



Faculté des Sciences

Département de physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Science

THEME

*Contribution à l'étude des propriétés du silicium
microcristallin*

Option: Physique de la Matière Condensée

Présentée

Par

HAMIDA AYED

Devant le Jury:

Président	Belkhir Hafid	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
Rapporteur	Mahdjoubi Liamine	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
Examineur	Otmani Amara	Professeur	Université 20 Août 1955 Skikda
Examineur	Dib Djalel	Professeur	Université El Arbi Tebessi Tebessa

DEDICACES

Toi qui n'a cessé de m'encourager et de me donner de bonnes leçons dans tous les domaines de la vie pour analyser les problèmes.

Toi qui n'a cessé de me conseiller et de me guider dans la bonne voie

*A toi: **Père**, je dédie cette thèse.*

Toi qui n'as pas cessé une minute de me couvrir d'affection et de tendresse.

Toi qui m'a réservé énormément de patience et m'a beaucoup soutenue moralement.

*A toi **Mère**, je dédie cette thèse.*

*Je dédie cette thèse à vous deux : **Père** et **Mère** en guise d'amour et d'affection, que dieu vous garde.*

*Je dédie cette thèse à mes chers défunts oncles (**Azzedine** et **Tahar**).*

*En souvenir des meilleurs moments que nous avons partagés ensemble au soutien moral que tu m'as témoigné cher **Azzedine** et à ton humour si fin qui est venu égayer mes journées les plus pénibles. Autant de phrases aussi expressives soient elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouvais pour vous.*

Je vous dédie aujourd'hui ma réussite. Que Dieu le miséricordieux vous accueille dans son éternel Paradis

*Je dédie cette thèse à mes très chères **Sœurs** et **Frères** et toute ma famille.*

Oh! Je ne peux vous oublier mes amis, vous qui m'avez comprise, aimée, réconfortée.

Remerciements

Ce travail a été effectué au niveau du groupe **Cristaux et Couches Minces (CCM)** du **Laboratoire d'Etude des Surfaces Interfaces de la Matière Solide (LESIMS)**, faculté des Sciences, département de physique, dirigé par Monsieur le Professeur **Liamine.Mahdjoubi**. Du point de vue élaboration, Il consiste en la réalisation de deux types d'échantillons constitués entre autres de couches de silicium microcristallin. Ces dernières ont été réalisées en salle blanche par le **Groupe de Microélectronique GM-IETR**, de l'Université **RENNES I**, (France), sous la direction de **Monsieur le professeur Tayeb Mohammed Brahim** que je remercie vivement et toutes les personnes de **Rennes** qui ont participé de près ou de loin à cette coopération. Je citerai en particulier **Mme Pr.F. Lebihan**.

Tout d'abord, je voudrais témoigner ma reconnaissance au Professeur **L. Mahdjoubi**, qui a encadré ce travail dans un esprit de confiance et d'amitié. Je le remercie particulièrement de m'avoir procuré soutien et disponibilité permanentes pour les séances de travail tout le long de cette thèse.

Que Monsieur le Professeur **N. Benslim** trouve ici l'expression de ma sincère considération pour tous les efforts qu'il a consentis pour corriger et apporter un plus à la qualité de cette thèse de Doctorat.

Je tiens particulièrement à faire à part à Monsieur **H. Belkhir** Professeur à l'université **Badji Mokhtar-Annaba** de ma profonde considération pour avoir eu le temps d'examiner ce travail et l'honneur de présider le jury de soutenance.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **A.Otmani**, professeur à l'université **20 Août 1955 Skikda** de me faire l'honneur de participer à ce jury malgré sa tâche de vice recteur.

Ma profonde gratitude revient également à Monsieur **D. Dib**, Professeur à l'université de **El Arbi Tebessi Tebessa** d'avoir accepté de faire l'honneur de faire partie du jury de soutenance de thèse de Doctorat.

Je tiens à saluer courtoisement Professeur **Safia ALLEG** de l'Université **Badji Mokhtar de Annaba** qui a toujours été à mes côtés et m'a soutenue d'une manière inconditionnelle.

Je voudrais également remercier **N. Kamoun**, Directrice de Laboratoire qui m'a accueilli pendant un mois dans son groupe «Laboratoire de Physique de la Matière Condensée» à la **Faculté des Sciences de Tunis - Université de Tunis El Manar**. Je lui suis reconnaissante pour l'accueil qu'elle m'a réservé ainsi que pour son encadrement et son implication dans la collaboration qu'elle a initié avec **Pr S. Alleg**.

Toute mon amitié à Monsieur **M-S. Aida** Professeur à l'université avec qui j'ai eu tant de discussions fructueuses. Je n'oublie pas, **Dr H.Belkhalifa**, **A. Hafidala** et **F. Hannini** qui m'ont beaucoup aider.

Je remercie également tous les membres de l'équipe **LESIMS** pour la bonne ambiance de travail au laboratoire. Mes remerciements vont particulièrement à **N. Benslim**, **L. Bechiri**, et **M. Benabdslem**

Mes remerciements vont aussi vers Monsieur S.Fekra, Recteur de l'université de El Arbi Tébessi Tébessa et les représentants des différentes structures, Monssieurs, El ouafi, S. Nouioua et Ghoudelbourk, Sihem, Doyen de la faculté et chefs de département, qui m'ont beaucoup facilité le travail et qui m'ont merveilleusement accueillie au sein de l'Université de Tébessa.

Je remercie aussi mes amis qui ont toujours été présents lorsque j'ai eu besoin d'eux en particulier : Razika, Saida, Naima.

Je tiens à remercier infiniment mes très chères Parents, mes Sœurs, mes Frères et toute ma famille pour le soutien et les conseils durant toute la période de la préparation de ma thèse en particulier à Mehdi et ma Sœur Souad et son mari Rachid. Je remercie enfin tous ceux qui ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

ملخص

السليكون في الحالة البلورية المجهرية ($\mu\text{-Si}$) وضع تحت دراسة مكثفة وذلك بسبب قدرة تطبيقه في تكنولوجيا الخلايا الشمسية و شاشات الفيديو. عينتين **A** و **B** حضرت بطريقتين لدراسة الخواص الكهروضوئية. العينات (**A**) عبارة عن طبقات رقيقة ($\mu\text{-Si}$) وضعت فوق مساند زجاجية تحت درجة حرارة 165°C . الأخرى (**B**) عبارة عن وصلات شوتكي (**Au - Polysi**) رقيقة السمك. لتحسين الخواص البلورية المجهرية نميح الخليط الغازي (SiH_4 و H_2) مع الأرجون. إضافة هذا العنصر في عملية التحضير بطريقة (**PECVD**) يحسن الحالة البلورية للطبقات، و ينقلها من الحالة الخظرية إلى الحالة البلورية. نتائج رامون أثبتت تحسين أفضل للتبلور و ذلك بزيادة تدفق الأرجون. أظهرت الدراسة الطبقيّة للأشعة تحت الحمراء أن الهيدروجين له رابطة مع ذرة السلكون من الشكل (**SiH**) عند 2100 cm^{-1} سمحت لنا هذه الطريقة بتحديد تركيز الهيدروجين. عند زيادة تركيز الأرجون لاحظنا زيادة العيوب بنقصان كمية الهيدروجين. موازياً لهذه الدراسة قمنا بتحضير و صلات شوتكي. إستغلال المنحنيات (**I - V**) سمحت لنا بتعيين معامل الجودة **1,34** و ارتفاع الحاجز **0,74 eV**. القياسات لسعة المكثفة (**C**) بدلالة التواترات (**V**) سمحت لنا بتحديد الكثافة (N_d). دراسة العيوب للوصلة **Schottky** بطريقة (**A - S**) أظهرت لنا وجود خمسة (**05**) مستويات عميقة. استغلال منحنيات **Arrhenus** الناجمة سمحت لنا بحساب طاقة هذه المستويات و التي تقدر ب **0,46 eV**.

الكلمات المفتاحية

عملية التحضير (**PECVD**)، ((LPCVD))، السليكون ($\mu\text{-Si}$)، السليكون (Poly-Si)، وصلات شوتكي، العيوب في السليكون.

Résumé

le silicium microcristallin apparaît comme l'un des semi-conducteurs les plus prometteurs dans la technologie des cellules solaires en couche mince et des écrans vidéo plats. Deux types d'échantillons A et B ont été préparés avec la méthode PECVD et LPCVD respectivement : les échantillons (A) sont des couches minces de ($\mu\text{-Si}$) déposées sur des substrats de verre à une température de 165°C . Les deuxièmes sont des diodes Schottky or-silicium polycristallin (Au-Poly-Si) en couches mince.

Dans le but d'améliorer les propriétés du silicium microcristallin on dilue le mélange gazeux (SiH_4 et H_2) avec l'argon. L'ajout d'argon (Ar) dans le procédé de dépôt PECVD améliore la cristallinité des couches, il engendre une transition de phase amorphe- microcristallin. Les résultats Raman ont montrés une meilleure amélioration de la cristallinité de la couche quand on augmente le débit d'argon. L'étude par spectroscopie IR à montré que l'hydrogène est lié au silicium par une liaison de type hydride (Si-H_2) et mono-hydride (Si-H) aux environs de 2100 cm^{-1} . Quand le débit d'argon croît, les défauts augmentent et le taux d'hydrogène qui passive les défauts diminue. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de la fraction volumique de cristallites dans les couches.

Par ailleurs, les diodes Schottky ont été réalisées avec succès. L'exploitation des courbes I-V nous a permis de déterminer les valeurs du facteur d'idéalité et de la hauteur de barrières qui sont égales respectivement à 1.34 et 0.74eV . Les mesures de la capacité (C) en fonction de la tension appliquée nous a permis également de calculer la concentration de dopage N_d près de l'interface. L'étude des défauts des diodes Au- poly Si a été réalisée par l'admittance spectroscopie. Cette technique a révélé la présence de cinq niveaux profonds se comportant comme pièges dans la diode Schottky. L'exploitation des courbes d'Arrhenius nous ont aidés à calculer l'énergie des pièges qui est égale à 0.46 eV . Cet état est attribué au niveau donneur de l'or qui se produit de la diffusion des atomes d'or (Au) du contact métallique mentionné précédemment.

Des futurs travaux utilisés pour la mesure du profil d'or qui doit être effectués pour vérifier la diffusion de l'or.

Mots clé

Silicium Microcristallin, silicium polycristallin , les méthodes PECVD et LPCVD, Diode Schottky, Admittance spectroscopie, les pièges profonds dans le silicium.

Abstract

The microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si}$) is now under intense investigation because of its possible application in solar cells and flat video screens technologies. Two samples **A** and **B** were deposited by **PECVD and LPCVD** methods respectively. Samples **A** ($\mu\text{c-Si}$) were deposited on corning glass at a substrate temperature ($T_s=165^\circ\text{C}$). But samples **B** were Au-polySi Schottky diodes .

We have investigated the effect of Ar dilution on the growth process and the material properties of microcrystalline silicon. Addition Ar in the PECVD process, using H_2 and SiH_4 as reactant gases. However in our case the noble gas Ar is used in order to improve the net work structure by promoting growth at the initial stage of the deposition process reducing the amorphous interfacial layer and leading more rapidly to the columnar aggregation

Characterisation of these films with Raman spectroscopy revealed that Ar dilution of silane in PECVD endorses the growth of crystallinity. The hydrogen content in the films increases with increasing Ar dilution.

The diodes are used to characterise the silicon material. The expected doping value 0.74 eV and the value of factor ideality factor (1.34) were determined from the I-V measurements. However low doping N_d value was found near the interface. It was assumed due to the possible diffusion of Au atoms from the contacts or to oxygen diffusion from the ambience.

The known admittance spectroscopy technique was used to characterise the defect density in the upper half band gap. First measurements and analysis have shown the possibility to use this technique to check the conduction band tail as well as the deep defects. The slope of Arrhenus plot gives the energy position of the trap 0.46 eV. Future Au profile measurements have to be performed to check the Au diffusion.

Key word

The microcrystalline silicon, polycrystalline silicon, PECVD and LPCVD methods, admittance spectroscopy, The energy position of Silicon.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	a-Maille cubique conventionnelle de la structure diamant. b-Bandes d'énergie dans le silicium.	5
I.2	méthode de Czochralski.	5
I.3	Densité d'états en échelle logarithmique dans la bande interdite du silicium amorphe.	6
I.4	le silicium amorphe.	7
I.5	Représentation atomique à deux dimensions du silicium polycristallin	8
I.6	Représentation schématique d'un film de silicium polycristallin	9
I.7	Convention d'appellation en fonction de la taille des grains.	10
I.8	Schéma de la couche de silicium microcristallin.	11
I.9	Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.	12
I.10	Représentation des mécanismes généraux du dépôt chimique en phase vapeur	14
I.11	Principe général de fonctionnement de la pulvérisation cathodique	17
II.1	Niveaux énergétiques dans un métal et un semiconducteur	20
II.2	Niveaux d'énergie de la barrière Schottky à l'équilibre	21
II.3	Les niveaux d'énergie de la jonction métal-semi-conducteur $\phi_m \geq \phi_s$	22
II.4	Niveau d'énergie lorsque $\phi_m < \phi_s$	23
II.5	a- Diode Schottky sous polarisation directe. b- Diode Schottky sous polarisation inverse.	24
II.6	Intégrations successives de la densité de charge dans une diode Schottky de type N.	26

II.7	Mécanismes de transport des courants existants dans le contact Schottky polarisé avec une tension positive : (1) émission thermoionique, (2) effet tunnel, (3) recombinaison, (4) diffusion des électrons, (5) diffusion des trous.	27
II.8	Schéma montrant la façon de déduire: (a) le courant de saturation (b) le facteur d'idéalité n.	29
II.9	caractéristique $C^{-2} = f(V)$ d'un contact métal –semiconducteur idéal.	31
II.10	Répartition de charges d'une jonction M-S.	34
II.11	Jonction M-S avec un niveau profond: (a)Polarisation nulle, (b) Polarisation inverse.	35
II.12	Caractéristique $C^{-2} = f(V)$ d'un contact métal –semi-conducteur réel.	36
II.13	Schéma des bandes d'une jonction métal- semiconducteur en polarisation inverse ($V=V_{int}+V_{sc}$).	37
II.14	Différents niveaux extrinsèques dans le silicium.	38
II.15	Trafic des électrons entre les différents niveaux.	40
II.16	(a)- configuration réelle de la diode; (b)- schéma équivalent.	44
II.17	Diagramme Fresnel de l'admittance.	45
II.18	jonction M-S en présence d'un niveau de piège (E_T) et en polarisation inverse.	46
II.19	Variation de l'admittance additionnelle (G_T, C_T) normalisée, due aux pièges:(a) en fonction de la fréquence; (b) en fonction de la température.	50
III.1	la photo des couches du silicium microcristallin élaborée par PECVD.	53
III.2	Schéma du bâti de dépôt des couches de silicium microcristallin	53
III.3	Schéma des diodes Schottky Au- poly-Si.	55
III.4	Diodes Schottky Au- poly-Si.	55
III.5	Dispositif expérimental de la rétrodiffusion (μ -Raman) utilisé.	58
III.6	Dé-convolution du spectre Raman d'un échantillon de μ c-Si:H par trois contributions gaussiennes	59

III.7	Le Microscope électronique à balayage utilisé pour l'observation et l'analyse.	60
III.8	Placement de la diode dans le cryostat.	61
III.9	a- Schéma synoptique de la spectroscopie d'admittance. b- Appareillages de l'admittance spectroscopie du laboratoire LESIMS	62
VI.1	Spectre Raman d'un échantillon de $\mu\text{-Si}$: H par contributions gaussiennes	64
VI.2	Variation des spectres Raman en fonction de débit d'argon	65
VI.3	Images MEB des couches minces pour différents débits d'argon (a)- 20sccm, (b)- 60sccm	60
VI.4	Courbes des propriétés optiques: a-Transmission optique b-Coefficient d'absorption	67
VI.5	Variation du taux d'hydrogène en fonction du débit d'argon (Ar)	68
VI.6	Variation du gap optique et du taux d'hydrogène en fonction du débit d'Argon.	70
VI.7	Variation de la résistivité et du taux d'hydrogène en fonction du débit d'Argon.	71
VI.8	Variation de l'énergie d'activation en fonction du débit d'Argon	72
VI.9	Variation de la conductivité sous obscurité et sous éclaircissement en fonction du débit d'Argon	73
VI.10	Caractéristiques I-V d'une diode Schottky Au-(poly-Si): a -Polarisation directe b -Polarisation inverse	74
VI.11	Caractéristiques I-V d'une diode Schottky Au-(poly-Si)	74
VI.12	Variation de C^{-2} en fonction de la tension appliqué V	77
VI.13	La courbe de la conductance G et la capacité C en fonction de la température	79
VI.14	La courbe de G-F à différente température	80
VI.15	Modèle proposé des résidences énergétiques des cinq défauts.	81
VI.16	Un exemple de courbe d'Arrhenius $\frac{e_i}{Tm_i^2}$ en fonction $\frac{1000}{Tm_i}$ du P 5.	82

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
II.1	les travaux de sortie de quelques métaux.	19
II.2	Affinité électronique de quelques Sc.	20
III.1	Différentes configurations des liaisons hydrogène dans le silicium en fonction de leurs modes de vibration.	56
IV.1	Les paramètres électriques et optiques des couches de ($\mu\text{c-Si}$).	67
IV.2	Travail de sortie de l'or et Affinité électronique du Si.	75
IV.3	La position de l'énergie correspond aux 5 pics de la figure (IV.18) .	82

Liste des symboles

Symbole	Nom	Unité
G	Conductance électrique	S
C	Capacité	F
σ	Conductivité électrique	$s.m^{-1}$
T	Température	K
J	Densité de courant électrique	$A.m^{-2}$
V	Tension	V
I	Courant	A
t	Temps	s
v	Vitesse	$m.s$
m	Masse	Kg
m_n^*	Masse effective des électrons	Kg
m_p^*	Masse effective des trous	Kg
v_n^{th}	Vitesse thermique des électrons	$m.s^{-1}$
v_p^{th}	Vitesse thermique des trous	$m.s^{-1}$
e_n	Taux d'émission des électrons	s^{-1}
e_p	Taux d'émission des trous	s^{-1}
σ_n	Section de capture des électrons	cm^2
σ_p	Section de capture des trous	cm^2

Liste des symboles et Indices

C_n	Taux de capture des électrons	s^{-1}
C_p	Taux de capture des trous	s^{-1}
N_C	Densité d'états dans la bande de conduction	cm^{-3}
N_V	Densité d'états dans la bande de valence	cm^{-3}
N_T	Densité totale des pièges	cm^{-3}
q	charge	C
ρ	Résistivité	$\Omega.cm$
μ	Mobilité	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
Φ_m	Travail de sortie du métal	eV
Φ_{sc}	Travail de sortie du semiconducteur	eV
Φ_b	Hauteur de barrière Schottky (SBH)	eV
χ_{sc}	Affinité électronique semiconducteur	eV
E_G	Énergie du GAP	eV
E_T	Énergie d'un piège	eV
E_F	Énergie du niveau de Fermi	eV
E_C	Énergie du bas de la bande de conduction	eV
E_V	Énergie du haut de la bande de valence	eV
E_i	Energie du milieu de la bande interdite $(E_C+E_V) / 2$	eV
E_d	Niveau d'énergie des états donneurs	eV
B_C	Bande de conduction	-

Liste des symboles et Indices

B_V	Bande de valence	-
$f_n(E)$	probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un électron	
$f_p(E)$	probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un trou	
V_R	Tension inverse ou « reverse »	V
V_P	Tension de pulse	V
W	Largeur de la zone de charge d'espace	m
k_B	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
h	Constante de Planck	$J.s$
n	facteur de qualité	-
F_c	La fraction cristalline	
J	Densité de courant	$A.m^{-2}$
V_{bi}	Tension de diffusion	V
A^*	Constante de Richardson	
S	Surface du contact métal-semiconducteur	cm^2

Indices

A : relatif aux atomes accepteurs.

D : relatif aux atomes donneurs.

N, P : relatif à des régions de type N, de type P.

n , p : relatif aux électron , aux trous .

T : relatif à niveau piège.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I: le silicium

I. Propriétés du matériau.....	4
I.1. Le silicium	4
I.1.1. Le silicium monocristallin.....	4
I.1.2. Le silicium amorphe.....	6
I.1.2.i Le silicium amorphe non hydrogéné.....	6
I.1.2.ii Le silicium amorphe hydrogéné.....	7
I.1.3. Le silicium polycristallin.....	8
I.1.4. Le silicium microcristallin.....	9
I.2. Les procédés de fabrication des couches minces de silicium.....	11
I.2.1. Généralités sur les dépôtsCVD.....	13
I.2.1.1. Dépôts chimiques en phase vapeur à basse pression (LPCVD).....	13
I.2.1.2. Le dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique(APCVD).....	15
I.2.1.3. Dépôt chimique en phase vapeur assistés par plasma (PECVD)	16
I.2.1.4. La pulvérisation cathodique.....	17

Chapitre II: Contact métal-semiconducteur

II. Introduction: physique du contact Schottky métal/semiconducteur	18
II.1. Interface entre deux matériaux	19
II.1.1. Travail de sortie du métal	19

II.1.2. Affinité électronique du semiconducteur	20
II.1.3. Barrière de potentiel	21
II.1.4. Polarisation de la diode.....	23
II.1.4.a Polarisation directe.....	23
II.1.4.b Polarisation inverse.....	24
II.2. Zone de charge d'espace (ZCE).....	24
II.2.1. Champ potentiel électrique	24
II.3. Mécanisme de transport à travers la diode Schottky.....	26
II.4. Caractérisation électrique du contact Schottky	27
II.4.1. Caractéristique Courant-Tension (I-V).....	27
II.4.1.1. Dédution expérimentale de ϕ_B et n	28
II.4.2. Caractéristiques Capacité-Tension (C-V).....	29
II.4.2.1. Cas d'une charge d'espace uniforme.....	29
II.4.2.2. Contribution des porteurs mobiles.....	32
II.4.2.3. Cas d'une charge d'espace non uniforme.....	33
a). Effet des pièges dans le semi-conducteur.....	35
b) Couche interfaciale et états d'interfaces.....	36
II.5. Etude par admittance spectroscopie des défauts profonds.....	37
II.5.1. Niveau d'énergie des métaux dans le silicium.....	37
II.5.2. Eléments théoriques utilisés dans la spectroscopie d'admittance.....	38
II.5.2.1. Cinétique des pièges: modèle "HALL-Schokly-Read.....	39
II.5.3. Admittance spectroscopie d'une diode Schottky sans pièges.....	43
III.5.3.1. Définition de l'admittance et schéma équivalent.....	43
II.5.4. Admittance spectroscopie d'une diode Schottky avec pièges.....	45
II.5.4.1. Admittance (C_T , G_T) additionnelle d'une diode Schottky en présence de pièges.....	45
II.5.4.2. Variation de C_T et G_T en fonction de la fréquence et de la température.....	49
II.5.5. Principe de l'admittance.....	50

Chapitre III: Procédures expérimentales et techniques de caractérisations

III. Procédures expérimentales	52
III.1. Les différentes étapes de fabrication des échantillons	52
II.1.1. Dépôts PECVD des couches de silicium microcristallin (Echantillon (A)).....	52
III.1.2. Préparation des diodes Schottky(Echantillons (B)).....	54
III.2. Méthode de caractérisation	55
III.2.1. Analyse structurale	55
III.2.1.1. La spectroscopie infrarouge.....	55
III.2.1.2. Spectres d'absorption dans l'infrarouge.....	56
III.2.1.2.1. Calcule du taux d'hydrogène.....	56
III.2.1.3. La spectroscopie Raman.....	57
III.2.1.4. Microscope électronique à balayage (MEB).....	60
III.2.2. Caractérisation électro-optique des diodes Schottky	60
III.2.2.1. Caractéristique courant-tension (I-V), capacité – tension (C-V) des diodes.....	60
III.2.2.2. Technique de la spectroscopie d'admittance.....	61

Chapitre IV: Résultats et discussions

IV. Résultats et discussions	63
IV.1. Effet de la dilution d'argon	63
IV.1.1. Effet de l'argon sur la structure.....	63
IV.1.1.1. Le spectre Raman.....	63
IV.1.1.2. Effet d'argon sur la morphologie des couches MEB.....	65
IV.1.1.3. Effet de l'argon sur le taux d'hydrogène.....	66
IV.1.2. Effet de l'argon sur les propriétés optique.....	69

IV.1.3. Effet de l'argon sur les propriétés électrique.....	70
IV.1.3.1. Effet de l'argon sur la résistivité.....	70
IV.1.3.2. Effet de l'argon sur l'énergie d'activation.....	71
IV.1.3.3. Effet de l'argon sur la variation de la photoconductivité.....	72
Conclusion	73
IV.2. Caractéristiques des diodes Schottky (Au-poly-Si-Al)	74
IV.2.1. Caractéristique Courant-Tension (I-V).....	74
IV.2.2. Caractéristique Capacité-Tension (C-V).....	76
IV.2.3. Admittance spectroscopie.....	78
Conclusion	84
Conclusion générale.....	
Annexe.....	
Références.....	

Introduction Générale

Introduction générale

Le silicium monocristallin est le principal élément actif en électronique et le matériau de base dans l'industrie de la microélectronique. Sa production à grande échelle et son niveau d'intégration lui procurent les faibles coûts actuels.

Cependant ce record peut être battu si on l'obtient par une technologie plus simple et moins consommatrice d'énergie. Cet engouement a conduit à des études étendues à l'échelle mondiale sur d'autres variétés de silicium tels que le silicium amorphe (a-Si) et le silicium microcristallin ($\mu\text{-Si}$).

Le premier n'a pas suffisamment répondu aux espoirs escomptés, a été intensément étudié durant les années 1980-2000. Le silicium microcristallin est actuellement le matériau sur lequel sont portés les plus grands espoirs. Il s'agit d'un matériau hétérogène et inhomogène en épaisseur. Ce qui rend difficile de cerner sa croissance et ses propriétés de transport électrique. C'est un matériau intermédiaire entre le silicium amorphe et le silicium polycristallin, qui, d'une part, partage les techniques de dépôt PECVD et ses variantes (**Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition**) avec le silicium amorphe (Relativement facile de fabrication et donc de faible coût) et d'autre part, présente les propriétés optoélectroniques proches de celles du silicium polycristallin. Le silicium microcristallin ($\mu\text{-Si}$) est un matériau qui est entièrement cristallisé mais avec des grains de l'ordre de quelques centaines de nanomètre tout au plus.

De nos jours, le silicium microcristallin apparaît comme l'un des semi-conducteurs les plus prometteurs dans la technologie des cellules solaires et des écrans vidéo plats car la maîtrise de son élaboration en couche mince déposée à basse température du substrat avec un faible coût de revient. Il présente des propriétés optiques et électriques remarquables qui font de lui un candidat potentiel pour des applications dans le domaine de l'optoélectronique (transistor en couches minces)..

Ainsi, la préparation des couches minces de ce matériau à la plus faible température possible, constitue actuellement notre préoccupation essentielle à l'instar de nombreux chercheurs dans le monde.

La technique (**Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD**) est une méthode de dépôt du silicium très prometteuse pour la fabrication industrielle des cellules solaires puisqu'elle est bien adaptée pour la préparation de couches de silicium de grandes

Introduction générale

surfaces. L'addition d'argon (Ar) dans le dépôt PECVD modifie la cristallinité des couches et facilite la transition du silicium de l'état amorphe à un matériau microcristallin. Le principal avantage c'est de produire un plasma stable pourrait conduire à l'obtention des couches avec des meilleures propriétés cristallographiques optiques et électriques.

Le but de notre travail est d'optimiser les paramètres technologiques d'élaboration pour avoir des couches ($\mu\text{c-Si}$) avec les caractéristiques les plus requises pour une application photovoltaïque et essayer d'améliorer ces propriétés en diluant le mélange gazeux avec de l'argon (Ar).

Pour ce faire, deux types d'échantillons (A et B) ont été préparés avec la méthode PECVD et LPCVD respectivement :

a)-Le premier type d'échantillons (A) sont des couches minces de ($\mu\text{c-Si}$) déposées sur des substrats de verre en faisant varier le débit d'argon (Ar) tout en gardant les débits de silane et d'hydrogène constants à une température 165°C .

b)-Le deuxième type d'échantillon (B) est une diode Schottky or-silicium polycristallin (Au-poly-Si) en couches mince déposées sur une plaquette de silicium monocristallin surdopée.

L'intérêt de ces dispositifs est bien connu car le contact métal-semi-conducteur est une structure puissante utilisée dans l'étude de caractérisations des matériaux semi-conducteurs. En effet, l'analyse d'une telle structure permet d'atteindre des paramètres physiques qui ne peuvent pas être obtenus avec une simple couche semiconductrice.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres, une conclusion générale et des perspectives.

Dans le premier chapitre, nous présenterons les différentes formes du silicium (amorphe, monocristallin, polycristallin et microcristallin). Ensuite, nous exposerons les diverses méthodes de fabrication du silicium en couche mince, notamment la technique CVD, PECVD et LPCVD.

Le deuxième chapitre est consacré aux supports théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes régissant le fonctionnement des structures étudiées. Nous donnerons, ensuite, les définitions des grandeurs physiques relatives au contact métal semi-conducteur idéal en tenant compte évidemment des problèmes qui peuvent surgir dans le cas réel. Nous présenterons après, les principales méthodes de caractérisation électriques des

Introduction générale

diodes Schottky. Nous étudierons particulièrement les caractéristiques Courant-Tension (I-V) qui permettent de déterminer la hauteur de la barrière de potentiel (Φ_B) de la diode et son facteur d'idéalité (n). Afin d'alléger ce chapitre, nous avons préféré de traiter en annexe les théories de Bardeen, Cowley et Szé et les principaux phénomènes physiques de la conduction du type thermoïonique réelle ainsi que les paramètres qui servent à décrire la contribution de l'effet tunnel à la conduction globale. Nous nous intéresserons ensuite, aux caractéristiques Capacité-Tension (C-V) qui servent à l'obtention du profil de la concentration de dopage du semi-conducteur et du potentiel de diffusion de la diode.

Les défauts jouent un rôle déterminant dans les composants à semi-conducteur et sont l'origine de nombreux phénomènes intervenant dans leur fonctionnement. Il existe plusieurs techniques de caractérisations des pièges profonds. L'originalité de ce travail est l'étude des pièges profonds avec la technique d'admittance spectroscopie (A-S), cette technique sera ensuite appliquée à l'étude de caractérisations de pièges dans nos couches mince de silicium. Après quelques rappels sur les propriétés des défauts profonds, nous rappelons brièvement le modèle de Hall-Shockley-Read ainsi que le comportement, en présence de pièges, de l'admittance d'une diode Schottky en fonction de la température et de la fréquence.

Le troisième chapitre décrit d'une manière extractive, les techniques expérimentales que nous avons utilisées dans notre étude.

Enfin, dans le dernier chapitre, les résultats expérimentaux vont être présentés. Ils concernent l'influence de la dilution d'argon sur les propriétés optiques structurales et électriques du silicium microcristallin. Ensuite, nous développerons l'étude de défauts par l'admittance spectroscopie (A-S).

Chapitre I

I. Propriétés du matériau

Les nanomatériaux semi-conducteurs font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches ces dernières années et leurs éventuelles applications dans les domaines de l'électronique et l'optoélectronique [1]. La plus grande partie des composants (transistors, diode et puce...) en général sont réalisés à base de silicium.

Au cours de ce chapitre nous présenterons les propriétés structurales et électriques des trois différentes formes du silicium amorphe, mono-cristallin et polycristallin. Ensuite nous développerons les diverses méthodes de fabrication du silicium en couche mince. Notamment la technique CVD et plus particulièrement la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) utilisée pour le dépôt des matériaux étudiés dans cette thèse.

I. 1. Le Silicium

Le silicium est un élément parfaitement stable et non toxique, il constitue environ 28% de l'écorce terrestre [2]. Le silicium est toujours de loin, le premier élément actif en électronique c'est un matériau bon marché et bien maîtrisé industriellement [3]. Ces propriétés physiques et électriques dépendent de la structure du matériau et des défauts structuraux et/ou chimiques. Le silicium existe sous plusieurs formes allotropiques selon la nature, l'arrangement et la dimension des grains qui le constitue.

I.1.1. Le silicium monocristallin

Ce matériau a été le premier à être utilisé. Le silicium monocristallin est de très haute pureté et possède un gap indirect de 1.1 eV. Il présente les meilleures propriétés électroniques grâce à sa grande pureté et à sa structure composée d'un seul grain. Le silicium cristallin se cristallise dans une structure de type diamant. Chaque atome du réseau est entouré par quatre proches voisins équidistants, formant un tétraèdre, avec les quels il échange ses quatre électrons de valence (Figure I.1).

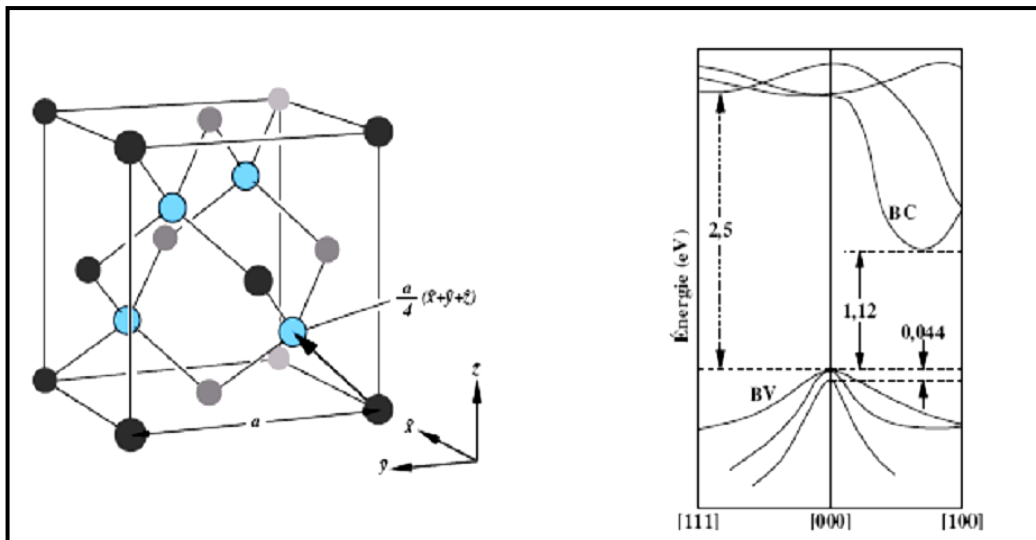


Figure I.1. a-Maille cubique conventionnelle de la structure diamant.
b-Bandes d'énergie dans le silicium [4-5-6]

Il est généralement obtenu par tirage selon le procédé de « Czochralski » [7] (Figure I.2) et particulièrement par d'autres technologies parmi les quelles la fusion de zone etc.... On obtient des lingots cylindriques monocristallins par tirage en creuset [8] à partir duquel sont découpées des plaquettes de silicium monocristallin composées d'un seul grain.

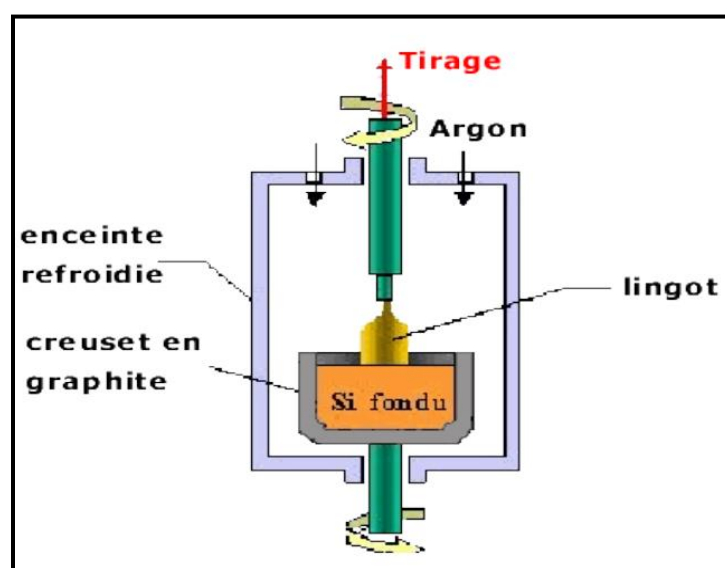


Figure I.2. Méthode de Czochralski [9]

I.1.2. Le silicium amorphe

I.1.2.i. Le silicium amorphe non hydrogéné

Une autre forme structurale du silicium peut exister, le silicium amorphe, noté communément a-Si. Les premières études sur le silicium amorphe datant des années 1960, n'auguraient guère un bon avenir à ce matériau. Il n'est pas photoconducteur et contient un grand nombre de défauts électroniques [10]. Le silicium amorphe a une structure atomique désordonnée, non cristallisée, vitreuse, mais il possède un coefficient d'absorption de la lumière environ 1000 fois supérieur au silicium cristallin [11]. Le processus d'absorption des photons est dominant, dit direct [12]. Il présente de faible variation de longueur et d'angle de liaison qui a pour conséquence d'éliminer l'ordre après quelques distances atomiques. Ce désordre engendre des queues de bandes de conduction et de valence dans la densité d'état du matériau (Figure I.3) [6].

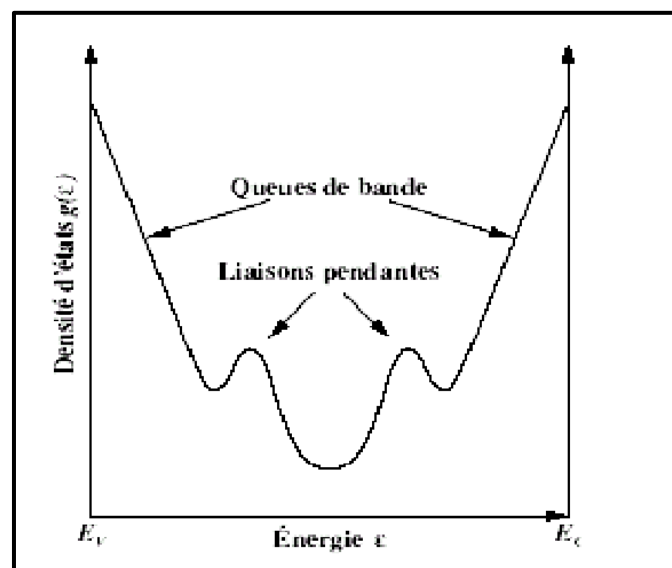


Figure I.3. Densité d'états en échelle logarithmique dans la bande interdite du silicium amorphe [12]

D'autre part, ces distorsions peuvent devenir suffisamment importantes pour empêcher une liaison de se former et ainsi de donner lieu à des liaisons insatisfaites que l'on appelle

également liaisons pendantes (Figure I.4). Ces dernières ont une très grande influence sur les propriétés électroniques du silicium amorphe [13].

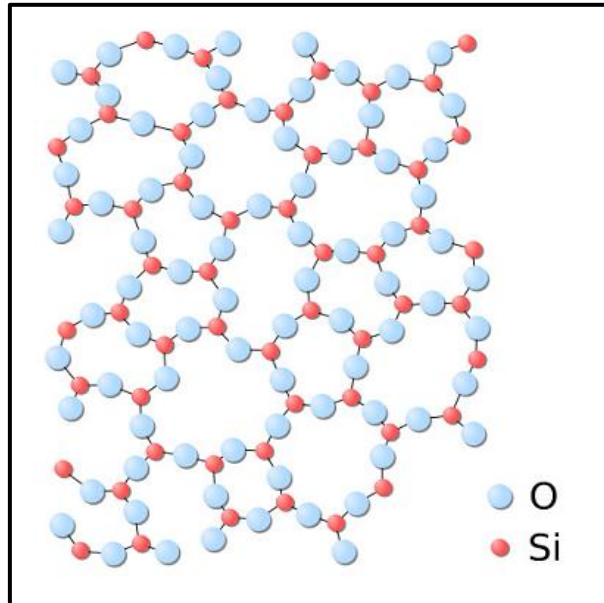


Figure I.4. Le silicium amorphe [14]

I.1.2.ii. Le silicium amorphe hydrogéné

Le silicium amorphe hydrogéné (a-SiH) en couches minces est de plus en plus important du point de vue technologique et scientifique. Il offre une grande variété d'applications dans la microélectronique, l'optoélectronique et le domaine photovoltaïque et par conséquent il pose de nombreux problèmes scientifiques à résoudre [15].

Le silicium amorphe hydrogéné (a-SiH) est un semi-conducteur qui a été longtemps considéré comme un matériau qui ne présentait pas une grande utilité. Ses propriétés semi-conductrices ont été étudiées dans les années soixante. En effet, Chittick et al [16] en déposant le silicium amorphe avec un plasma de silane (SiH_4), ont observé plus de 99 % défauts saturés par l'hydrogène, dès cette découverte, il fut l'objet d'études intensifiées.

La recherche de nouvelles ressources énergétiques, ainsi que leurs applications font de lui un matériau en pleine évolution. Il a conduit l'essor des différentes formes suivantes du

silicium par l'ajout de traitements supplémentaires donnant naissance à de nouvelles technologies.

I.1.3. Le silicium polycristallin

Le silicium polycristallin (poly-Si) est généralement fabriqué par dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapour Deposition) [14]. Le silicium polycristallin élaboré à 600°C présente des mobilités de l'ordre de 130 cm²/V.s [17]. La configuration structurale du silicium polycristallin est représentée sur la figure I.5.

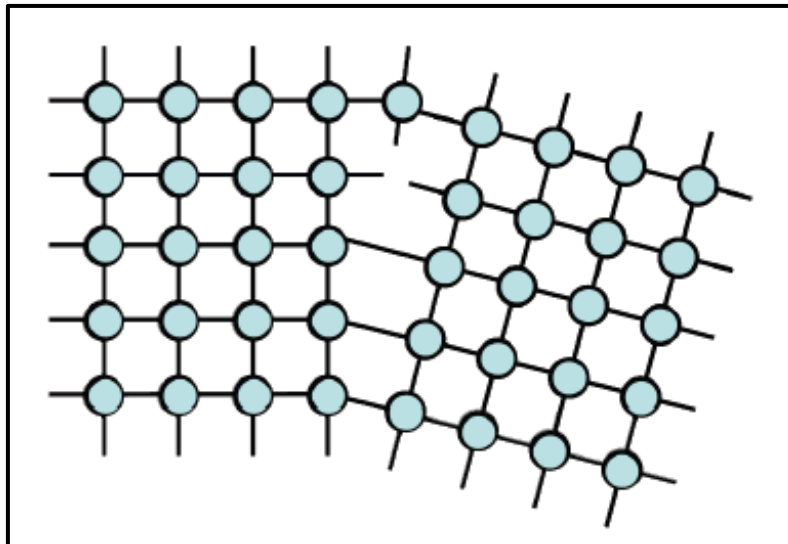


Figure I.5. Représentation atomique à deux dimensions du silicium polycristallin [18]

Il est constituée de plusieurs cristallites dont la forme et la taille diffèrent d'un grain à un autre mais reste comprise entre 1 µm et 1 mm. Ces grains sont orientés de manière aléatoire dans le matériau (Figure I.6). La structure du silicium polycristallin se situe entre celle du silicium monocristallin et celle du silicium amorphe. La densité d'états dans la bande interdite du silicium polycristallin est similaire à celle du silicium amorphe (Figure I.3).

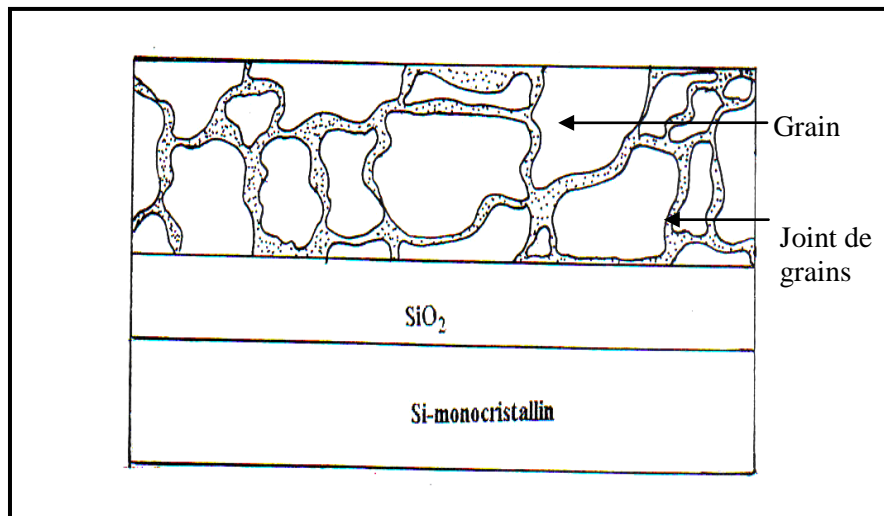


Figure I.6. Représentation schématique d'un film de silicium polycristallin [19]

I.1.4. Le silicium microcristallin

Le silicium microcristallin ($\mu\text{-Si}$) peut être visualisé comme un assemblage de grains de silicium cristallin en forme de piliers, entre lesquels se trouve une certaine quantité de silicium amorphe [15]. Le silicium microcristallin a fait l'objet d'un grand nombre de travaux pour les applications photovoltaïques [19]. Il a aussi été utilisé dans la réalisation de transistors [20]. C'est un semiconducteur à gap indirect comme le silicium cristallin; il absorbe plus que le silicium cristallin dans le visible et plus que le silicium amorphe hydrogéné dans le rouge et le proche infrarouge [21].

Il partage avec le silicium polycristallin, les propriétés optiques, possédant une rugosité de surface importante due à la présence de cristallites [22] et une stabilité potentielle vis-à-vis de la création de défauts métastables [23].

La structure de la couche mince du silicium est définie par la taille des grains. Du silicium amorphe (structure désordonnée) au silicium monocristallin, la classification des structures est représentée sur la figure I.7. La taille des grains du silicium microcristallin se

situe entre quelques nanomètres à environ 1 micromètre. Cette figure donne un récapitulatif des nominations de structures qu'on peut rencontrer dans la littérature en fonction de la taille des grains [24-25].

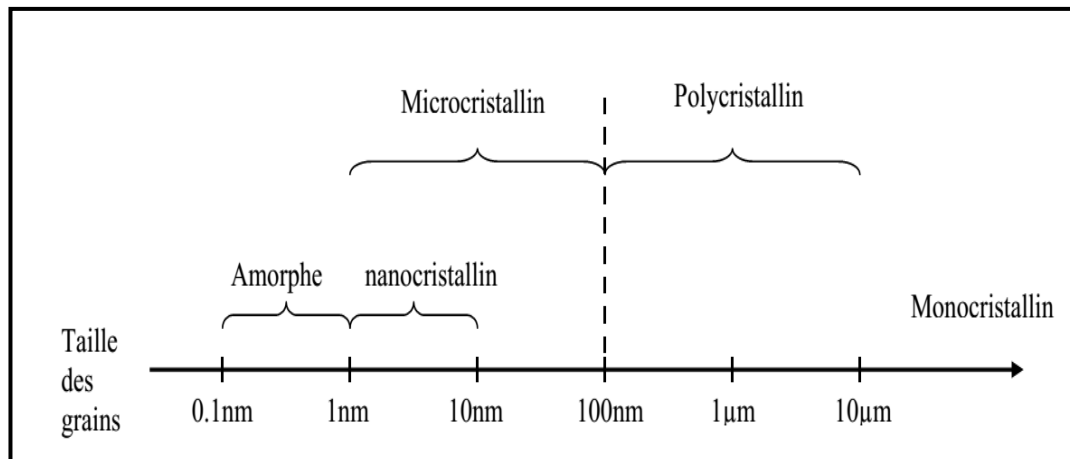


Figure I.7. Convention d'appellation en fonction de la taille des grains [16]

Les joints de grains jouent un rôle important dans les propriétés de transport du silicium microcristallin ($\mu\text{c-Si}$). Ce type de silicium est caractérisé par sa structure colonnaire. Il est composé de cristallites qui peuvent également s'agglomérer en structure allongée conique. Ce matériau hétérogène est constitué de trois composantes à savoir une phase amorphe une deuxième intermédiaire et un autre cristalline [26] (Figure I.8).

La technique de dépôt du silicium microcristallin par plasma utilise le même réacteur que pour le silicium amorphe. Cette méthode se fait par la décomposition chimique de gaz en phase vapeur assistée par plasma (technique PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Le silicium microcristallin peut être obtenu également par la technique de filament chaud. Cette méthode dite "dépôt catalytique" se fait par la dissociation thermique de mélanges de silane SiH_4 et d'hydrogène sur un filament porté à haute température (autour de $1500\text{ }^\circ\text{C}$) par effet Joule [27].

Nous nous sommes intéressés seulement à la méthode PECVD à basse température compatible également avec les substrats souples (plastiques).

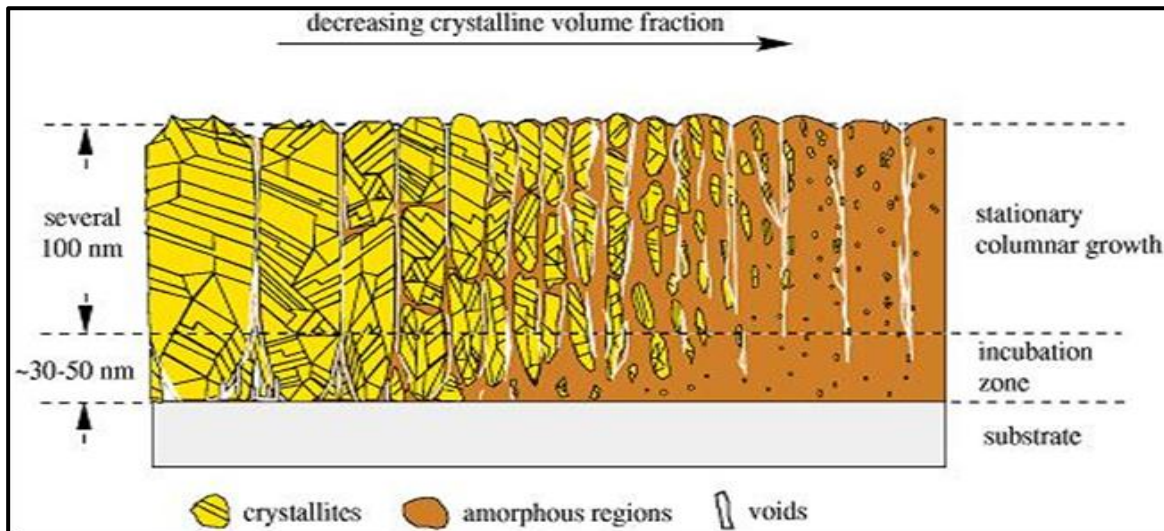


Figure I. 8. Schéma de la couche de silicium microcristallin [28-29]

I.2. Les procédés de fabrication des couches minces de silicium

Il existe un grand nombre de méthodes de fabrication des couches minces de silicium. Dans ce paragraphe les techniques les plus utilisées seront présentées et plus particulièrement la technique de décomposition en phase vapeur par décharge lumineuse ou plasma (PECVD: Enhanced Chemical Vapour Deposition) utilisée pour le dépôt des matériaux étudiés dans cette thèse.

Fondamentalement, il existe trois méthodes de dépôt pour le silicium en couche mince figure (I.9):

- Evaporation.
- Décomposition chimique d'un gaz porteur de Si (CVD : Chemical Vapor Decomposition).
- Pulvérisation cathodique d'une cible solide du matériau [30].

La première méthode, la plus ancienne consiste à évaporer sous vide une cible de silicium. L'hydrogénation peut se faire après où en cours du dépôt.

Du point de vue qualité électronique le matériau obtenu présente de nombreux défauts structuraux et électroniques.

C'est une technique peu répandue dans les laboratoires est coûteuse [11].

La classification des différentes techniques est présentée sur la figure I.9 [31].

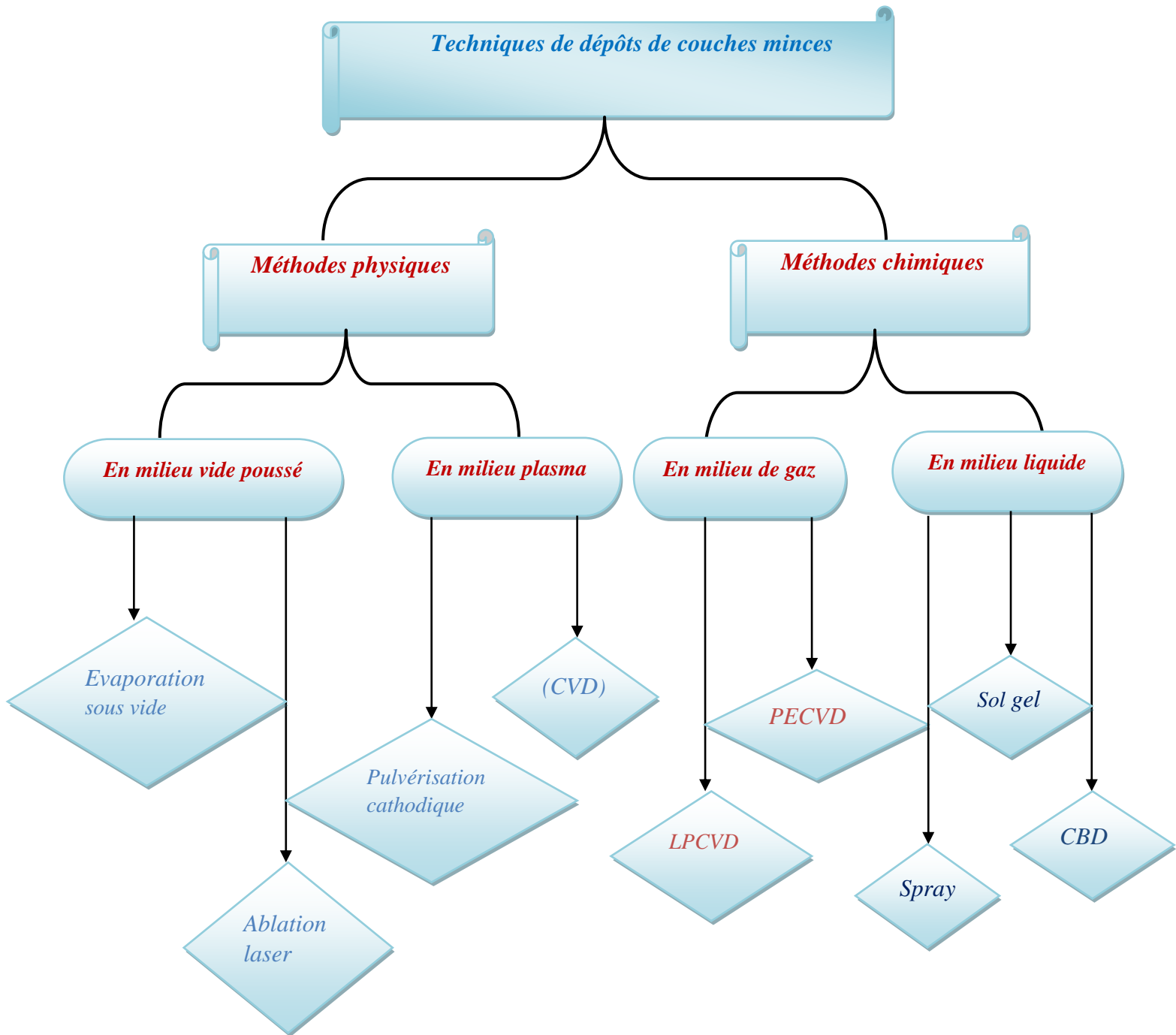


Figure I. 9. Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces

I.2.1 Généralités sur les dépôts en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur où CVD est une technique utilisée pour élaborer des matériaux solides de haute performance et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. La technique de dépôt CVD comprend :

- CVD à pression atmosphérique où APCVD (Atmospheric Pressure CVD).
- CVD assisté par plasma où PECVD [32] (Plasma Enhanced CVD), mais le plus souvent utilisé pour la fabrication des circuits intégrés.
- Le dépôt en phase vapeur à basse pression (LPCVD), cette technique offre une bonne uniformité de la couche déposée ainsi qu'une bonne reproductibilité.

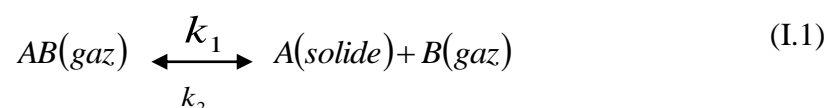
I.2.1.1 Dépôts chimiques en phase vapeur à basse pression (LPCVD)

Ce procédé est appelé communément LPCVD est aujourd'hui la méthode la plus répandue dans l'industrie micro-électronique.

Ce dépôt s'effectue dans un réacteur tubulaire horizontal à paroi chaude à des températures de l'ordre de 500°C à 600°C . Nous injectons des gaz, qui réagissent et synthétisent le matériau à déposer. Pour ce type de dépôts, les paramètres les plus importants sont la pression, la température et le type de gaz dopant utilisé.

Ces paramètres influencent fortement la morphologie du matériau qui conditionne aussi les propriétés électriques. Les résultats récents sur ces techniques ont montré qu'il est préférable de déposer le silicium sous forme amorphe et de cristalliser ensuite la couche ainsi formée par un recuit thermique conventionnel ou rapide, notamment à l'aide d'un laser [33].

Le procédé CVD est utilisé pour déposer ou faire croître une couche de matériau solide sur un substrat à partir de gaz spécifiques par réaction chimique du type :



La technique CVD met en jeu de nombreux mécanismes liés à différents domaines tels que la thermodynamique, la mécanique des fluides et la cinétique de croissance des couches. Le processus de dépôt résulte de la succession de séquences décrites sur la figure I.10.

Les précurseurs sont tout d'abord générés à l'état gazeux (1) et sont transportés par diffusion dans la chambre de réaction au voisinage du substrat chauffé (2). Puis, les espèces gazeuses traversent la couche limite avant d'arriver sur le substrat chauffé (3).

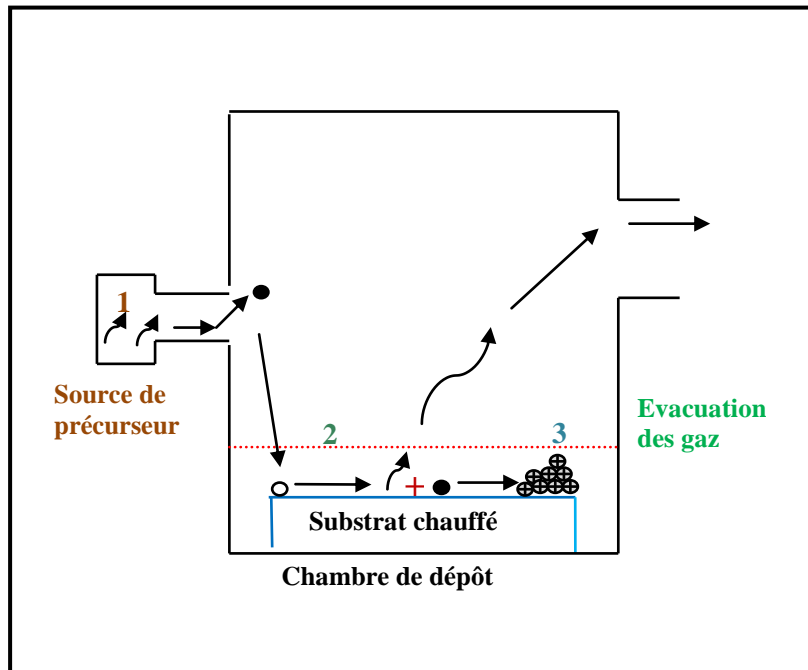


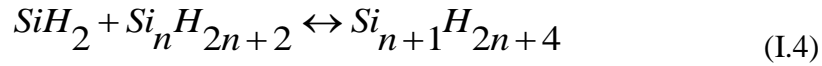
Figure I. 10. Représentation des mécanismes généraux du dépôt chimique en phase vapeur

La technique du CVD offre une large gamme de possibilités, non seulement le type des gaz initiaux peut être très différent mais également les paramètres comme la pression ou la température dans le réacteur peuvent changer. En outre, plusieurs géométries de réacteur sont utilisées: des fours tubulaires qui contiennent beaucoup de substrats où de petits réacteurs sphériques à substrat unique [4].

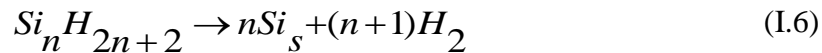
Les gaz les plus couramment utilisés sont le silane (SiH_4) et à un degré moindre le disilane (Si_2H_6) où le dichlorosilane (SiH_2Cl_2). Il se décompose suivant la réaction:



Deux types de réactions sont à considérer. Les équations chimiques (I.3) et (I.4) montrent les réactions qui interviennent en phase gazeuse, que l'on qualifie d'homogènes:



A la température de travail usuelle (aux alentours de 550 °C), le silane se décompose pour donner naissance à la molécule de silylène (équation I.4), qui est un double radical extrêmement réactif [4]. Il s'en suit des réactions d'insertion en chaîne qui produisent des silanes d'ordre supérieur (équation I.5). Les molécules adsorbées sont ensuite dissociées à la surface libérant ainsi les atomes de silicium qui vont contribuer à la croissance. On qualifie d'hétérogènes les réactions qui se produisent à la surface du substrat :



Le silicium peut se former également en phase gazeuse sous forme de molécules Si₂ si la température dépasse 740°C [34]. Ces réactions sont régies par des cinétiques différentes qui vont dépendre des conditions de dépôt, en particulier de la température, de la pression des gaz ainsi que du débit. La décomposition chimique du gaz réactif peut être obtenue soit par voie thermique soit par formation d'un plasma [34].

I.2.1.2. Le dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD)

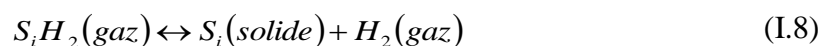
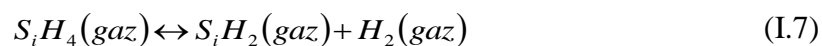
Cette technique a été utilisée à l'origine pour des dépôts CVD de semi-conducteurs, surtout à des températures très élevées autour de 1000 °C [35]. Cette méthode a été employée pour la croissance épitaxiale des couches de silicium, ce qui est possible même à des températures autour de 600 °C en utilisant du SiH₄Cl₂ et des systèmes de purification de gaz [36-37]. Dans le domaine de fabrication des couches amorphes à 600 °C, les vitesses atteignent 5-10 Å/ sec [38].

Dans l'industrie, l'APCVD a été largement remplacée par les dépôts à basse pression car, dans ce cas, les espèces réactives et diffusent plus rapidement, l'uniformité des dépôts s'en trouve améliorée [39].

Les couches de silicium obtenues par APCVD, sont généralement inhomogènes d'une plaquette à une autre où sur la même, ainsi le nombre de plaquettes pouvant être traités simultanément est restreint, ce qui augmente le coût du procédé [39].

I.2.1.3 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Ce procédé consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression, le dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de 600°C. Le gaz réactif est ionisé par formation d'un plasma généré par un champ électrique alternatif d'une fréquence de 13.56 MHz (cas général). Les mécanismes de dissociation du silane dans un tel plasma ont été étudiés par Turban [33].



Les produits de cette réaction sont des ions d'hydrures de silicium qui vont venir réagir à la surface d'un substrat porté à une température d'environ 300°C [14]. Du fait d'une faible température à la surface du dépôt, l'hydrogène n'exodiffuse pas et par conséquent le matériau obtenu est hydrogéné. La teneur en hydrogène des couches déposées varie selon les conditions expérimentales et est typiquement de l'ordre 10% où bien 20%. D'autre part, toujours à cause de la relative basse température du substrat, les conditions généralement utilisées aboutissent à un dépôt amorphe. En général pour la technique PECVD [14], les paramètres les plus importants sont :

- La stœchiométrie de la couche.
- La quantité d'hydrogène.
- Les paramètres d'excitation du plasma.
- Les contraintes des couches :
 - En tension, à haute fréquence et haute température.
 - En compression à basse fréquence et température.

I.2.1.4. La pulvérisation cathodique

On dispose à faible distance deux plans parallèles : L'un est le support de la source du matériau (cible) et l'autre contient le réceptacle du dépôt (Figure I.11). On procède au bombardement de la source par des ions choisis (Argon le plus souvent) accélérés avec une tension de 1kV. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et bombarde la cathode constituée du matériau à déposer (cible) [40-41]. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [42]. La source plane pouvant être de très grande surface. On peut théoriquement effectuer des dépôts relativement homogènes sur une grande surface.

Les paramètres de dépôt des couches minces par pulvérisation sont :

- Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte.
- La composition de gaz résiduels.
- La puissance appliquée sur la cible.
- La tension de polarisation du porte substrat
- La densité de courant.
- La géométrie de l'ensemble.
- La présence ou non de champs magnétiques [43].

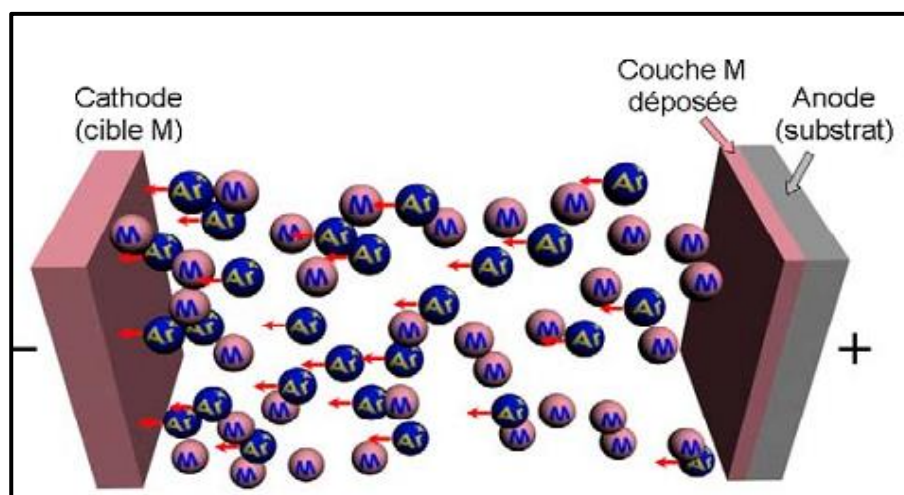


Figure I. 11. Principe général de fonctionnement de la pulvérisation cathodique [44]

Chapitre II

I. Physique du contact Schottky métal-semiconducteur

Les jonctions métal-semi-conducteur (M-S) où diode Schottky ont connu un très grand intérêt technologique durant les dernières décennies et continuent à être un axe d'une recherche très intense. La structure électronique de l'interface (M-S) est d'une importance cruciale car elle détermine la nature du contact (ohmique ou redresseur) et surtout le comportement électronique de la jonction [1,2].

Quand la jonction a une grande hauteur de barrière, elle a une action de redressement et joue le rôle d'une diode alors qu'elle se comporte comme un contact ohmique pour les faibles valeurs de la barrière. Ce dernier type de contact n'introduit qu'une résistance électrique négligeable entre le métal et le semi-conducteur [3]. Les propriétés offertes par la barrière métal semi-conducteur ont conduit à un grand nombre d'applications technologiques. En effet, la jonction Schottky est le contact le plus utilisé en électronique incluant les transistors à effet de champ (MESFETs) et les cellules solaires où les contacts ohmique et redresseur sont nécessaires [4].

Les propriétés du contact Schottky permettent de l'intégrer dans des dispositifs à base de semi-conducteurs et de travailler aux hautes fréquences, le courant électrique étant régi par les porteurs majoritaires [5]. De nombreuses études ont donc été développées depuis des années afin de comprendre la physique de ce contact, rappelée dans cette partie, dans le cas d'un semi-conducteur de type n [5]. Les propriétés d'une jonction métal-semi-conducteur dépendent de plusieurs paramètres qui sont : Le travail de sortie du métal, l'affinité électronique du semi-conducteur et les états d'interfaces.

Différentes théories du contact (M-S) ont été proposées:

- ✱ La théorie de Schottky en 1938 [6-7], théorie idéale ne tenant pas compte des états d'énergie à la surface du semi-conducteur.
- ✱ La théorie de Bardeen en 1947 [6-8] qui prend en considération l'existence d'une grande densité de ces états de surface.
- ✱ Enfin, A.M Cowley et S.M.Szé, en 1965, qui ont proposé une théorie englobant ces deux cas limites [7-9].

Dans ce chapitre, nous donnons d'abord une étude du comportement des contacts métal/semi-conducteur et définissons les grandeurs qui caractérisent les interfaces et conditionnent les transferts de charges entre les matériaux. Nous étudierons brièvement les mécanismes de conduction dans les diodes Schottky et les méthodes de caractérisation du

contact métal-semiconducteur. Nous terminerons cette étude par l'analyse des défauts et la compréhension de la technique de la spectroscopie d'admittance appliquée à la diode Schottky.

II.1. Interface entre deux matériaux

C'est à Schottky que revient le mérite d'avoir développé en 1938 [10] la première théorie sur la jonction M-S. Dans cette étude il ne tenait pas compte des états d'énergie à la surface du semi-conducteur comme il en existe dans une structure réelle. Bardeen [11-12] traitera par la suite l'existence d'une très grande densité d'états d'interface (Annexe) enfin une théorie unifiée, englobant ces deux cas extrêmes, a été établie par Cowley [13] (annexe).

Les structures métal-semiconducteur sont particulièrement bien adaptées à la technologie des composants hyperfréquences. Elles sont souvent réalisées en ouvrant une fenêtre et en déposant sous vide un film métallique qui entre en contact intime avec le semiconducteur.

Pour étudier la jonction métal-semiconducteur, il faut connaître deux paramètres essentiels:

1. Le travail de sortie du métal $q\phi_m$
2. L'affinité électronique du semiconducteur $q\chi_{sc}$

II.1.1. Travail de sortie du métal

Le travail de sortie du métal $q\phi_m$ est défini comme l'énergie minimale qu'il faut fournir à un électron situé au niveau de Fermi pour l'arracher du métal et l'amener au niveau du vide N_v . Selon la figure II.1, le travail de sortie d'un métal est donc :

$$q\phi_m = E_{N_v} - E_{F_m} \quad (\text{II.1})$$

Les travaux de sortie de quelques métaux sont donnés dans le tableau II.1 [14].

Tableau II.1. Travaux de sortie de quelques métaux

Métal	Cr	Fe	Ni	Al	Ag	Au	Cu	Pt
$q\phi_m$ (eV)	4,6	4,4	4,4	4,3	4,3	4,8	4,4	5,3

II.1.2 Affinité électronique du semi-conducteur

L'affinité électronique c'est l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé au bas de la bande de conduction, pour l'extraire du semi-conducteur et l'amener dans le vide sans vitesse initiale (Figure I.1). L'affinité électronique χ_s , une grandeur spécifique du semi-conducteur ou de l'isolant.

$$\text{Donc : } q\phi_s = N_{Nv} - E_F \quad (\text{II.2})$$

$$q\chi_s = N_{Nv} - E_C \quad (\text{II.3})$$

Cette grandeur est une constante du semi-conducteur.

Les valeurs de l'affinité électronique de quelques semi-conducteurs sont rassemblées dans le tableau II.2 [14- 15].

Tableau II. 2. Affinité électronique de quelques Semi-conducteur

	S _i	Ge	GaP	InP	CdTe	GaAs
χ_s (eV)	4,01	4,13	4 ,30	4,38	4,22	4,07
$q\phi_m$ (eV)	5,13	4,49	6,55	5,65	5,72	5,50

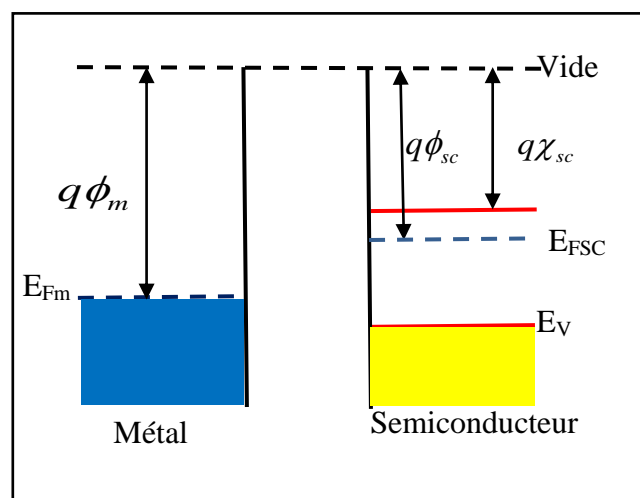


Figure II. 1. Niveaux énergétiques dans un métal et un semi-conducteur

II.1.3. Barrière de potentiel

La hauteur des barrières Schottky est une propriété intrinsèque de l'interface M-S, qui ne dépend pas, en principe, de la tension de polarisation appliquée ou du dopage du semi-conducteur. C'est le paramètre le plus important dans un contact métal-semiconducteur car elle détermine le comportement électrique des deux contacts (ohmique et Schottky). Cette hauteur est considérée comme l'énergie nécessaire pour qu'un électron dans le métal passe dans le semi-conducteur et elle est régie par la règle de Schottky. La mise en contact entre le métal et le semi-conducteur implique spontanément la formation d'une barrière de potentiel à l'interface, communément appelée barrière Schottky (Figure II.2) (notée ϕ_B) est donnée par [16]:

$$\phi_B = \phi_m - \chi_s \quad (\text{II.4})$$

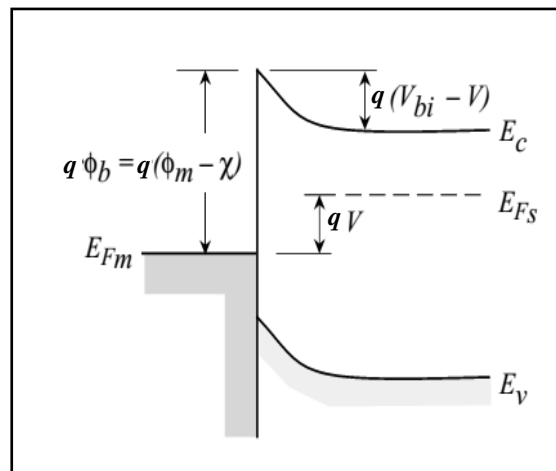


Figure II. 2. Niveaux d'énergie de la barrière Schottky à l'équilibre [17]

D'après la théorie de Schottky, un contact redresseur entre un métal et un semi-conducteur de type N est obtenu quand le travail de sortie du métal ϕ_m est supérieur à l'affinité électronique du semi-conducteur χ_s , dans le cas contraire, le contact est dit ohmique [18].

Pour un semi-conducteur de type N deux cas sont possibles :

- soit $\phi_m \geq \phi_s$
- où $\phi_m < \phi_s$

i. $\phi_m \geq \phi_s$

Lorsque l'on juxtapose deux matériaux, à l'équilibre thermodynamique, les niveaux de Fermi s'alignent, les états d'énergie peuplés les plus hauts en énergie sont dans le semi-conducteur. Il y a donc des états d'énergie plus faibles vides dans le métal. Un certain nombre d'électrons vont donc transférer vers le métal (accumulation) et déserte le semi-conducteur. Un champ électrique interne se crée pour lutter contre la diffusion des porteurs et lorsque l'équilibre est atteint, le phénomène s'arrête (Figure II. 3).

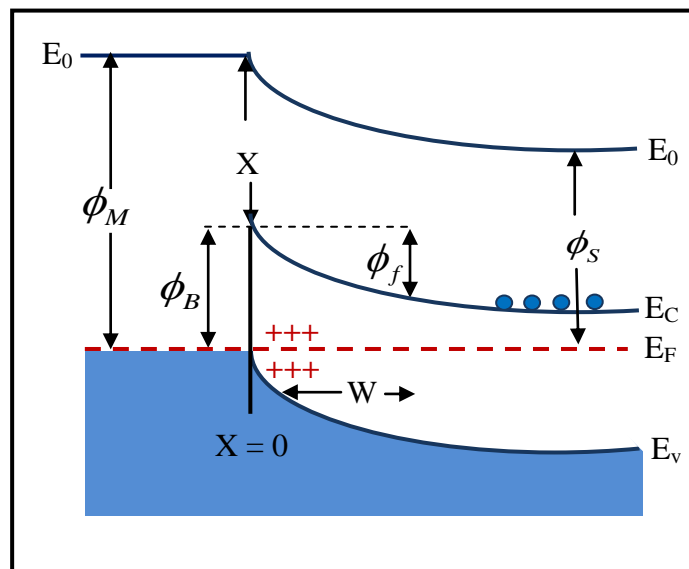


Figure II. 3. Niveaux d'énergie de la jonction
métal-semi-conducteur $\phi_m \geq \phi_s$

Dans ce cas, la barrière à l'interface va commander le passage du courant du métal vers le semi-conducteur (cas d'un contact redresseur ou Schottky).

ii. $\phi_m < \phi_s$

Lors de la création de l'hétérojonction, l'inverse qui se produit avec une accumulation d'électrons dans le semi-conducteur (Figure II. 4).

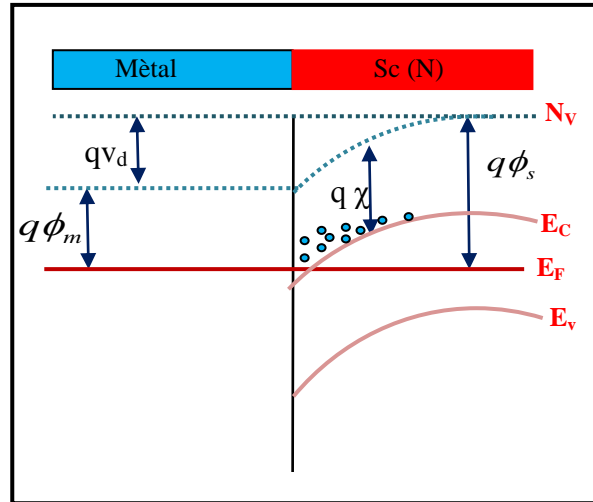


Figure II. 4. Niveau d'énergie lorsque $\phi_m < \phi_s$

Dans ce cas il n'y a plus de barrière à l'interface ; les électrons s'échangent très facilement entre le semi-conducteur et le métal (cas d'un contact ohmique).

II.1.4. Polarisation de la diode

On dénombre deux types de polarisation à partir d'un voltage appliqué : une polarisation inverse et une autre directe. Lorsqu'une tension V appliquée entre le métal et le semi-conducteur (en prenant comme convention la borne positive pour le métal), la largeur de la zone de charge d'espace va être modulée et par la suite la hauteur de barrière Schottky est modifiée.

II.1.4.1. Polarisation directe

On applique une tension négative ($V < 0$) [la borne positive (+) sur le côté du métal et le (-) sur le côté du semi-conducteur)] sur le semi-conducteur par rapport au métal, le niveau de Fermi dans le semi-conducteur est augmenté de qVe , provoquant une diminution de la barrière de potentiel semi-conducteur/métal, tandis que la barrière métal-semi-conducteur reste inchangée. L'équilibre est donc rompu, les électrons circulent vers le métal de potentiel positif (Figure II.5.a), le régime de bande plate est atteint lorsque on augmente la tension $qV = qV_d$.

II.1.4.2. Polarisation inverse

Lorsqu' on applique une tension positive sur le semi-conducteur (Figure II.5.b), la bande de conduction s'abaisse et provoque une augmentation de la hauteur de la barrière. Cette augmentation du niveau de la barrière s'oppose au passage des électrons du semiconducteur vers le métal. La structure est polarisée en inverse et le courant ne circule plus librement. Cette jonction métal-semiconducteur type n avec $\phi_m > \phi_s$, se comporte comme un contact redresseur ou une diode Schottky.

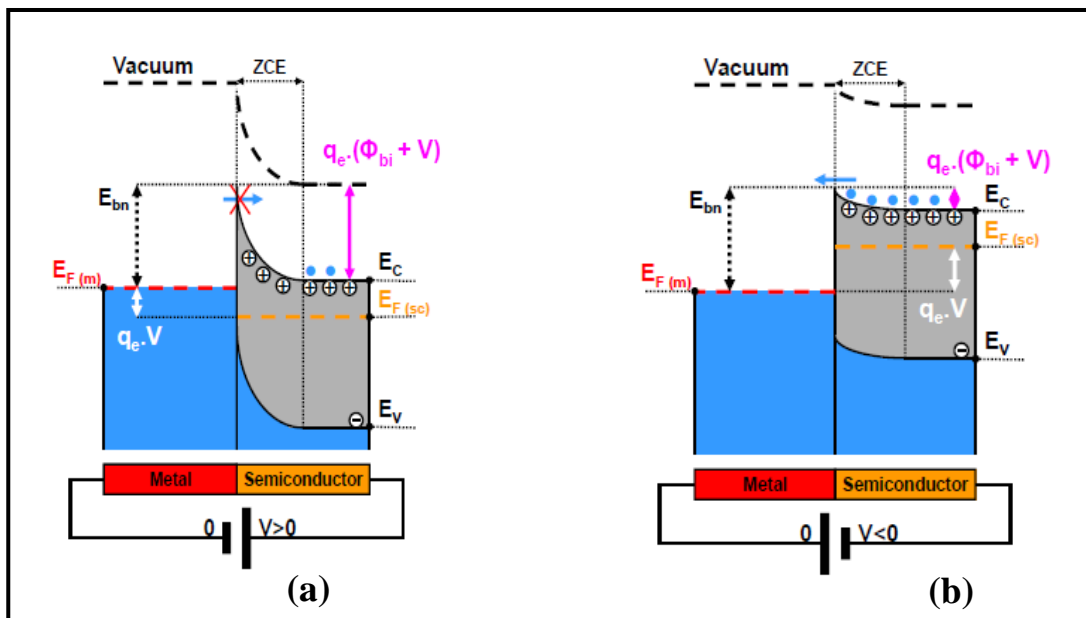


Figure II. 5. Diagramme d'énergie de la structure diode Schottky
 (a): polarisation directe, (b): polarisation inverse [19]

II.2. Zone de charge d'espace (ZCE)

II.2.1. Champ potentiel électrique

On obtient pour une structure métal-semiconducteur de type n, avec $\phi_m > \phi_s$ une distribution du potentiel dans la zone de charge d'espace, en intégrant l'équation de Poisson. Nous supposons que le semiconducteur est homogène avec une densité de donneurs N_d

Admettant que tous les donneurs sont ionisés à la température ambiante, la zone de charge d'espace est vide et nous appellerons W la largeur de cette zone. La densité de charge dans le semiconducteur (Figure II.6) s'écrit alors :

$$0 < x < W \quad \rho = qN_d \quad (\text{II.5})$$

$$x > W \quad \rho(x) = 0$$

Pour $x = W$ on a :

$$V_{bi} - V = \frac{qN_d W^2}{2 \epsilon_s} \quad (\text{II.6})$$

D'où la largeur de la zone de charge d'espace à l'équilibre :

$$W_0 = \left[\frac{2V_{bi} \epsilon_s}{qN_D} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{avec} \quad V_{bi} = \phi_m - \phi_s \quad (\text{II.7})$$

Au point $x = 0$, le champ électrique E_{\max} est maximal:

$$E_{\max} = -\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{qN_d}{\epsilon_s} W$$

Si on utilise l'équation (II.5), cette relation prendra la forme suivante :

$$E_{\max} = -\frac{2(V_{bi} - V)}{W} \quad (\text{II.8})$$

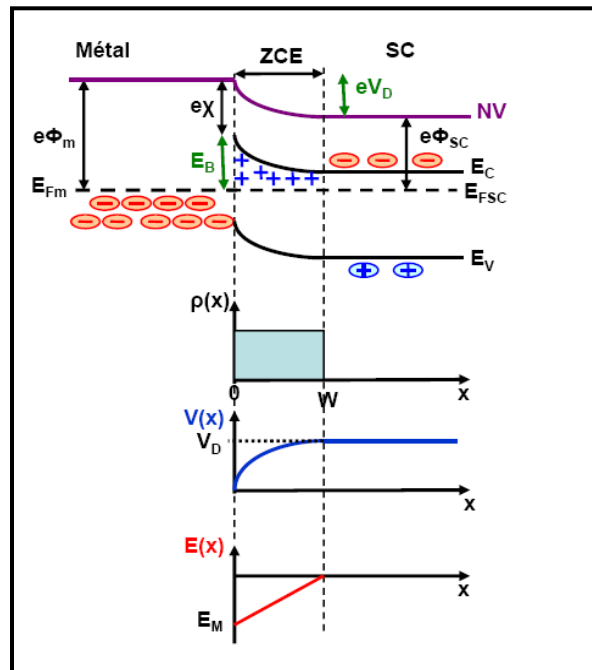


Figure II. 6. Intégrations successives de la densité de charge dans une diode Schottky

II.3. Mécanismes de transport à travers la diode Schottky

Dans le cas d'une jonction métal/semiconducteur de type n, le courant est principalement gouverné par les porteurs majoritaires, ici les électrons. L'application d'une tension directe à une diode de Schottky donne naissance à un transport de courant qui peut se résumer en cinq mécanismes (voir annexe A). La figure II.7 [21] schématise les différents modes de transports des porteurs qui déterminent les mécanismes de conduction de la barrière Schottky.

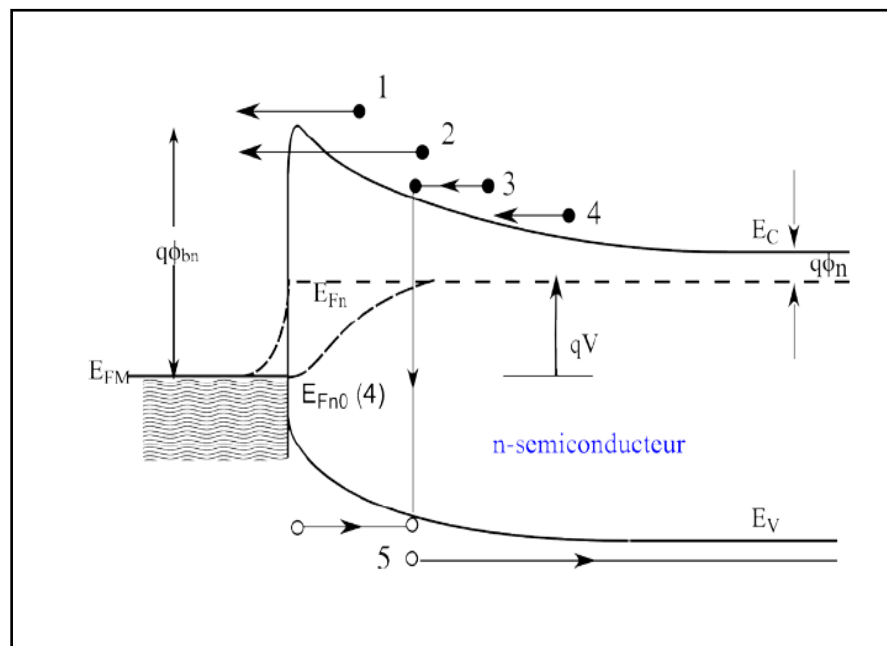


Figure II. 7. Mécanismes de transport des courants existants dans le contact Schottky polarisé avec une tension positive : (1) émission thermoïonique, (2) effet tunnel, (3) recombinaison, (4) diffusion des électrons, (5) diffusion des trous [21-22]

II.4. Caractérisations électriques du contact Schottky

Après avoir décrit les phénomènes électrostatiques et électrodynamiques, qui s'instaurent de part et d'autre d'une jonction métal-semi-conducteur en la présence ou en l'absence d'une polarisation extérieure. Nous allons maintenant présenter les principales méthodes de caractérisations électriques des diodes Schottky.

II.4.1. Caractéristiques Courant-Tension (I-V)

Cette caractéristique électrique permet d'étudier l'évolution du courant direct en fonction de la tension de polarisation. Elle permet de juger la qualité du contact Schottky. De cette mesure, on déduit le coefficient d'idéalité n et la hauteur de barrière ϕ_B . La détermination de ces grandeurs s'obtient par identification de la mesure du courant direct traversant la diode avec la relation physique reliant la tension appliquée et le courant créé par effet thermoïonique.

II.4.1.1. Dédution expérimentale de ϕ_B et n

Dans la plupart des caractéristiques I (V) des barrières Schottky, les mesures de courant sont faites en supposant que le mécanisme de conduction dominant est l'effet thermoïonique :

Pour ; $V \gg \frac{3KT}{q}$:

$$I = A^* T^2 S \exp\left(-\frac{q\phi_B}{KT}\right) \exp\left(\frac{qV_f}{nKT}\right) \quad (\text{II.9})$$

On peut déterminer les valeurs de ϕ_B et n par les relations suivantes :

$$n = \frac{q}{KT} \left(\frac{\partial \ln I_f}{\partial V_f} \right)^{-1} \quad (\text{II.10})$$

et

$$\phi_B = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{A^* T^2 S}{I_s}\right) \quad (\text{II.11})$$

Le courant de saturation I_s correspond au point d'intersection de la partie linéaire de la caractéristique $\ln I = f(V)$ avec l'axe des tensions. Une fois I_s est déterminé, on peut calculer la hauteur de la barrière ϕ_B et le coefficient d'idéalité n selon la méthodologie indiqué sur la figure II.8.

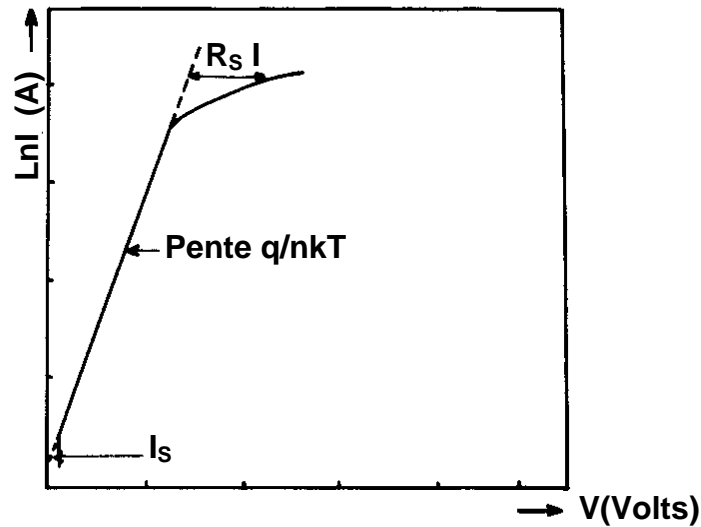


Figure II. 8. Détermination du facteur d'idéalité (n)
et de la hauteur de barrière de potentiel

II.4.2. Caractéristiques Capacité-Tension (C-V)

La mesure de la capacité de la jonction en fonction de la tension inverse appliquée, nous a permis de déterminer la valeur de la distribution N_d des donneurs dans le semi-conducteur ainsi que le potentiel interne de diffusion V_{bi} .

II.4.2.1. Cas d'une charge d'espace uniforme

Pour connaître la densité des donneurs N_d , on résout l'équation de Poisson (II.12) à une dimension en supposant que tous les donneurs sont ionisés et la concentration de dopage du semi-conducteur est constante.

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_s} \quad (\text{II.12})$$

Où ρ est la densité de charges, ψ est le potentiel et ϵ_s la permittivité diélectrique du semi-conducteur.

Les conditions aux limites associées à l'équation de Poisson sont:

Pour, $x = 0$ $\psi = 0$

Pour $x \geq W$ $\psi = V_{bi} - V$

(II.13)

Et quand $x = W$ $\frac{\partial \psi}{\partial x} = 0$

Si le nombre de porteurs libres dans la zone de charge d'espace est négligeable, alors la densité de charges ρ vaut :

$$\rho = qN_d$$

Et quand $x = W$ on a :

$$V_{bi} - V = \frac{qN_d}{\epsilon_s} \frac{W^2}{2} \quad (II.14)$$

$$E_{\max} = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{qN_d}{\epsilon_s} W$$

Reportons la relation (II.14) dans l'expression de E_{\max} nous obtenons:

$$E_{\max} = \frac{2(V_{bi} - V)}{W} \quad (II.15)$$

La charge totale par unité de surface du métal est :

$$Q = -qN_d W = -[2qN_d \epsilon_s (V_{bi} - V)]^{1/2} \quad (II.16)$$

une variation de tension dV lui correspond une variation de charge $-dQ$ sur la surface du métal et une autre $+dQ$ dans le volume du semi-conducteur, séparées par la largeur W . La capacité différentielle (C) par unité de surface correspondante est:

$$C = \left(\frac{c_0}{S} \right) = \frac{dQ}{dV} = \left[\frac{q\epsilon_s N_d}{2(V_{bi} - V)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.17})$$

C_0 est la capacité de la diode qu'on mesure.

D'où, on déduit l'expression classique de la caractéristique ($C^{-2} - V$) de la diode Schottky:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon_s N_d} (V_{bi} - V) \quad (\text{II.18})$$

Dans le cas d'une charge d'espace uniforme, la courbe $C^{-2} = f(V)$ est une droite impliquant une répartition uniforme d'impuretés dans le semiconducteur (Figure II.9). L'intersection de cette droite avec l'axe des tensions permet de déterminer le potentiel interne de diffusion $V = V_{bi}$. La concentration des donneurs (N_d) est déduite de la pente (P_C) de la droite $C^{-2} = f(V)$ qui est la dérivée de l'équation (II.18) [23].

$$N_d = \frac{-2}{q\epsilon_s S^2 P_C} \quad (\text{II.19})$$

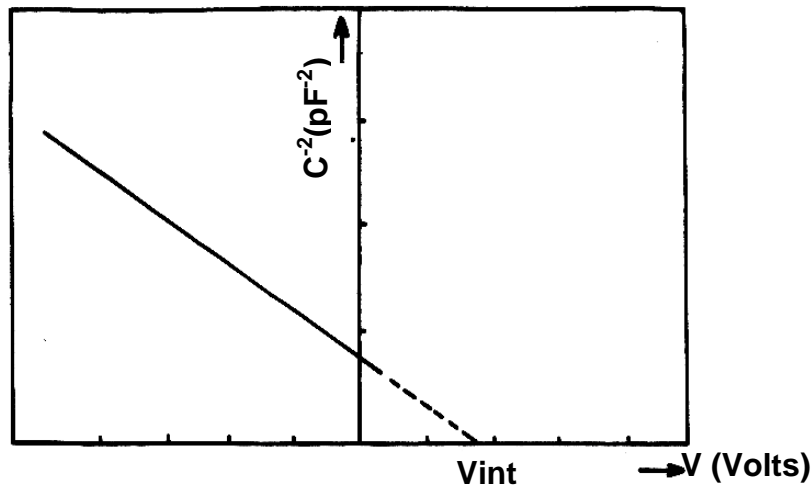


Figure II.9. Caractérisation $C^{-2} = f(V)$ d'un contact métal-semi-conducteur idéal

II.4.2.2. Contribution des porteurs mobiles

En réalité la densité des porteurs mobiles n'est pas négligeable dans la zone de charges d'espace. Pour un dopage constant et non dégénéré ($N_d < 10^{17} \text{cm}^{-3}$), en appliquant la statistique de Boltzmann, la densité de charges dans la zone de charge d'espace est de la forme :

$$\rho = qN_d - qN_d e^{qV/KT} \quad (\text{II.20})$$

L'équation de Poisson s'écrit alors :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{-qN_d}{\epsilon_s} \left(1 - e^{qV/KT} \right) \quad (\text{II.21})$$

Après la résolution de cette équation, on retrouve l'expression de la capacité C du paragraphe précédent au terme $\frac{kT}{q}$ près, qui représente la contribution des porteurs mobiles à la charge d'espace [18].

$$C = \left[\frac{q\epsilon_s N_d}{2 \left(V_{bi} - V - \frac{KT}{q} \right)} \right]^{1/2} \quad (\text{II.22})$$

$$C^{-2} = \frac{2}{q\epsilon_s N_d} \left(V_{bi} - V - \frac{KT}{q} \right) \quad (\text{II.23})$$

D'où la largeur de la zone de charge d'espace :

$$W = \left[\frac{2\epsilon_s \left(V_{bi} - V - \frac{KT}{q} \right)}{qN_d} \right]^{1/2} \quad (\text{II.24})$$

La courbe $C^{-2} = f(V)$ est toujours une droite qui coupe l'axe des tensions au point ($V_{\text{int}} = V_{bi} - \frac{KT}{q}$), tandis que l'expression de N_d ne change pas.

Connaissant la valeur de V_{int} , la hauteur de la barrière de potentiel s'obtient aisément [24] :

$$\phi_B = V_{bi} + \frac{E_C - E_F}{q} - \Delta\phi = V_{\text{int}} + \frac{E_C - E_F}{q} + \frac{KT}{q} - \Delta\phi \quad (\text{II.25})$$

II. 4. 2. 3. Cas d'une charge d'espace non uniforme

La densité des donneurs dans le semiconducteur est rarement uniforme en pratique. Dans ce cas, $C^{-2} = f(V)$ n'est plus une droite mais peut présenter une courbure ou plusieurs portions linéaires distinctes (Figure II.10). Il n'est pas donc possible de déterminer la hauteur de barrière ϕ_B par cette méthode. On la détermine alors par l'intermédiaire de la mesure du courant de saturation (I_s) de la caractéristique (I-V) de la jonction, qui obéit au modèle thermoionique (relation II.9).

La caractéristique (C-V) ne nous permet pas de déterminer ϕ_B , elle devient par contre très intéressante par le fait qu'elle nous permettra d'accéder au profil de variation du dopage. En effet, l'équation de Poisson s'écrit dans ce cas :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_s} N_d(x) \quad (\text{II.26})$$

La résolution de cette équation avec les mêmes conditions aux limites que précédemment, nous donne les résultats suivants [25] :

$$\frac{dC^{-2}}{dV} = -\frac{2}{q\epsilon_s S^2 N_d(x)} \quad (\text{II.27})$$

Où le profil de dopage $N_d(x)$ est donné par :

$$N_d(x) = - \frac{C^3}{q\epsilon_s S^2 \left(\frac{dC}{dV} \right)} \quad (\text{II.28})$$

Cette méthode nous donne dans ce cas la concentration d'ions fixes des dopants à la limite W de la zone de charge d'espace. Pour explorer le profil de concentration, il suffira de faire varier W par l'intermédiaire de la tension de polarisation V puis de mesurer de proche la capacité C de la jonction et d'appliquer la formule (II.28).

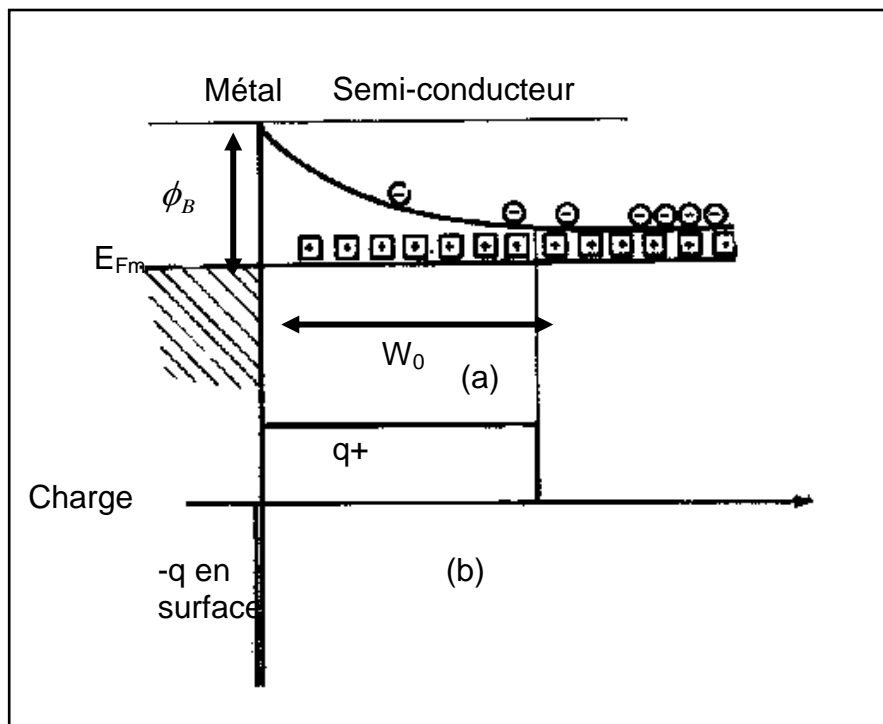


Figure II. 10. Répartition de charges d'une jonction M-S

En réalité le contact idéal n'existe pas et des différences vont apparaître entre les courbes expérimentales et théoriques. D'après A.M.Goodman [23] les principales causes d'écart sont :

- La variation de la surface effective avec la largeur de la zone de charge d'espace.
- L'effet des pièges dans le semi-conducteur.

- L'influence d'une couche interfaciale isolante provoquant l'existence des états d'interface.
- L'effet de la résistance série d'accès à la jonction.

a) Effet des pièges dans le semi-conducteur

La présence des pièges modifie l'allure de la courbe $C^{-2} = f(V)$ [23]. La figure (II.11) montre le diagramme d'énergie d'une jonction métal-semi-conducteur en présence d'un niveau de pièges à l'état d'équilibre.

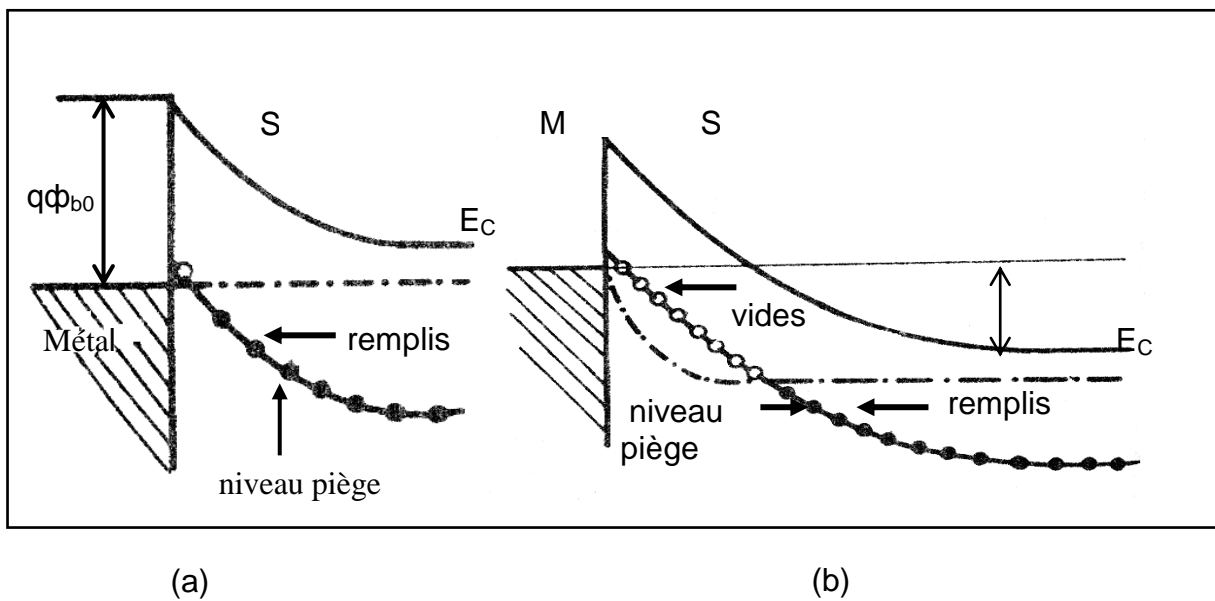


Figure II. 11. Jonction M-S avec un niveau profond :
 (a) Polarisation nulle,
 (b) Polarisation inverse [26]

En effet, l'application d'une tension suffisamment élevée ionise les centres et la charge totale dans la zone désertée comprendra outre les donneurs ionisés N_d^+ et les centres pièges ionisés.

Dans ce cas, la courbe $C^{-2} = f(V)$ présentera deux parties linéaires : celle des hautes tensions donnent N_d+N_T et celle qui correspond aux faibles tensions nous permet de déterminer la concentration N_d , N_T étant la densité des centres ionisés.

b) Couche interfaciale et états d'interfaces

D'après la théorie de Cowley et Sze [27], la barrière de potentiel est gouvernée à la fois par les états d'interface et par la présence entre le métal et le semi-conducteur d'une couche interfaciale mince, d'épaisseur δ . Ceci entraîne une modification de la capacité qui conduit à une surestimation de ϕ_B . A.M.Goodman [23] définit ϕ_B par la relation :

$$\phi_B(C - V) = V_{int} - 2\omega^2 R_s^2 P_C^{-1} + \frac{E_C - E_F}{q} + \frac{KT}{q} - \Delta\phi \quad (II.29)$$

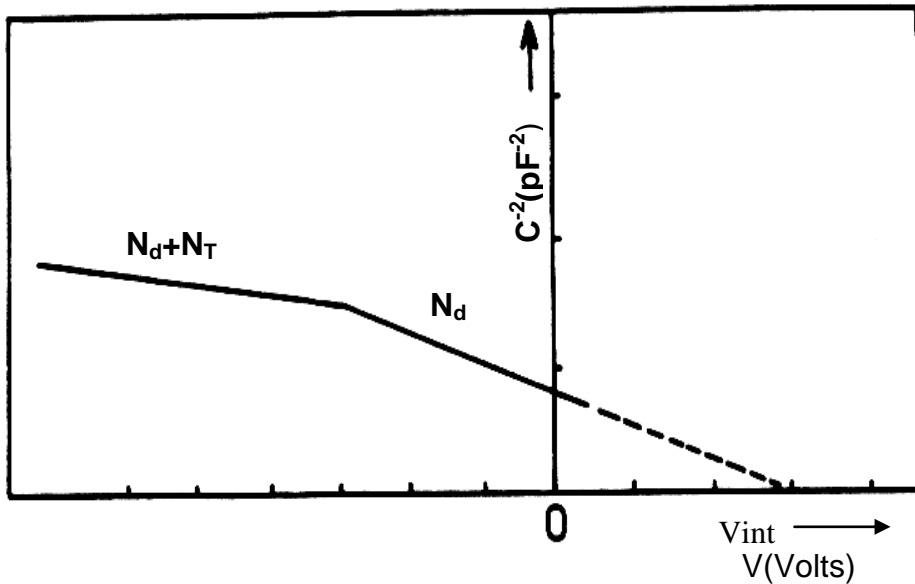


Figure II. 12. Caractéristique $C^{-2} = f(V)$ d'un contact métal –semi-conducteur réel

Où V_{int} est l'intersection de la droite $C^{-2} = f(V)$ avec l'axe des tensions, P_C est la pente de cette droite, ω la pulsation de mesure, $E_C - E_F$ la position du niveau de Fermi (E_F) par rapport au bas de la bande de conduction (E_C) et $\Delta\phi$ est l'abaissement de la barrière de potentiel dû à l'effet Schottky (Figure II.13).

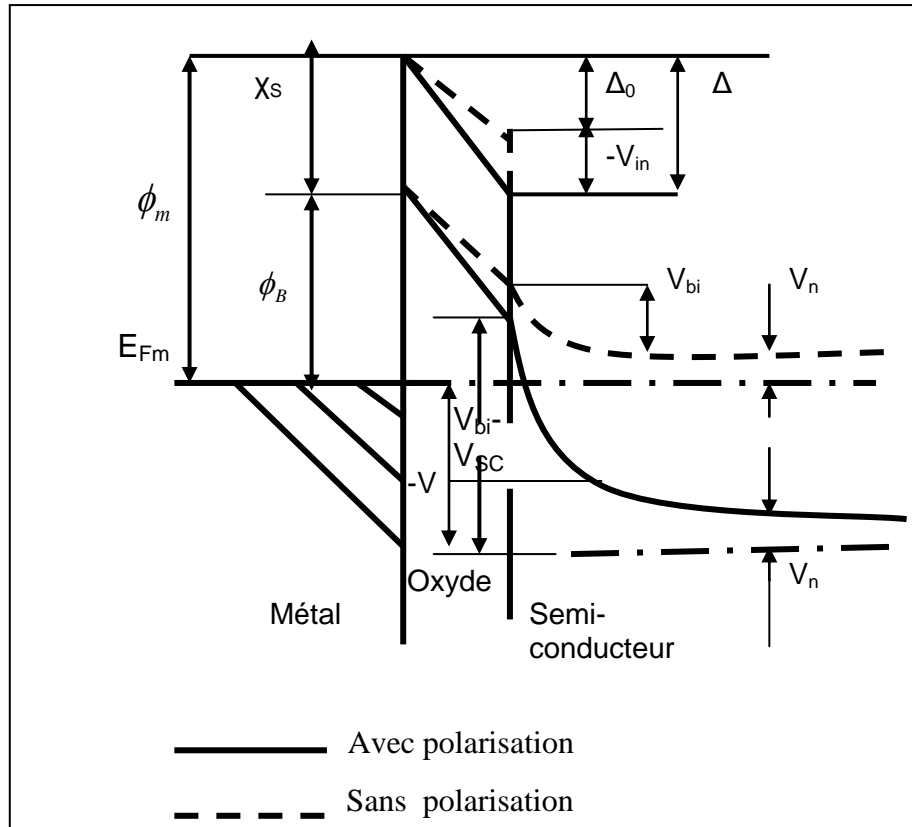


Figure II. 13. Schéma des bandes d'une jonction métal-semiconducteur en polarisation inverse ($V=V_{int}+V_{sc}$)

II.5. Etude par admittance spectroscopie des défauts profonds

Il existe des points non expliqués dans le comportement des diodes. Les écarts observés par rapport au cas idéal doivent trouver une explication dans d'autres phénomènes physiques. Actuellement, de plus en plus, on attribue leur origine à l'existence de pièges profonds dans le semi-conducteur.

Cette constatation nous a amené à mettre au point une méthode de caractérisation de ces pièges : spectroscopie d'admittance qui sera décrite dans le paragraphe suivant.

II.5.1. Niveaux d'énergie des défauts dans le silicium

Les niveaux extrinsèques peuvent se situer soit dans les bandes permises, soit dans la bande interdite. Leur influence va être très importante. On pourra toutefois les classer en deux catégories suivant leur position dans la bande interdite:

- Niveaux de bords de bande où « *Shallow levels* », situés à quelques centièmes d'électron volt de E_C ou E_V .

- Niveaux profonds où « *Deep levels* », situés vers le milieu de la bande interdite.

La figure (II.14) ci dessous montre, à titre d'exemple, les différents niveaux extrinsèques qui apparaissent dans la bande interdite du silicium.

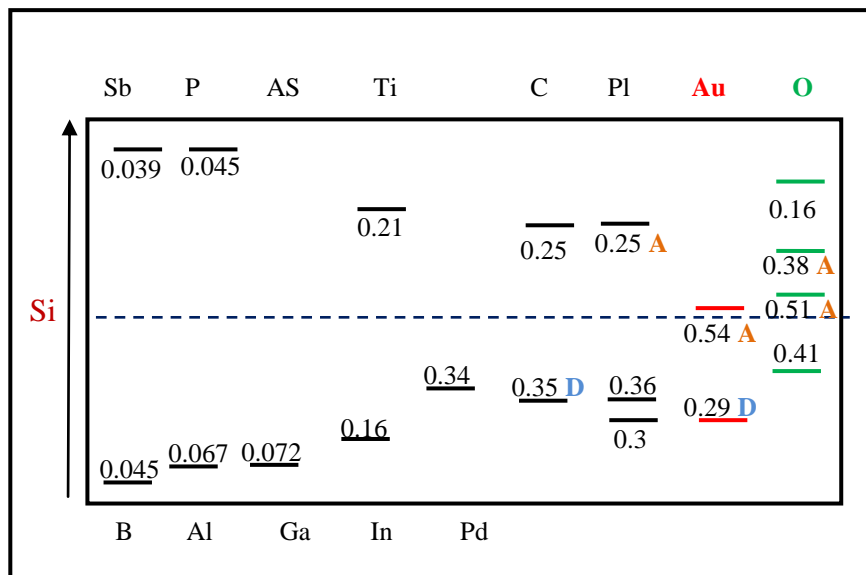


Figure II.14. Différents niveaux extrinsèques dans le silicium

II.5.2. Eléments théoriques utilisés dans la spectroscopie d'admittance

Les défauts jouent un rôle déterminant dans les composants à semiconducteur et sont origine de nombreux phénomènes intervenant dans leur fonctionnement. Quand ils sont créés volontairement, certaines de leurs propriétés sont utilisées dans des applications particulièrement comme dans les photodétecteurs et dans les diodes électroluminescence et de commutation [28].

La présence d'un atome étranger détruit la périodicité du réseau cristallin du semiconducteur. Le potentiel perturbateur qui en résulte peut introduire des états électroniques dont les niveaux d'énergie associés sont localisés dans la bande interdite [29]. Nous étudierons d'abord ces niveaux profonds ainsi que leur caractérisation par la technique spectroscopie d'admittance.

Toute perturbation du réseau cristallin du semiconducteur se manifeste par la présence d'états dont les niveaux d'énergie associés sont localisés dans la bande interdite.

Quand ces niveaux sont proches de la bande de conduction où de la bande de valence, ils correspondent à des impuretés dopantes qui établissent une conductivité de type N ou P. Quand ils sont proches du centre de la bande interdite, ces niveaux sont appelés pièges profonds. Ils ont une incidence directe sur les propriétés électriques du semiconducteur et des dispositifs associés.

Par leurs capacités à émettre ou à capture les porteurs libres, ils peuvent composer les niveaux donneurs où accepteurs introduits intentionnellement et donc réduire la concentration des porteurs libres ainsi que leur mobilité.

En raison de leur position centrale dans la bande interdite, les niveaux peuvent interagir avec les porteurs des deux bandes. Ils sont considérés comme des centres de génération-recombinaison et affectent donc la durée de vie des porteurs minoritaires.

II.5.2.1. Cinétique des pièges : modèle HALL-Schokly-Read

Quand ces niveaux sont proches de la bande interdite, ces niveaux sont appelés niveaux profonds. Ces derniers peuvent affecter les propriétés électriques du semiconducteur. En effet, ces niveaux peuvent soit se comporter comme des pièges, soit comme centres de recombinaison [30].

Si un porteur est piégé sur un niveau et si après un temps de piégeage il est réémis vers la bande de provenance, le défaut est considéré comme un piège. Si un porteur de signe opposé est aussi capturé avant que le premier soit réémis, le niveau est un centre de recombinaison. Où encore comme un centre de génération, si les porteurs de charges opposées sont émis dans un court intervalle de temps. Par exemple, les deux réactions émission d'un trou dans la bande de valence et émission successive d'un électron dans la bande de conduction sont équivalentes à : émission d'un électron depuis la bande de valence vers le niveau profond, puis émission d'un électron (éventuellement le même) depuis le piège vers la bande de conduction [31].

Un niveau profond peut avoir quatre types d'interaction avec les porteurs libres.

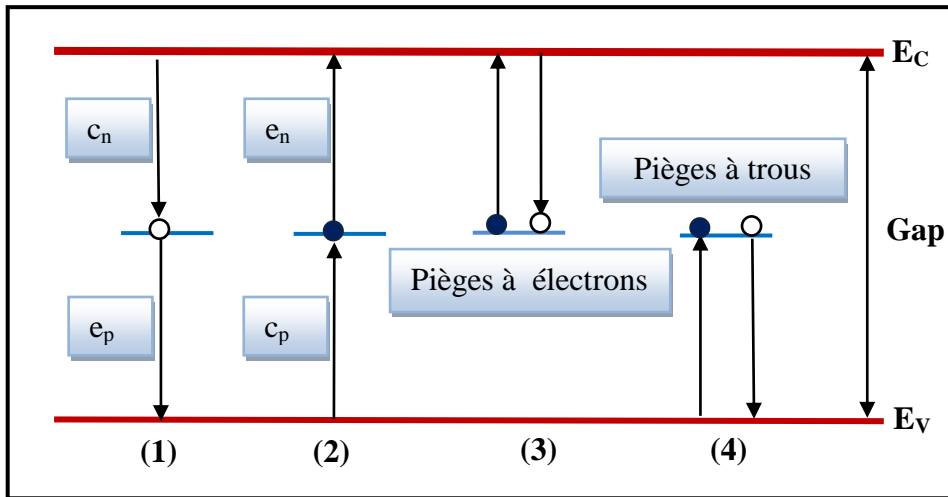


Figure II. 15. Trafic des électrons entre les différents niveaux

La figure (II.15) représente le trafic des électrons ce qui explique le sens des flèches de la partie inférieure du diagramme. La flèche e_n représente le taux d'émission d'un électron depuis le niveau de piège vers la bande de conduction et c_n représente le taux de capture d'un électron par le niveau de piège depuis la bande de conduction. Les flèches e_p et c_p représentent les taux d'émission et de captures de trous entre le niveau de piège et la bande de valence

Le processus d'émission dépend du taux d'émission ($e_{n,p}$) et de la probabilité d'occupation du centre par un porteur libre. Le processus de capture dépend du taux de capture $c_{n,p}$ et de la probabilité d'occupation du centre par un porteur libre [32].

Le trafic des électrons et des trous peut donc être décrit par les relations suivantes :

(1) - émission des électrons : $e_n N_T F$

(2) - capture des électrons : $c_n N_T (1-F)$

(3) - émission des trous : $e_p N_T (1-F)$

(4) - capture des trous : $c_p N_T F$

Avec N_T la concentration totale des centres profonds et F la probabilité d'occupation d'un centre par un électron. Les taux de capture c_n (c_p) des électrons (trous) est proportionnels à la section efficace de capture σ_n (σ_p), à la concentration d'électrons n de trous p et à la vitesse moyenne des porteurs $\langle v_{thn} \rangle$ ($\langle v_{thp} \rangle$).

$$c_n = \sigma_n \cdot n \cdot \langle v_{thn} \rangle \quad (\text{II.30.a})$$

$$c_p = \sigma_p \cdot p \cdot \langle v_{thp} \rangle \quad (\text{II.30.b})$$

Nous rappelons ici que la concentration n d'électrons et la concentration p de trous s'expriment de la sorte.

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_c - e_F}{K \cdot T}\right) \quad (\text{II.31.a})$$

$$p = N_v \cdot \exp\left(\frac{e_F - E_v}{K \cdot T}\right) \quad (\text{II.31.b})$$

Si, pour un niveau donné, le taux de capture des électrons est supérieur au taux de capture des trous, c'est-à-dire si $c_n > c_p$, alors le niveau considéré est, la plupart du temps, occupé par un électron : il donc considéré comme un piège à électrons. Si au contraire le taux de capture des trous est plus élevé que le taux de capture des électrons ($c_p > c_n$), alors il s'agira d'un piège à trous. Enfin, si ces deux taux de capture sont sensiblement égaux ($c_n \approx c_p$), le niveau sera un centre de recombinaison [33]. Donc le comportement du niveau dépend de sa section efficace de capture et de la concentration de porteurs libres dans le semiconducteur.

Les section efficaces des captures $\sigma_{n,p}$ traduisent la surface dans laquelle le porteur libre soit s'approcher du centre pour être capturé. Plus cette distance est grande, plus le centre intervient facilement dans le processus de génération-recombinaison.

L'expression des coefficients d'émission est obtenue en faisant le bilan détaillé des processus d'émission et de capture à l'équilibre thermodynamique, ou le taux de recombinaison net est égal 0 :

$$e_n \cdot F - c_n \cdot (1 - F) = 0. \quad (\text{II.32})$$

Où F est la probabilité d'occupation du niveau par un électron. Conformément à la statistique de Fermi Dirac à l'équilibre [34]:

$$F(E_T) = \frac{1}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_T - E_F}{KT}\right)} \quad (\text{II.33})$$

g : la degré de dégénérescence du niveau profond (nombre d'états possible de l'étrons situé sur le niveau d'énergie considéré, dont la valeur communément admise est 1)

Utilisant les équations (II.31.a), (II.31.b), (II.32), (II.33), on obtient:

$$e_n = \sigma_n V_{thn} N_C \frac{1}{g} \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{KT}\right) \quad (\text{II.34.a})$$

Avec

$$V_{thn} = \left(\frac{3KT}{m_e^*}\right)^{1/2} \text{ et } N_C = 2\left(\frac{2m_n^*KT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (\text{II.34.b})$$

De manière similaire :

$$e_p = \sigma_p V_{thp} N_V \exp\left(-\frac{E_T - E_V}{KT}\right) \quad (\text{II.35.a})$$

Avec

$$V_{thp} = \left(\frac{3KT}{m_p^*}\right)^{1/2} \text{ et } N_V = 2\left(\frac{2m_p^*KT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (\text{II.35.b})$$

Où $N_{C, V}$ sont les densités effectives d'états dans la bande de conduction et de valence, $m_{n,p}^*$ les masses effectives des électrons et des trous et h la constante de Planck [35].

Pour le silicium dont les masses effectives des électrons égale à $m_n^* = 0.97m_0$ et $m_p^* = 0.16m_0$ (m_0 étant la masse de l'électron au repos) on trouve [26] :

$$a_n = V_{th}.N_C \quad a_n = 3.15.10^{25} m^{-2} .K^{-2} .s^{-1} \quad (II.36)$$

$$a_n = V_{th}.N_V \quad a_p = 5.2.10^{24} m^{-2} .K^{-2} .s^{-1}$$

Donc, la variation des taux d'émission $e_{n,p}$ peut s'exprimer, en fonction de la température [36] :

$$e_n = a_n \sigma_n T^2 \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{KT}\right) \quad (II.37.a)$$

$$e_p = a_p \sigma_p T^2 \exp\left(-\frac{E_C - E_V}{KT}\right) \quad (II.37.b)$$

L'expression (II.37.a) et (II.37.b) montre que les courbe $\ln \frac{e_n}{T^2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et $\ln \left(\frac{e_p}{T^2}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$

sont linéaire les pentes de ces droites permettent de déterminer les énergies d'activation correspondantes. Connaissant l'énergie d'activation on remonte alors à la section efficace de capture. Il suffit donc de mesurer e_n où e_p en fonction de la température pour pouvoir caractériser le niveau d'impureté. Cependant le coefficient d'émission n'est pas accessible à la mesure.

Reste à mesurer ce coefficient par la méthode dite «spectroscopie d'admittance » on mesure la conductance de la diode qui est liée au coefficient d'émission e_n .

II.5.3. Admittance spectroscopie d'une diode Schottky sans pièges

II.5.3.1. Définition de l'admittance et schéma équivalent

La figure (II.16.a) montre le schéma équivalent d'une diode Schottky c'est une capacité (C) vient s'ajouter en parallèle une conductance (G) qui représente les effets de fuite de la diode l'ensemble (C, G) est en série avec une résistance (r) due à celle du volume et du contact ohmique.

Ce schéma ne correspond pas à celui qui est utilisé par les appareils de mesure d'admittance qui sont généralement des ponts de mesures fonctionnant en mode alternatif selon le principe suivant :

Une tension alternative de pulsation (ω) et de faible signal de modulation, est appliquée à la jonction, en plus d'une tension de polarisation (V_a) vont moduler le bord de la

charge d'espace. Un courant variable va apparaître dans le circuit extérieur traverse la diode. La mesure de ce courant à l'aide d'un détecteur de phase, va permettre de mesurer soit :

La composante en phase une conductance (G_0) avec la tension de modulation, soit celle qui est en quadrature de phase une capacité (C_0) selon le schéma équivalent de mesure représenté sur la figure (II.16 .b).

La capacité et la conductance équivalente sont :

$$C_0 = C \left[\frac{1}{(1+rG)^2 + r^2 \cdot C^2 \cdot \omega^2} \right] \quad (\text{II. 38})$$

$$G_0 = \frac{G(1+r \cdot G) + r \cdot C^2 \cdot \omega^2}{(1+r \cdot G)^2 + r^2 \cdot C^2 \cdot \omega^2} \quad (\text{II.39})$$

L'admittance spectroscopique : $Y(\omega) = G_0 + j \omega C_0$, dont le diagramme de Fresnel est représenté sur la figure II.17.

les mesures de la capacité et de la conductance ne sont correctes ($C_0 \approx C$ et $G_0 \approx G$) que si $r^2 C^2 \omega^2 \ll 1$.

La première condition est assez bien poser des problèmes en générale et sert de critère de choix des diodes par contre la deuxième condition peut poser des problèmes aux hautes fréquences si la résistance série et la capacité sont trop importantes.

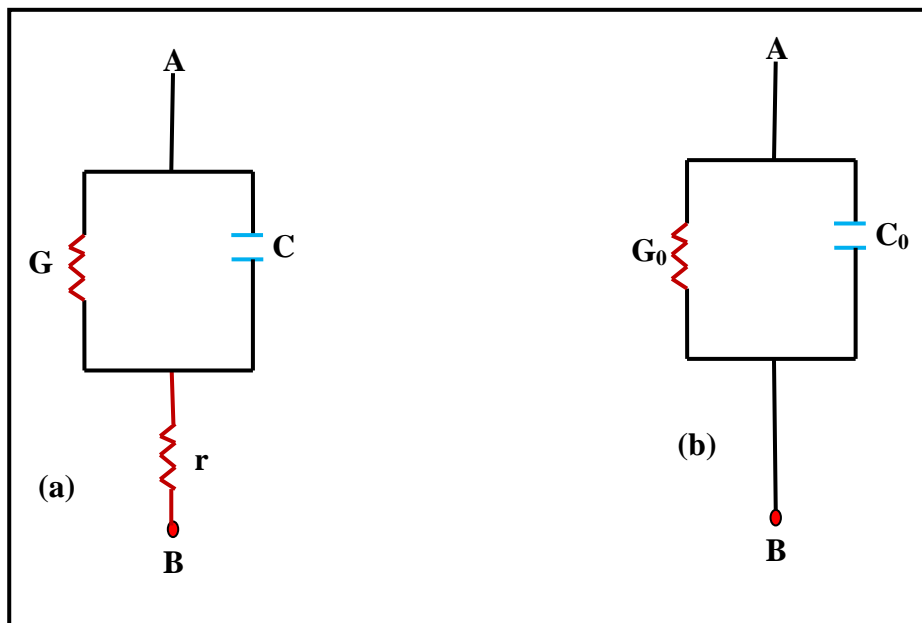


Figure II. 16. (a) configuration réelle de la diode ; (b) schéma équivalent

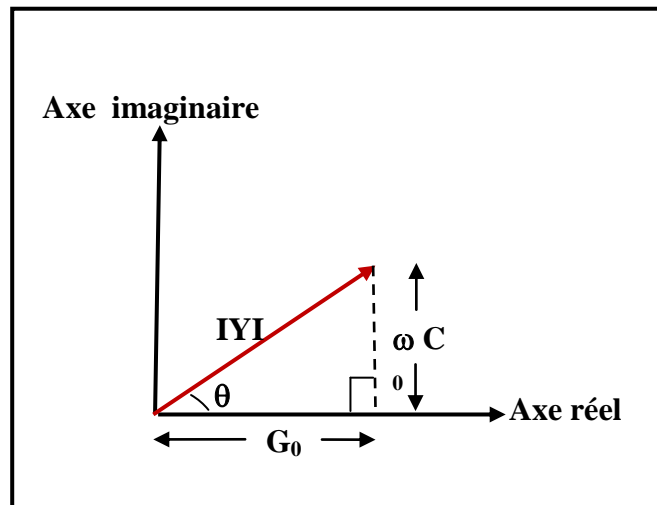


Figure II. 17. Diagramme Fresnel de l'admittance

II.5.4. Admittance spectroscopie d'une diode Schottky avec pièges

II.6.4.1. Admittance (C_T , G_T) additionnelle d'une diode Schottky en présence de pièges

La figure (II.18) montre le diagramme de bande d'une jonction métal-semiconducteur du type n en polarisation inverse, avec un niveau d'impurte donneur.

L'origine des abscisses à l'interface M-S est prise dans la zone de charge d'espace, nous supposons que le quasi-niveau de Fermi est identique au niveau de Fermi du volume du semi-conducteur. Si nous appliquons une tension qui varie de V_R à $V_R + \delta_V$, le point d'intersection du quasi-niveau de Fermi avec le niveau de piège se déplace donc de x à $x + \delta_x$.

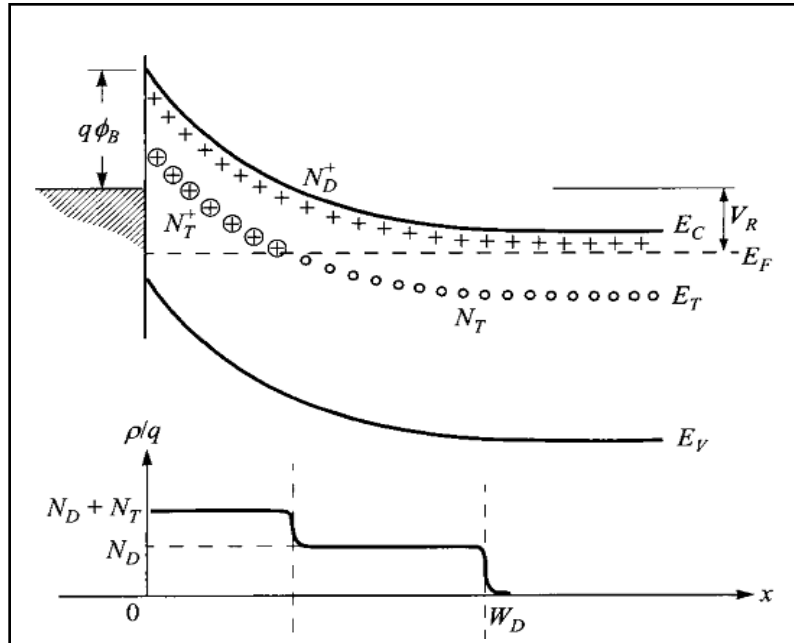


Figure II. 18. jonction M-S en présence d'un niveau de piège (E_T)
et en polarisation inverse

Les centres qui passent au-dessus du quasi-niveau de Fermi se vident et émettent leurs électrons dans la bande de conduction avec un taux d'émission e_n . Ceci conduit donc à un courant additionnel dans le circuit extérieur. La charge totale émise (après un temps infini) est :

$$\delta Q = qN_T S \delta x \tag{II.40}$$

Où S est la surface de la diode. On suppose que la variation δx est égale à la variation δx_0 du bord de la zone de déplétion de largeur x_0 .

Pour une concentration de donneurs homogène, x_0 est donné par la relation :

$$x_0 = \left(\frac{2\epsilon_s V}{qN_T^*} \right)^{1/2} \tag{II.41}$$

Où N_T^* est la concentration de charges fixes positives dans la zone de déplétion et où

$$V = V_{bi} + V_R .$$

En dérivant par rapport à x_0 l'intégral de Poisson :

$$-\int_0^{x_0} \int_0^x \frac{\rho(x)}{\epsilon_s} dx + x_0 \int_0^{x_0} \frac{\rho(x)}{\epsilon_s} dx - V = 0 \quad (\text{II.42})$$

On trouve :

$$\delta x_0 = \frac{\delta V}{x_0} \cdot \frac{\epsilon_s}{\rho(x_0)} \quad (\text{II.43})$$

$\rho(x)$ est la densité de charges fixes à l'abscisse x .

Dans un semiconducteur dopé uniformément, $\rho(x)$ est égal à qN_T^* en tout point de la zone de déplétion à l'exception du bord où $\rho(x_0)$ est égal à qn ; (n étant la concentration des électrons libres dans le volume du semiconducteur).

La différence entre n et N_T^* est due à la présence de pièges.

On obtient finalement en explicitant x_0 et $\rho(x_0)$ dans l'expression (II.43) :

$$\delta(x_0) = \frac{1}{n} \left(\frac{\epsilon_s N_T^*}{2qV} \right)^{\frac{1}{2}} \delta V \quad (\text{II.44})$$

A partir des relations (II.42) et (II.44), on obtient :

$$\delta Q = \frac{qN_T S}{n} \left(\frac{\epsilon_s N_T^*}{2qV} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \delta V \quad (\text{II.45})$$

Si un signal alternatif $\delta V = \delta V_0 \exp(j\omega t)$ est appliqué à la diode, le courant dans le circuit est donné par :

$$i(t) = -\frac{dQ(t)}{dt} = e_n Q(t) \quad (\text{II.46})$$

Où
$$Q(t) = \delta Q(t) - \int_0^t i dt \quad (\text{II.47})$$

En utilisant les relations (II.45), (II.46) et (II.47) on obtient à la relation :

$$i(t) = e_n \left(\alpha \delta V - \int_0^t idt \right) \quad (\text{II.48})$$

dans laquelle

$$\alpha = \left(\frac{N_T}{n} \right) S \left(\frac{\epsilon_s q N_T^*}{2V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.49})$$

La solution de l'équation (II.49) est

$$i(t) = \alpha e_n \cos(\psi) \delta V_0 \exp[j(\omega t - \psi)] \quad (\text{II.50})$$

Avec $\text{tg}(\psi) = \frac{e_n}{\omega}$

Ce courant a deux composantes, l'une en phase et l'autre en quadrature de phase avec δV .

$$i_{phase} = \frac{e_n^{2\omega}}{e} \cdot \frac{\omega}{e_n} \alpha \delta V_0 \exp(j\omega t) \quad (\text{II.51})$$

et

$$i_{quad} = \frac{e_n^{2\omega}}{e_n^{2+\omega^2}} \alpha \delta V_0 \exp \left(j \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \right) \quad (\text{II.52})$$

Ainsi l'échange d'électrons entre les pièges et la bande de conduction conduit à une capacité additionnelle exprimée par :

$$C_T = \frac{1}{\omega} \frac{i_{quad}}{\delta V_0} = \frac{e_n^2}{e_n^{2+\omega^2}} \frac{N_T}{n} S \left(\frac{\epsilon_s q N_T^*}{2V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.53})$$

Les pièges introduisent aussi une conductance additionnelle donnée par :

$$G_T = \frac{i_{phase}}{\delta V_0} = \frac{e_n^{2\omega^2}}{e_n^{2+\omega^2}} \frac{N_T}{n} \cdot S \left(\frac{\epsilon_s q N_T^*}{2V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.54})$$

II.5.4.2. Variation de C_T et G_T en fonction de la fréquence et de la température

La figure (II.19.a) schématise les courbes théoriques normalisées de la capacité et de la conductance en fonction de la fréquence. A très haute fréquence, la capacité additionnelle G_T est pratiquement nulle tandis que la conductance est constante. La susceptance $C_{T\omega}$ présente un maximum pour $\omega = e_n$ le rapport $\frac{i_{phase}}{i_{quad}} = \frac{G_T}{C_T} = \frac{\omega}{e_n}$ montre que l'effet de la conductance additionnelle augmente avec la pulsation ω .

Cependant, si la capacité totale de la diode est égale à $C = C_0 + C_T$ avec C_0 indépendante de la fréquence, le rapport $G_T/C_{0\omega}$ devient négligeable quand la fréquence est trop élevée. Ainsi G_T et C_T peuvent être étudiées à la fréquence modérée.

Les formules (II.53) et (II.54) n , N_T , N_T^* varient avec la température. Le taux d'émission des électrons (e_n) donné par la relation (II.37.a) peut s'écrire alors dans ce cas :

$$e_n = e_{n0} \exp\left(\frac{E_T - E_C}{KT}\right) \quad (\text{II.55})$$

Cette expression montre que la variation de e_n en fonction de la température est dominante. Les autres termes peuvent être considérés alors comme constants.

La conductance G_T présente ; pour $e_n = \omega$, un maximum à la température T_m . Il suffit de dériver l'expression (II.55) par rapport à e_n pour s'en rendre compte. La valeur de T_m est déduite de l'expression (II.55) en remplaçant e_n par ω .

$$T_m = \frac{E_T - E_C}{K} \ln\left(\frac{e_{n0}}{\omega}\right) \quad (\text{II.56})$$

La figure (II.19.b) représente les courbes théoriques normalisées $G_T = f(T)$ et $C_{T\omega} = f(T)$.

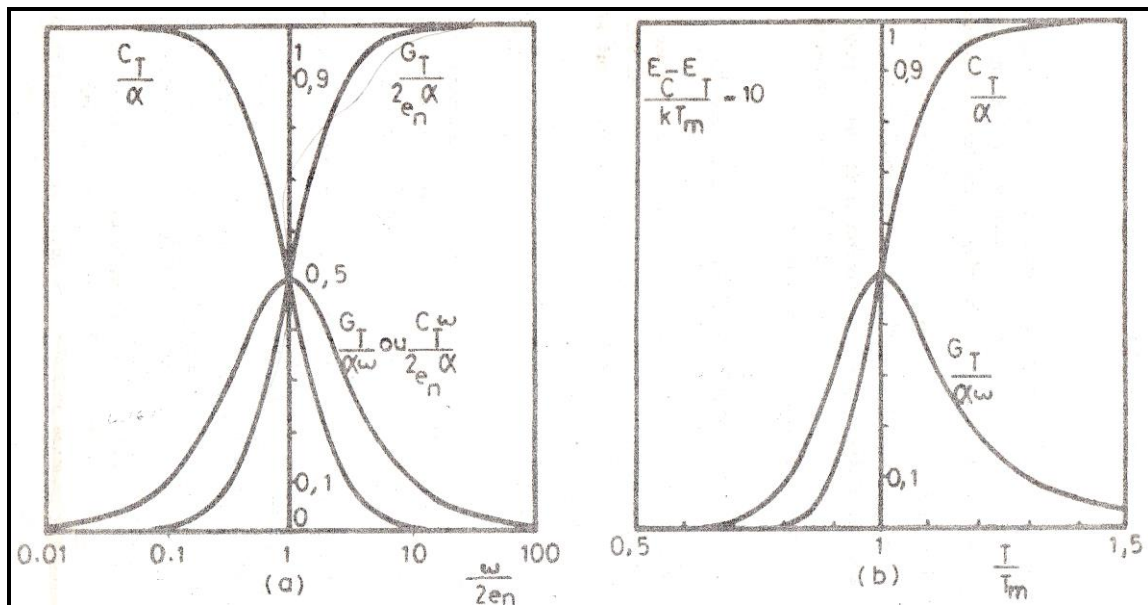


Figure II. 19. Variation de l'admittance additionnelle (G_T , C_T) normalisée, due aux pièges :(a) en fonction de la fréquence ; (b) en fonction de la température

II.5.5. Principe de l'admittance

Nous avons le choix entre deux types de spectroscopies possibles :

Le premier type consiste à travailler à une température fixe et faire varier la fréquence, le pic et le point d'inflexion se manifestent pour des fréquences ($\omega = e_n$).

Dans le deuxième type, on prend la fréquence comme paramètre fixe et on fait des balayages de température. Le pic et le point d'inflexion auront lieu tous les deux à la même température (T_{mi}) pour laquelle on a ($e_n = \omega$). De telles variations de l'admittance montrent bien le caractère spectroscopique auquel on devrait s'attendre.

Finalement, le principe de mesure de la technique (A-S) utilisé est le suivant :

Cette technique est basée sur l'étude des variations de la capacité et de la conductance des diodes étudiées avec la température et la fréquence de mesure (correspondant à une pulsation ω).

Ces variations sont dues à l'aptitude des pièges à répondre, ou non à la faible modulation de tension appliquée pour la mesure en fonction de la température. La présence

d'un niveau de défauts se traduit par une marche de capacité et pic de conductance à une température T_{mi} , à ce point on a [37 - 38] :

$$e_n(T_{mi}) = w_i \quad (\text{II.57})$$

En répétant l'expérience pour plusieurs fréquence, on constate que, au fur et à mesure que la fréquence diminue, le maximum se déplace vers les basses températures et on aura ainsi, une série de couples (e_i, T_i) nécessaires au tracé du diagramme d'Arrhenius, la pente de la droite

$\ln \left[\frac{w_i}{(T_{mi})^2} \right] = f \left(\frac{1}{T_{mi}} \right)$ nous donne la valeur de l'énergie d'activation $(E_C - E_T)$, connaissant

$(E_C - E_T)$, puis on calcule la section efficace σ_n à partir de l'extrapolation de la pente jusqu'à l'axe des ordonnées (où $10^3/T = 0$).

Chapitre III

III. Procédures expérimentales

Après avoir rappelé les différentes formes du silicium, la théorie de la diode Schottky (métal-semiconducteur). Nous commencerons par les méthodes d'élaboration des couches de ($\mu\text{-Si}$) et des diodes Schottky Au-Si et par la suite nous présenterons les techniques de caractérisations structurales optiques, électriques et optoélectriques.

III.1 les différentes étapes de fabrication des échantillons.

III.1.1 Dépôts PECVD des couches de silicium microcristallin : (Echantillon (A)).

La technique de dépôt (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) a plusieurs avantages :

Les dépôts sont réalisés par décomposition du silane (SiH_4) à basse température. Ce procédé est compatible avec l'utilisation de substrat de verre bon marché et permet également de faire des couches uniformes et reproductibles sur de grandes surfaces et sur plusieurs échantillons à la fois. Ces couches de silicium sont amorphes ou cristallisées selon les conditions de dépôt telles que la dilution de silane dans le mélange gazeux, la pression, la puissance électrique fournie au plasma et la température du substrat [1].

Ainsi, nos échantillons (A) Figure (III.1) sont obtenus avec la méthode PECVD dont le bâti schématisé sur la figure III.2. Il est composé de trois parties essentielles: la chambre de dépôt est constituée d'une enceinte tubulaire horizontale à paroi chaude, le système de pompage et le système de gestion des gaz.

Les substrats sont en verre (corning 1737) de forme carrée de 5 cm de coté et d'épaisseur 1mm. La procédure de nettoyage des substrats consiste en un simple lavage à l'alcool et un séchage à l'azote sec.

Durant le dépôt, la température des substrats est maintenue à 165°C . Le substrat est chauffé pour assurer une mobilité et une réactivité suffisante des atomes sur sa surface. Après avoir inséré le substrat dans le réacteur, celui-ci est porté sous un vide secondaire à l'aide d'une pompe primaire et une pompe à diffusion d'huile. Quand la pression résiduelle atteint 10^{-5} mbar, le chauffage du porte-substrat est lancé afin de dégazer le substrat et les parois du réacteur. Lorsqu'une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar est atteinte, les gaz sont introduits dans la chambre de dépôt. Une fois que la pression souhaitée est atteinte, le plasma est créé par l'application d'une puissance RF à 13,56 MHz.

Les autres paramètres technologiques sont la pression totale du mélange gazeux (0.9 mbar), la puissance RF (15W) et la distance interélectrode (4.5 cm).

Le mélange gazeux est constitué de silane (1,5 sccm) dilué dans un mélange gazeux d'hydrogène (50 sccm) et d'argon (la proportion d'Ar est variée de 20 à 100 sccm par pas de 20 sccm). Le gaz noble Ar est utilisé pour améliorer la croissance cristalline au début de la déposition comme il a été observé précédemment [2].

Pour les couches dopées n et p, de l'arsine (AsH_3) et du diborane (B_2H_6) sont respectivement ajoutés.

La valeur moyenne de l'épaisseur des couches $\mu\text{c-Si}$ sur du verre 'corning' ainsi réalisées, est de l'ordre de 400 nm.

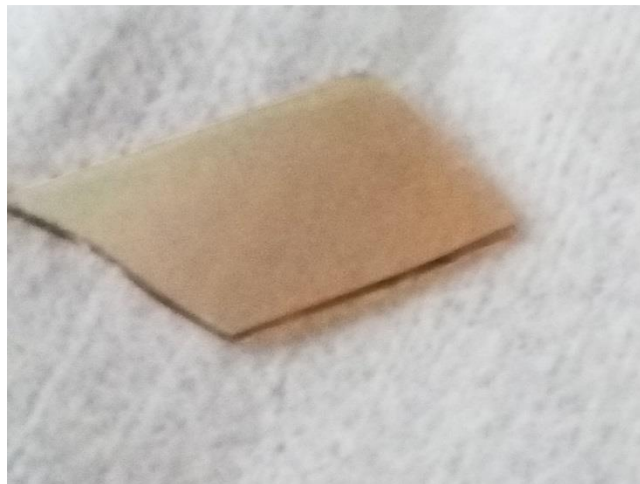


Figure III. 1. Photo des couches du silicium microcristallin élaborée par PECVD

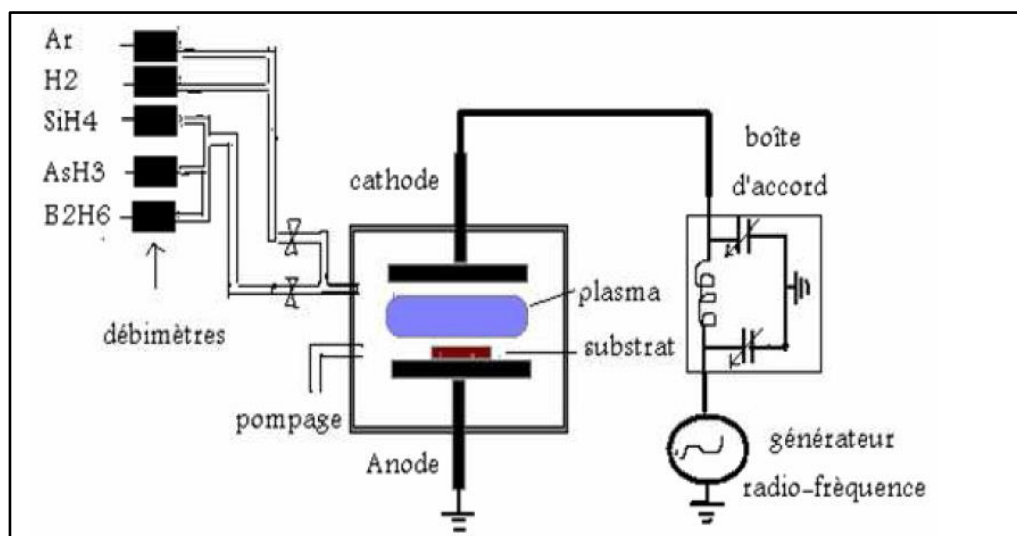


Figure III.2. Schéma du bâti de dépôt des couches de silicium microcristallin [17]

III.1.2. Préparation des diodes Schottky: (Echantillons (B))

Pour la réalisation des diodes Schottky on a suivi les opérations suivantes:

i- dépôt de la couche de silicium

Les couches poly-Si pour les diodes Schottky (échantillons B) sont réalisées avec la méthode L.P.C.V.D. Le silicium amorphe dopé *in-situ* au phosphore (type N) est déposé à 550°C dans un vide de 3×10^{-5} Pa par LPCVD à partir d'un mélange gazeux contenant du silane (SiH_4) et de la phosphine (PH_3). Le rapport molaire PH_3/SiH_4 est fixé, puis on le cristallise à une température de 600°C. Ces couches sont déposées sur des plaquettes de silicium monocristallin de type N surdopées ($\rho = 0,005 \Omega\text{cm}$) et d'orientation (002).

ii- Le silicium polycristallin (substrat- Si poly) a subi avant le dépôt des contacts avant (arrière), le nettoyage suivant:

- Un dégraissage sous ultra-son qui permet d'éliminer les impuretés organiques dans des solvants (trichloréthylène (5mn), acétone (2mn) et alcool (2mn)).
- Un décapage chimique durant 3 mn à l'HCl(1N) pour supprimer la couche superficielle de Si contaminée.
- Un rinçage à l'eau distillée afin d'éliminer les traces d'HCl.
- Les plaquettes sont ensuite conservées dans de l'alcool (pour éviter de prolonger la durée d'exposition à l'air) en attendant de leur transfert dans le groupe d'évaporation métallique ou les échantillons et la source d'évaporation subissent d'abord un dégazage thermique.

Après cette opération de nettoyage la structure est introduite dans un évaporateur afin de déposer le contact ohmique en aluminium sur la face arrière polie des plaquettes de silicium.

iii- La structure Schottky est ensuite complétée par un dépôt des contacts redresseurs d'or, sous forme de plots circulaires plot d'or de 1000 Å d'épaisseur à travers des masques de 2.5 mm de diamètre Figure (III.3).

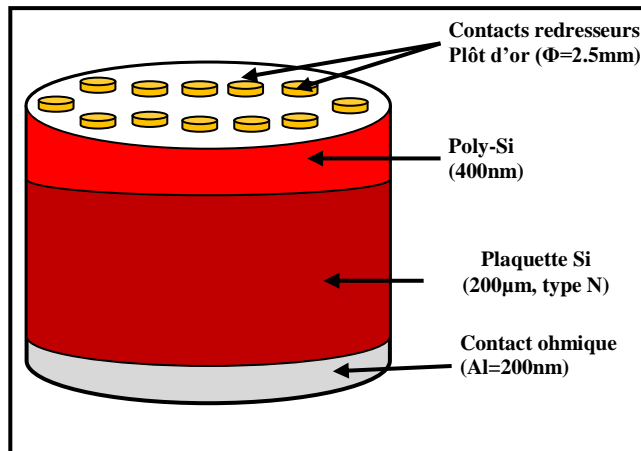


Figure III.3. Schéma des diodes Schottky Au- poly-Si

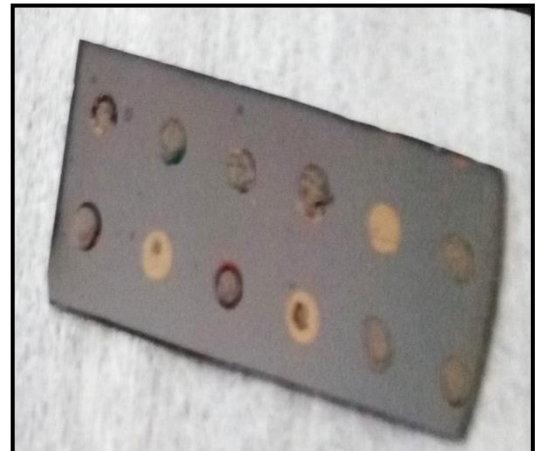


Figure III.4. Diodes Schottky Au- poly-Si

III.2. Méthodes de caractérisations

Dans le but d'identifier le rôle de l'argon dans la décharge et la croissance de matériau, nous avons préparé les échantillons en faisant varier le débit d'argon de (20 sccm-100 sccm) tout en gardant les débits de silane et d'hydrogène constants.

Nous avons effectué sur ces échantillons différentes analyses: structurale, électrique et optoélectrique.

III.2.1. Analyse structurale

III.2.1.1. La spectroscopie infrarouge

La Spectroscopie infrarouge est une technique permettant d'avoir des informations précises sur les modes d'incorporation de l'hydrogène dans les couches $\mu\text{-Si:H}$ et aSi:H . Les principales vibrations sont [3]:

- Vibration de valence de la longueur de la liaison (stretching).
- L'angle de la liaison (Bending mode où déformation dans le plan).

Les déformations hors plan se distinguent en balancement (Wagging) spécifiée par la bande d'absorption à 630 cm^{-1} [4]. Les monohydrures SiH [5-6] sont caractérisés par une bande d'absorption à 2000 cm^{-1} spécifique au mode (Stretching) [3].

Les complexes impliquant plus d'un atome d'hydrogène (SiH_2 , SiH_3 , $(\text{SiH}_2)_n$) ont, en plus des modes "stretching" et "wagging", des modes de vibration "bending". Ces modes se caractérisent par leur fréquence de vibration [7-8]

Les différentes configurations des liaisons hydrogène dans le silicium en fonction de leurs modes de vibration (Tableau III.1) [9].

III.1 Différentes configurations des liaisons hydrogène dans le silicium en fonction de leurs modes de vibration.

Fréquence en cm^{-1}	Configuration	Oscillation	Facteur de proportionnalité A
640	Si-H_n	Wagging	$1,6.19^{19} \text{ cm}^{-2}$ [10]
2000	Si-H	Stretching	$1,210^{20} \text{ cm}^{-2}$ [11]
2090	Si-H_2	Stretching	$1,710^{20} \text{ cm}^{-2}$ [11]
890	$(\text{Si-H})_n$	Bending	-

III.2.1.2. Spectres d'absorption dans l'infrarouge

L'appareillage utilisé pour l'obtention des spectres I.R, est un spectrophotomètre mono faisceau, dont la gamme du nombre d'onde s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} . Les films destinés pour l'analyse I.R sont déposés sur des substrats en verre.

En utilisant, un substrat vierge dans la voie de référence, nous avons obtenu des spectres de transmittance en fonction du nombre d'onde. Ces derniers sont transformés en spectre d'absorption pour faciliter leur exploitation à l'aide de la loi de Beer.

Dans notre étude, la spectroscopie I.R, nous a permis de déterminer le taux d'hydrogène dans chaque échantillon. D'autre part, elle nous a permis d'identifier à partir des modes de vibration, les différentes configurations de liaisons Hydrogène –Silicium.

III.2.1.2.1. Calcul du taux d'hydrogène

Chaque molécule peut être représentée par un oscillateur harmonique, constitué de deux masses m_1 et m_2 connectées par un ressort. On peut donc considérer le matériau comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques. En excitant le matériau avec une faible énergie, dans

le domaine de l'infrarouge vibrationnelle des molécules, des bandes d'absorption apparaissent sur le spectre d'absorption. Chacune de ces bandes est centrée à une fréquence, ω_0 appelée fréquence propre d'oscillation, et délimitée par ω_1 et ω_2 . La surface de ces bandes d'absorption, appelée intensité d'absorption est proportionnelle au nombre d'oscillateurs N , participant à l'oscillation autour de ω_0 .

La concentration d'hydrogène peut être donc calculée de la surface de ces pics. Etant donné que le taux d'hydrogène (C_H) est défini comme le rapport de la densité d'oscillateurs à la densité atomique du silicium [12-13].

$$C_H(\%) = N \cdot 5 \cdot 10^{22} \quad (\text{III.5})$$

où N_{Si} est la concentration atomique du silicium prise généralement égale à $5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ [14].

Cependant, une deuxième définition de l'intensité d'absorption (absorption intégrée) est exprimée par la relation suivante :

$$I = \int \frac{\alpha}{\omega d\omega} \quad (\text{III.6})$$

Où α est le coefficient d'absorption et ω est la fonction du nombre d'onde. Cette intensité est reliée au nombre d'oscillateurs N par l'intermédiaire d'un facteur de proportionnalité (A_s) comme suit [15]:

$$N = A_s I \quad (\text{III.7})$$

$A_\omega = 1,9 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-2}$ est la force d'oscillateur du mode wagging [16-17]

$A_s = 1,4 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-2}$ [18] pour l'absorption autour de 2100cm^{-1} .

L'hydrogène joue un rôle actif dans le dépôt de matériaux à base de silicium notamment dans les conditions de forte dilution en hydrogène.

III.2.1.3. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été découverte par l'indien Chandrasekhra Venkara Raman qui a eu le prix Nobel en 1930 [19]. La technique Raman étudie des transitions vibrationnelles à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. L'effet Raman résulte de

l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon. Approximativement 1 sur 10^4 photons seront diffusés élastiquement par les molécules (sans changement d'énergie); on appelle cette diffusion : la diffusion **Rayleigh** [20-21], une petite fraction de la lumière ($\sim 10^{-5} - 10^{-7}$) sera dispersée de manière inélastique à des fréquences différentes de celle des photons incidents. La différence d'énergie entre la lumière incidente et la lumière dispersée est proportionnelle à l'énergie de vibration des molécules diffusantes. Ce processus d'échange d'énergie entre les molécules diffusantes et la lumière incidente est appelé l'effet Raman [1].

Dans notre étude, les spectres Raman sont enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un microscope Renishaw inVia figure (III. 5), à une longueur d'onde de 632,8 nm.



Figure III. 5. Dispositif expérimental de la rétrodiffusion (μ -Raman) utilisé [22]

Le silicium microcristallin contient des zones considérées comme monocristallines (grains) et des zones considérées comme amorphes (joints de grain). Donc le spectre Raman est constitué par la somme des deux spectres du silicium monocristallin et du silicium amorphe [1] d'autres contributions apparaissent dues à la taille réduite de certains grains qui déplacent les pics TO (transverse optique) du silicium monocristallin vers les faibles nombres d'onde.

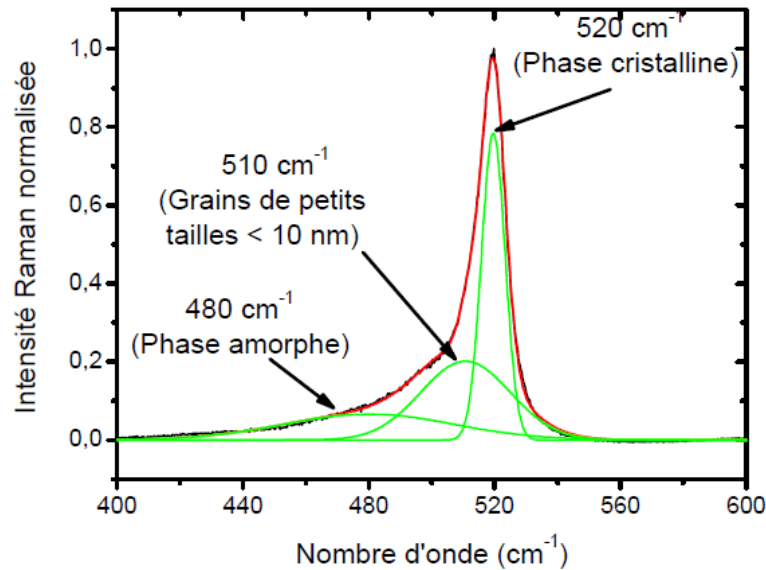


Figure III. 6. Dé-convolution du spectre Raman d'un échantillon de $\mu\text{c-Si:H}$ par trois contributions gaussiennes [1]

La figure III.6 montre un exemple de spectre Raman d'une couche de silicium microcristallin dans la région transverse optique. Le pic obtenu peut être décomposé en trois contributions :

Une contribution à 520 cm^{-1} correspondant à la phase cristalline [23] du matériau, une contribution vers 480 cm^{-1} due aux zones amorphes. Une gaussienne centrée autour de 510 cm^{-1} , attribuée à la présence de joints de grains cristallins [24] et aux cristallites de taille inférieure à 10 nm [25-26]. La fraction cristalline de la couche est déterminée par :

$$F_C = \frac{(I_C + I_i)}{(yI_a + I_i + I_C)} \quad (\text{III.8})$$

Où I_c , I_i et I_a sont respectivement les intégrales des intensités Raman centrées au voisinage des raies 520 , 510 et 480 cm^{-1} , y étant un terme correctif. La valeur de y est tout à fait une question de discussion. Des valeurs de y variant de $0,88$ [27] à $0,1$ [28] ont été publiées. En outre, la valeur de y dépend de la taille des cristallites et de la longueur d'onde d'excitation [29]. La fraction cristalline de tous nos échantillons est calculée pour $y = 1$.

La taille moyenne des cristallites est calculée à partir d'un décalage $\Delta\omega$ de la fréquence du mode TO du silicium microcristallin par rapport à celui de silicium cristallin par la relation suivante [30] :

$$d_{Raman} = 2\pi \left(\frac{B}{\Delta\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.9})$$

la constante B est prise égale à $2.21 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}^2$ pour le silicium [30].

III.2.1.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

Dans le microscope électronique à balayage (MEB) figure (III.7), un faisceau d'électrons balaie la surface à étudier et provoque l'émission de particules secondaires; que l'on détecte et dont l'analyse fournit l'image de la surface. La résolution est fixée par la finesse du faisceau électronique de départ [31]. Le grossissement de l'image du MEB est déterminé par le rapport des dimensions des aires balayées sur la surface de l'échantillon et sur l'écran [32].



Figure III. 7. Le Microscope électronique à balayage utilisé pour l'observation et l'analyse [32]

III.2.2. Caractérisation électro-optique des diodes Schottky

III.2.2.1. Caractéristique courant-tension (I-V), capacité – tension (C-V) des diodes

Les diodes ainsi réalisées sont caractérisées par des mesures Courant-Tension (I-V) pilotés par à un ordinateur.

Les mesures de capacités ont été faites à l'aide d'un analyseur d'impédance de marque HP 4192 A pouvant travailler dans une large bande de fréquence étalée de (5 Hz à 13MHz).

Les caractéristiques (C-V) permettent de déterminer les concentrations de dopants et le potentiel de diffusion des diodes, les mesures de capacité sont faites à hautes fréquences entre 1 MHz et 5 MHz. Cet appareil qui est également utilisé dans la technique A-S.

Les courbes de la conductance G-T et la capacité C-T ont été tracé en fonction de la température à une fréquence donnée. En outre les courbes G(f), C(f) pour une température indiquée on été réaliser. Ces caractéristiques sont la base de l'admittance spectroscopie cette technique permet d'étudier les pièges de porteurs majoritaires situés à une certaine profondeur du contact métal-semiconducteur.

III.2.2.2 Technique de la spectroscopie d'admittance

La technique de caractérisation A-S est représentée sur la figure (III.9). La diode est fixée sur le porte-échantillon en cuivre (sous forme de doigt) du cryostat à azote liquide Figure (III.8) qui nous permet de descendre la température d'environ 80 K qui est relié à une pompe à vide et un moteur d'aspiration afin d'empêcher la congélation des conduites.



Figure III. 8. Placement de la diode dans le cryostat.

La méthode consiste à refroidir la diode jusqu'à une température inférieure à celle du gel des porteurs sur les pièges, elle est ensuite remontée pour libérer les porteurs tout en mesurant la conductance à une fréquence choisie. Deux contacts isolés par rapport à la masse pris par pression mécanique, sont reliés à l'entrée de l'impédancemètre permettant de mesurer simultanément la capacité (C) et la conductance(G) de la diode par deux voies différentes.

Les sorties analogiques de ces voies sont branchées à l'ordinateur. La régulation de la température est assurée grâce à un programmeur, qui génère une rampe monotone de la température, durant laquelle les spectres d'admittance (G-T) sont enregistrés. Comme nous l'avons vu dans la partie théorique.

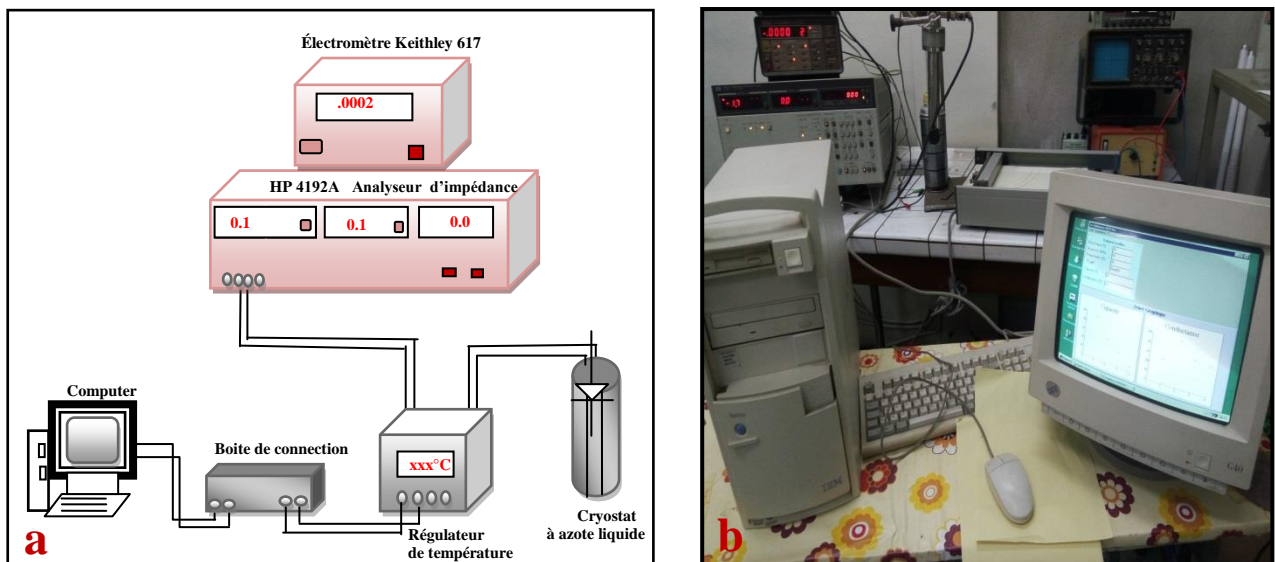


Figure III. 9. a - Schéma synoptique de la spectroscopie d'admittance
b- Photo de l'A-S du laboratoire LESIMS

Chapitre IV

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus sur les couches de silicium microcristallin et nous allons étudier également l'effet de la dilution d'argon sur les propriétés optiques, structurales et électriques du silicium microcristallin.

Ensuite nous présentons l'étude des caractéristiques électriques du contact Schottky Au-polySi. Nous terminons ce travail par la caractérisation de niveaux profonds dans le Si par une technique appropriée communément appelée « Spectroscopie d'admittance » en fonction de la fréquence et de la température.

IV. Résultats et discussions

IV.1. Effet de la dilution d'argon

L'objectif de cette partie est de tenter d'améliorer les propriétés des couches minces de silicium microcristallin en diluant le mélange gazeux avec l'argon (Ar) au cours de leurs préparations. L'influence de l'addition de l'argon dans le mélange gazeux a fait l'objet de nombreuses études [1]. Il est bien connu que l'addition d'argon (Ar) dans le procédé de dépôt PECVD améliore la cristallinité des couches [1], il engendre une transition de phase amorphe - microcristallin. L'avantage de cette technique est de produire un plasma stable à basse pression qui conduit à l'obtention des couches de meilleures propriétés cristallographiques, optiques et électriques. Nous avons préparé des échantillons en faisant varier le débit d'argon de (20 sccm-100 sccm) tout en gardant : les débits de silane et d'hydrogène constants à une température de 165°C, une puissance de 15 W, une pression totale dans la chambre de 0.9 mbar et une distance inter-électrode à 4.5 cm.

IV.1.1. Effet de l'argon sur la structure

IV.1.1.1. Le spectre Raman

Le spectre Raman dans la gamme (400- 600cm⁻¹) relatif à la couche de Si, pour un débit d'Argon 20 sccm (C₄₀) est représenté sur la figure (IV.1). Deux pics ont été enregistrés situés à : 517 cm⁻¹ et 484 cm⁻¹ caractérisant respectivement les phases microcristallin et amorphe [2]. On note l'absence de la bande intermédiaire située à 510 cm⁻¹ rapportée dans la littérature [3].

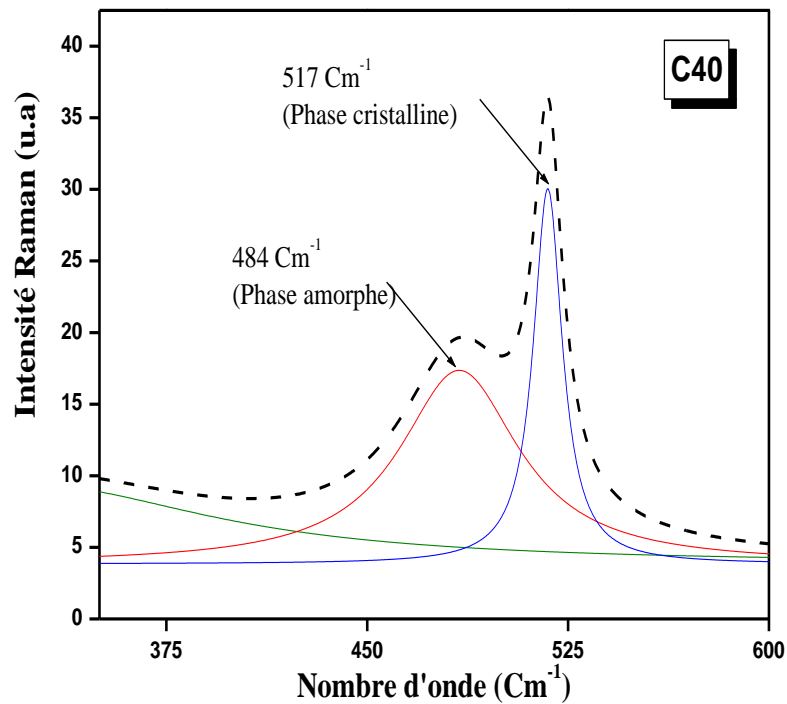


Figure IV.1. Spectre Raman d'un échantillon de $\mu\text{c-Si : H}$ par contributions gaussiennes

Quand on croît le débit d'Argon Figure (IV. 2), le tissu amorphe tend à disparaître [1] et la présence des pics ($513\text{-}517\text{cm}^{-1}$) dû au mode transverse optique caractérisant la phase cristalline. On note également, l'absence du pic situé à 484 cm^{-1} de la phase amorphe confirmant la forte cristallinité de la couche [4] (c'est-à-dire une grande amélioration de la croissance cristalline). La taille des cristallites ($3.30\text{-}5.4\text{ nm}$) augmente progressivement avec le taux d'argon.

Le taux de cristallinité F_c (55- 60%) a été déterminé à partir de la relation suivante [5]:

$$F_c = \frac{I_c}{I_a + I_c} \quad (\text{IV.1})$$

Où I_c et I_a représente les aires sous les pics associés à la phase cristalline et la phase amorphe respectivement.

D'après Kendoussi et al [4] la fraction cristalline F_c augmente progressivement avec le débit d'argon.

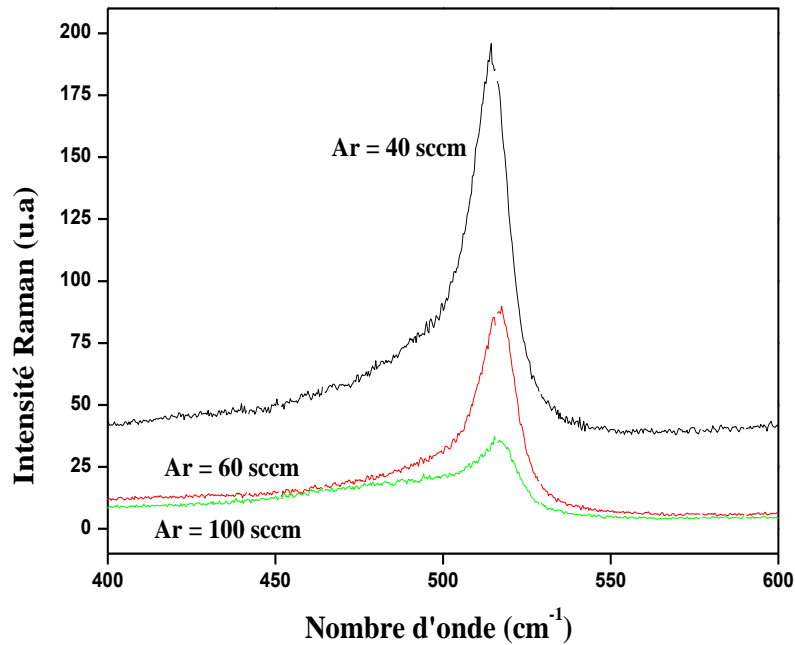


Figure IV. 2. Variation des spectres Raman en fonction de débit d'argon

IV.1.1.2. Effet de l'argon sur la morphologie des couches

Pour compléter cette étude, nous avons aussi effectué des observations au microscope électronique à balayage (MEB) Figure (IV. 3). Cette micrographie relative à l'échantillon C40 (Ar = 20 sccm), où on observe des grains de taille de 16 nm. Lorsqu'on augmente le débit d'Ar, la taille des grains devient importante et atteint 75 nm. Cet effet est similaire à celui trouvé par Kendoussi et al [4], le tissu amorphe tend à disparaître et la densité de grains augmente rapidement ce qui confirme les résultats du Raman.

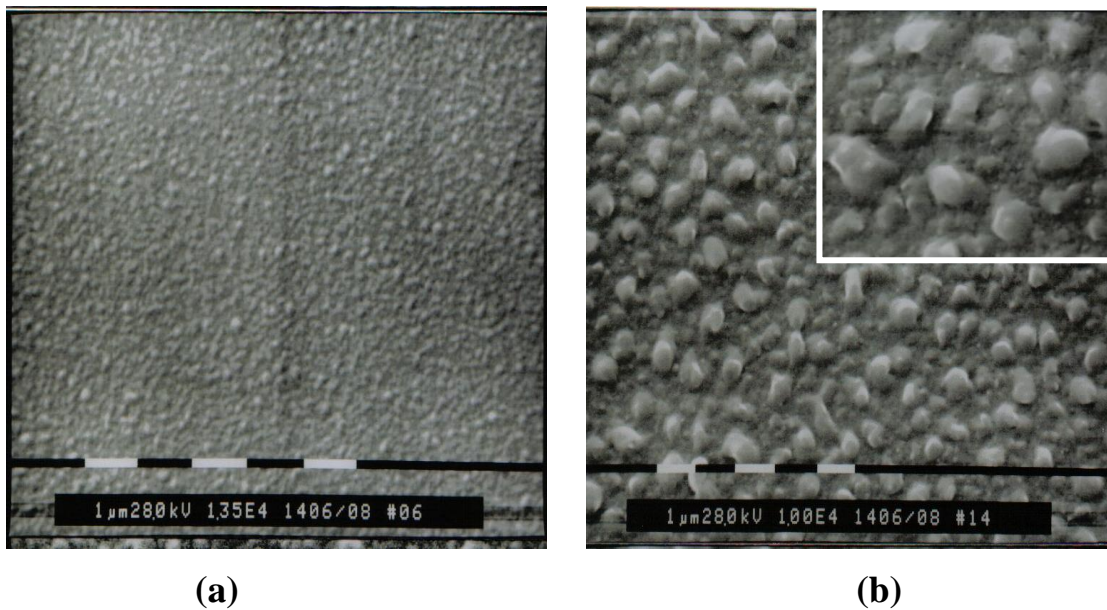


Figure IV. 3. Images MEB des couches minces pour différents débits d'argon (a)- 20sccm, (b)- 60sccm

IV.1.1.3 Effet de l'argon sur le taux d'hydrogène

L'hydrogène joue un rôle primordial dans la structure du silicium [6], il diffuse dans le volume de la couche ou il cause la cristallisation de la phase amorphe [7]. La présence de l'hydrogène dans la couche du silicium diminue la densité de défaut dans la bande interdite [6] en passivant les liaisons pendantes et améliore ses propriétés optoélectronique. L'hydrogène est responsable de la cristallisation du volume de matériau lors du dépôt des couches minces du silicium microcristallin [8].

Pour calculer le taux d'hydrogène nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge celle-ci permet non seulement d'estimer le taux d'hydrogène lié dans les films mais elle nous informe aussi du type de la liaison du silicium [9].

A partir de la courbe du coefficient d'absorption en fonction du nombre d'onde (relation IV.2) illustré sur la figure (IV.4- b).

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{IV.2})$$

Des bandes d'absorption situées dans la gamme des nombres d'ondes allant de 2000 à 2250 cm^{-1} . L'absorption située autour de 2100 cm^{-1} [10] nous suggère que l'hydrogène est lié avec des atomes de silicium suivant les configurations de type mono-hydrure SiH [11]. L'exploitation de ces modes nous a permis de déterminer la concentration totale d'hydrogène lié selon la procédure décrite à partir de la relation (III.5). Les résultats sont rassemblés dans le tableau (IV.1).

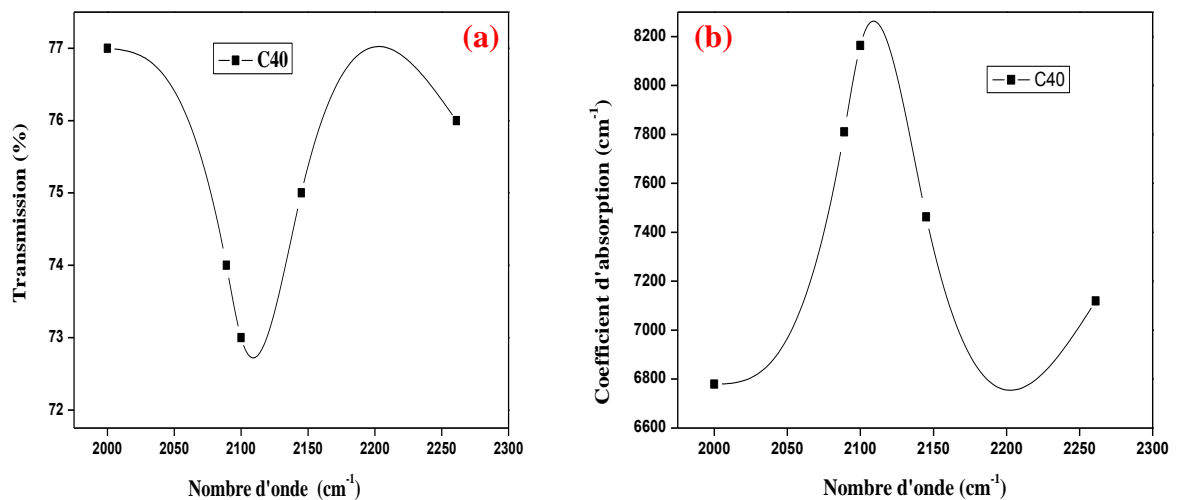


Figure IV. 4. Propriétés optiques des couches minces:

- a- Transmission optique
- b- Coefficient d'absorption

La figure (IV.5) montre la variation du taux d'hydrogène en fonction du débit d'argon (Ar). Nous remarquons une augmentation du taux d'hydrogène (1.6 -1.8%) pour des débits d'argon (20 - 60 sccm) relatifs aux échantillons (C40 - C42), au-delà de 60 sccm le taux d'hydrogène diminue et atteint une faible valeur (1.2 %).

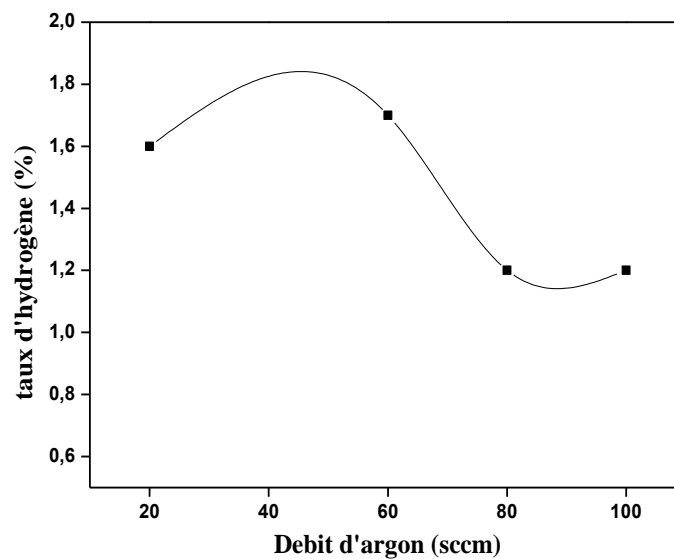


Figure IV. 5. Variation du taux d'hydrogène en fonction du débit d'argon (Ar)

En générale, les films amorphes contiennent plus d' H_2 que les films μc -Si. En effet, la présence de liaisons pendantes passivées par l'hydrogène dans la structure amorphe est la principale source de l'augmentation du taux d'hydrogène [12], ceci est attribué à la formation de petites cristallites dans la couche [13].

La diminution du désordre dans les couches provoquées, conduit à la formation de la phase μc -Si. Quand le taux d'argon évolue les défauts augmentent et le taux d'hydrogène qui passive les défauts diminue. Ce phénomène est probablement attribué à l'augmentation de la fraction volumique de cristallites dans les couches.

Tableau IV. 1. Les paramètres électriques et optiques des couches de (μc -Si).

<i>N° échantillons</i>	<i>Ar (sccm)</i>	<i>E_g (eV)</i>	<i>2E_a (eV)</i>	<i>ρ (Ωcm)</i>	<i>taux d'H_2</i>	<i>Epaisseur (nm)</i>
C40	20	1.96	2.08	$2.31 \cdot 10^8$	1,6	385
C41	40	2.08	1.04	$7.50 \cdot 10^5$	1,67	341
C42	60	2.00	1.76	$8.33 \cdot 10^6$	1,7	321
C43	80	1.94	2.60	$5.26 \cdot 10^7$	1,2	547
C44	100	1.99	2.58	$2.80 \cdot 10^9$	1,2	353

IV.1.2. Effet de l'argon sur les propriétés optiques

Les valeurs du gap optique ont été calculées antérieurement [14] par la méthode de Tauc. Ces valeurs sont données dans le tableau (VI.1). Sur la figure (IV.6) nous avons tracé la variation du taux d'hydrogène et du gap optique de films en fonction du flux d'argon dans la chambre de dépôt. Ces variations se résument en deux régions :

- i. A faible taux de dilution (flux inférieur à 40 sccm), le gap optique augmente légèrement ces valeurs sont caractéristique des couches minces de silicium amorphe cela est dû à l'augmentation du taux d'hydrogène dans le film ; il est bien admis que l'hydrogène élargi le gap des couches de silicium [15].
- ii. A taux de dilution élevé (au delà de 40 sccm), le gap optique décroît rapidement suite à la réduction du taux d'hydrogène dans les films [16]. En effet, l'accroissement du taux de dilution d'argon se fait au détriment du taux d'hydrogène dans la chambre et par conséquent dans les films même.

Par ailleurs la réduction du gap peut aussi provenir de l'augmentation de la fraction cristalline avec le taux de dilution de l'argon (une grande amélioration cristalline) [17]. Ce phénomène est similaire à ce lui observé l'orsqu'on change le débit de silane dans les couches du silicium microcristallin déposé par la méthode (jet – ICPCVD) [18].

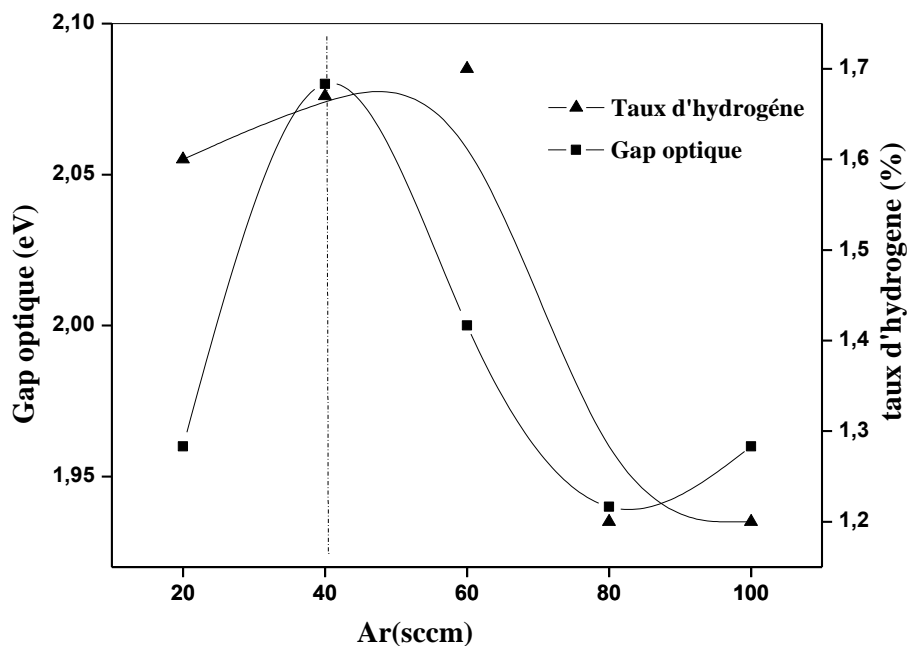


Figure IV. 6. Variation du gap optique et du taux d'hydrogène en fonction du débit d'Argon

IV.1.3. Effet de l'argon sur les propriétés électriques

IV.1.3.1. Effet de l'argon sur la résistivité

Sur la figure (IV.7) nous avons rapporté la variation de la résistivité des films en fonction du taux de dilution de l'argon. On note qu'à faible débit (inférieure à 60 sccm), la résistivité des films reste sensiblement inchangée ; mais au delà de 60 sccm la résistivité augmente ($2.80.10^9 \Omega.cm$) considérablement. La variation de la résistivité peut s'expliquer par celle du taux d'hydrogène dans le film. Comme on peut le voir avec l'augmentation du flux d'argon le taux d'hydrogène diminue (1.7- 1.2 %) sensiblement sur la figure (IV.7).

Le principal rôle de l'hydrogène est de passiver les liaisons pendantes ; ce qui réduit les pièges des porteurs de charges et par conséquent la résistivité du film diminue avec le taux d'hydrogène.

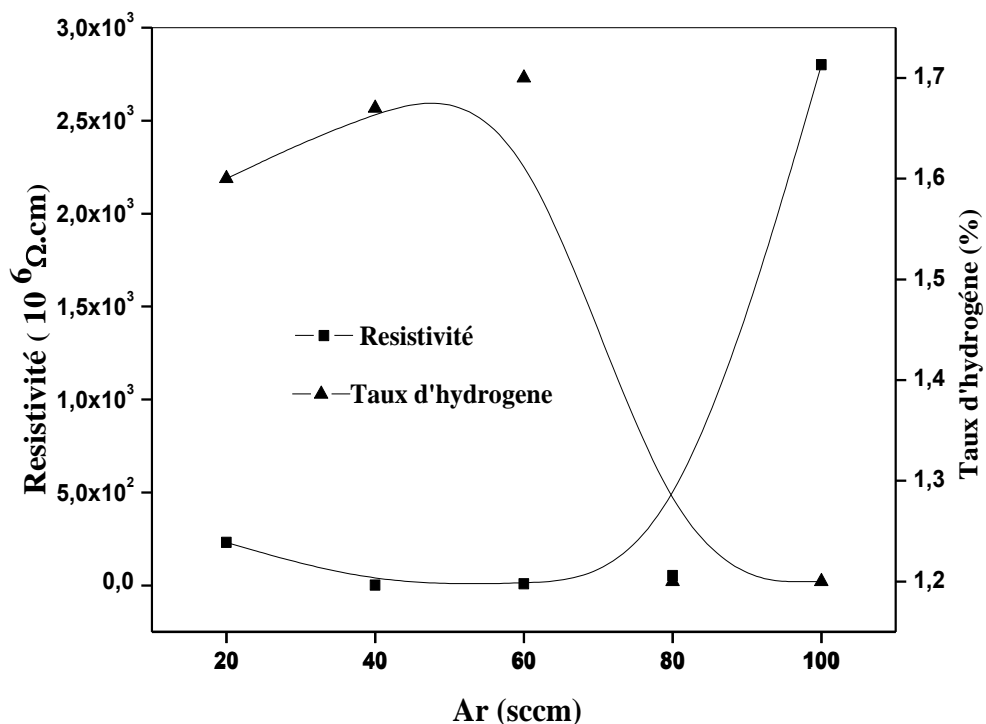


Figure IV. 7. Variation de la résistivité et du taux d'hydrogène en fonction du débit d'Argon

IV.1.3.2. Effet de l'argon sur l'énergie d'activation

Le tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température représente des droites (courbes d'Arrhenius), dont les pentes mènent au calcul de l'énergie d'activation qui sont rassemblées dans le tableau (VI.I) ci-dessus.

Sur la figure IV.8, nous avons tracé la variation de l'énergie d'activation en fonction du débit d'argon. Cette énergie diminue dans l'intervalle de (0 – 40 sccm) puis elle croît au-delà de la valeur de 40 sccm. L'énergie d'activation mesure la transition des porteurs de charges du niveau intrinsèque à la bande de conduction [19], elle renseigne sur la position du niveau de Fermi par rapport au bas de la bande de conduction.

La décroissance de l'énergie d'activation (1.04 - 0.47 eV) est interprétée par la transformation de la phase amorphe à la phase cristalline [20] et nous pensons que l'augmentation de E_a correspond à un matériau amorphe [21]. Plus l'énergie d'activation (E_a) est élevée plus la densité des défauts est élevée et le taux d'hydrogène qui passive les défauts diminue.

En outre, l'augmentation de E_a (0.48-1.04eV) suggère que la conductivité est dominée par le tissu amorphe ou l'amélioration de la cristallinité des couches. Nous pouvons remarquer également que notre matériau reste intrinsèque car l'énergie d'activation est proche de la moitié du gap (tableau IV-1).

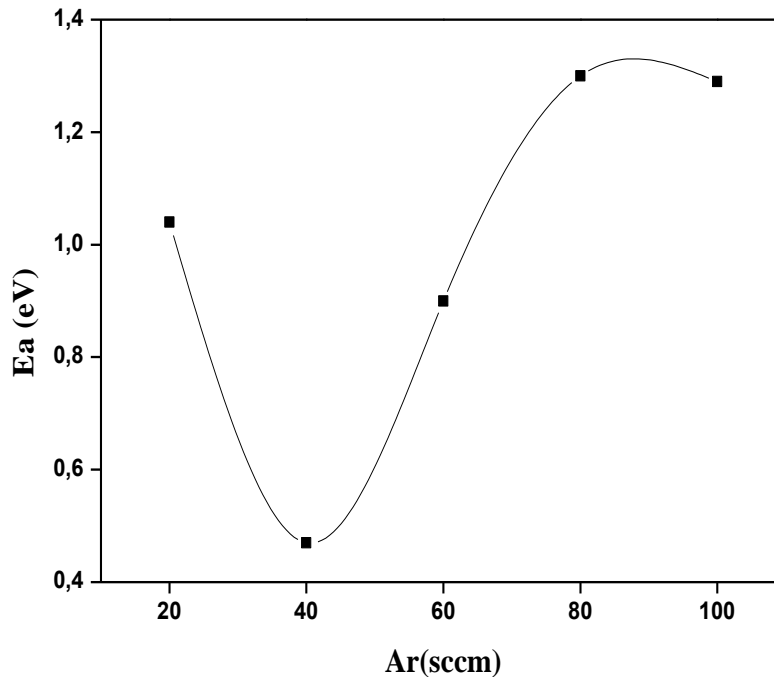


Figure IV. 8. Variation de l'énergie d'activation en fonction du débit d'Argon

IV.1.3.3. Effet de l'argon sur la variation de la photoconductivité

La photoconductivité est mesurée en éclairant les échantillons avec la lumière blanche à l'aide d'une lampe tétragène et nous avons rapporté les variations de la conductivité (σ_{ph} , σ_d) en fonction du débit d'argon Ar sur la figure IV.9. La variation de la photoconductivité (σ_{ph}) et la conductivité à l'obscurité (σ_d) présente les mêmes allures.

On observe une augmentation de la conductivité (σ_{ph}), puis elle diminue quand on augmente le débit d'Ar [22]. Quand à la conductivité à l'obscurité croît, conduit d'une part à la diminution de liaisons pendantes qui jouent un rôle de centre de recombinaison et de piégeage et d'autre part à l'amélioration de la cristallinité [23]. Par ailleurs, les faibles valeurs des conductivités (σ_{ph} , σ_d) sont assignées à l'augmentation de la phase amorphe [21] et on aura une forte concentration de pièges qui est une caractéristique des couches de silicium amorphe.

Ces résultats indiquent que notre matériau est un bon photoconducteur [24] et peut être un candidat prometteur pour les applications optoélectronique.

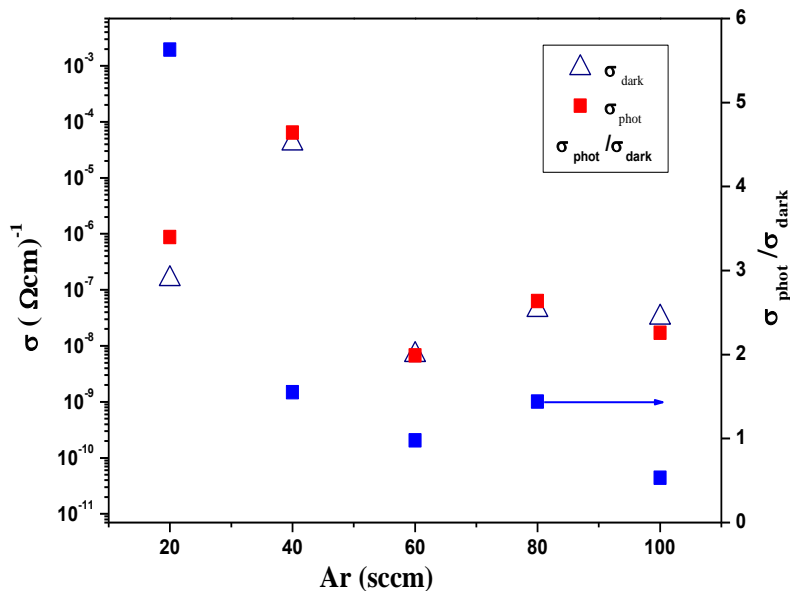


Figure IV.9. Variation de la conductivité sous obscurité et sous éclaircissement en fonction du débit d'Argon

Conclusion

Des films minces ($\mu\text{c-Si}$) ont été déposés par PECVD avec des mélanges silane-hydrogène-argon à différente concentration d'argon. L'avantage primordial de l'addition d'Ar dans le processus PECVD est non seulement une meilleure stabilisation du plasma pendant l'élaboration et une transition de phase quasi amorphe à une phase microcristalline. Ce phénomène est similaire à celui observé lorsqu'on change le débit de silane (dans l'hydrogène) [25].

Les résultats Raman ont montrés une meilleure amélioration cristalline de la couche en augmentant de débit d'argon. L'augmentation de la taille des grains conduit à l'augmentation de la phase cristalline comme le montrent les micrographies au MEB.

L'étude par spectroscopie IR a montré que l'hydrogène est lié au silicium sous forme d'une liaison mono-hydrure Si-H (2100 cm^{-1}). L'exploitation des modes nous a permis de déterminer la concentration totale d'hydrogène, quand le taux d'argon évolue les défauts

augmentent et le taux d'hydrogène qui passive les défauts diminue. Ce phénomène est probablement attribué à l'augmentation de la fraction volumique de cristallites dans les couches.

La dilution d'argon améliore la structure du réseau en favorisant la croissance des grains à l'étape initiale du processus de dépôt et entraîne une diminution de la résistivité ($7.50.10^5 \Omega.cm$), lorsque le débit est inférieur à 40 sccm puis elle augmente ($2.80.10^9 \Omega.cm$) pour des flux importants d'argon. Ce résultat concorde à celui trouvé par microscopie et par Raman. La mesure de la conductivité des films en fonction de la température de mesure et la détermination du gap optique nous ont permis de suivre l'évolution des couches pour des différents degrés de dilution du mélange gazeux avec l'argon.

IV.2. Caractéristiques des diodes Schottky (Au-poly-Si-Al).

IV.2.1. Caractéristique Courant-Tension (I-V)

La figure (IV.10) illustre un exemple de caractéristiques (I-V) d'une diode Au-poly-Si à l'obscurité, sous polarisations directe et inverse.

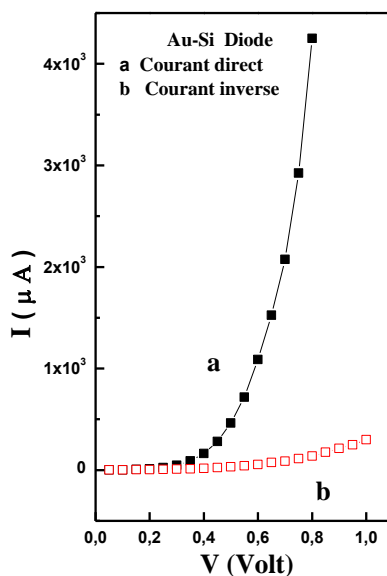


Figure IV.10. Caractéristiques I-V d'une diode Schottky Au-(poly-Si):
a -Polarisation directe
b -Polarisation inverse

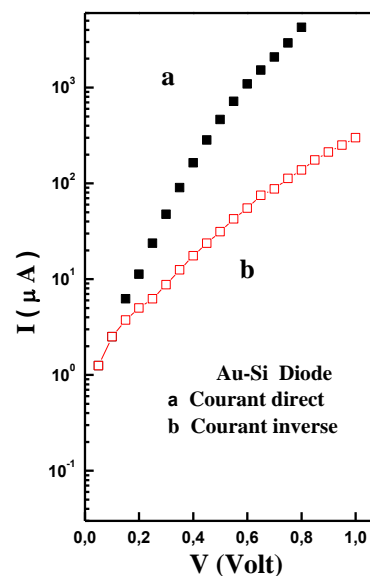


Figure IV.11. Caractéristiques I-V d'une diode Schottky Au-(poly-Si)

Sur la figure (IV.11), la caractéristique $\ln I = f(V)$ est tracé en coordonnée semi logarithmique.

D'une manière générale, dans le cas de la caractéristique directe, on constate que pour des tensions appartenant à l'intervalle de 0,2 à 0,5 Volt, les courbes sont linéaires sur plusieurs décades. Par contre, elles présentent des courbures aux basses et aux hautes polarisations. Aux faibles tensions, la courbe (I-V) est décrite par la formule [26-27].

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (\text{IV.3})$$

Où I_S est le courant de saturation, V la tension appliquée, n le facteur d'idéalité ; ce qui fait que la courbure vers le bas est normale car le chiffre 1 n'est plus négligeable devant l'exponentiel.

L'utilisant la relation (II.11) on déduit la hauteur de la barrière $\phi_B = 0,74$ eV, en prenant la constante $A^* = 112 \text{ A/cm}^2 \text{ K}^2$ (n-Si) [28].

La valeur du paramètre "n = 1,34" (facteur d'idéalité) se calcule à partir de la pente de la partie linéaire.

$$n = \frac{q}{kT} \frac{\partial V}{\partial(\ln I)} \quad (\text{IV.4})$$

Nous avons vu dans le chapitre II que la hauteur de barrière du contact M-S, en négligeant l'effet Schottky, est donnée par :

$$\phi_B = \phi_m - \chi_s \quad (\text{IV.5})$$

Théoriquement, pour une diode Schottky idéale, la hauteur de barrière mesurée par la caractéristique courant-tension devrait être sensiblement égale à la valeur déterminée par la relation (II.12).

Pour vérifier cette approche, il nous a paru nécessaire, au départ, de faire une recherche bibliographique sur le travail de sortie de l'or ϕ_{Au} et de l'affinité électronique du silicium.

Dans le tableau (IV.2) se trouve les valeurs de ϕ_{Au} et χ_s d'après plusieurs auteurs.

Tableau IV. 2 : Travail de sortie de l'or et affinité électronique du Si.

Travail de sortie de l'or		Affinité électronique du Si	
Auteurs	Valeur (Volt)	Auteurs	Valeur (Volt)
Henry Mathieu[29].	4,80	Henry Mathieu[29].	4,01
Cowley et Szé [30].	4,80	Pompon [32].	4,05
Formenko [31].	4,80	Szé [33].	4,05

En prenant la moyenne des valeurs de ϕ_{Au} et de χ_s du tableau (IV.2) nous obtenons une barrière de 0,77eV et en faisant la moyenne des hauteurs de barrières des diodes du tableau (IV.2), nous trouvons une valeur comparable de $\phi_B = 0,74$ eV.

Quand le facteur d'idéalité est proche de l'unité et la hauteur ϕ_B est élevé et tend vers la valeur couramment observée dans la littérature, il s'agit donc d'un défaut d'interface introduit par l'oxygène qui diffuse à travers la couche métallique. Cet effet à été observé par Ponpon et al [32] tout se passe comme si l'oxygène crée des états d'interface au qu'elle pourrait s'appliquée la théorie de Bardeen [34] ou Cowly et Szé [35] comme on va le voir par la suite.

IV.2 .2. Caractéristique Capacité-Tension (C-V)

Parallèlement à la caractérisation courant – tension, nous avons mené l'étude des caractéristiques capacités - tension. Celles-ci nous permettent d'atteindre la concentration des donneurs N_d ainsi que le potentiel de diffusion V_{bi} .

Un exemple de la courbe $C^{-2} = f(V)$ est représenté sur la figure (IV.12). Cette courbe est relevée entre (-1 et 1 Volt). Elle présente plusieurs parties plus ou moins linéaires. L'exploitation de cette courbe conduit à la connaissance de la concentration des donneurs (N_d) nécessaire à la détermination de la densité des centres pièges.

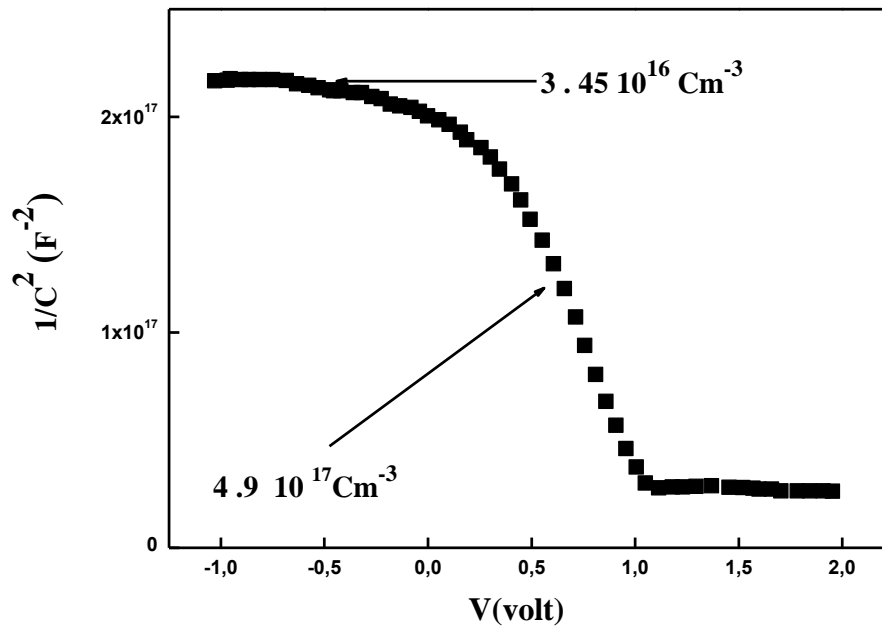


Figure IV. 12. Variation de C^{-2} en fonction de la tension appliqué V

La première partie située de part et d'autre de l'origine des tensions, nous permet d'atteindre la valeur de N_d (cm^{-3}) qui correspond au dopage constant de la couche. La pente (P_c) de la droite $C^{-2} = f(V)$ et la dérivée $dC^{-2}/dV = 2/(q\epsilon_s N_d)$ [36] se déduit la concentration N_d en utilisant l'expression suivante :

$$N_d = \frac{-2}{q\epsilon_s S^2 P_c} \quad (\text{IV.6})$$

D'où une concentration des donneurs $N_d = 4.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

L'intersection de l'extrapolation de la pente avec l'axe des tensions donne accès à la valeur du potentiel de diffusion V_{bi} qui est égale à 1.3 eV.

La deuxième partie, présente une légère courbure uniforme qu'on a assimilée à une droite. Celle-ci a une pente plus grande indiquant que la concentration des donneurs est plus faible et égale $3.45 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ce qui pourrait être dû à une compensation des donneurs.

La diminution de N_d à l'interface peut être due à la diffusion de deux types de compensation des donneurs. Le premier type est la diffusion de l'oxygène de l'atmosphère vers l'interface et crée une couche d'oxyde SiO_2 . En plus, il est connu que l'or est un accepteur pour le silicium, c'est un métal noble donc plus oxydable et sa diffusion dans le Si peut provoquer aussi une compensation des donneurs.

IV.2.3. Admittance spectroscopie

Comme il est décrit avec plus de détails dans un travail précédent [37-38]. La méthode consiste à mesurer la conductance de la diode pour une pulsation donnée (ω_i), en fonction de la température. La présence d'un niveau profond est révélée par un pic de la conductance (G) qui se manifeste à une température T_{\min} [38].

$$e_n(T_{mi}) = \omega_i \quad (\text{IV.7})$$

En répétant l'expérience pour plusieurs fréquences, on constate qu'au fur et à mesure que la fréquence diminue, le pic se déplace vers les basses températures. Ce qui permet d'avoir la série de couples (e_n, T_{mi}) nécessaire au tracé du diagramme d'Arrhenius ; $\ln((e_n/(T_{mi})^2))$ en fonction $1/T_{mi}$ qui sont des droites dont les pentes nous permettent de déterminer l'énergie d'activation E_t et la section efficace de capture (σ_n).

La figure (IV.13) relative à une diode (Al-poly-Si-Au), illustre un exemple de courbe de la conductance (G-T) et la capacité (C-T) en fonction de la température à une fréquence fixée à 20 kHz. La première courbe présente deux pics de conductance l'un à une température ($T = 155 \text{ K}$) avec moins de précision et l'autre à $T = 210 \text{ K}$ bien défini. La deuxième courbe présente des points d'inflexion se déplacent vers les hautes températures de l'échelon de capacité qui se manifeste à la même température conformément à la théorie. La présence des pièges se manifeste par l'existence du pic de conductance et le point d'inflexion.

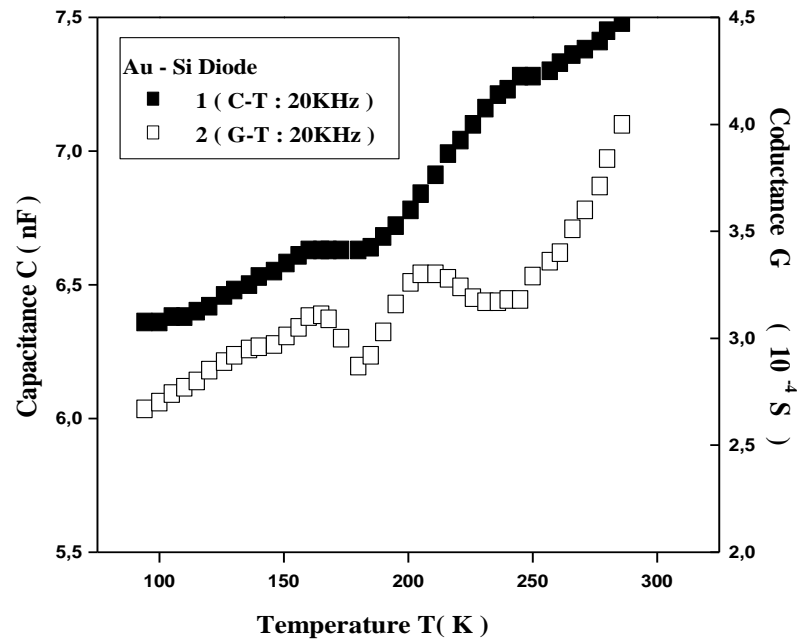


Figure IV. 13. La courbe de la conductance G et la capacité C en fonction de la température

Par ailleurs, les courbes G - T sont préférés par rapport aux courbes C - T , car tous d'abord, il est plus facile à déterminer la température d'un pic que celle d'un point d'inflexion. En second il est plus simple de balayer la température de l'échantillon que la régler à une valeur fixe [39].

Le comportement de quatre courbes de conductance $G(f)$ pour une température indiquée d'une diode Au-Si polycristallin dopé phosphore est illustré sur la figure (IV.14). Ces courbes montrent l'aspect de la spectroscopie qui est une augmentation du maximum de la fréquence mesuré f_m lorsque la température augmente. Le déplacement du pic f_m vers les hautes températures indique la présence de différents types de pièges d'interface. Le même effet est utilisé dans les courbes de la spectroscopie G - T où on observe une augmentation de la température T_m [39].

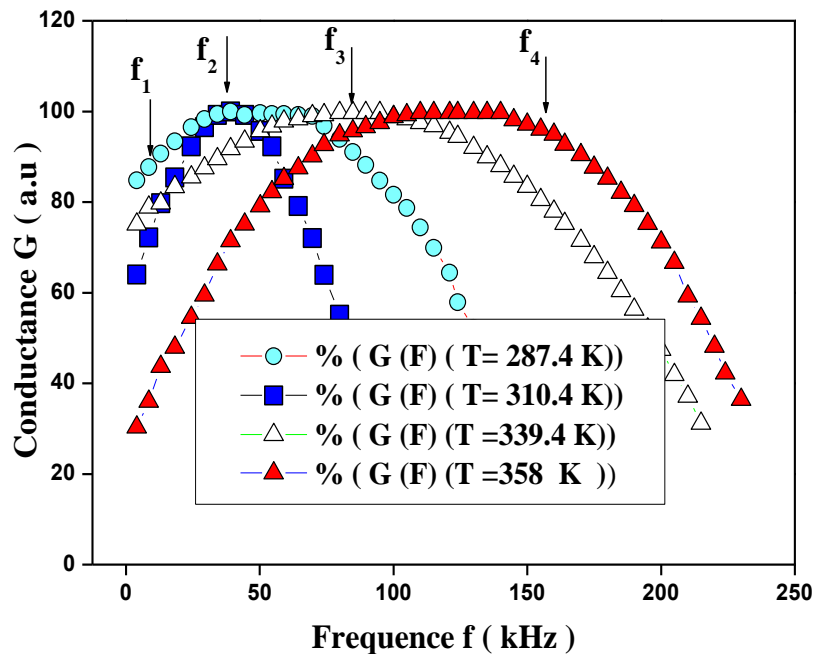


Figure IV.14. La courbe de G-F à différente température

Nous avons porté sur la figure (IV.15), les spectres de la spectroscopie d'admittance G-T qui résume l'ensemble de nos résultats. On note bien la présence de cinq niveaux profonds se comportant comme pièges, ont été détectés dans la diode Schottky, ces divers centres sont actuellement d'origine inconnue. Ces niveaux profonds dénommés (P₁-P₅) obtenus à une fréquence de 200 kHz. Le pic P1 avec moins de précision à une amplitude assez faible se révèle à une température de 120 K, le pic P2 à 144 K, le pic P3 à 210 K, le pic P4 à 259 K et le pic P5 à 356 K, ces pics sont bien définis. L'exploitation de ces courbes permet de tracer la courbe e_i/T_{mi2} en fonction de T_{mi} à partir de laquelle on calcule l'énergie d'activation $E_c - E_t$.

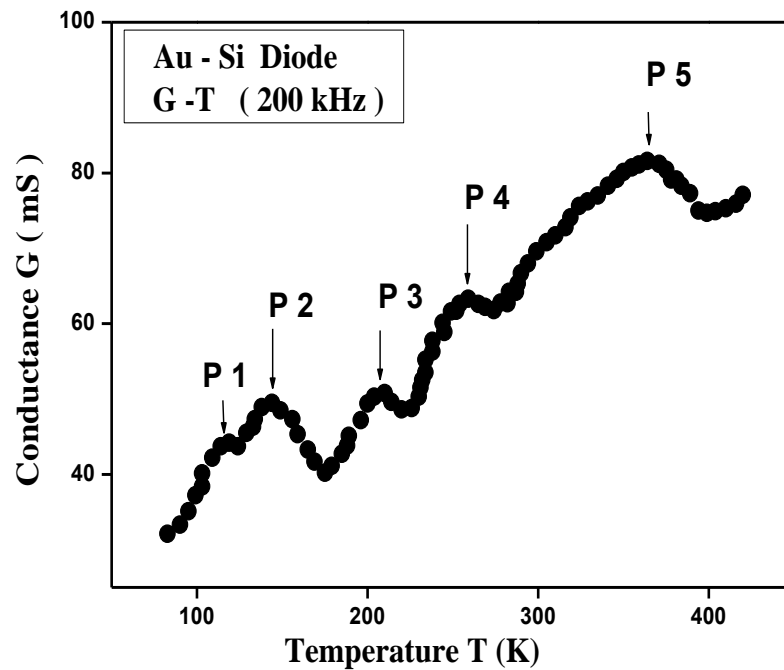


Figure IV.15. La courbe G-T à une fréquence 200 KHz.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II qui décrit le principe de la mesure de spectroscopie d'admittance, nous avons déterminé l'énergie de piège. De là on peut alors tracer le diagramme d'Arrhenius des sous niveaux. Un exemple de ces courbes correspond au cinquième pic est présenté sur la figure (IV.16).

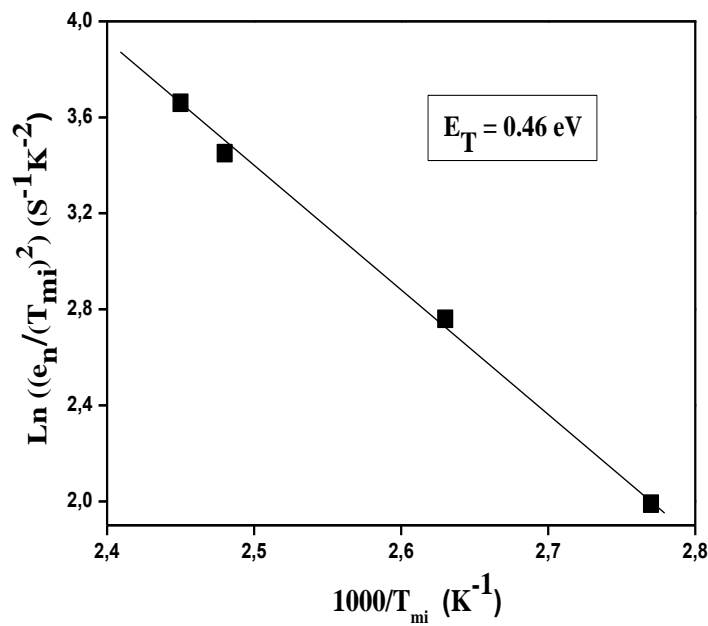


Figure IV.16. Un exemple de courbe d'Arrhenius

$$\ln \frac{e_n}{(T_{mi})^2} \text{ en fonction } \frac{1000}{T_{mi}} \text{ du P 5}$$

La courbe (IV.16) montre la courbe $\ln \frac{e_n}{(T_{mi})^2}$ en fonction $\frac{1000}{T_{mi}}$ relative au centre

P5. Cette courbe présente une bonne linéarité qui s'étend sur plusieurs décades et permet de calculer avec une bonne précision l'énergie ($E_C - E_T$) à partir de la pente de cette droite.

$$\ln \frac{T^2}{e_n} = P \cdot \frac{1}{T} + B \tag{IV.7}$$

P est la pente de la courbe

$$P = \frac{E_C - E_T}{k} \tag{IV.8}$$

B est l'ordonnée à l'origine

$$B = -\ln(A \cdot \sigma_n) \tag{IV.9}$$

La valeur de cette énergie de piège est de l'ordre de 0.46 eV, cette énergie est définie par rapport à la bande de conduction $\Delta E = E_C - E_t$ celui ci est situé au-dessus du milieu de la bande de conduction. Le taux d'émission est de l'ordre $3.6.10^{-19}$ (cm²).

Les énergies des pièges de chaque niveau sont tracées sur la figure (IV.16) et listées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: La position de l'énergie correspondant aux cinq pics de la figure (IV.16)

Pic	1	2	3	4	5
Energie (eV)	0.016	0.026	0.030	0.13	0.46

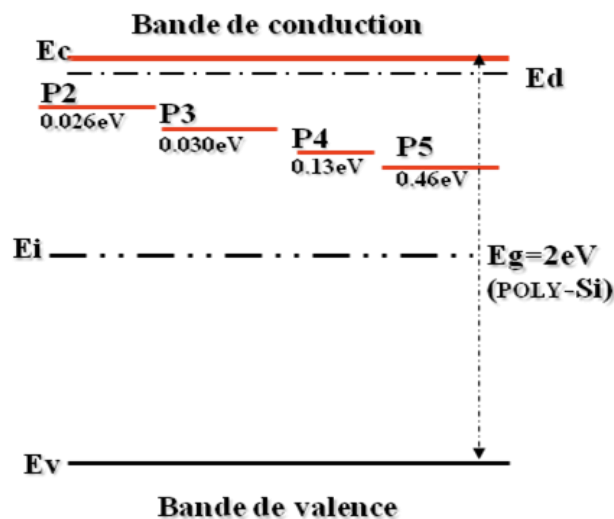


Figure IV.17. Signatures des 05 (cinq) niveaux d'énergies localisées dans la bande interdite

Le tableau IV.3 résume les positions des cinq pics, l'augmentation de l'énergie des quatre premiers pics peut être attribuée à la queue de la bande de conduction Figure (IV.17). Le cinquième pic situé à une énergie plus élevée (0.46 eV), généralement lié à la bande gaussienne trouvé dans le silicium désordonné. Cela pourrait également provient de la diffusion des atomes d'or (Au) du contact métallique mentionné précédemment.

Ce résultat est affirmé aussi, par la plus faible densité des porteurs près de l'interface déterminé à partir des mesures C-V.

Les mesures d'admittance spectroscopique présentée montrent la fiabilité de cette technique dans la caractérisation des niveaux profonds dans les films minces de silicium polycristallin.

La comparaison de nos résultats avec les données bibliographiques récentes obtenus par A.S n'est malheureusement pas très instructive dans la mesure où il n'existe que peu de travaux concernant la caractérisation des pièges dans le silicium monocristallin et le silicium polycristallin.

Conclusion

Dans cette étude, des contacts redresseurs or-silicium polycristallin, de bonne qualité ont été réalisées avec succès et avec une excellente reproductibilité. Comme il est bien connu que la structure Schottky est un dispositif puissant utilisé pour la caractérisation des matériaux semi-conducteurs. La technique de mesure capacitive C-V nous a permis de déterminer une faible concentration de dopage près de l'interface. Elle a été utilisée pour caractériser la densité de défauts dans l'intervalle de la moitié de la bande de conduction grâce à la technique d'admittance spectroscopique. Des premières mesures et des analyses ont montré la possibilité d'utiliser cette technique pour vérifier les défauts profonds de la queue de bande de conduction. La faible concentration des donneurs est due à la présence des défauts détectés dans notre échantillon qui sont liées à la diffusion des atomes d'or (Au) du contact ou la diffusion d'oxygène de l'atmosphère à l'interface créant un couche d'oxyde (SiO_2).

La réalisation et la caractérisation de diodes Schottky or-silicium a permis d'atteindre certaines propriétés du semi conducteur qu'on ne peut pas obtenir avec de simples couches de ce matériau. Cette réussite de diodes de bonne qualité va nous permettre également d'explorer le domaine souvent obscur de l'étude des défauts dans le silicium poly cristallin.

Des futurs travaux seront utilisés pour la mesure du profil d'or qui doivent être effectués pour vérifier sa diffusion.

Conclusion
Générale

Conclusion générale.

Au cours de ce travail, le premier objectif a consisté en la réalisation et la caractérisation électrique de différentes couches de ($\mu\text{-Si}$) obtenues par la méthode PECVD. Cette étude a été entreprise dans le but de trouver les paramètres technologiques d'élaboration pour avoir des couches ($\mu\text{-Si}$) avec les caractéristiques les plus optimales quand elles sont déposées à basse température du substrat pour leur éventuelle utilisation sur un support plastique. Le second objectif est d'élaborer des couches (poly-Si) déposées par LPCVD ayant les qualités requises pour une application photovoltaïque.

Pour ce faire deux types d'échantillons ont été préparés : Les premiers sont des couches minces de ($\mu\text{-Si}$) déposées sur des substrats de verre par la méthode PECVD. Les deuxièmes sont des diodes Schottky or-silicium polycristallin (Au-poly-Si) en couches minces déposées sur une plaquette de silicium monocristallin surdopée.

La production des couches de silicium microcristallin ($\mu\text{-Si}$) de qualité par PECVD à une température du substrat (165°C) était maîtrisée et leurs propriétés électriques et optiques sont satisfaisantes. Des films minces ($\mu\text{-Si}$) étaient déposés par PECVD avec des mélanges silane-hydrogène-argon à différente concentration d'argon.

Plusieurs travaux antérieurs avaient montré l'effet bénéfique de l'argon dans la cristallinité du matériau. Tout d'abord, le principal avantage de l'addition d'Ar dans le processus PECVD, en utilisant H_2 et SiH_4 sous forme de gaz réactif, est la meilleure stabilisation du plasma. Deuxièmement, nous avons observé également une transition d'une phase quasi amorphe à une phase microcristallin du silicium.

L'augmentation de la taille des grains est l'amélioration de la cristallinité ont été observés respectivement par MEB et Raman quand on croît le débit d'argon au delà 40%. L'étude par spectroscopie IR a montré que l'hydrogène est lié au silicium par une liaison de type mono-hydrure (Si-H) aux environs de 2100 cm^{-1} . L'exploitation des modes de liaisons nous a permis de déterminer la concentration totale d'hydrogène. Quand le taux d'argon évolue les défauts augmentent et le taux d'hydrogène qui passive les défauts diminue. Ce phénomène est probablement attribué à l'augmentation de la fraction volumique de cristallites dans les couches.

La dilution d'argon améliore non seulement la structure du réseau en favorisant la croissance des grains à l'étape initiale du processus de dépôt et il entraîne aussi à une

Conclusion

diminution de la résistivité lorsque le débit est inférieur à 40 % puis elle augmente pour des flux importants d'argon. Ce résultat concorde à celui trouvé par microscopie et par Raman. La mesure de la conductivité des films en fonction de la température de mesure et la détermination du gap optique nous ont permis de suivre l'évolution des couches pour des différents degrés de dilution du mélange gazeux avec l'argon.

Un facteur d'idéalité de 1,34 et une hauteur de barrière égale à 0.74 eV sont déduits des caractéristiques courant-tension des jonctions réalisées. La technique de mesure capacitive nous a permis également de déterminer une faible concentration de dopage N_d près de l'interface. Cette faible concentration est due à la présence des défauts détectés dans notre échantillon qui sont liées à la diffusion des atomes de l'or du contact où à la diffusion d'oxygène de l'atmosphère à l'interface. En effet, la présence des états d'interface peut modifier fortement le diagramme de bandes et donc la nature du contact métal-semiconducteur. Ces états d'interface sont localisés sur des niveaux discrets de la bande interdite et peuvent avoir pour origine la rupture abrupte du réseau cristallin à la surface du semiconducteur.

La technique de spectroscopie d'admittance (A-S) est un outil puissant et efficace pour détecter des niveaux profonds dans les semiconducteurs. Elle a été utilisée pour caractériser la densité de défauts dans l'intervalle de la moitié de la bande. D'après les courbes d'admittance en fonction de la température et de la fréquence montrent la présence cinq niveaux profonds se comportant comme pièges ont été détectés. Nous avons déterminé l'énergie de piège de chacun des niveaux. La présence des pièges provient de la diffusion des atomes d'or (Au) produit par le contact métallique et de l'oxygène mentionné précédemment.

Les Premières mesures par A-S ont montré la possibilité d'utiliser cette technique pour confirmer les défauts profonds de la queue de bande de conduction. La concentration des donneurs (N_d) obtenue par les mesures C-V montre que le silicium polycristallin est plus proche du cristallin que de l'amorphe. La réalisation et la caractérisation de diodes Schottky or-silicium a permis d'atteindre certaines propriétés du semiconducteur qu'on ne peut pas obtenir avec de simples couches de ce matériau. Cette réussite de diodes de bonne qualité va nous permettre également d'explorer le domaine souvent obscur de l'étude des défauts dans le silicium polycristallin. Des futurs travaux seront étudiés pour la mesure du profil d'or qui provient de la diffusion de ce dernier.

Bibliographie

Références de chapitre I

- [1] S.Beramache, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, (2012).
- [2] J.Meier, S. Dubail, R. Flückiger, D. Fischer, H. Keppner and A. Shah, Proceedings of the 1 st WCPEC, Vol. 1, Hawaii, USA, (1994), 409–412.
- [3] O. Daranféd, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, Algérie (2013).
- [4] P. Münster, Thèse de Doctorat, Université de Rennes1, France (2001).
- [5] S.B.Zabardjade, Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, (2012).
- [6] A.Touil, Thèse de magistère, université Constantine, Algérie (2007).
- [7] D. Mengaraglia, Thèse de doctorat, Université Paris VI, (1987).
- [8] N.H.Touidjani, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie (1995).
- [9] A. Bencherrat, Mémoire de Master, Université Abou-BekerBelkaid Tlemcen, Algérie (2012).
- [10] A.Fedela Thèsede Doctorat, Université Houari Boumediene, Algérie (2012).
- [11] N. Benahmed Benabdallah, Thèse de Magister, Université Abou BekrBelkaid- Tlemcen, Algérie (2006).
- [12] A.Nadri, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2010).
- [13] V.Diepbui, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique France, (2006).
- [14] K. AMIRA, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie (2008).
- [15] F.Kail, Thèse de Doctorat, Université Reims Champagne. Ardenne, (2005).
- [16] S. Wagner, H.Gleskova, I.C.Cheng, M. Wu, Thin Solid Films, 430 (2003) 15-19.
- [17] E. Jacques, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France (2008).
- [18] K.A. Belarbi, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, (2010).
- [19] K. Kandoussi, Thèse de Doctorat, Université de Rennes1, France (2007).
- [20] T. Pier, K. Kandoussi, C. Simon, N. Coulon, H. Lhermite T. Mohammed Brahim, JF. Bergamini, Thin Solid Films 515 (2007) 7585-7589.
- [21] M. S Yrèbégnan, Thèse de Doctorat, Université Paris- Sud 11, (2010).
- [22] S. Kasouit, Thèse, de Doctorat Ecole Polytechnique Palaiseau, (2003).
- [23] S. Kasouit, P. Roca i Cabarrocas, R. Vanderhaghen, Y. Bonnassieux, M. Elyaakoubi, I. D. French, J. of Non-Crystalline. Solids, 338-340 (2004), 369-373.
- [24] J.D. Lacoste, Thèse de Doctorat, école Polytechnique (LPICM), (2007).

Bibliographies

- [25] Al-Saleh keita, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France (2012).
- [26] F. Finger, R. Carius, S. Klein, T. Dylla, O. Vetter and A. L. BaiaNeto, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Volume 14, (2003), 621–624.
- [27] C. Genzel, W. Reimers, *J. Appl. Phys.* 78, N 15, (1999), 404.
- [28] S. Vignoli, A.F.Morral, R. Butté, R. Meaudre, M. Meaudre, *J. of Non-Crystalline Solids*, 299-302 (2002), 220-225.
- [29] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Mück, B. Rech, and H. Wagner, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 62, 97 (2000).
- [30] S. Lucas, Thèse de Doctorat, Université Rennes 1, France (1998).
- [31] A. Richardt and A.M Durand, ed. *In Fine*, Paris (1994).
- [32] F. Farmakis, J. Broussard, H.T. Quoc, M. Elyaakoubi, T. Oitome, T. Strutz, A. Buechel, A. DeLuca, M. Beguet, D. Pribat, N. Szydlo *AM-LCD'02*, July (2002), Tokyo 123 – 127.
- [33] G. Turban, Thèse de Doctorat, Université. Nantes (1981)
- [34] W. G. Breiland, M. E. Coltrin, P. Ho, *Journal of Applied Physics* 59, no.9 (1986), 3267–3273.
- [35] J. Bloem et L. J. Giling *Current topics in materials science* (E. Kaldis, éd.), vol. 1, North-Holland Publishing Company, 1978.
- [36] W. B. de Boer and D.J. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* 58, 1286 (1991).
- [37] T. O. Sedgwick, P. D. Agnello, D. N. Ngoc, T. S. Kuan and G. Scilla, *Appl. Phys. Lett.* 58, 1896 (1991).
- [38] R. Bisaro, J. Magarino, N. Proust, K. Zellama, *J. Appl. Phys.* 59 (4), 1167 (1986).
- [39] T.J. Kamins, A. Fisher – Calbrie, *Appl Phys Lett.* 71 (16), 2322 (1997).
- [40] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57 (2002) 573-579.
- [41] Pere Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII, (1988).
- [42] Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, (1992).
- [43] R. Behrisch, R. Wittmak. *J. Phys. Rev.* 55, N 6, (1968) 3255.
- [44] T. Nychporuk, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, (2006).

Références de Chapitre II

- [1] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Second ed, John Wiley, et Son, Inc, New York, (1981).
- [2] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Second ed, John Wiley, et Son, Inc, New York, (1984).
- [3] E.H.Rhodericket R.H Williams, Metal-Semiconductor Contacts, 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, (1988).
- [4] Pr. Olivier Bonnaud Physique des Solides, des Semi-conducteurs et Dispositifs Université de Rennes 1, France.
- [5] S. Guézo Thèse de Doctorat Université, de Rennes 1, France (2009).
- [6] M. N. Benarab, Thèse de magistère, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B), Algérie.
- [7] I. M.Dharmadasa Prog. Crystal Growth et CharactVol. 36, No. 4. pp. 249-290, (1998).
- [8] J. P. Pompon, Thèse D'état, Université Louis Pasteur, (1979).
- [9] B.L.Smithet E.H.Rhoderick Solid-State Electronics Pergamon Press (1971). Vol.14 pp.71.75.
- [10] Mott N. F, Proc. Cambr. Philos. Soc, vol. 34, (1938),568.
- [11] W. Schottky, Halbleitern Theorie der Sperrschicht. Die Naturwissenschaften, vol. 26, N°52,(1938), pp 843-843.
- [12] Bardeen J, Phys Rev, vol. 71, no. 10, (1947), 717-727.
- [13] A.M Cowley,S.M Sze, J. Appl. Phys., vol. 36, no. 10, (1965),3212-3220.
- [14] K. Zeghdar, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra Algérie (2014).
- [15] K. Saadeddine, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, Algérie (2009).
- [16] R.Tung, Material Science and Engineering R35 (2001), 1-31.
- [17] S.M. Sze, Semiconductor Devices: Physics and Technology (2nd Edition), Wiley (2002.).
- [18] R. R. Solomon, Mémoire de Master, Université de Clemson, (2007).
- [19] S. Brochen,Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2012).
- [21] S. M. Sze, Kwok K. NG, Physics of Semiconductor Devices, Third Edition, John Wiley And Sons, JNC, (2007).

Bibliographies

- [22] M Ashry, S.A. Fayek, Renewable Energy 23 (2001) 441–450.
- [23] M.N Benarab, thèse de magistère, université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B) Algérie.
- [24] A. Rahal, Thèse de magistère, Université Houari Boumediene, Alger,(1988). [55] S. A Bashar, Thèse, PhD, Université de London,(1998).
- [25] M. Kechouane, Thèse de Doctorat 3^{em} cycle, Université de Grenoble,(1983).
- [26] L. Mahdjoubi, Thèse de Magistère, Centre des Science et de la Technologie Nucléaires, Algérie (1979).
- [27] R Legros, Physique des Semi-conducteurs Tehnologie-Diodes Ed Yrolles (1974), 162.
- [28] N. Mahdjoubi. Agli, Thèse de Magistère, Université Houari Boumediene, Algérie, (1988).
- [29] S. A Bashar, Thèse, PhD Université de London, (1998).
- [30] F .AYAD, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine Algérie.
- [31] J.Singer Thèse de Doctorat, Université de Lyon (2008).
- [32] J.W.Corbett, L.J.Chang, Y.H.Lee, C.Weigel, J.C. Bourgoin, J.C. Corelli, P.M.Mooney, Dubrovnik, Yugoslavia; série N° 31, (1976),1-11.
- [33] V. AndreiLos and Michael S. Mazzola, Journal of Applied Physics V 89, N° 7 1(2001).
- [34] D.C-Look. Mterials and Devices.en.Wiley, (1992) (cf.p.53,63,68,72-75,77-78, 80,84).
- [35] Sze, S.M Semiconductor, 2nd Ed, New-York: John Wiley and Sons, 1981, 868p.
- [36] W. Shockley and W.T. Read, Phys. Rev **87**, 835 (1952).
- [37] D. L. Lasee, Appl. Phys. Lett, 21, 54, (1972).
- [38] G. Vincent, Thèse, Université Claude Bernard Lyon, (1978).

Références de Chapitre III

- [1] K. Kandoussi, Thèse de Doctorat, Université de Renne 1, (2007).
- [2] T. Pier, K. Kandoussi, C. Simon, N. Coulon, H. Lhermite T. Mohammed Brahim, JF. Bergamini, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7585-7589.
- [3] D.Eddine Snouci Thèse de Doctorat Université, d'Oran 1 Algerie .
- [4] H.Adda Memoire de Mgistère Université, d'Oran Algérie (2012).
- [5] M.H.Brodsky, *Thin Solid Films* 40, 23 (1977).
- [6] M.Cardona, *apahys. Stat. Sol (b)* 118, 463 (1983).
- [7] D.A.G.Bruggeman, *Ann.Phys. Lpz* .24(1935) . 24(1935) 636- 679.
- [8] J.KyngHoon, C.Reinhard, Lhysnlpd .Helmut, *Phys.Rev.B*66 (2007).
- [9] S.H.Wemple, M.Didominico, Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and iunic Materials, *Phy. Rev; B*3 (1971) 1338-1351.
- [10] L.Van Hove, the Occurence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal, *Phys. Rev.* 89 (1953) 1189-1193.
- [11] D.A.G Bruggeman, berchung Verschiedener Physika lischer konstanten Von Heterogen Substanzen, *Ann. Phys Lpz.* 24 (1935) 636-679.
- [12] G. Ambrosone , V. Ballarini , U. Coscia , S. Ferrerob, F. Giorgisb, P. Maddalena, A. Patellid,P. Ravac, V. Rigatod *Thin Solid Films* Vol.427 (2003) 279.
- [13] Andreas M. Hartel , M. K`unle , P. Loper, S. Janz , A.W. Bett *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol.94 (2010) 1942.
- [14] H. Shanks, C.J. Fang, M. Cardona, F.J. Demond, S. Kalbitzer, Infrared spectrum and structure of hydrogenated amorphous silicon, *Phys. Status Solidi B* 100 (1980) 43–56.
- [15] G. Ambrosone , U. Coscia , S. Lettieri, P. Maddalena , M. Ambrico, G. Perna , C. Minarini *Thin Solid Films* 511 – 512 (2006) 280 – 284.
- [16] U.Kroll, J.Meier, A.Shah, *J. Appl. Phys.* 80 (1996), 4971–4975. doi:10.1063/1.363541. <http://dx.doi.org/10.1063/1.363541>.
- [17] L.Guo, J.Ding, J.Yang, G.Cheng, Z.Ling, N.Yuan, thin films, *Appl.Surf. Sci.* 257 (2011) 9840–9845, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.06.038 .
- [18] K. Basa, F.W. Smith, *Thin Solid Films*, 192 (1990) 121.
- [19] www.sciencefrance.com/techniques/RAMAN/RAMAN.html

Bibliographies

- [20] F.Hanini, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, Algérie (2014).
- [21] K. Kefif, Thèse de Doctorat, Université d'Oran1, Algérie (2015).
- [22] S.Louali, Mémoire de Mastère, Université de Tébessa, Algérie (2016).
- [23] C.Droz, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel (2003).
- [24] Z. Iqbal, A.P. Webb, S. Veprek Appl. Phys. Lett., **36** No2 (1980) 163 - 165.
- [25] Md. N. Islam, S. Kumar Appl. Phys. Lett., **78** No6 (2001) 715 - 717.
- [26] H. Xia, Y. L. He, L. C. Wang, W. Zhang, X. N. Liu, X. K. Zhang, D. Feng, H. E. Jackson J. Appl. Phys., **78** No11 (1995) 6705 - 6708.
- [27] E. Bustarret, M. A. Hachicha, M. Brunel Appl. Phys. Lett., **52** No20 (1988) 1675 - 1677.
- [28] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S. S. Chao, S. C. Lee, K. Tanaka Appl. Phys. Lett., **40** No6 (1982) 534 - 535.
- [29] M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo Phys. Rev. B, **16** No8 (1977) 3556 - 3571.
- [30] Atif Mossad Ali, Journal Lunminescence 126, 620 (2007).
- [31] S. Benghabrit, Thèse de Doctorat LMD, Université d'Oran, (2015).
- [32] N. Adioui, Mémoire de Magistère, Université d'Annaba, (2006).

Références de Chapitre IV

- [1] K.Kandoussi Thèse de Doctorat, Université De Rennes 1, (2007).
- [2] T.D. Kang, H. Lee, S.J. Park, J. Jang, S. Lee, J. Appl. Phys. 92 (2002) 2467.
- [3] C. Droz, Thèse de Doctorat université de Neuchâtel, (2003).
- [4] K. Kandoussi, A. Gaillard, C. Simon, N. Coulon, T. Pier, T. Mohammed-Brahim J. Non-Crystalline Solids, 352 Issues 9 - 20(2006) 1728 - 1731.
- [5] R.Castaing and G.Slodzian, Journal Microscopie Vol 1 (1962).
- [6] F. KAIL, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, (2005).
- [7] C. C. Tsai, G. B. Anderson, R. Thompso, W. Wacker J. Non-Cryst. Solids, 114 Part 1 (1989) 151 - 153.
- [8] B. Kalache, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, (2003).
- [9] M. S. Aida, Thèse de doctorat d'état, Université. Constantine, (1994).
- [10] H. Munekata, S. Morasato and H. Kukimoto J. Appl. phys. Lett, VI.37 (1980) 536.
- [11] R.S. Sussman, R.Ogden Phil. Mag. B. Vol.44 (1981) 137.
- [12] N.P. Lu, L.G. Liao, W.B. Zhang, T.X. Yu, A .L. Ji, Z.X. Cao Journal of Crystal Growth 375 (2013) 67–72.
- [13] N.A. Bakr , A.M. Funde , V.S. Waman , M.M. Kamble , R.R. Hawaldar , D.P. Amalnerkar , V.G. Sathe , S.W. Gosavi , S.R. Jadkar Thin Solid Films 519 (2011) 3501–3508.
- [14] H. Ayed, Thèse de Magistère, Université d'Annaba, Alger (2008).
- [15] F. Abdelkrim, Thèse de Doctorat Houari Boumediene, Alger (2012).
- [16] G.D. Cody, C.R. Wronski, B. Abeles, R.B. Stephens, B. Brooks, Sol. cells 2 (1980) 227.
- [17] A. Parashar , Sushil Kumar , Jhuma Gope , C.M.S. Rauthan , P.N. Dixit , S.A. Hashmi Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 892–899.
- [18] Z. Zewe, G. Wentian, Xin Yu , L Ru Jin, W. Junzhuan , Pu Lin V , Shi Yi, and Zheng Youdou, Journal of Semiconductors Vol. 32, No. 3 (2011).
- [19] D. Y. Kim, C. K. Seo, M. S. Shim, S. K. Dhungel and J. Yi Journal of the Korean Physical Society, Vol. 44, No. 5, (2004), pp. 1153-1156.
- [20] M. Mars, M. Fathallah , E. Tresso , S. Ferrero, Journal of Non-Crystalline Solids 299–302 (2002) 133–136.

Bibliographies

- [21] W.J. Soppe , C. Devilee, M. Geusebroek, J. Löffler, H.-J. Muffler *Thin Solid Films* 515 (2007) 7490 – 7494.
- [22] N.A. Bakr, T. H. Mubarak, N. F. Habubi, *International Journal of Thin Films Science and Technology* Vol. 2 , No. 2, 113-126 (2013).
- [23] J.Gope , S. Kumar , S. Sudhakar , KalpanaLodhi , C.M.S. Rauthan , P.C. Srivastava *Journal of Alloys and Compounds* 577 (2013) 710–716.
- [24] H. Ayed, L. Yandjah, L.Bechiri, M. Benabdeslem, N.Benslim, L Mahdjoubi, T. Mohammed Brahim, *Journal of Advanced Material* 5, 81 (2008).
- [25] F. Kezzoula Thèse de Doctorat Université M’Hamed Bougara-Boumerdes Alger (2012).
- [26] Nishant Chandra, Clarence J. Tracy, Jeong-Hyun Cho,S.T. Picraux, Raghuraj Hathwar, Stephen M. Goodnick, *J. Appl. Phys.* 118, 024301(2015).
- [27] A. Keffous, M. Siad, A. Cheriet, N. Benrekaa, Y. Belkacem, *Appl. Surf. Sci.* 236, 42(2004).
- [28] M. Benhaliliba, *J. Nano- Electron. Phys.* 7 No 2, 02029(2015).
- [29] H. Mathieu, *Physique des semi-conducteur et des composants électronique* 3^e éd.
- [30] A.M.Cowley et Szé: *j.a.p.*36, 3212, (1965).
- [31] V.S. Formenko, *Hanbook of thermoionic properties* by G.V. Samsonov New York (1966).
- [32] J .P Pompon, *Thèse d'état, Université Louis Pasteur*, (1979).
- [33] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices, Second*, John Wiley, and Son, Inc, New York, (1981).
- [34] Bardeen J, *Phys Rev*, vol. 71, no. 10, (1947), 717-727.
- [35] A.M Cowley, S.M Sze, *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 10, (1965),3212-3220.
- [36] M.N Benarab, *Thèse de magistère, Université Houari Boumediene (U.S.T.H.B)*, Alger.
- [37] D.L. Losee, *J. Appl. Phys.* 46, 2204(1975).
- [38] O.S. Elsherif, K.D. Vernon-Parry, J.H. Evans-Freeman, R.J. Airey, M. Kappers, C.J. Humphreys, *Physica B* 407, 2960(2012).
- [39] N. Mahdjoubi.Agli, *Thèse de Magistère, Université Houari Boumediene, Alger*, (1988).

Annexe

A.1. Théorie de Bardeen.

La densité des états d'énergie à la surface d'un semi-conducteur [1-2] est généralement modifiée par la présence d'états de surface situés dans la bande interdite entre E_c et E_v , Ces états peuvent provenir d'un:

- ✱ Phénomène intrinsèque (La rupture de la périodicité du réseau génère des liaisons pendantes qui introduisent des états localisés).

- ✱ Phénomène extrinsèque: quoique l'on fasse pour protéger les échantillons de la contamination, des atomes étrangers vont se greffer à la surface et créent des niveaux d'énergie. (Par exemple l'oxygène et les constituants des produits des traitements chimiques ou ioniques pour nettoyer la surface, vont introduire des impuretés à la surface).

En 1947 Bardeen [3] postule que la quantité de ces états n'est pas modifiée par un dépôt métallique sur la surface du semi-conducteur. D'autre part, ils ont une densité très élevée, environ un état par atome de surface correspondant à la liaison insatisfaite (band bending_ou liaison pendante).

L'échange de charges par le semi-conducteur va donc se faire avec ces états et non pas avec le métal. La hauteur de barrière est alors indépendante de la nature du métal déposé [4-5]. La figure (II. 3) représente le diagramme d'énergie d'une jonction (M-S) de type N, en présence d'états de surfaces. D'abord la charge globale en surface du semi-conducteur est nulle alors que l'équilibre thermodynamique n'est pas réalisé. Ceci est dû à la présence des états vides entre $q\Phi_0$ et le niveau de Fermi. Φ_0 étant le niveau de neutralité des états de surface. Au fur et à mesure que les états vides se remplissent entre $q\Phi_0$ et E_F , l'équilibre thermodynamique se réalise entraînant la formation d'une charge positive dans le volume du semi-conducteur qui compense la charge négative de surface. On assiste donc à une courbure des bandes avant la présence du métal. Après contact, une faible fraction des électrons quitte ces états vers le métal. Mais, comme leur densité n'est pas importante, il n'en résulte qu'un très faible déplacement du niveau du semi-conducteur en surface et la courbure des bandes du semi-conducteur n'est pratiquement pas modifiée. Dans le cas où la densité D_S des états de surface est très grande ($D_S = 10^{12}$ à 10^{13} états $\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$),

Annexe

Bardeen a montré que la hauteur de barrière est indépendante du métal. Elle a pour valeur [6]:

$$\phi_B = \frac{E_g}{q} - \phi_0 \quad (\text{II.5})$$

E_g étant la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

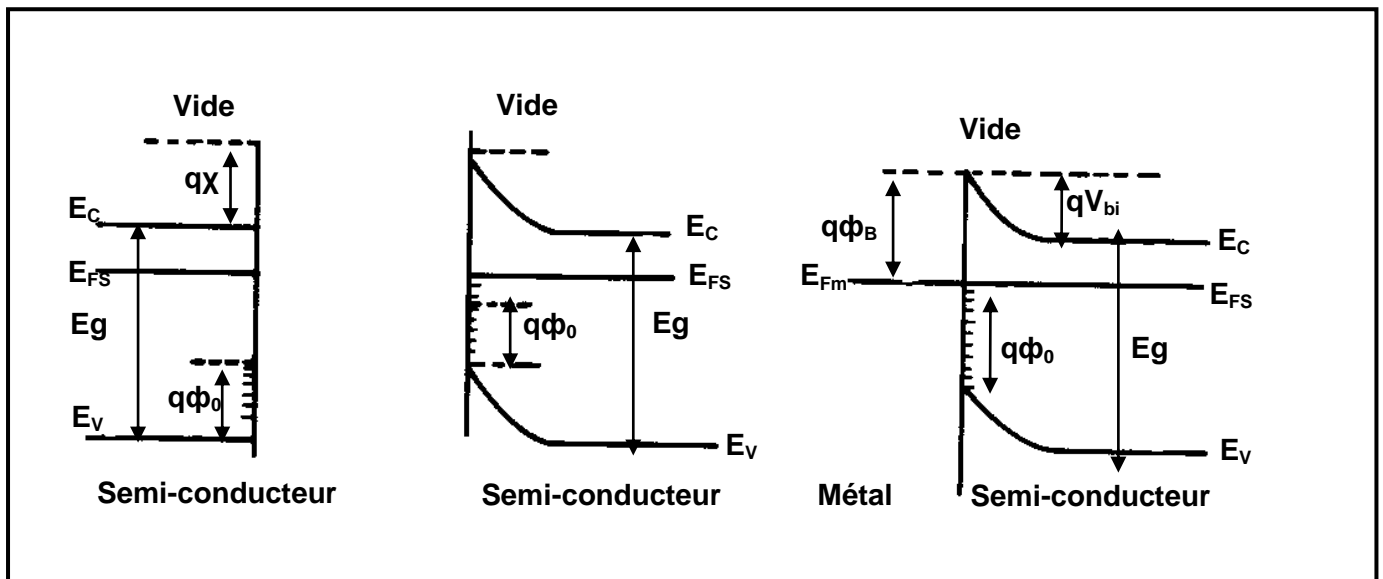


Figure. A. 1. Structure de bande d'un couple métal-semi-conducteur de type N en présence d'états de Surface

A.II. Théorie de Cowley et Szé:

La hauteur de la barrière de potentiel est indépendante du travail de sortie du métal et n'est déterminée que par les propriétés de la surface du semi-conducteur [7]. Par contre, si la densité des états de surfaces est très faible, la hauteur de barrière dépend uniquement de Φ_m . Cowley et Szé [5], en effectuant une synthèse des deux théories de Schottky et Bardeen, ont pu proposer une expression analytique simple de la hauteur de barrière permettant, entre autre d'évaluer la densité des états de surface.

Selon ces auteurs, lorsque la densité des états de surface n'est pas très importante, la barrière de potentiel dépend simultanément de cette dernière et du travail de sortie du métal. Ils supposent l'existence entre les deux matériaux, d'une couche interfaciale d'épaisseur δ de

Annexe

dimension atomique, transparente aux électrons et susceptible d'être le siège d'une différence de potentiel.

Le diagramme des bandes, pour un semi-conducteur de type N, est représenté sur la figure (II.4). La densité d'états accepteurs D_S est supposée uniforme dans le domaine d'énergie compris entre ϕ_0 et E_F , ϕ_0 représentant l'énergie au-dessous de laquelle les niveaux doivent être remplis afin d'assurer la neutralité électronique de la surface. L'expression de la hauteur de la barrière est alors [8]:

$$\phi_B = \beta(\phi_m - \chi_s) + (1 - \beta) \left(\frac{E_g}{q} - \phi_0 \right) - \Delta\phi \quad (\text{A.1})$$

$\Delta\phi$ représente l'abaissement de la barrière par effet de la force image ou effet Schottky.

$$\Delta\phi = \left(\frac{qE}{4\pi\epsilon_s} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + q^2 \delta D_S} \quad (\text{A.2})$$

E étant le champ électrique, ϵ_s et ϵ_i représentent respectivement la permittivité du semi-conducteur et de la couche interfaciale.

Deux cas limites, correspondant aux modèles de Schottky et Bardeen, peuvent être considérés selon que la densité des états de surface est nulle ou très élevée [9]:

1) $D_S = 0$, $\beta \rightarrow 1$ et la barrière est donnée par:

$$\phi_B = \phi_m - \chi_s - \Delta\phi \quad (\text{Schottky})$$

2) $D_S \rightarrow \infty$, $\beta \rightarrow 0$ et ϕ_B vaut alors :

$$\phi_B = \frac{E_g}{q} - \phi_0 - \Delta\phi \quad (\text{Bardeen})$$

La hauteur de la barrière est alors indépendante du travail de sortie du métal.

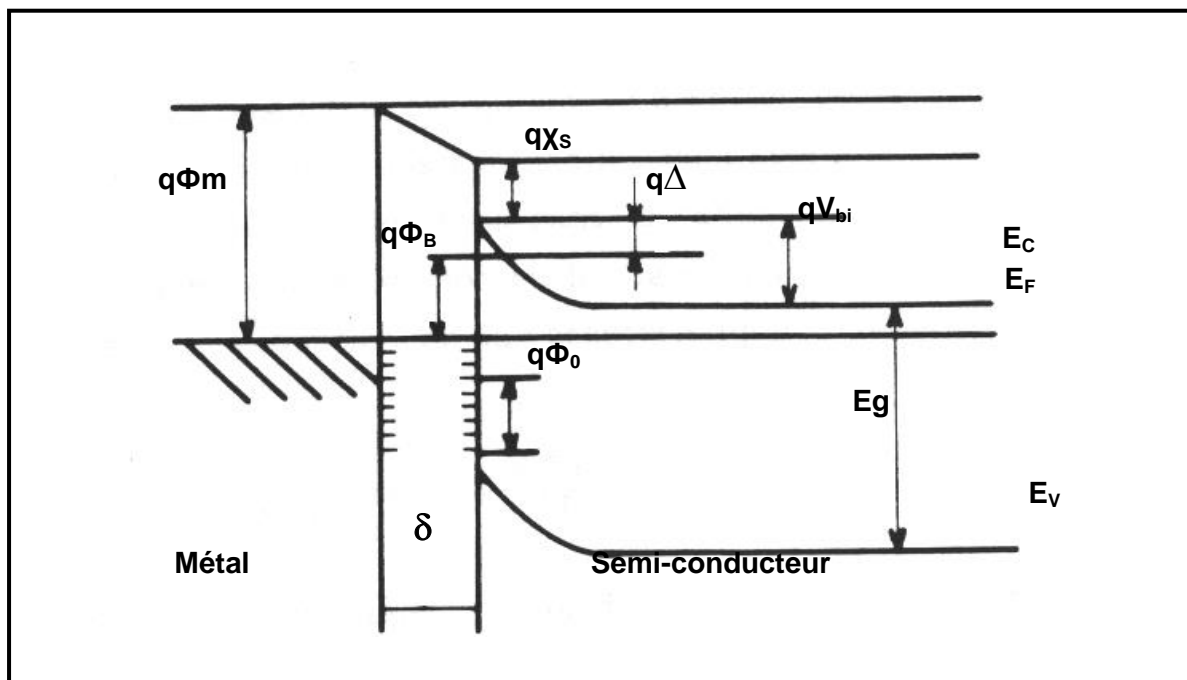


Figure A. 2. Contact métal-semi-conducteur avec états de surface et couche interfaciale

A.III. Mécanismes de transport à travers la jonction Schottky

Dans le cas d'une jonction métal/semiconducteur de type n, le courant est principalement gouverné par les porteurs majoritaires, ici les électrons. Ils peuvent franchir la barrière de potentiel (de hauteur Φ_{SB}) par différents mécanismes. Les principaux processus de transport sont décrits ici, en distinguant les cas de polarisation directe ou inverse de la jonction, comme c'est le cas sur la figure 8, qui schématise différents mécanismes de transport électronique:

A.III.1 En polarisation directe

(a) L'émission thermoïonique

l'excitation thermique des électrons leur donne une énergie suffisante pour passer au-dessus de la barrière de potentiel. Ce processus est dominant dans les jonctions Schottky de bonne qualité, dans le régime de faible courant et de faible polarisation.

(b) l'émission de champ thermoïonique

les électrons traversent la barrière tunnel par effet tunnel. La longueur de la zone de charge d'espace W , dans les conditions de dopage considérées ici, empêche tout passage par effet tunnel des électrons situés en bas de bande de conduction du semiconducteur. Les électrons transitant par effet tunnel doivent donc être excités thermiquement pour atteindre une énergie à laquelle l'épaisseur de la barrière est moindre.

(c) et (d) la recombinaison électron-trou

un électron peut se recombiner avec un trou situé dans la bande de valence du semiconducteur, dans la zone de charge d'espace (c) ou en volume (d). Les trous suivent la distribution de Boltzmann, et leurs recombinaisons avec les électrons sont compensées par des extractions de trous dans le métal. Ces extractions de trous dans le métal vont générer des électrons dans le métal, créant un courant de recombinaison. La probabilité de recombinaison est extrêmement faible pour des structures faiblement dopées.

A.III.2 En polarisation inverse

(e) l'émission thermoïonique, identique à (a).

(f) l'émission de champ thermoïonique, identique à (b). La polarisation inverse, par l'amincissement de la barrière de potentiel, tend à favoriser ce mécanisme.

(g) l'émission de champ

la polarisation, par son effet sur la courbure de bande, réduit l'épaisseur de la barrière au niveau de Fermi et rend possible le transport des électrons par effet tunnel sans assistance thermique.

(h) la recombinaison à partir de niveaux d'interface

l'existence de niveaux dans le métal, et dont l'énergie se situe dans la bande interdite du semiconducteur, ont une extension spatiale qui permet la recombinaison avec les trous présents dans la bande de valence du semiconducteur.

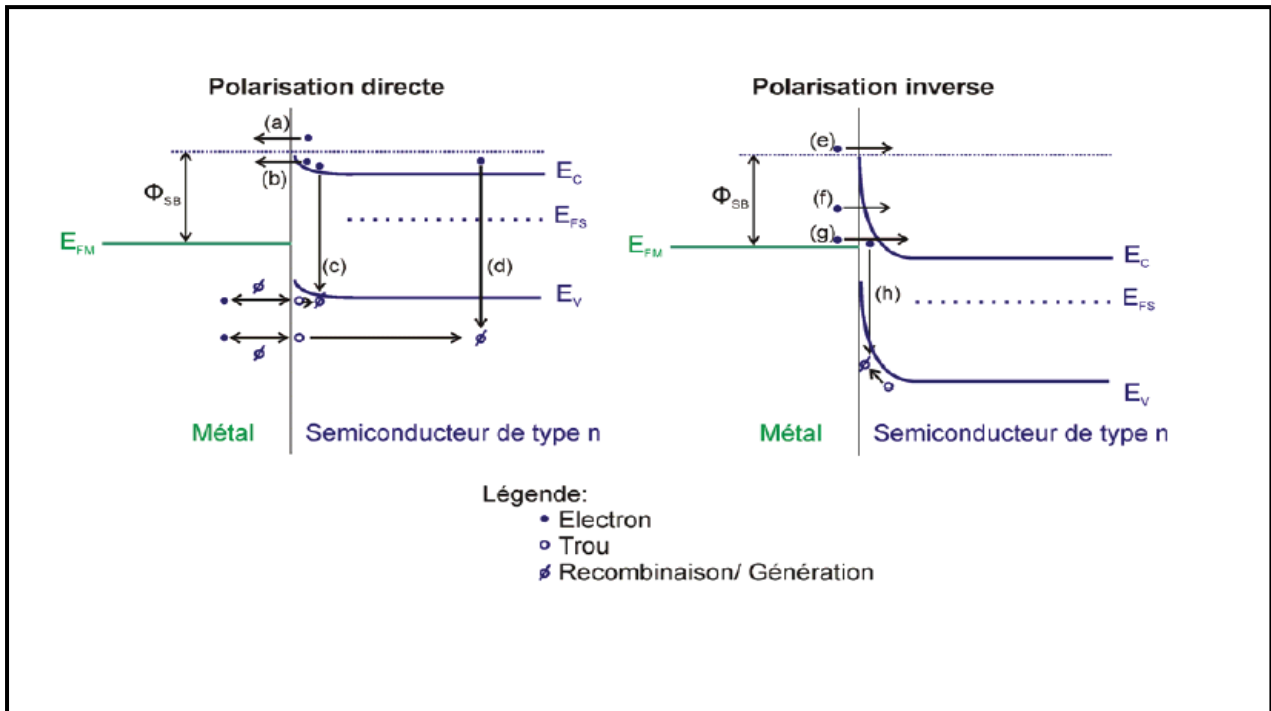


Figure. A. 3. Schéma des mécanismes de transport possible dans un contact Schottky en polarisation directe (gauche) ou inverse (droite) d'après [10]

A.III.3 Les mécanismes de conduction par effet tunnel.

Lorsque les électrons ne possèdent pas l'énergie suffisante pour passer au dessus de la barrière, ils peuvent si la barrière est suffisamment mince transiter à travers elle par effet tunnel.

En effet, lorsque le dopage du semi-conducteur augmente, la courbure de bande à l'interface s'accroît et la largeur de la zone déplétée diminue; ce qui facilite le passage des électrons à travers la barrière [11]. Plusieurs types de transport par effet tunnel existent ; parmi les plus intéressants on peut citer :

- L'émission par effet de champ ou effet tunnel pur (E. C).
- L'émission thermoionique assistée par effet de champ (E.T.A).
- L'effet tunnel multi niveaux. Modèle de Riben et Feucht.

Références Annexe

- [1] G. Larrieu, thèse d'état en électronique, université des Sciences et technologie de Lille1 (UFR) 2004. [2] M.Madani, thèse de magistère; université Abou –Bakar Belkaid de Tlemcen (2006).
- [2] R Legros, Physique des Semi-conducteurs Tehnologie-Diodes Ed Yrolles 1974 pp 162
- [3] H. Mathieu, Physique des semiconducteur et des composants électronique 3^e éd 100p.
- [4] T. Mohamed Brahim, thèse d'état 3^e cycle, Université de Paris Sud Centre d'Orsay (1976).
- [5] Abdulmecit Truta, Mustafa Saglam, Hasan Efeoglu, Physica B 205 (1995) 41-50.
- [6] M N Benarab, thèse de Magistère université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B) Alger.
- [7] Tahsin Kılıcoglu, Sezai Asubay, Physica B 368 (2005) 58–63.
- [8] R Reena Solomon thèse de Master, université de Graduate School of Clemson (2007).
- [9] J .P Pompon, thèse d'état université Louis Pasteur (1979).
- [10] Sophie Guézo Thèse de Doctorat Université de Renne 1 France (2009).
- [11] F.A.Padouani et R.Stratton Solid-State Electronics Vol 9, pp.695-707.

Characterization of *in-situ* Doped Polycrystalline Silicon Using Schottky Diodes and Admittance Spectroscopy

H. Ayed^{1,*}, L. Béchir¹, M. Benabdesslem¹, N. Benslim¹, L. Mahdjoubi¹,
T. Mohammed-Brahim², A. Hafdallah³, M.S. Aida³

¹ *Laboratoire Cristaux et Couches Minces, Faculté des Sciences, Dpt de Physique 1(LESIMS), Université Badji Mokhtar BP.12 Annaba, 23000, Algérie*

² *GM-IETR, Université RENNES I, 35042 Rennes Cedex, France*

³ *Laboratory of Thin Films and Interfaces, Faculty of Science, Department of Physics, University of Constantine 1, 25000 Algeria*

(Received 28 July 2015; published online 15 March 2016)

In this work, Schottky Au-Polycrystalline silicon diodes are successfully realised. The barrier height is around $\Phi_B = 0.74$ eV as determined from Capacitance – Bias (C-V) characteristics. The depth profile of the apparent doping is deduced from these measurements. Its behaviour leads to the experimental profile. Moreover, the diode admittance measurements versus the frequency and the temperature at different biases show the possibility to use this device to characterise the electrical quality of the polycrystalline silicon.

Keywords: Schottky Diodes, Characterisation, Polycrystalline silicon, Admittance Spectroscopy.

PACS numbers: 85.30.Hi, 85.30.Kk

1. INTRODUCTION

Polycrystalline silicon (polysilicon) has been an important material in integrated circuit technology for the last decades [1] is widely studied and applied now in different fields where the need of silicon devices made at low temperature is crucial. The most common example is the active matrix flat panel displays that uses polysilicon thin film transistors TFT's made directly on glass substrate [2-3] has shown its interest in various applications, such as the solar cells [3]. In the photovoltaic field also, many works were devoted to this material [4]. These major applications both need a low-temperature deposition process (< 600 °C) due to the use of glass substrates and a high-quality polysilicon. It was shown that high-quality polysilicon can only be obtained from the crystallisation of amorphous deposited films [5]. It is usually columnar with grain boundaries perpendicular to the film surface. Consequently, the electrical transport properties may be different in the parallel and perpendicular to the surface directions. Most of characterisation techniques of polysilicon lead to the knowledge of the properties perpendicular to the surface of which some of them may be obtained by the characterisation of polycrystalline silicon Schottky diodes.

Here, Au-Polysilicon Schottky diodes are successfully performed and used to characterise the material [6-7]. Even if this device was previously used to study amorphous silicon [8-9], no known similar work was devoted to polysilicon.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Amorphous silicon films were deposited on 2 inches diameter N highly doped silicon wafers ($5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) by Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) in an horizontal tubular hot-wall reactor where the base pressure is 3×10^{-5} Pa. The deposition temperature

was fixed at 550 °C. The films are amorphous *in-situ* doped, using silane and phosphine diluted in helium. Several phosphorus concentrations were obtained by varying the phosphine/silane gas flow ratio. The thickness of the layers is typically 2 μm . The, these films were crystallised at 600 °C under vacuum conditions (pressure lower than 3×10^{-5} Pa).

The Schottky diodes are then completed by thermal deposition of gold dots of 2.5 mm in diameter and 1000 Å thickness. The current-voltage (*I-V*) and capacitance-voltage (*C-V*) characteristics at different temperature values (*T*) were undertaken. The $1/C^2$ vs *V* relations of abrupt junction were to determine the doping concentration and the barrier height value. The conductance (*G*) and capacitance (*C*) vs temperature (*T*) curves were also plotted at different frequency values (*f*). Also, the *G(f)* and *C(f)* plots at different values of regulated temperatures were performed. These characteristics constitute the basic measurement of the admittance spectroscopy technique that serves to characterize the deep traps of majority carriers when a metal-semiconductor is used. The admittance measurements were made at different frequencies between 100 Hz and 13 MHz with a HP (4192A, 5 Hz-13 MHz) impedance analyzer. A liquid nitrogen cryostat is used to perform these measurements under high vacuum and to set the temperature with a precision better than 0.1 °C.

3. RESULTS

3.1 Preliminary Characterisation of Schottky Diodes

When a nearly ideal SBDs is considered, it is assumed that the forward bias current of the device is due to thermionic emission current and it can be expressed as [10-12].

* ayedhami@yahoo.fr

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right], \quad (1)$$

where

$$I_S = A^* S T^2 \exp\left(\frac{-q\Phi_B}{kT}\right) \quad (2)$$

is the saturation current, Φ_B is the effective barrier height at zero bias, A^* is the Richardson constant and equals to $112 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ for n -type Si [13], where q is the electron charge, V is the forward bias voltage, S is the effective diode area, k is the Boltzmann's constant, T is the temperature in Kelvin, n is the ideality factor, and it is determined from the slope of the linear region of the forward bias $\ln I$ - V characteristic through the relation:

$$n = \frac{q}{kT} \frac{\partial V}{\partial (\ln I)} \quad (3)$$

The Barrier height Φ_B of the Schottky contact can be expressed by the followed equation [13]:

$$\phi_B = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{A^* S T^2}{I_S}\right) \quad (4)$$

Fig. 1 shows the direct and reverse I - V characteristics at room temperature. The values of the n and Φ_B obtained from I - V characteristics using Eqs. (3) and (4) are 1.43 and 0.74 eV respectively. The rectifying ratio at $\pm 1 \text{ V}$ is greater than 10^4 .

In Fig. 2 we show the $1/C^2$ - V characteristics of Au-Si diodes. Far from the interface, the value of built-in voltage V_{bi} and the concentration of the donors N_D are calculated by the assumption and the slope of the plot $1/C^2$ versus V :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon_S N_d} (V_{bi} - V), \quad (5)$$

where C is the capacitance, and ϵ_S is the permittivity of semiconductor, N_D is the doping concentration, and V_{bi} is the built-in voltage. The intersection of this line with the axis of the tensions determines the diffusion potential $V = V_{bi}$. Similarly, the slope (P_C) of the right $C^{-2} = f(V)$ and the derivative $P_C = dC^{-2}/dV = 2/(q\epsilon_S N_d)$ from the equation (5) give the N_d concentration.

Using the following expression:

$$N_d = \frac{-2}{q\epsilon_S S^2 P_C}$$

The value of doping concentration $N_d = 4.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and a potential diffusion of 1.3 eV are obtained.

The decrease of N_d at the interface can be due to the diffusion of tow sorts of compensator. The first type may be oxygen and the second may be the metallic atoms of the contact. In fact, Au is well known to be accepted for Si. Its diffusion towards the Si volume could provoke such compensation. However, this situation is not more probable than the oxygen compensation since this element, being very reactive with Si, diffuses very slowly to the depth of the film and it is stoped at the interface to create the classical SiO_2 .

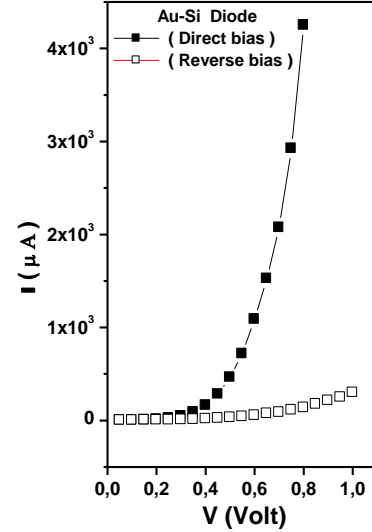


Fig. 1 – Direct and reverse I - V plots of Au-Si diode

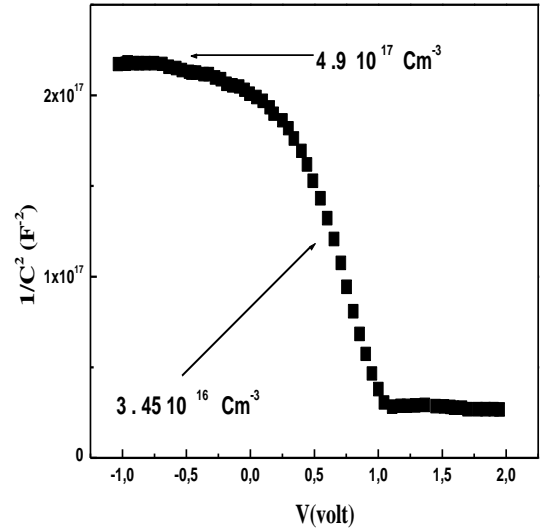


Fig. 2 – $(1/C^2$ - $V)$ characteristics of diode

3.2 Admittance Spectroscopy

As described with more details in a previous work [14-15], the set up of the admittance spectroscopy (AS) technique consists to record the diode conductance (G) versus temperature (T) for a given value of the measurement frequency. The presence of a trap is indicated by a peak of the conductance G (or a point of inflection of the device capacitance (C) which appears at a certain temperature (T_m) [15] for a given value of the pulsation (ω) of the bridge conductance-meter. At the peak temperature (T_m), the trap emission rate (e_i) is equal to (ω) in the case of high level of signal modulation. For different values of ω , a series of couples (e_i, T_{mi}) is determined to plot the Arrhenius diagrams, e_i/T_{mi}^2 as a function of $1/T_{mi}$, leading to the knowledge of its energy position E_t relatively to the intrinsic bands and the capture cross section of the trap (σ). The peak height is used to determine its concentration N_t . Fig. 3 shows typical plots of G - T and C - T measurements of a Schottky Au-polycrystalline Si diode at a frequency (f) of 20 kHz. The same spectroscopy is performed when $G(f)$

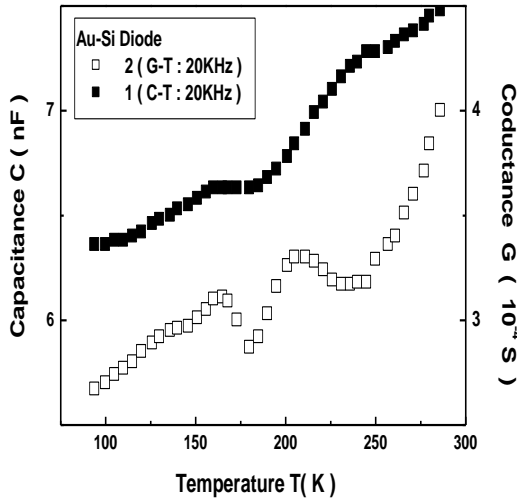


Fig. 3 – Typical plots of the conductance G and the capacitance C versus the temperature

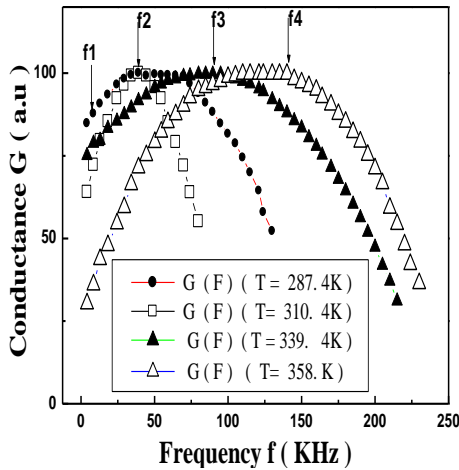


Fig. 4 – Typical G - F plots at different temperatures

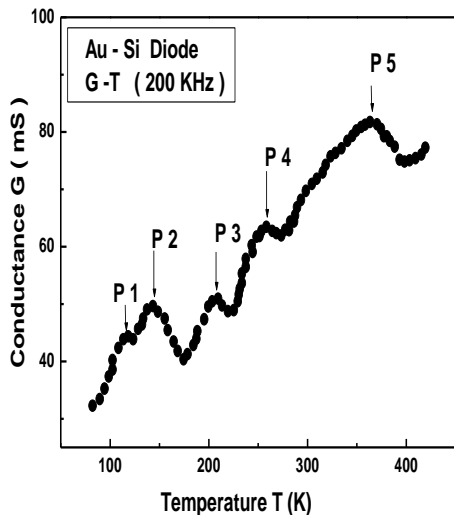


Fig. 5 – Example of a G - T curve obtained on Au-phosphorus doped polycrystalline silicon Schottky diode

or $C(f)$ are plotted at a fixed temperature T . The first curve presents a peak at a frequency f_m in the case of a trap presence whereas the second shows a point of in-

flexion at the same frequency f_m . Obviously, the G - T plots are preferred because first it is easier to find the temperature of a peak than a point of a curve inflection; second, also it is more simple to sweep the sample temperature than to regulate it at a fixed value. In Fig. 4, four curves $G(f)$ are given at indicated temperature. This figure shows the expected behaviour of the spectroscopy of a Schottky device that is an increase of the peak frequency f_m when the temperature parameter increased, the same effect, with an increase of T_m is observed if the G - T spectroscopy is used.

An example of a G - T curve is shown in Fig. 5 five peaks are highlighted in this curve. The temperature location of these peaks depends on the measurement frequency as previously claimed. Fig. 6 shows an example of an Arrhenius plot e_i/T_{mi}^2 as a function of $1/T_{mi}$ for the peak 5 using 4 frequency values. The slope of this plot gives the energy position of the trap, that 0.46 eV here. Table 1 summarizes the energy positions corresponding to the 5 peak. The increasing energy and the close values for the 4 first peaks can indicate that these peaks correspond to a continuum that may be the conduction band tail. The fifth peak giving a higher energy of 0.46 eV seems related to the Gaussian band usually found in disordered silicon. It may also relate to a gold diffusion that may occur from the metallic contact as previously mentioned. The lower density N_d found near the interface from the C - V measurements can support this assertion. Future Au profile measurements have to be performed to check the Au diffusion.

Table 1 – Energy position corresponding to the 5 peaks of Fig. 5

Peak	1	2	3	4	5
Energy (eV)	0.016	0.026	0.030	0.13	0.46

In any case, the example the spectroscopy admittance treatment presented here show the powerful possibilities to use this technique in the characterization of the electrical parameters of polysilicon films perpendicularly to their surface.

4. CONCLUSION

Au-polycrystalline silicon Schottky diodes are successfully made in this study. Their current-bias and capacitance bias characteristics gave evidence for their high quality with a high rectifying ratio, greater than 10^4 at ± 1 V. The diodes are used to characterise the silicon material. The expected doping value was determined from the C - V measurements. However low doping value was found near the interface. It was assumed due to the possible diffusion of Au atoms from the contacts or to oxygen diffusion from the ambience. Future Au profile measurements are needed. The possibility to use the C - V measurements to obtain the doping profile shows that polycrystalline silicon is closer than crystalline compared to the amorphous material.

The known admittance spectroscopy technique was used to characterise the defect density in the upper half band gap. First measurements and analysis have shown the possibility to use this technique to check the conduction band tail as well as the deep defects.

REFERENCES

1. S. Uchikoga, N. Ibaraki, *Thin Solid Films* **383**, 19 (2001).
2. T. Matsuyama, M. Tanaka, S. Tusuda, S. Nakano, Y. Kuwano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 3720 (1993).
3. Wei Li, S. Varlamov, Chaowei Xue, *Appl. Surf. Sci.* **314**, 174 (2014).
4. P. Zhang, E. Jacques, R. Rogel, O. Bonnaud, *Solid-State Electron* **86**, 1 (2013).
5. G. Harbeke, L. Krausbauer, E.F. Steigmeier, A.E. Widmer, H.F. Kappert, G. Neugebauer, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 249 (1983).
6. S. Karatas, S. Altındal, A. Türüt, M. Cakar, *Physica B* **392**, 43 (2007).
7. Sandeep Kumar, Y.S. Katharria, Sugam Kumar, D. Kanjilal, *Solid-Stat Electron.* **50**, 1835 (2006).
8. J.D. Cohen, D.V. Lang, *Phys. Rev. B* **25**, 5321 (1982).
9. J.P. Kleider, P. Roca Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solid.* **299-302**, 599 (2002).
10. Nishant Chandra, Clarence J. Tracy, Jeong-Hyun Cho, S.T. Picraux, Raghuraj Hathwar, Stephen M. Goodnick, *J. Appl. Phys.* **118**, 024301 (2015).
11. Ashish Kumar, Seema Vinayak, R. Singh, *Curr. Appl. Phys.* **13**, 1137 (2013).
12. A. Keffous, M. Siad, A. Cheriet, N. Benrekaa, Y. Belkacem, *Appl. Surf. Sci.* **236**, 42 (2004).
13. Mostefa Benhaliliba, *J. Nano- Electron. Phys.* **7** No 2, 02029 (2015).
14. D.L. Losee, *J. Appl. Phys.* **46**, 2204 (1975).
15. O.S. Elsherif, K.D. Vernon-Parry, J.H. Evans-Freeman, R.J. Airey, M. Kappers, C.J. Humphreys, *Physica B* **407**, 2960 (2012).