

**PROPRIETES STRUCTURALES ET OPTO-ELECTRONIQUES
DE COUCHES MINCES DE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE
(a-Si:H) DEPOSEES PAR LA METHODE Hg-PHOTO-CVD**

Boko AKA

*Département des Sciences et Technologie / Ecole Normale Supérieure - Abidjan
22 BP 1561 Abidjan 22 ; Côte d'Ivoire*

(Reçu le 14-02-2000 - Révisé le 02-10-2000)

Summary : Structural and opto-electrical properties of amorphous silicon (a-Si:H) films prepared by the Hg-photo-CVD method.

Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) films have been prepared by mercury-photo-sensitized decomposition of monosilane gas. The films were characterized in relation with the temperature of the substrate T_s in the range of 100 to 400°C, by infrared absorption spectroscopy (IR), Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA), Scanning Electronic Microscopy (SEM) photographs, optical band gap, dark and photoconductivity.

These analyses showed that the best performance are obtained for T_s near 280 °C.

Key-Words : Silane, Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H), Chemical Vapor Deposition (CVD), Optical band gap, Conductivity

I - INTRODUCTION

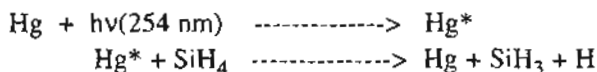
Pendant longtemps, on a cru à l'impossibilité de doper le silicium amorphe à cause de la forte densité d'états dans la bande interdite, ce qui bloque le niveau de Fermi dans la bande interdite, rendant ainsi difficile tout dopage par impuretés substitutionnelles.

Cependant, l'effet photovoltaïque observé dans le silicium amorphe contenant une certaine quantité d'hydrogène (a-Si:H) dans les années 1970 allait susciter un intérêt sans cesse croissant^[1].

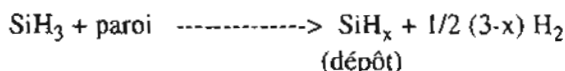
Le silicium amorphe hydrogéné peut être obtenu par plusieurs techniques telles que la décharge luminescente (glow discharge), la pyrolyse ou dépôt chimique en phase vapeur CVD (> 600 °C), la pulvérisation cathodique (sputtering) et, plus récentes, les techniques photoassistées (photo-CVD) qui utilisent l'effet des photons pour induire la décomposition d'un gaz réactif.

La méthode adoptée dans ce travail dite Hg-Photo-CVD utilise la radiation 254 nm émise par une lampe à mercure sous faible pression pour exciter les molécules du gaz SiH_4 en présence de vapeur de mercure. Compte tenu de la faible absorption des molécules SiH_4 à cette longueur d'onde, les atomes de mercure servent de sensibilisateurs dans la réaction de photodécomposition de SiH_4 .

Réactions d'initiation :



Après quelques réactions en phase gazeuse, une rupture à la surface conduit au dépôt du silicium amorphe :



x étant un coefficient stoechiométrique.

De nombreuses études sur le processus de croissance du film ont été menées et il en ressort qu'une des principales caractéristiques de cette méthode est l'observation d'un état photostationnaire ; toutefois les rendements de silicium déposés sont meilleurs aux pressions faibles ($P \approx 1 \text{ Torr}$) [2-5].

II - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous présentons à la Figure 1 le schéma du montage de la technique Hg-Photo-CVD.

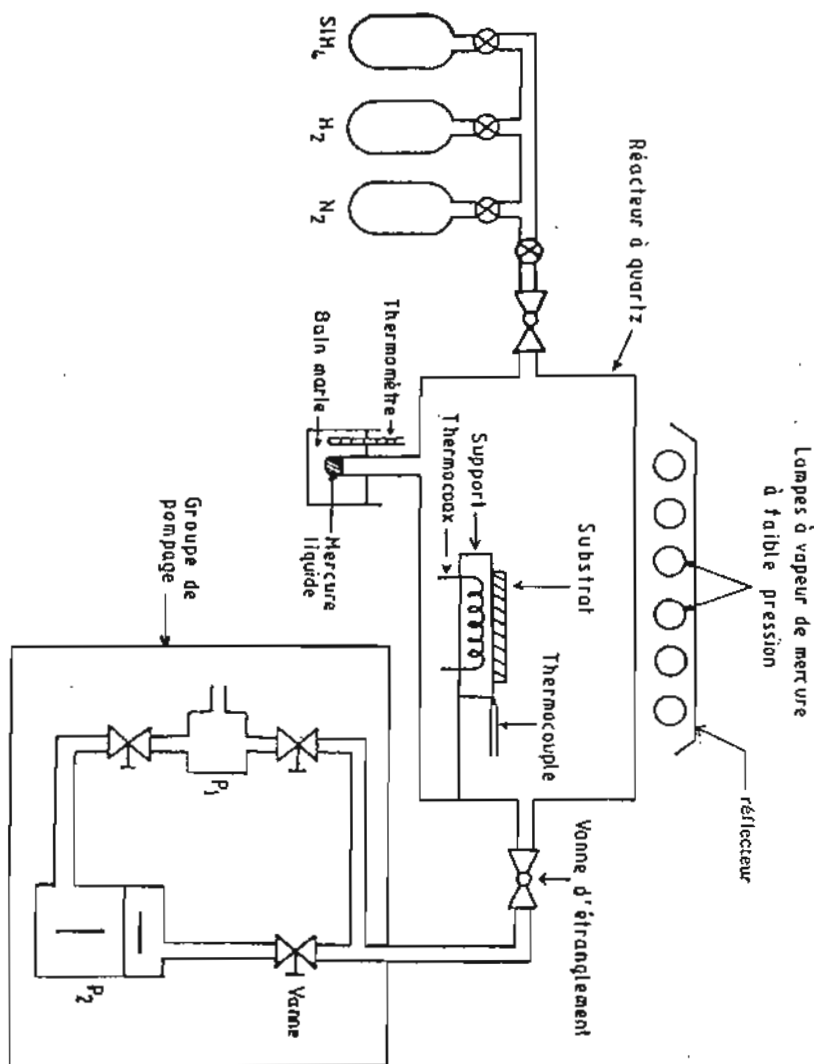


Figure 1 : Schéma du montage Hg - photo -CVD ;
 P_1 = pompe primaire et P_2 = pompe secondaire

Les substrats sur lesquels sont déposés les films a-Si:H sont le verre coming 7059 pour les mesures optiques et électriques et le silicium cristallin CZ (5 Ω cm, <100>) pour les analyses dans l'infrarouge et par ERDA. La température du substrat T_s est le seul paramètre en fonction duquel sont réalisés les dépôts.

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

Température du substrat	$T_s = 100 - 400^\circ\text{C}$
Intensité lumineuse	$2\text{mW}/\text{cm}^2$
Température de vapeur de mercure	$T_{\text{Hg}} = 50^\circ\text{C}$
Pression de silane	$P(\text{SiH}_4) = 5 \text{ Torr}$
Débit (flux) de gaz	$F = 1 \text{ sccm}^*$
Vide résiduel	$P = 10^{-6} \text{ Torr}$

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

III - ANALYSE STRUCTURALE

Le matériau déposé est caractérisé par diverses techniques afin de déterminer sa constitution chimique et sa morphologie.

3. 1 - Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

C'est une méthode optique non destructive qui permet l'étude des modes de liaison présents dans un matériau. Le spectre des échantillons déposés à différentes températures de substrat T_s est présenté à la Figure 2.

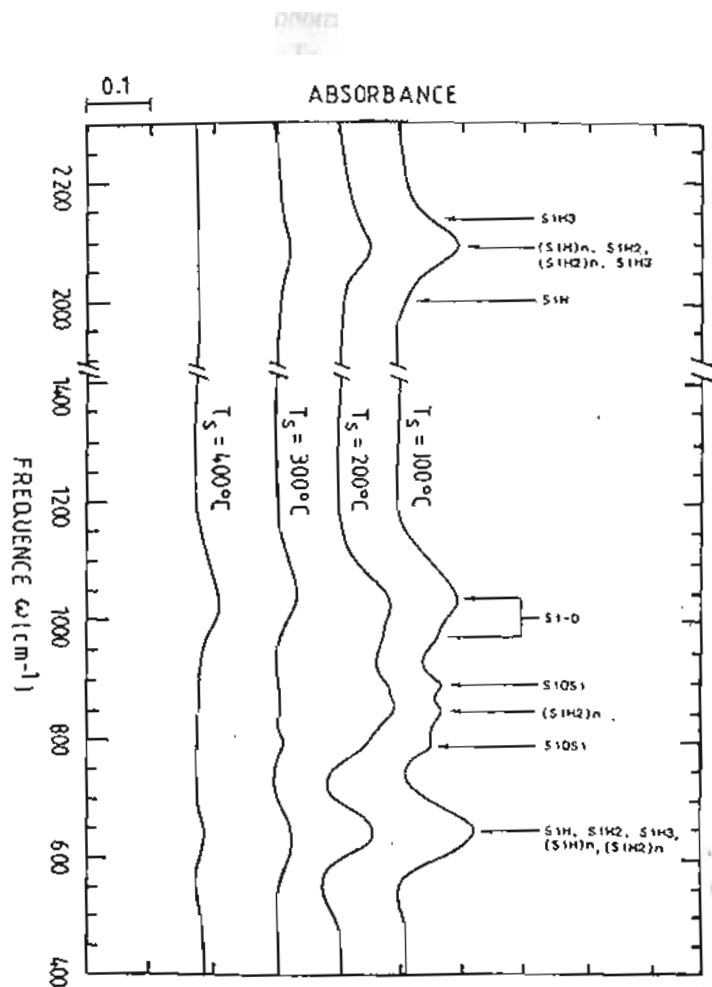


Figure 2 : Spectre d'absorption IR des couches déposées à différents T_s

La position des pics d'absorption montre la présence des liaisons Si-H, SiH₂, (SiH)_n, (SiH₂)_n et SiH₃. Toutes ces liaisons silicium-hydrogène apparaissent pour les dépôts à Ts = 100 °C ; cependant au fur et à mesure que Ts augmente la structure est modifiée car à partir de Ts = 300 °C, le pic à 2090 cm⁻¹ attribué à (SiH)_n, SiH₂, (SiH₂)_n et SiH₃ n'apparaît pratiquement plus et on peut donc conclure que le pic observé à 640 cm⁻¹ est essentiellement dû à Si-H : la liaison Si-H étant connue comme la plus stable des diverses configurations silicium-hydrogène.

Des liaisons Si-O observées autour de 1000 cm⁻¹ montrent la présence de quelques impuretés oxygènes plus significatives aux faibles Ts ; ceci peut être attribué à une décomposition partielle de l'huile fomblin (composée essentiellement de C₃F₆O et COF₂) imbibée sur les parois internes du réacteur afin de maintenir une bonne transmission pendant toute la durée de l'éclairage.

3. 2 - Analyse par la détection des noyaux de recul (ERDA)

La technique ERDA est basée sur l'interaction d'un faisceau d'ions issus d'un accélérateur avec une cible ; des particules mono énergétiques E₀ incidentes provoquent le recul des atomes de la cible dont l'énergie E, liée à leur profondeur, est mesurée par un détecteur [6].

Dans le cas présent l'analyse, effectuée au moyen d'un accélérateur type Van De Graaff 7 MeV, utilise l'une des résonances de la réaction nucléaire ¹H (¹⁵N, 4He γ ¹²C entre protons et ions ¹⁵N⁺ qui donne une particule α (4He) et un rayonnement γ : la quantité de rayonnement γ produits étant proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène présents dans la cible. Elle 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. Les résultats ainsi obtenus pour les différentes couches sont présentées à la Figure 3.

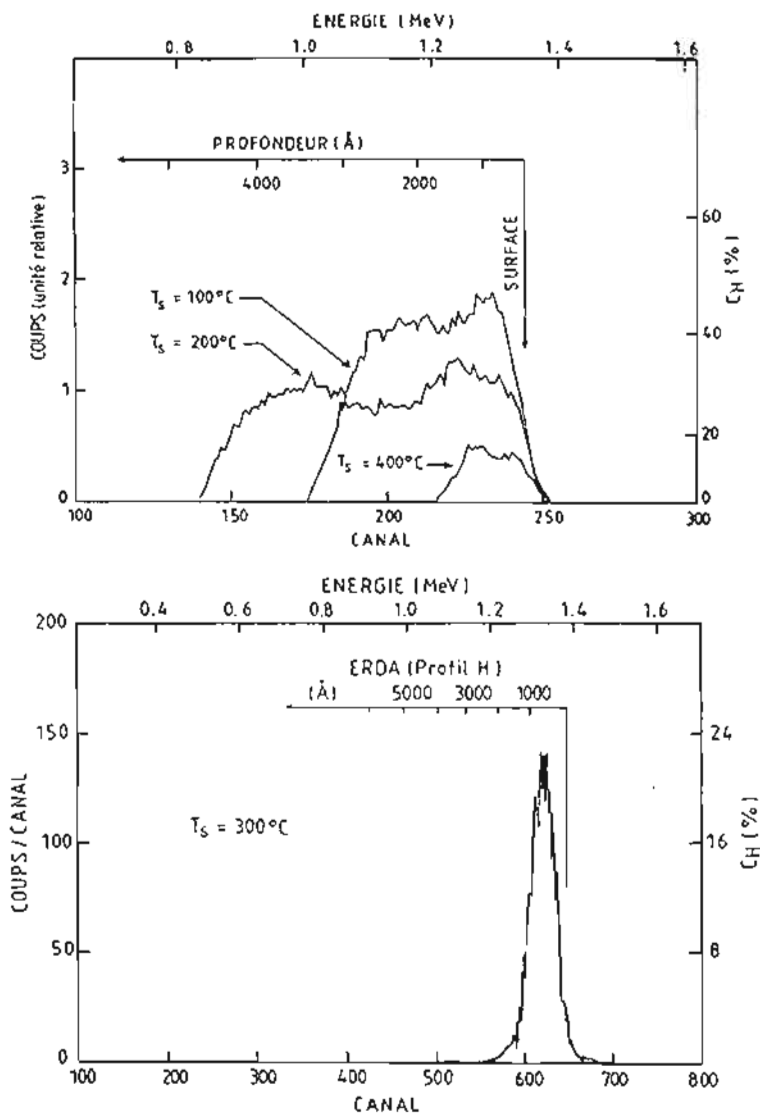


Figure 3 : Profils ERDA de distribution en profondeur de la teneur en hydrogène pour différentes T_s

Les teneurs en hydrogène des films sont rassemblées sur la Figure 4 ; les couches sont fortement hydrogénées avec un taux d'hydrogène ($C_H = [H] / [Si]$) de 42 % à $T_s = 100$ °C et 13 % à $T_s = 400$ °C ; ceci pourrait être attribué au faible débit gazeux utilisé et de surcroît à pression réduite, qui favorise une meilleure diffusion des espèces chimiques gazeuses, essentiellement SiH_2 ou SiH_3 vers le substrat.

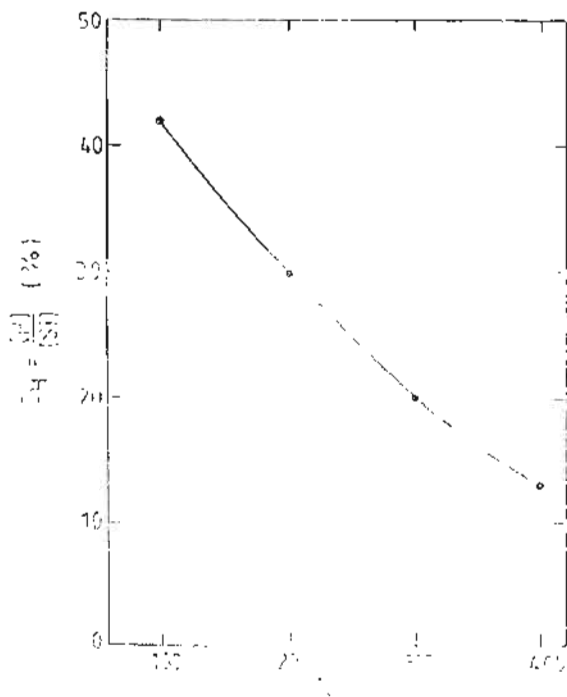


Figure 4 : Evolution de la teneur en hydrogène en fonction de T_s

3. 3 - Aspect morphologique des couches

Les conditions expérimentales, notamment la température de substrat T_s , influent également sur la structure morphologique des couches déposées. Ces dernières ont été analysées au moyen du microscope électronique à balayage (SEM).

Des expériences réalisées à la fois au moyen du microscope électronique à transmission (TEM) et à balayage (SEM) ont montré que la structure physique des couches dépend de la rugosité du substrat; ainsi des substrats rugueux seraient responsables d'une croissance colonnaire conduisant à des dépôts non uniformes et inhomogènes. On observe sur les images SEM des échantillons

(Figures 5 A, B, C, D) que leur homogénéité de surface croît avec T_s en plus de la disparition progressive des boursouflures [7-9].

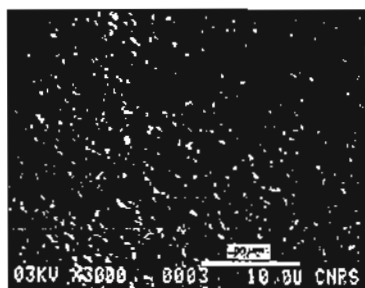


FIG. V. A $T_s = 100^\circ\text{C}$

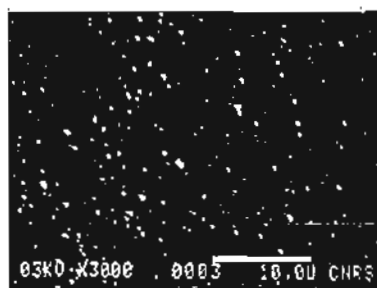


FIG. V. B $T_s = 200^\circ\text{C}$

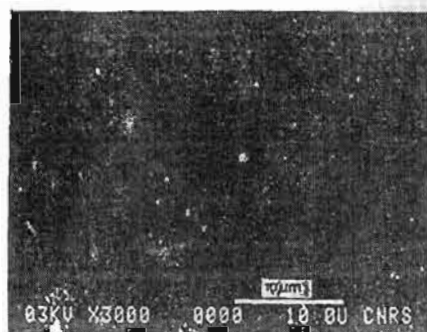


FIG. V. C $T_s = 300^\circ\text{C}$

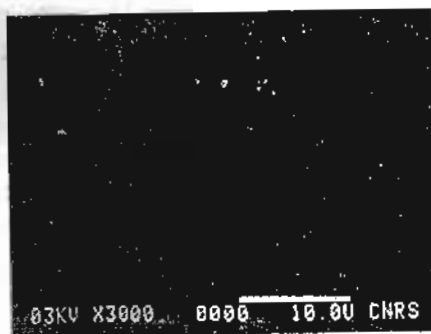


FIG. V. D $T_s = 400^\circ\text{C}$

Figure 5 : (A,B,C,D.) Photographies SEM des couches a-Si:H

IV - CARACTERISATION OPTIQUE

4.1 - Spectres d'absorption $\alpha(\gamma)$

Les spectres de réflexion $R(\lambda)$ et de transmission $T(\lambda)$ respectivement sous incidence quasi-normale et normale ont été mesurés au moyen d'un spectrophotomètre Beckman à double faisceau (UV 5270) pouvant couvrir le domaine spectral de 0,25 à 3 μm .

Ces spectres présentent des oscillations vers le proche IR dues aux réflexions multiples aux interfaces air/film et film/substrat dont on se sert pour déterminer l'indice de réfraction n connaissant l'épaisseur d .

$$n d = 2 p \lambda / 4 \quad \text{pour un maximum}$$

$$n d = (2p + 1) \lambda / 4 \quad \text{pour un minimum}$$

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

Les expressions de R et T sont utilisées dans la pratique moyennant quelques approximations, selon qu'on se trouve dans une zone spectrale

de faible ($k \ll 1$) ou de forte absorption; ainsi, autour de l'absorption fondamentale, l'expression de la transmission se réduit à [11-13] :

$$T(\lambda) = \frac{16 n_o n_s (n \leq + k \leq) e^{-\alpha d}}{[(n_o + n)^2 + k^2] [(n_s + n)^2 + k^2]}$$

où $\alpha = 4 \pi k / \lambda$ est le coefficient d'absorption de a-Si:H ; $n_o = 1$ 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 :

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

k étant le coefficient d'extinction de la couche a-Si:H. Ce procédé permet de déterminer le spectre d'absorption $\alpha(\lambda)$ que nous comparons avec celui du silicium cristallin (c-Si)

(Figure 6) .

On constate que $\alpha(\lambda)$ croît avec T_s et que les dépôts à 300 et 400 °C sont environ 10 fois plus absorbants dans le visible que le silicium cristallin.

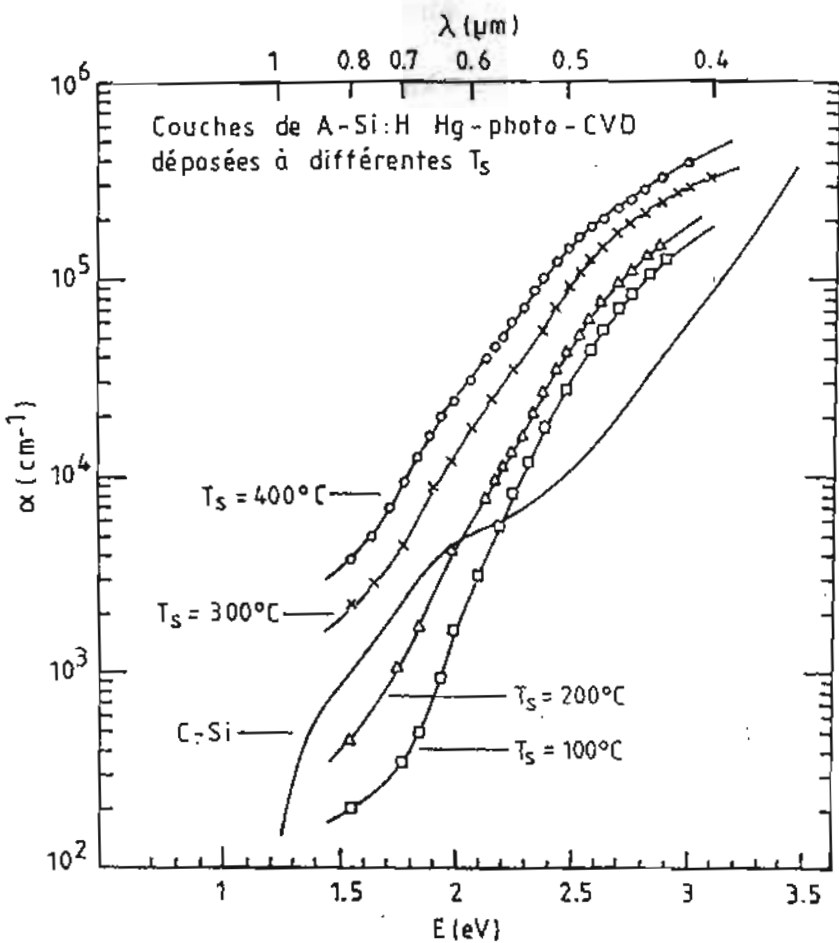


Figure 6 : Spectre d'absorption des couches a-Si:H déposées à différentes T_S , comparé à celui du silicium monocristallin (c-Si)

4. 2 - Le gap optique E_g

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

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

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 :

$$(\alpha E)^{1/2} = B (E - E_g),$$

B étant une constante de proportionnalité.

Le tracé de la courbe $(\alpha E)^{1/2} = f(E)$ (Figure 7) permet de déterminer le gap optique des différents échantillons qui varie de 2.2 à 1.58 eV lorsque T_s passe de 100 à 400 °C respectivement.

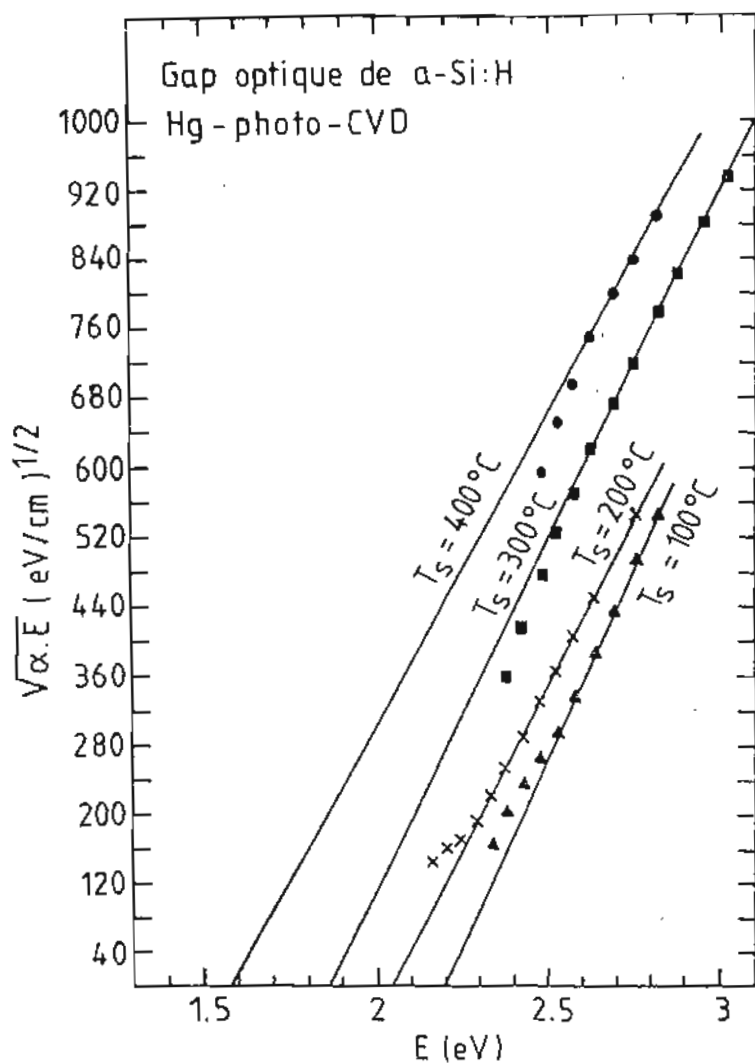


Figure 7 : Détermination du gap optique

En se référant aux résultats de l'analyse structurale, il ressort que E_g croît avec le taux en hydrogène dont la valeur élevée est caractéristique des couches de qualité moindre.

Les Figures 8A et 8B montrent l'évolution de E_g avec T_s et CH.

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 (3.06 eV) étant plus stable que la liaison Si-Si (1.94 eV).

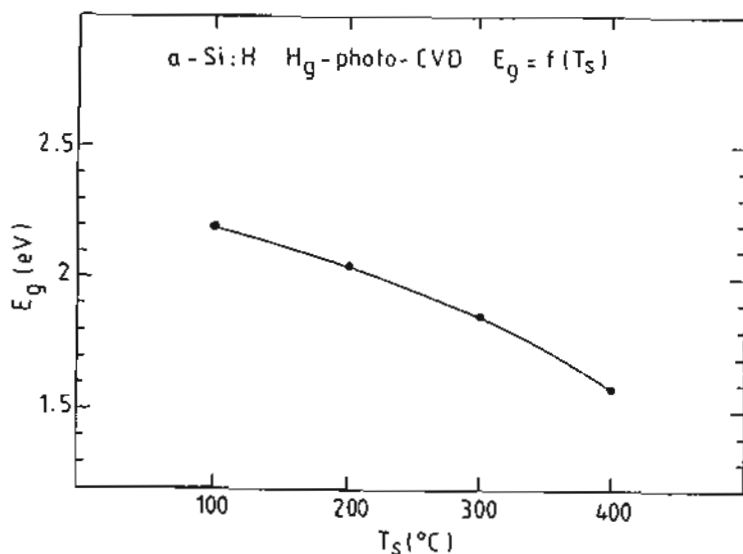


Figure 8 A : Evolution du gap optique avec la teneur en hydrogène

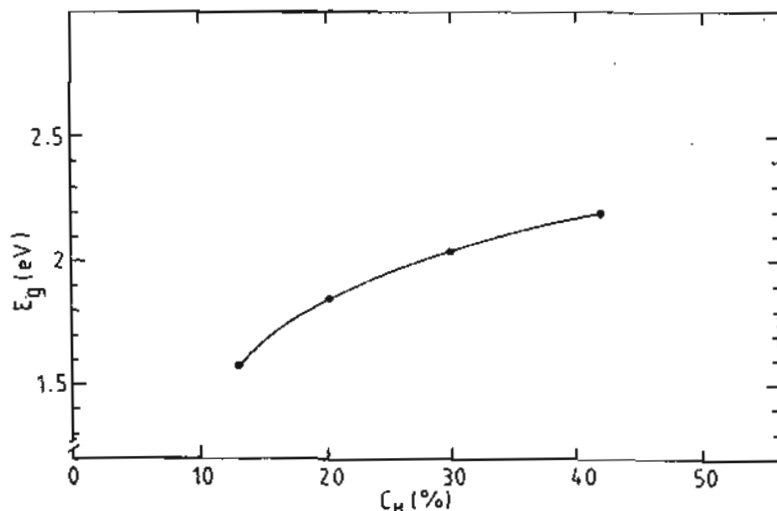


Figure 8 B : *Evolution du gap optique en fonction de T_s*

V - CARACTERISATION ELECTRIQUE

5.1 - Conductivité à l'obscurité : σ_{obs}

La configuration coplanaire a été utilisée en réalisant deux contacts ohmiques en aluminium par évaporation sur la face a-Si:H des films. Les mesures, effectuées à l'air, donnent les résultats présentés à la Figure 9 : la conductivité croît de 4×10^{-9} à $2 \times 10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$ lorsque T_s passe de 100 à 400 °C respectivement ; ceci serait dû à la baisse du taux d'hydrogène et le changement consécutif de la densité d'états dans la bande interdite quand T_s augmente.

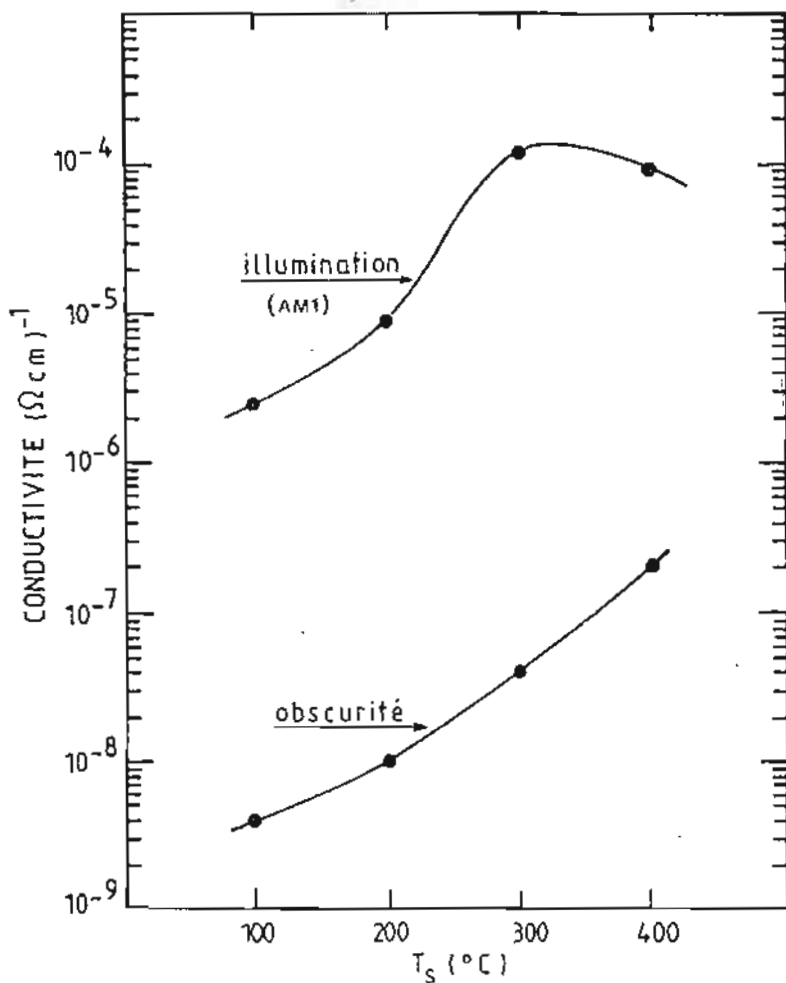


Figure 9 : Conductivité à l'obscurité (σ_{obs}) et conductivité à l'éclairage (σ_{phot}) pour des échantillons α -Si:H déposés à différentes T_s

5.2 - Photoconductivité : σ_{phot}

Elle a été mesurée pour chacun des échantillons dans les conditions d'éclairage air mass 1 ($AM\ 1 \approx 100\ \text{mW} / \text{cm}^2$) (Figure 9).

(phot croit avec T_s avec toutefois une tendance à la baisse au-delà de $T_s = 300\ ^\circ\text{C}$. La même allure est observée pour le rapport $\sigma_{\text{phot}} / \sigma_{\text{obs}}$, appelé photosensibilité dont le maximum ($\approx 3 \times 10^3$) déduit de la courbe, se situe autour de $280\ ^\circ\text{C}$ (Figure 10). Cette zone de température de dépôt (200 à $300\ ^\circ\text{C}$) a été observée comme étant celle qui correspond à de meilleures propriétés générales des couches a-Si:H [5,10].

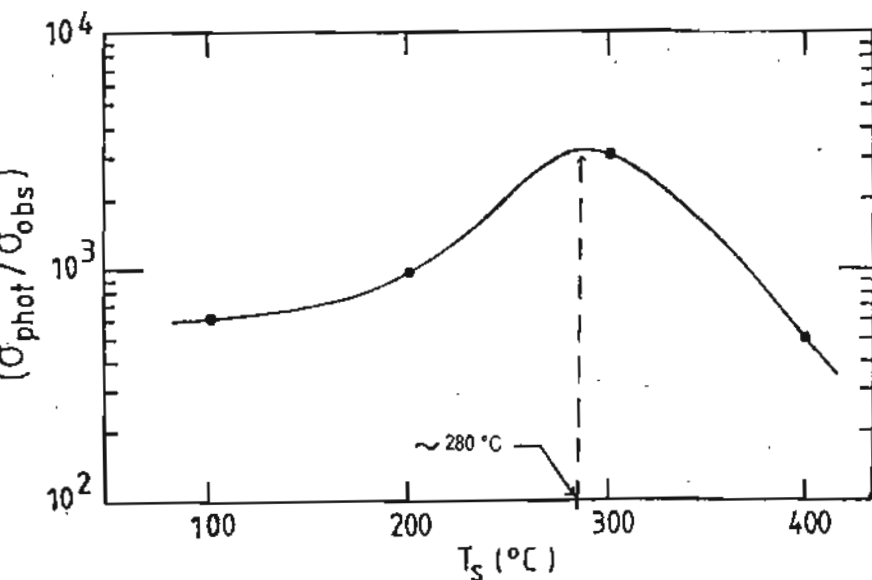


Figure 10 : Photosensibilité des échantillons a-Si:H en fonction de T_s

VI - CONCLUSION

Parmi les nombreuses techniques de dépôt de a-Si:H, la méthode Hg-photo-CVD présente l'avantage d'utiliser des photons pour induire la décomposition du gaz réactif évitant ainsi les espèces chargées susceptibles de provoquer des dommages sur le dépôt. Du fait que l'expérience se déroule à une température relativement basse du substrat réduit également les défauts liés aux contraintes thermiques.

Les couches déposées à 280 °C sont très homogènes, avec un taux d'hydrogénation voisin de 20 %, un gap optique proche de 1.8 eV et une meilleure photosensibilité de plus de 10³.

REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de PHysique & Applications des Sémiconducteurs (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] - SPEAR W. E. and LE COMBER P. G., *Phil. Mag.* (1976) 33, 935
- [2] - AKA B., FUCHS C., FOGARASSY E. and SIFFERT P. *Evidence of a photostationary state during the mercury photosensitized decomposition of SiH₄*. E-MRS proceedings, Strasbourg (June, 1987), Vol XV, p. 147 - 152, Les Editions de physique, Paris.
- [3] - PERRIN J. and BROEKHUIZEN T. *Surface reaction and recombination of the SiH₃ radical on hydrogenated amorphous silicon*. *Appl. Phys. Lett.* (1987) Vol 50, n° 8, p. 433 - 435.
- [4] - AKA B. and TROKOUREY A. *Mesure des pressions partielles des constituants gazeux résultant de la décomposition de SiH₄ ou de Si₂H₆*. *J. Soc. Ouest Afr. Chim.* (2000) 009, 27-41
- [5] - SAITOH T., MURAMATSU S., SHIMADA T. and MIGITAKA M. *Optical and electrical properties of amorphous silicon film prepared by photochemical vapor deposition*. *Appl. Phys. Lett.* (1983) Vol 42, n° 8, p. 678 - 679.
- [6] - STOQUERT J. P., HAGE-ALI M., REGOLINI J. L., GANTER C. and SIFFERT P.; *Hydrogen profiling in amorphous silicon*. E-MRS Proceedings, Strasbourg (June 1986), Vol X : Advanced materials for telecommunication, p. 159 - 166. Les éditions de physique, Paris.
- [7] - CHEVENAS-PAULE A. *Experimental determination of structure, in "Semiconductors and Semimetals, (1984) Vol 21 : Hydrogenated amorphous silicon, part A : preparation and structure"*, edited by J.I. PANKOVE, Academic Press, p. 247 - 250
- [8] - KNIGHTS J. C. *Growth morphology and defects in plasma-deposited a-Si:H films*, *J. Non-Cryst. Solids*, (1980) n°35 & 36, p. 159 - 170

[9] - TSAI C. C., KNIGHTS J. C., CHANG G. and WACKER B. *Film formation mechanisms in the plasma deposition of a-Si:H*, J. Appl. Phys. (1986) Vol 59, n° 8. p. 2998 - 3002.

[10] - YOSHIKAWA A. and YAMAGA S. *Growth of hydrogenated amorphous silicon films by ArF excimer laser photodissociation of disilane* ; Jpn. J. Appl. Phys. (1984) Vol 23, n° 2, p. L91 - L93.

[11] - AKA B. *Photodécomposition du monosilane sensibilisée au mercure (Hg-Photo-CVD): Application au dépôt en couches minces de a-Si:H*, Thèse de l'Université Louis Pasteur - Strasbourg 1, (Avril 1989), CRN/CPR 89-02, n° d'ordre 607.

[12] - MANIFACIER J. C., GASLOT J. and FILLARD J. P. *A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film*. Journal of physics E : scientific Instruments. (1976) Vol 9, p. 1002 - 1004.

[13] - HEAVENS O. S. *Measurement of optical constants of thin films*, in " Physics of thin films " (1964) Vol 2, p. 193 - 238, Academic Press (New York), Ed. G. HASS and R. E. THUN