_s passe de 350 à 150 °C respectivement. Il faut signaler que des valeurs beaucoup plus fortes de la vitesse peuvent être atteintes, en jouant

séparément ou conjointement sur la dilution ou le flux du gaz réactif, la fréquence des tirs ou l'énergie du faisceau laser ; à titre indicatif, l'effet d'une variation du taux de dilution de Si_2H_6 est illustré sur la Figure 2, avec des taux de 5, 10 et 20 % ; ce dernier taux étant celui qui est adopté dans ce travail.

IV - ANALYSE STRUCTURALE

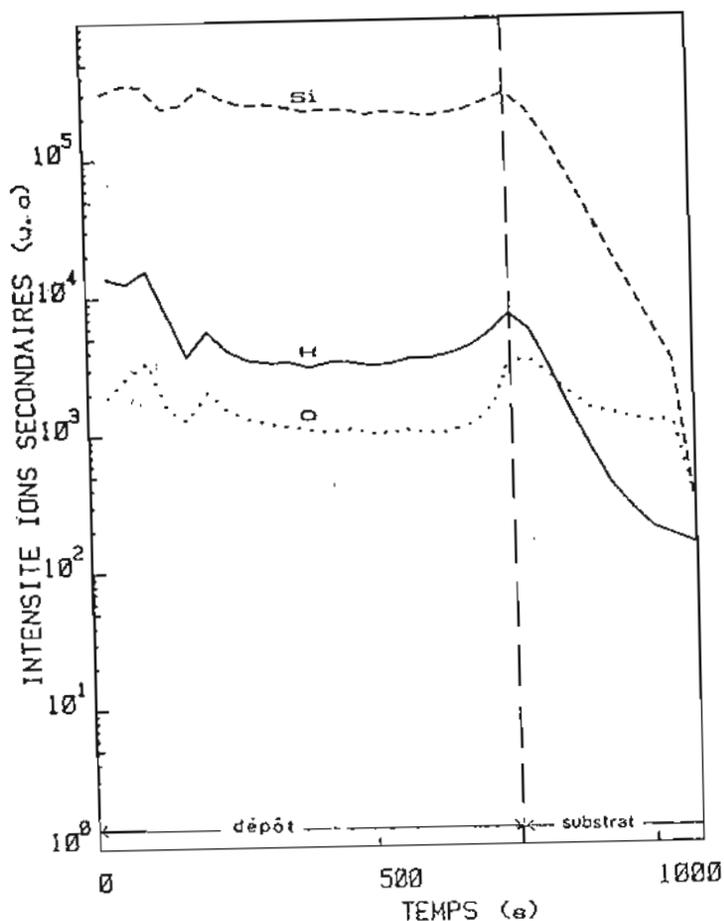
Le matériau déposé est caractérisé par diverses techniques afin d'identifier sa constitution chimique et sa morphologie.

IV.1 - Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)

Le principe de l'analyse "SIMS" consiste à pulvériser la surface d'un échantillon avec des ions Argon de faible énergie (3 keV). Une partie des atomes ainsi arrachée est ionisée et analysée au moyen d'un spectromètre de masse. L'étude de la variation du courant d'ions secondaires en fonction du rapport masse/charge permet de connaître la composition superficielle de l'échantillon ; en réalisant le décapage de l'échantillon couche par couche, on a accès au profil de distribution en profondeur des divers éléments par enregistrement de l'évolution de l'intensité due aux ions secondaires en fonction du temps d'attaque.

Comme le montre la Figure 3, pour le dépôt a-Si:H réalisé à $T_s = 210^\circ\text{C}$, on détecte la présence des atomes silicium, hydrogène et oxygène dans l'ordre d'importance décroissante. On montre sur la même figure la distribution en profondeur de ces éléments chimiques.

FIGURE 3 : Profil SIMS des éléments constitutifs et étranger (oxygène) de la couche α -Si:H déposée à $T_s = 210^\circ\text{C}$



Une oxydation partielle ou des traces de vapeur d'eau avant ou après le dépôt pourrait justifier la présence d'oxygène dans le dépôt ; ceci introduit des états d'impuretés dans la bande interdite. L'oxygène forme des liaisons fortes avec le silicium ($\approx 4\text{eV}$) et l'hydrogène (5eV)

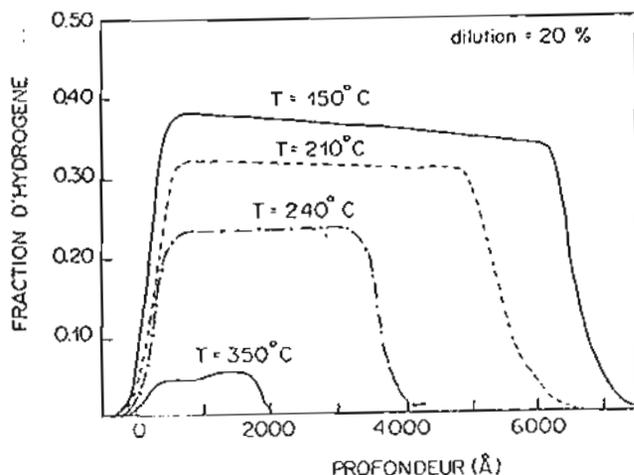
et il a une influence sur les propriétés électroniques de a-Si:H selon sa proportion : par exemple, avec un taux de l'ordre de 1 % dans a-Si:H, l'oxygène contribue à améliorer la photoconduction; cependant, il devient néfaste pour des taux supérieurs [13].

III.2 - Analyse par la détection des noyaux de recul (ERDA)

Cette technique permet la détection des noyaux de recul éjectés suite au bombardement d'une cible par un faisceau d'ions issus d'un accélérateur [14].

L'analyse a été effectuée au moyen d'un accélérateur type Van De Graaff, 7 MeV qui utilise l'une des résonances de la réaction nucléaire $^1\text{H} (^{15}\text{N}, ^4\text{He})^{12}\text{C}$ entre protons et ions $^{15}\text{N}^+$ produisant une particule (^4He) et un rayonnement γ produit étant proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène présents dans la cible. L'analyse permet à la fois de connaître l'épaisseur de la couche a-Si:H déposée et de suivre le profil de distribution de l'hydrogène dans la matrice.

FIGURE 4 : Profil ERDA de distribution en profondeur de la teneur en hydrogène pour différentes Ts

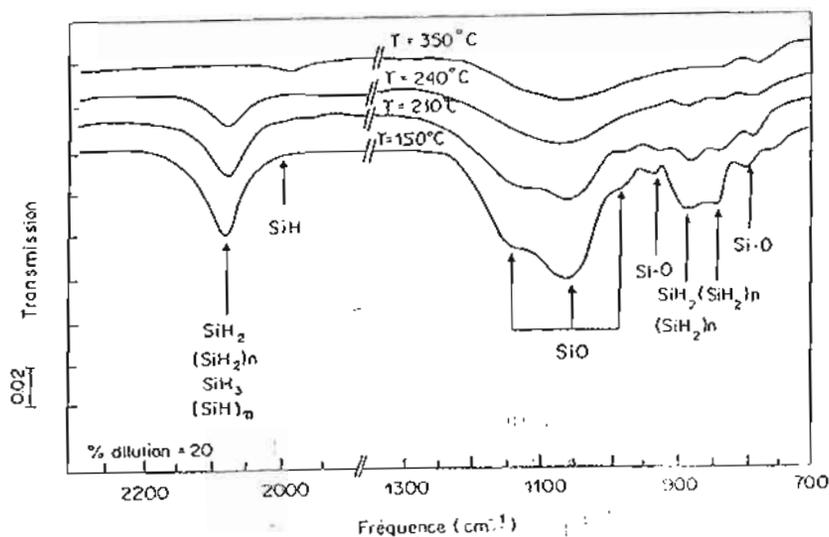


Les résultats ainsi obtenus pour les différentes couches sont présentés à la Figure 4 : les couches sont fortement hydrogénées avec un taux d'hydrogène ($CH = [H] / [Si]$) de près de 38 % à $T_s = 150^\circ\text{C}$ et 6 % à $T_s = 350^\circ\text{C}$; ceci pourrait être attribué à la faible pression de travail (1 Torr), qui favorise une meilleure diffusion des espèces chimiques gazeuses, essentiellement les radicaux libres SiH_2 et SiH_3 , vers le substrat [15]. La diminution de la concentration en hydrogène serait due à une mobilité accrue de ces atomes à la surface et à une augmentation de leur taux de désorption avec la température.

IV. 3 - Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

La nature des liaisons chimiques est déterminée à partir des spectres de transmission infrarouges présentés à la Figure 5.

Figure 5 : Spectre infrarouge (IR) des couches déposées à différentes T_s



La position des pics montre la présence des liaisons Si-H, Si-H₂, Si-H₃, (Si-H)_n et (Si-H₂)_n. Tous ces modes de liaisons silicium-hydrogène apparaissent pour les dépôts à T_s = 150 °C; cependant au fur et à mesure que T_s augmente la structure est modifiée car à T_s = 350 °C, le pic à 2090 cm⁻¹ attribué à SiH₂, SiH₃, (SiH)_n et (SiH₂)_n n'apparaît pratiquement plus. De même à partir de T_s = 240 °C les liaisons Si-O deviennent insignifiantes : seule la liaison Si-H, caractérisée par le pic à 2000 cm⁻¹, prédomine au-delà de cette température ; celle-ci étant connue comme la plus stable des diverses configurations silicium-hydrogène [3,16].

V - CARACTERISATION OPTIQUE

V.1 - Spectres d'absorption

Un spectrophotomètre Beckman à double faisceau (UV 5270), pouvant couvrir le domaine spectral de 0.25 à 3 m, a été utilisé pour la mesure des spectres de réflexion R(λ) et de transmission T(λ) respectivement sous incidence quasi-normale et normale.

Ces spectres présentent des extrémums vers le proche IR dont on se sert pour déterminer l'indice de réfraction n connaissant l'épaisseur d.

pour un maximum :
$$nd = \frac{2p\lambda}{4} \quad (1)$$

pour un minimum :
$$nd = \frac{(2p+1)\lambda}{4} \quad (2)$$

p étant l'ordre de la frange d'interférence.

Autour de l'absorption fondamentale (région d'Urbach), l'expression de la transmission est de la forme [3,17] :

$$T(\lambda) = \frac{16n_0n_s(n^2+k^2)e^{-\alpha d}}{[(n_0+n)^2+k^2][(n_s+n)^2+k^2]} \quad (3)$$

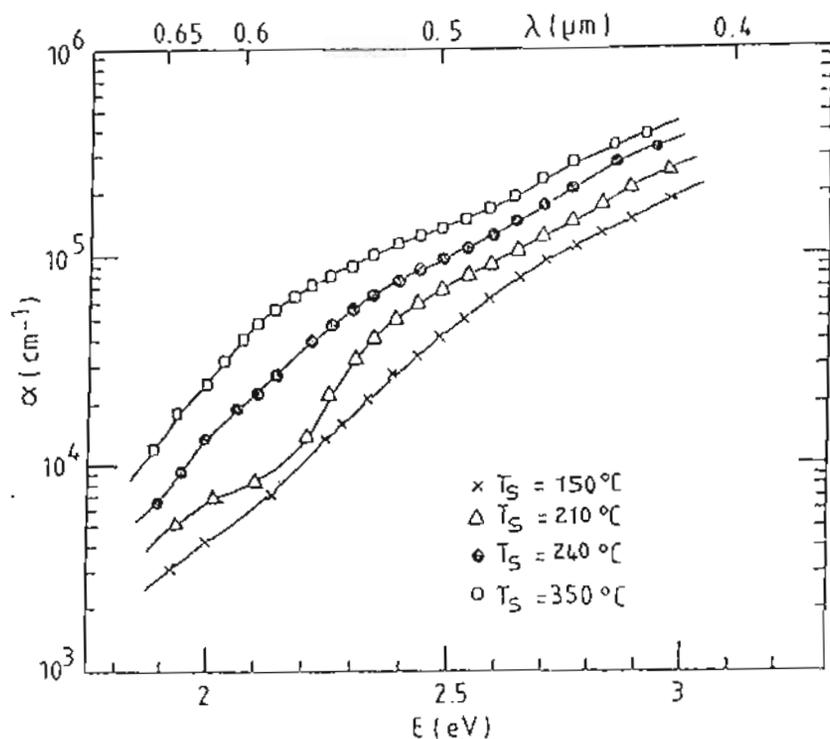
où $\alpha = 4\pi k / \lambda$ est le coefficient d'absorption de a-Si:H ; $n_0 = 1$ est l'indice de réfraction de l'air et $n_s = 1.5$ celui du substrat en corning.

La réflexion s'exprime sous la forme :

$$R(\lambda) = \frac{(n-n_b)^2+k^2}{(n+n_b)^2+k^2} \quad (4)$$

k étant le coefficient d'extinction de la couche a-Si:H. Par ce procédé, on détermine le spectre d'absorption $\alpha(\lambda)$ et on remarque qu'il croît avec T_s (Figure 6) [9,10,18].

FIGURE 6 : Spectre d'absorption des couches a-Si:H déposées à différentes T_s



V.2 - Le gap optique

Le seuil d'absorption intrinsèque λ_g est défini par la largeur de la bande interdite ou gap E_g tel que :

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_g} \quad \text{ou} \quad \lambda_g (\mu m) \approx \frac{1.24}{E_g (eV)} \quad (5)$$

où h est la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide.

Pour le silicium amorphe, dans la zone de forte absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), E_g peut être relié à α par la relation de TAUC où $E = h\nu$ est l'énergie du photon :

$$\sqrt{\alpha E} = B(E - E_g) \quad (6)$$

B étant une constante de proportionnalité. L'extrapolation de la portion linéaire de la courbe $\sqrt{\alpha E} = f(E)$ permet de déterminer le gap optique des différents échantillons qui varie de 2.05 à 1.67 eV lorsque T_s passe de 150 à 350 °C respectivement (Figure 7).

La Figure 8 montre l'évolution de E_g avec T_s : le fait que l'énergie de la bande interdite est plus élevée aux faibles T_s est sûrement lié à la prépondérance des liaisons fortes silicium-hydrogène ; la liaison Si-H (3.4 eV) étant plus stable que la liaison Si-Si (2.4 eV) [16].

FIGURE 7 : Détermination du gap optique

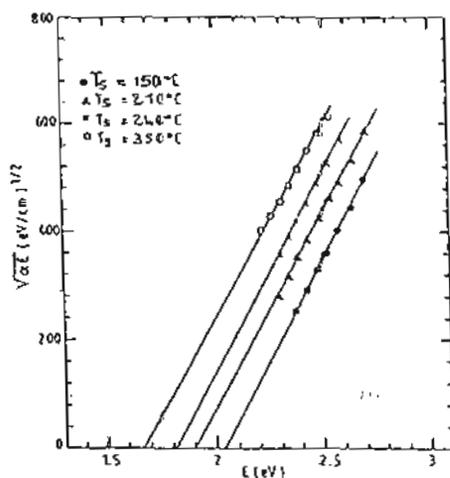
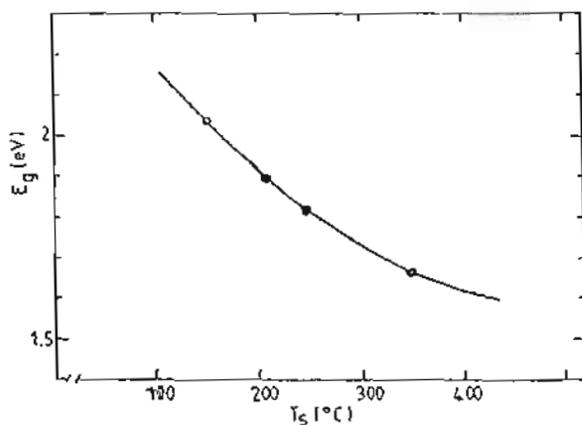


FIGURE 8 : Evolution du gap optique en fonction de T_g



En se référant aux résultats de l'analyse structurale, on en déduit que E_g croît avec le taux d'hydrogénation dont la valeur est plus élevée aux faibles températures du substrat T_s . En effet, plus T_s baisse et plus le dépôt tend vers une structure non uniforme, inhomogène et d'aspect pulvérulent; alors que plus T_s croît, plus la couche est homogène et son aspect tend vers une structure cristallisée. Toutefois, il est montré dans les techniques photo-CVD que les meilleures propriétés structurales, optiques et électroniques des couches a-Si:H sont observées dans la plage de T_s allant de 250 à 300 °C [3,10,18-20].

V. 3 - La réponse spectrale

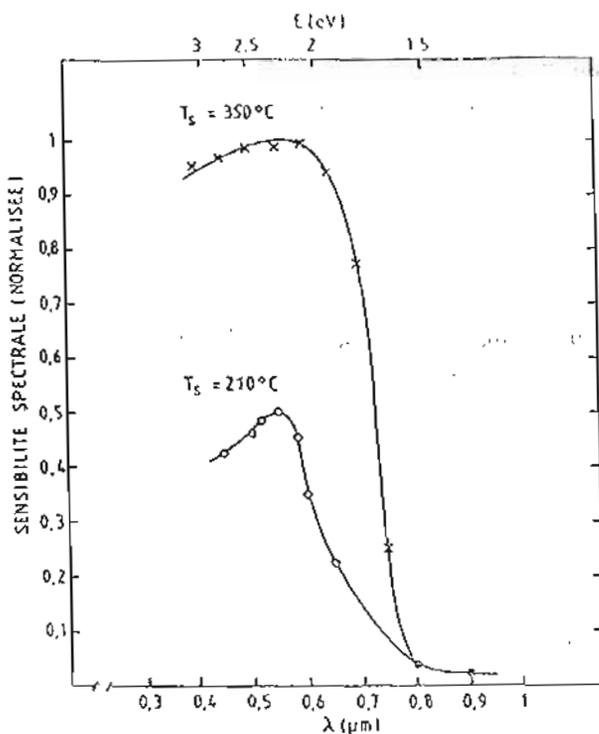
La réponse spectrale R_s ou sensibilité spectrale permet d'identifier la région du spectre lumineux où le matériau est le plus sensible ; elle s'exprime comme suit, en Ampère par Watt (A/W) :

$$R_s(\lambda) = \frac{j_{phot}(\lambda)}{I_L(\lambda)} \quad (7)$$

où j_{phot} représente la densité de photocourant et I_L la densité de puissance lumineuse incidente, pour chaque longueur d'onde du rayonnement :

Une lampe en quartz à filament de tungstène contenant du gaz halogène (type ORIEL, n° 6334) d'une puissance électrique maximale de 250 Watts et dont la puissance lumineuse spectrale rayonnée $I(\lambda)$ est donnée par le fabricant, a été utilisée pour les mesures du photocourant. Le potentiel entre les bornes de l'échantillon sur une structure coplanaire étant fixé à 20 Volts.

FIGURE 9 : Sensibilité spectrale des échantillons a-Si:H déposés à $T_s = 210$ et 350 °C



La sensibilité spectrale pour les couches a-Si:H déposées à $T_s = 210$ et 350 °C est représentée sur la Figure 9. On observe que R_s croît avec T_s avec un début de sensibilité à $\lambda = 0,8$ μm et un maximum entre $\lambda = 0,5$ et $0,6$ μm , juste après le seuil d'absorption.

Rappelons que pour ces échantillons déposés à $T_s = 210$ et 350 °C, on a respectivement $E_g = 1.90$ eV ($\lambda_g = 0.65$ μm) et $E_g = 1.67$ eV ($\lambda_g = 0.74$ μm).

Pour ces deux échantillons analysés, on observe qu'ils sont beaucoup plus photosensibles dans la région du vert ($\lambda \approx 0.55$ μm ou $h\nu = 2.25$ eV).

En général, la réponse spectrale suit l'allure du spectre d'absorption du moins jusqu'au maximum de la réponse spectrale [21]. Au-delà, des phénomènes de recombinaison en surface contribuent à affaiblir la photosensibilité bien que l'absorption reste forte dans cette région ultraviolette du spectre.

VI - CONCLUSION

La technique CVD laser ArF à 193 nm a été utilisée pour le dépôt de a-Si:H en couches minces, d'épaisseur comprise entre 0.1 et 1 μm . Le choix judicieux de la géométrie parallèle du faisceau et du substrat favorise l'effet photolytique du milieu réactionnel, tout en réduisant les contraintes thermiques.

Dans ces conditions de travail, une vitesse de dépôt de 230 Å/min a été atteinte à $T_s = 150$ °C. Lorsque T_s passe de 150 à 350 °C, le taux d'hydrogénation incorporé dans les couches varie, respectivement, de 38 à 6 % et le gap optique passe de 2.05 à 1.67 eV. Par ailleurs, les couches sont beaucoup plus sensibles dans la région du vert (0.55 μm) du spectre lumineux. Les impuretés oxygène constatées dans ces couches deviennent insignifiantes au-delà de $T_s = 240$ °C.

Les analyses de structure et optiques permettent de classer les meilleurs dépôts a-Si:H dans la gamme de $T_s = 250 - 300$ °C.

Aujourd'hui, l'amélioration des conditions d'élaboration des dispositifs à base de silicium amorphe hydrogéné a permis d'accroître leurs performances ; c'est le cas notamment des cellules solaires où un rendement de conversion de près de 19 % a été atteint [1,2] contre près de

25 % pour les cellules à base de silicium monocristallin [22,23].

REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de Physique & Applications des Semiconducteurs (PHASE) du Centre de Recherches Nucléaires de Strasbourg / France.

Nous tenons à remercier Monsieur Paul SIFFERT, le Directeur du Laboratoire, Monsieur Claude FUCHS, Chercheur et l'ensemble du Personnel pour leur disponibilité et les équipements mis à notre disposition pour mener à bien les différentes expériences.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - MIYAZAKI K., MATSUKI N., SHINNO H., FUJIOKA H., OSHIMA M. and KOINUMA H., *Bull. Mater. Science*, (1999) 22,3, 729-733
- [2] - FUJIMOTO K., SOGAWA Y., SHIMA K., KUMAGAI K., HAMAKAWA Y., KONAGAI M., MATSUNAMI H., UMENO M., *Solar energy mat. & solar cells* (1994) 34,1&4, 193-199
- [3] - AKA B., " Thèse de l'Université Louis Pasteur - Strasbourg 1 ", (Avril 1989) CRN/CPR 89-02, n° d'ordre 607
- [4] - MURANAKA Y., MOTOOKA T., LUBBEN D. and GREENE J.E., *J. Appl. Phys.* (1989) 66,2, 910
- [5] - FUCHS C., BOCH E., FOGARASSY E., AKA B. and SIFFERT P., *Material Research Society proceedings*, Boston-USA (1988) 101,361-365
- [6] - BOCH E., " Thèse de l'Université Louis Pasteur - Strasbourg 1 ", (Octobre 1990) CRN/CPR 90-05, n° d'ordre 905
- [7] - TAGUSHI T., MORIKAWA M., HIRATSUKA Y. and TOYODA K., *Appl. phys. Lett.* (1986) 49, 15, 971
- [8] - MURANAKA Y., MOTOOKA T., LUBBEN D. and GREENE J.E., *J. Appl. Phys.* (1989) 66, 2, 910

- [9] - ZARNANI H., DEMIRYONT H. and COLLINS G. J., *J. Appl. Phys.* (1986) 60,7, 2523-2529
- [10] - YOSHIKAWA A. and YAMAGA S., *Jpn. J. Appl. Phys.* (1984) 23,2, pp L91-L93
- [11] - KUMEDA M., OTSUBO S., YOKOYA N. and SHIMIZU T., *Thin Sol. Films* (1988) 167, 23-26
- [12] - YAMADA A., KONAGAI M. and TAKAHASHI K., *Jpn. J. Appl. Phys.* (1985) 24, 12, 1586-1589
- [13] - PAESLER M. A., ANDERSON D. A., FREEMAN E. C., MODDEL G. and PAUL W., *Phys. Rev. Lett.* (1978) 41, 1492
- [14] - STOQUERT J.P., HAGE-ALI M., REGOLINI J.L., GANTER C. and SIFFERT P., in " *E-MRS Proceedings* ", Strasbourg (june 1986) Vol X, 159-166, les éditions de physique, Paris.
- [15] - AKA B. and TROKOUREY A., *J. Soc. Ouest Afr. Chim.* (2000) 009, 27-41
- [16] - MEUNIER M., FLINT J. H., HAGGERTY J. S. and ADLER D., *J. Appl. Phys.* (1987) 62, 7, 2822-2829
- [17] - AKA B., *Physical & Chemical News*, printed in MAROC, (2001) 1, 47-55
- [18] - AKA B., *J. Soc. Ouest Afr. Chim.*, (2000) 010, 119-139
- [19] - KAMIMURA T. and NOZAKI H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, (1987) 26,10, L1573-L1575
- [20] - SHIRAFUJI J., KUWAGAKI M., SATO T. and INUISHI Y., *Jpn. J. Appl. Phys.* (1984) 23,10, 1278-1286
- [21] - CRANDALL R. S., *Phys. Rev. Lett.* (1980) 44, 749
- [22] - JIANHUA Z., AIHUA W. and GREEN M., *Progress in photovoltaics* (1999) 7,6, 471-474
- [23] - MARFAING Y., *Systèmes solaires (revue)*, (2000) 136, 15-20