

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



N° d'ordre :

Série :

**THESE**

PRESENTÉE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT LMD EN PHYSIQUE

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

OPTION : COUCHES MINCES ET INTERFACES

**THEME**

*Etude des propriétés des couches minces de carbure de silicium  
amorphe : Application couche antireflet et passivation*

Par

**MERAZGA SALOUA**

Soutenue le : 28 / 05 / 2015

Devant le jury :

Président :	N.ATTAF	Prof. Université des Frères Mentouri
Rapporteur :	A.KEFFOUS	Directeur de recherche au (CRTSE)
Co-Rapporteur :	K.MIROUH	Prof. Université des Frères Mentouri
Examineurs :	M.KECHOUANE	Prof. Université d'USTHB
	N.GABOUZE	Directeur de recherche au (CRTSE)
	A.KARAALI	Prof. Université des Frères Mentouri

Je dédie ce travail

A celle qui m'a transmis la vie, l'amour, le courage, à toi chère maman  
toutes mes joies, mon amour et mes reconnaissances.

À mon père pour l'éducation qu'il m'a prodiguée

À mes chers frères plus particulièrement Ammar et Kamel qui m'ont  
toujours soutenu, mes estime pour eux sont immenses, je vous  
remercie pour tout ce que vous avez fait pour moi. Que Dieu vous  
préserve une heureuse et longue vie.

A mes très chères sœurs, en reconnaissance de tous les sacrifices  
consentis par toutes pour me permettre d'atteindre cette étape de  
ma vie, avec toute ma tendresse.

A mes neveux et nièces. Meilleurs vœux de succès dans vos études.

A mes adorables amis avec lesquels j'ai partagé mes moments  
difficiles et de bonheur, pour leur fidélité

Que toute personne m'ayant aidé de près ou de loin, trouve ici  
l'expression de ma reconnaissance.

*Salsoua*

# *Remerciement*

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe couches minces et semi-conducteurs (CMS), Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM), département de Physique, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), dirigée par le Professeur Mohamed KECHOUANE. Je tiens plus particulièrement à le remercier pour son accueil et la confiance qu'il m'a accordée. De plus, pour ces conseils, ces encouragements et le suivi toute au long de cette thèse et sa disponibilité pour me faciliter toutes les tâches. Ce passage au LPM, riche en expériences, me marquera tout le long de ma vie professionnelle.

Je tiens à remercier, Monsieur M. BOUMAOUR, Directeur de recherche au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) et ex : Directeur de l'Unité de *D*éveloppement de la *T*echnologie de Silicium (UDTS), pour son accueil au sein de son unité, pour compléter mes travaux de recherche de cette thèse.

Je remercie tout particulièrement le Directeur de thèse, Monsieur Aissa KEFFOUS, Directeur de recherche au CRTSE, pour son implication et l'attention toute particulière qu'il a portée à ce travail de recherche. Je tiens à le remercier pour la façon dont il a dirigé ce travail tout au long de ces années. Je remercie également mon Co-directeur de thèse, Monsieur Kamel MIROUH, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour son investissement qu'il a manifesté pour faciliter tous les tâches administratives, malgré l'éloignement physique.

Un très grand merci à Monsieur Noureddine GABOUZE, Directeur de recherche au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) pour toutes les remarques pertinentes et les conseils qu'il m'a prodigué, et les nombreuses discussions que nous avons eu pendant ce travail. Je tiens à le remercier pour sa confiance et l'aide qu'il m'a apporté durant toutes ces années.

Je tiens à remercier Monsieur Nadir ATTAF, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, de me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Ahcène KARAALI, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, mes remerciements respectueux d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Un très grand merci également à Messieurs Noureddine GABOUZE et Mohamed KECHOUANE pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, en acceptant de participer à ce jury.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Amer Brighet, doctorant à l'USTHB pour son aide et savoir-faire inégalé, tout au long de la période que j'ai passé au LPM-USTHB.

Je tiens également à remercier toutes les personnes du laboratoire LPM, équipe CMS qui ont participé à ce travail. Je pense à Mr A. Fedala et Mr M. Zouaoui pour leurs précieux conseils. Je pense également à Mlle L. Laidoudi, Mlle L. Chaabane, Mr A. Boughalout et Mlle S. Tata. Un grand merci aussi à Mr R. Cherfi, Mme A. Rahal, Mr Hadj Seba Yahia et Mr Kamel Mokadem.

Mes remerciements affectueux vont aussi à Faouzi Kezzoula, Maître de recherche - B au CRTSE pour sa lecture attentive d'une partie de ce manuscrit, son précieux soutien, et tous ses conseils.

J'adresse mes remerciements à Mr A. Cheriet, Mr H. Menari, Mme S. Belhousse, Mme C. Yaddaden, Mlle M. Berouaken, Mr M. Ouadfel, Mr Y. Belkacem, Mr N. Khelifati, Mr H. Cheraga, Mlle S. Sam et Mlle K. Beldjilali du CRTSE, ainsi qu'à Mr L. Guerbous, Mr M. Siad et Mr A. Hamoudi du CRNA, qui m'ont aidé afin de réaliser ce travail par leur compétence et souvent par leur amitié, sans oublier tous les collègues du CRTSE, Assia, Khadidja, Kawther et Nabila.

J'exprime ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur M. ROSSO pour tous ces efforts qu'il a fait pour que je puisse réaliser tous les dépôts de couches minces de silicium carboné par PECVD, sa présence a facilité ma tâche. Un grand merci à Monsieur : François Ozanam et à tous les membres du Laboratoire PMC, plus particulièrement Anne Moraillon.

Je remercie vivement Mr KHIROUNI, professeur à L'université de Gabès (Tunisie) pour son accueil au sein de Laboratoire de Physique des Matériaux et des Nanomatériaux appliqués à l'Environnement (LaPhyMNE), et la mise à ma disposition de son réacteur PECVD et pour le temps qu'il m'a accordé durant ces dépôts. Un grand merci également à tous les membres de ce laboratoire.

Merci également à toutes les personnes qui ont pris part à l'avancement de ce travail et notamment à Mr Bouneb et Mr Achref pour la caractérisation MEB, ainsi qu'à

## *Remerciement*

---

l'équipe du défunt, le grand Monsieur, Tahar KERDJA (que Dieu l'accueille en son vaste paradis).

Je remercie chaleureusement Mr Abderrahmane, pour le soutien inébranlable qu'il m'a apporté tout au long de cette thèse.

Merci à mes chers collègues et mes amis : Amel, Aghilas, Lamia, Warda, Aicha, avec qui j'ai passé de très bons moments.

Je souhaite enfin, saluer toutes les personnes que j'ai rencontré tout au long de cette thèse.

# *Table des matières*

<b>Introduction Générale</b>	<b>01</b>
<b>Chapitre I</b>	
<b>Le carbure de silicium amorphe hydrogéné</b>	
<b>I.1 Introduction</b>	<b>04</b>
<b>I.2 Le semi-conducteur amorphe</b>	<b>04</b>
<b>I.2.1 Propriétés de conduction</b>	<b>05</b>
<b>I.2.2 Propriétés optiques</b>	<b>06</b>
<b>I.3 Le carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H)</b>	<b>07</b>
<b>I.3.1 Etat de l'art</b>	<b>07</b>
<b>I.3.2 Propriétés des couches a-SiC:H</b>	<b>08</b>
<b>I.3.2.1 Propriétés structurales</b>	<b>08</b>
a) <i>Structure chimique</i>	<b>08</b>
b) <i>Les bandes de vibrations de a-SiC:H</i>	<b>09</b>
<b>I.3.2.2 Propriétés optiques</b>	<b>10</b>
<b>I.3.2.3 Propriétés électriques</b>	<b>11</b>
<b>I.3.2.4 Propriétés mécaniques</b>	<b>12</b>
<b>I.4 Les méthodes d'élaboration des couches a-SiC :H</b>	<b>12</b>
<b>I.4.1 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)</b>	<b>12</b>
<b>I.4.1.1 Le dépôt chimique en phase vapeur par filament chaud (HWCVD)</b>	<b>13</b>
<b>I.4.1.2 Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)</b>	<b>13</b>
<b>I.4.2 La Pulvérisation cathodique</b>	<b>14</b>
<b>I.5 Applications des couches a-SiC:H</b>	<b>15</b>
<b>I.5.1 Application photovoltaïque</b>	<b>15</b>
<b>I.5.2 Application optoélectronique</b>	<b>16</b>

## Chapitre II

### a-SiC:H déposé par Pulvérisation cathodique

<b>II.1 Introduction</b>	<b>17</b>
<b>II.2 Elaboration du matériau</b>	<b>17</b>

<b>II.2.1 Description du Group de dépôt</b>	<b>17</b>
<b>II.2.1.1.Chambre de dépôt : chambre à vide</b>	<b>17</b>
<b>II.2.1.2 Débits de gaz</b>	<b>18</b>
<b>II.2.1.3 Puissance de dépôt</b>	<b>18</b>
<b>II.2.1.4 Groupe de pompage</b>	<b>18</b>
<b>II.2.1.5 Préparation des substrats</b>	<b>19</b>
<b>II.3 Procédure de dépôt</b>	<b>20</b>
<b>II.4 Paramètres de dépôt étudiés</b>	<b>20</b>
<b>II.4.1 Effet de la température</b>	<b>21</b>
<b>II. 4.1.1 Analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)</b>	<b>22</b>
<b>II.4.1.2 Propriétés physico-chimiques</b>	<b>23</b>
a) <i>Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</i>	<b>23</b>
b) <i>Analyse par spectroscopie Raman</i>	<b>27</b>
<b>II.4.1.3 Microscope électronique à balayage (MEB)</b>	<b>29</b>
<b>II.4.1.4 Propriétés optiques</b>	<b>30</b>
a) <i>Spectroscopie UV-Visible-proche infrarouge</i>	<b>30</b>
b) <i>La photoluminescence</i>	<b>33</b>
<b>II.4.1.5 Propriétés électriques</b>	<b>35</b>
a) <i>Conductivité électrique</i>	<b>35</b>
<b>II.4.2 Effet du débit d'hydrogène</b>	<b>38</b>
<b>II.4.2.1 Propriétés physico-chimiques</b>	<b>39</b>
a) <i>Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</i>	<b>39</b>
<b>II.4.2.2 Morphologie des couches déposées : observation au MEB</b>	<b>40</b>
<b>II.4.2.3 Propriétés optiques</b>	<b>41</b>
a) <i>Spectroscopie UV-visible-proche infrarouge</i>	<b>41</b>
<b>II.4.2.4 Propriétés électriques</b>	<b>44</b>
<b>II.4.3 Effet de recuit thermique</b>	<b>46</b>
<b>II.4.3.1 Le four de recuit thermique</b>	<b>46</b>
<b>II.4.3.2 Caractérisation des couches recuites</b>	<b>47</b>
a) <i>Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</i>	<b>47</b>
b) <i>Analyse par spectroscopie Raman</i>	<b>50</b>
c) <i>Mesures éllipsométriques</i>	<b>51</b>

d) <i>Spectroscopie UV-visible-proche infrarouge</i>	52
<b>II.5 Conclusion</b>	<b>54</b>
<b>Chapitre III</b>	
<b>a-SiC:H déposé par PECVD</b>	
<b>III.1 Introduction</b>	<b>55</b>
<b>III.2 Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)</b>	<b>55</b>
<b>III.2.1 Le dépôt des couches minces de carbure de silicium par PECVD</b>	<b>55</b>
<b>III.2.1.1 Les paramètres influençant sur les propriétés des couches a-SiC:H déposées</b>	<b>56</b>
<b>III.3 Description du système de dépôt PECVD</b>	<b>57</b>
<b>III.4 Protocole de dépôt</b>	<b>58</b>
<b>III.4.1 Les conditions de dépôt</b>	<b>59</b>
<b>III.5 Caractérisation des couches minces élaborées</b>	<b>61</b>
<b>III.5.1. Caractérisations Structurales</b>	<b>61</b>
<b>III.5.1.1 Analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)</b>	<b>61</b>
<b>III.5.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</b>	<b>64</b>
<b>III.5.1.3 Analyse par spectroscopie Raman</b>	<b>66</b>
<b>III.5.1.4 Analyse chimique élémentaire (SEM-EDS)</b>	<b>66</b>
<b>III.5.1.5 Imagerie par microscopie à force atomique (AFM)</b>	<b>67</b>
<b>III.5.1.6 Détermination des paramètres optiques</b>	<b>68</b>
a) <i>Spectromètre UV-visible-proche infrarouge</i>	<b>68</b>
b) <i>Ellipsométrie</i>	<b>70</b>
<b>III.5.1.7 Caractérisations électriques</b>	<b>74</b>
a) <i>Conductivité électrique</i>	<b>74</b>
<b>II.6 Conclusion</b>	<b>75</b>
<b>Chapitre IV</b>	
<b>a-SiC:H : Application photovoltaïque</b>	
<b>IV.1 Introduction</b>	<b>76</b>
<b>IV.2 Passivation de la cellule solaire par a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> : H</b>	<b>77</b>
<b>IV.2.1 Mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires</b>	<b>77</b>

<b>IV.3 Le carbure de silicium amorphe hydrogéné comme couche antireflets</b>	<b>80</b>
<b>VI.4 Conclusion</b>	<b>81</b>
<b>VI.5 Perspectives</b>	<b>81</b>
<b>Conclusion Générale</b>	<b>82</b>
<b>Annexes</b>	<b>84</b>
<b>Références</b>	<b>106</b>
<b>Publications et communications</b>	<b>125</b>

**Liste des abréviations**

LED	: Light emitting diode
TFT	: Thin Film Transistor
a-SiC:H	: Carbure de silicium amorphe hydrogéné
PECVD	: Plasma enhanced chemical vapor deposition
HWCVD	: Hot wire chemical vapor deposition
DC	: Courant continu
RF	: Radio fréquence
a-Si	: Silicium amorphe
a-Si:H	: Silicium amorphe hydrogéné
PDS	: Spectroscopie de Déflexion Photothermique
UV	: Ultraviolet
FTIR	: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
XPS	: Spectroscopie d'émission des rayons X
C(V)	: Capacité en fonction de la tension
Si-Si	: Liaison silicium-silicium
Si-H	: Liaison silicium-hydrogène
Ar	: Argon
H <sub>2</sub>	: Hydrogène
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	: Diborane
PH <sub>3</sub>	: Phosphine
CH <sub>4</sub>	: Méthane
SiH <sub>4</sub>	: Silane
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	: Disilane
a-SiN:H	: Nitrure de silicium amorphe hydrogéné
c-Si	: Silicium cristallin
MEMS	: Systèmes micro-électromécaniques
CVD	: Chemical vapor deposition
SP	: Pulvérisation cathodique
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	: Acétylène

## *Liste des abréviations et des symboles*

---

$C_2H_4$	: Ethylène
$C_3H_8$	: Propane
$SiO_2$	: Dioxyde de Silicium
PV	: Photovoltaïque
$D_{H_2}$	: Débit d'hydrogène
$T_d$	: Température de dépôt
6H-SiC	: Six plans atomiques de Si et C (H : Structure hexagonale)
HF	: Acide Fluorhydrique
a-SiGe:H	: Silicium-germanium amorphe hydrogéné
SiC	: Carbure de silicium
TMP	: Triméthylphosphine
$P(CH_3)_3$	: Triméthylphosphine
$D_{Ar}$	: Débit d'argon
TA	: Transversal Acoustique
TO	: Transversal Optique
LA	: Longitudinal Acoustique
LO	: Longitudinal Optique
MEB	: Microscopie électronique à balayage
EDX	: Spectroscopie à dispersion d'énergie X-Ray
PL	: Photoluminescence
poly-SiC	: Carbure de silicium polycristallin
RF-PECVD	: Radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition
$H_2SO_4$	: Acide sulfurique
$H_2O_2$	: Eau oxygénée
AFM	: Microscopie à force atomique
QSSPC	: Quasi-Steady-State Photo conductance
CAR	: Couche antireflet

**Liste des symboles**

$e$	: Charge de l'électron
$\sigma$	: Conductivité électrique
$\mu(E)$	: Mobilité des porteurs de charges à l'énergie $E$
$n(E)$	: Densité des porteurs de charges à l'énergie $E$
$f(E)$	: Fonction de distribution des états en énergie
$\alpha$	: Coefficient d'absorption
$h\nu$	: Energie de photon
$n_s$	: Indice de réfraction
$E_U$	: Energie d'Urbach
$E_{04}$	: Gap à $\alpha = 10^4$
$\sigma_{ph}$	: Photoconductivité
$C_{H\%}$	: Concentration d' $H_2$
$\omega$	: Nombre d'onde
$A_{Si-H}$	: Constante de proportionnalité
$R$	: Facteur de microstructure
$I_{2000}, I_{2090}$	$I_{2000}, I_{2090}$ , sont les intensités intégrées du pic de $2000\text{ cm}^{-1}$ et de $2090\text{ cm}^{-1}$
$T$	: Transmittance
$h$	: Constante de Planck
$\lambda$	: Longueur d'onde
$\sigma_d$	: Conductivité sous obscurité
$\tau_{eff}$	: Durée de vie

**Liste des Figures**

- Figure I.1**      *Modèle de densité d'états proposé par Davis et Mott pour le silicium amorphe a-Si*
- Figure I.2**      *Coefficient d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de l'énergie*
- Figure I.3**      *Structure possible de a-SiC:H proposée par Mc Culloch*
- Figure I.4**      *Spectre d'absorption infrarouge typique d'une couche mince de carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H), température de substrat est de 200 °C*
- Figure I.5**      *Structure d'un photodétecteur UV*
- Figure II.1**     *Schéma descriptif du groupe de dépôt par pulvérisation DC magnétron*
- Figure II.2**     *Profil SIMS d'une couche de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H déposée à 450 °C*
- Figure II.3**     *Spectre d'absorption infrarouge de a-SiC:H préparé à différentes températures de dépôt*
- Figure II.4**     *Variation de la concentration atomique de l'hydrogène lié en fonction de la température de dépôt*
- Figure II.5**     *Variation de paramètre de microstructure  $R_{2090}$  en fonction de la température de dépôt*
- Figure II.6**     *Spectres Raman des couches de a-SiC:H préparées à différentes températures de dépôts (250, 350, 450, 550 °C)*
- Figure II.7**     *Images MEB des couches a-SiC déposées à différentes températures de dépôt : (a) 250 °C, (b) 350 °C, (c) 450 °C et (d) Spectre EDS d'une couche déposée à 350°C*
- Figure II.8**     *Représentation de  $T_{auc}$  pour les couches de a-SiC:H déposées à différentes températures de dépôt*
- Figure II.9**     *Variation du gap optique et de l'indice de réfraction statique en fonction de la température de dépôt*
- Figure II.10**    *Spectre de Réflexion des couches de a-SiC:H déposées à différentes température de dépôt*
- Figure II.11**    *Spectres PL des couches a-SiC:H déposées à différentes températures de dépôt*
- Figure II.12**    *Variation de la conductivité électrique sous obscurité et sous lumière en*

## *Liste des Figures et des Tableaux*

---

*fonction de la température de dépôt des échantillons a-SiC:H*

- Figure II.13**      *Evolution de la conductivité électrique sous obscurité en fonction de la température de dépôt*
- Figure II.14**      *Evolution du spectre d'absorption infrarouge en fonction de débit d'hydrogène*
- Figure II.15**      *Image MEB en surface des couches minces de a-SiC:H déposées par 3.5 sccm (a) et à 9 sccm d'hydrogène (b)*
- Figure II.16**      *Spectre EDS d'une couche mince a-SiC déposée en utilisant 9 sccm d'hydrogène*
- Figure II.17**      *Spectres de transmission des couches a-SiC:H préparées à différents débits d'hydrogène*
- Figure II.18**      *Evolution de l'indice de réfraction statique (a) du gap optique (b) des couches minces de a-SiC en fonction du débit d'hydrogène*
- Figure II.19**      *Variation de la conductivité électrique sous obscurité et sous lumière en fonction du débit d'hydrogène des couches de a-SiC:H*
- Figure II.20**      *Variation de la conductivité mesurée à 30 °C en fonction du débit d'hydrogène des couches a-SiC:H dans la structure coplanaire*
- Figure II.21**      *Spectres d'absorption infrarouge des échantillons recuits à 500, 600,700 et 800 °C pendant 60 min : (a) l'échantillon E0sccm, et (b) l'échantillon E3.5sccm*
- Figure II.22**      *Spectres Raman de l'échantillon E0sccm recuit à 500, 600,700 et 800 °C pendant 60 min*
- Figure II.23**      *Evolution du gap optique avant et après recuit thermique (a), l'épaisseur des couches (b) et l'indice de réfraction (c) des couches déposées en fonction de la température de recuit*
- Figure II.24**      *Spectres de réflexion des couches minces a-SiC :H recuites :(a) E 0sccm, (b) E 3.5sccm, (c) E9sccm*
- Figure III.1**      *Schéma synoptique de la chambre de dépôt PECVD*
- Figure III.2**      *Photographie de réacteur RF-PECVD de l'Ecole polytechnique de Palaiseau, Paris*
- Figure III.3**      *Unité de croissance : chambre de changement (1) chambre de dépôt par*

## *Liste des Figures et des Tableaux*

---

- PECVD (2) chambre de dépôt par HWCVD (3)*
- Figure III.4** *Profil SIMS en profondeur de carbone (a), et de l'hydrogène (b) des couches*
- Figure III.5** *Variation de la concentration de l'hydrogène et du carbone mesurée par SIMS en fonction de la concentration du carbone injecté*
- Figure III.6** *Profil SIMS des couches  $\alpha\text{-Si}_{0.8}(\text{CH}_3)_{0.2} : \text{H}$  (a),  $\alpha\text{-Si}_{0.85}(\text{CH}_3)_{0.15} : \text{H}$  (b)*
- Figure III.7** *Spectre FTIR des échantillons  $\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x : \text{H}$  élaborés à différentes concentrations de carbone*
- Figure III.8** *Spectre FTIR des échantillons T9S1 et T9S2*
- Figure III.9** *Spectre SEM-EDX de l'échantillon  $\alpha\text{-Si}_{0.8}(\text{CH}_3)_{0.2} : \text{H}$*
- Figure III.10** *Image AFM de l'échantillon  $\alpha\text{-Si}_{0.8}(\text{CH}_3)_{0.2} : \text{H}$  déposé sur substrat Si*
- Figure III.11** *Spectres des couches élaborées : (a) transmission  $\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x : \text{H}$ , (b) réflexion de  $\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x : \text{H}$  et, (c) transmission de T9S1, T9S2, T9S3*
- Figure III.12** *Variation de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  des échantillons T9S1 et T9S2*
- Figure III.13** *Modèle optique de la couche  $\alpha\text{-Si}_{0.8}(\text{CH}_3)_{0.2} : \text{H}$*
- Figure III.14**  *$\alpha$  ( $\tan\psi$ ) et  $\beta$  ( $\cos\Delta$ ) en fonction de la longueur d'onde pour la couche  $\alpha\text{-Si}_{0.8}(\text{CH}_3)_{0.2} : \text{H}$*
- Figure III.15** *Variation des indices  $n$  et  $k$  des alliages  $\alpha\text{-Si}_{0.8}(\text{CH}_3)_{0.2} : \text{H}$  mesurés en fonction de la longueur d'onde*
- Figure III.16** *Evolutions du gap optique et de l'indice de réfraction en fonction de la concentration de carbone (C%)*
- Figure III.17** *Variation de la conductivité électrique sous obscurité et sous éclaircissement des échantillons  $\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x : \text{H}$ , préparés à différentes concentrations de carbone, dans la représentation d'Arrhenius*
- Figure IV.1** *Évolution de la durée de vie des porteurs minoritaires pour les couches*
- Figure IV.2** *mesures de la durée de vie des porteurs minoritaires pour deux couches  $\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x : \text{H}$  déposées à 5 % avec différentes concentrations de HF.*
- Figure VI.3** *Mesure de la durée de vie pour une cellule monocristalline en présence d'une couche  $\alpha\text{-Si}_{0.95}(\text{CH}_3)_{0.05} : \text{H}$*

**Figure VI.4**      *Spectre de réflectivité des échantillons élaborés*

**Liste des Tableaux**

<b>Tableau II.1</b>	<i>Conditions expérimentales de préparation des échantillons</i>
<b>Tableau II.2</b>	<i>Tableau récapitulatif des différentes épaisseurs calculées</i>
<b>Tableau II.3</b>	<i>Conditions expérimentales de préparation des échantillons</i>
<b>Tableau II.4</b>	<i>concentration élémentaire et atomique d'une couche préparée en utilisant 9 sccm d'hydrogène.</i>
<b>Tableau II.5</b>	<i>Tableau récapitulatif des différentes épaisseurs calculées</i>
<b>Tableau II.6</b>	<i>Tableau récapitulatif des différentes conditions des recuits effectués</i>
<b>Tableau III.1</b>	<i>les débits des gaz utilisés lors de dépôt</i>
<b>Tableau III.2</b>	<i>les conditions de dépôts utilisées</i>
<b>Tableau III.3</b>	<i>Débits des gaz et structure des couches minces élaborées par PE-CVD à faible régime de puissance</i>
<b>Tableau III.4</b>	<i>Les valeurs du gap optique, l'indice et de l'épaisseur obtenus pour chaque échantillon</i>

# *Introduction Générale*

Le photovoltaïque est une forme d'énergie attrayante, mais son application reste limitée par des considérations économiques dans les matériaux monocristallins et pour des raisons physiques, tel que : les joints de grains dans les matériaux multicristallins ou polycristallins. Les semi-conducteurs amorphes sont particulièrement intéressants, car ils sont fondamentalement beaucoup moins chers que leurs équivalents cristallins et parce qu'ils possèdent une bande interdite ( $E_g$ ) qui peut être variable et un coefficient d'absorption optique élevé.

Une récente croissance rapide de cette source d'énergie a conduit à un intérêt accru pour le développement de tous les dispositifs photovoltaïques. Le plus grand défi pour ces dispositifs est le coût de production de cette énergie. Afin, d'y parvenir, l'efficacité des dispositifs doit être augmentée avec une diminution des coûts de fabrication. Dans la technologie du silicium cristallin, une grande partie du coût est celle de la matière première elle-même. Il peut s'agir de réduire en rendant les cellules plus minces (amincissement). Afin d'éviter les pertes en surface due aux défauts de surface, cette dernière doit être passivée, ce qui est obtenue par l'application d'une couche mince diélectrique. La couche diélectrique joue un rôle important en tant que revêtement antireflet (CAR). Les couches antireflets dans les cellules solaires au silicium sont généralement déposées par RF-PECVD, cette méthode peut fournir des couches d'excellente qualité [1-4]. Cependant, elle présente un inconvénient majeur dû à l'utilisation d'un gaz précurseur très dangereux, tel que le silane ( $\text{SiH}_4$ ), ce problème peut être évité par l'utilisation d'une autre technique physique, qui est la pulvérisation cathodique en tant que méthode de dépôt, technique qui offre la possibilité de préparer des couches antireflets de bonne qualité sans l'utilisation de précurseurs coûteux et dangereux. Divers matériaux ont été utilisés pour la passivation des cellules solaires, nous citons le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), le nitrure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiN<sub>x</sub>:H) et plus récemment le carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H). Tous ces matériaux contiennent de l'hydrogène ; élément responsable de la saturation des liaisons pendantes et de la réduction de la densité de défauts en surface et en volume.

L'objectif de cette thèse consiste en l'étude de l'optimisation du dépôt des couches minces de carbure de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque (non dopé), en utilisant deux techniques de dépôt, l'une physique qui est la pulvérisation cathodique DC

magnétron d'une cible de SiC en présence d'un plasma d'argon (Ar) et d'hydrogène (H<sub>2</sub>), et l'autre chimique, qui est la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) en utilisant le gaz silane (SiH<sub>4</sub>) et le gaz méthane (CH<sub>4</sub>) comme gaz précurseurs. L'élaboration des couches minces a-SiC:H est suivie des caractérisations structurale, optique et électrique ainsi que l'analyse de la faisabilité ces couches minces dans la passivation de la surface des cellules solaires à base de silicium monocristallin (c-Si(p)). Toutes ces expériences se concentrent sur deux principaux aspects : étudier les effets des paramètres de dépôt (température, débit de gaz, durée de dépôt et puissance du plasma) sur les caractéristiques des couches et l'optimisation de la qualité de cette dernière pour être destinées à la passivation de cellule solaire à base de silicium cristallin. La caractérisation optique comprend des mesures d'épaisseur, de gap optique ( $E_g$ ), d'indice de réfraction ( $n$ ) et du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ). Tandis que la détermination des propriétés structurales fournit des informations relatives aux concentrations des éléments présents dans la couche et les différentes structures et liaisons formées. En outre, les mesures électriques telles que la conductivité électrique et la photoconductivité ont été réalisées et des mesures de la durée de vie des porteurs minoritaires ( $\tau$ ) pour la détermination de la qualité de la passivation de la surface.

Le manuscrit est composé de quatre chapitres, à savoir :

- Chapitre I : Le carbure de silicium amorphe hydrogéné
- Chapitre II : a-SiC:H déposé par pulvérisation cathodique
- Chapitre III : a-SiC:H déposé par PECVD
- Chapitre IV : a-SiC:H : Application photovoltaïque

Dans le premier chapitre (I), nous donnons des informations fondamentales sur les propriétés des semi-conducteurs amorphes, avec un état d'art sur le carbure de silicium amorphe.

Dans le chapitre (II), nous décrivons les différentes applications de ce matériau avec un détail du bâti de pulvérisation cathodique DC magnétron utilisé pour les dépôts de couches minces de a-SiC:H, ainsi que les résultats des caractérisations des couches élaborées.

Dans le troisième chapitre (III), nous décrivons la technique RF-PECVD employée pour l'obtention des couches de type a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H avec une théorie sous-jacente de cette

technique de dépôt. Enfin, l'ensemble des résultats de caractérisations optiques, structurales et électriques sont discutés.

Le quatrième chapitre (IV), est focalisé sur la faisabilité de ces couches minces pour leur utilisation comme couche de passivation de la face avant des cellules solaires à base de silicium cristallin.

Enfin, nous terminons ce manuscrit, par une conclusion générale qui synthétise l'ensemble des résultats et les perspectives de la suite de travail.

# *Chapitre I*

## **Le carbure de silicium amorphe hydrogéné**

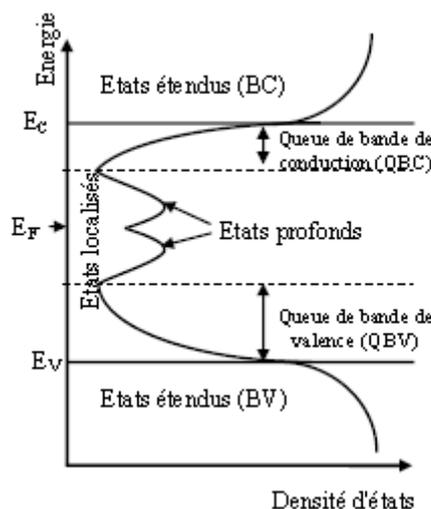
## I.1 Introduction

Les couches minces de carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H) sont largement étudiées à la fois comme un matériau typique d'un système amorphe, pour des applications potentielles : les cellules solaires [5], les LEDs [6], les capteurs [7] et les transistors (TFT)[8]. Ces couches minces sont chimiquement et mécaniquement plus fortes et plus durables en termes de résistance à la température que les couches de type a-Si. De même, les propriétés structurales, optiques et électriques de ces couches peuvent être contrôlées en modifiant le pourcentage du carbone et d'hydrogène. Plusieurs techniques sont utilisées pour préparer les films de a-SiC:H. Ces techniques comprennent le dépôt chimique en phase vapeur (PECVD, HWCVD) et la pulvérisation (DC magnétron, RF magnétron réactive).

Dans ce chapitre, l'accent sera mis sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de carbure de silicium amorphe hydrogéné, suivi par une brève présentation de leurs méthodes d'élaboration les plus répandues dans les laboratoires. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux principales applications dans lesquelles peuvent être utilisés les films minces de a-SiC:H.

## I.2 Le semi-conducteur amorphe

Dans les structures amorphes, l'arrangement de base n'est pas préservé, les atomes sont disposés de façon non périodique. L'ordre atomique à grande distance est interrompu avec une distorsion des longueurs et des angles des liaisons. Ces distorsions successives induisent l'apparition d'un certain nombre de liaisons non satisfaites (ou pendantes). La présence de liaisons pendantes dans une telle structure crée des états de défauts profonds dans la bande interdite, qui seront à l'origine de l'apparition des queues de bande de conduction et de valence. La **Figure I.1** illustre le modèle de densité d'états proposé par Davis et Mott [9] pour le silicium amorphe a-Si, caractérisé par une densité d'états qui décroît quasi-exponentiellement avec l'énergie, aux extrémités des bandes de valence et de conduction [5].



**Figure I.1 :** *Modèle de densité d'états proposé par Davis et Mott pour le silicium amorphe a-Si [9]*

Dans les matériaux amorphes, le désordre de structure rend le dopage difficile. Dans les matériaux amorphes hydrogénés, l'incorporation d'hydrogène dans la matrice de silicium a pour conséquence de réduire notablement le nombre de liaisons pendantes en se liant de façon covalente aux atomes de silicium.

### I.2.1 Propriétés de conduction

Dans les semi-conducteurs amorphes, trois principaux mécanismes de transport de charge interviennent dans la conduction électrique. Selon le domaine de température dans lequel se trouve le matériau [10]:

- la conduction dans les états étendus à température ambiante.
- la conduction dans les états localisés en queue de bande aux températures intermédiaires.
- la conduction dans les états voisins du niveau de Fermi aux températures basses.

La conductivité électrique ( $\sigma$ ) est exprimée par la relation suivante [11]:

$$\sigma = e \int_{-\infty}^{+\infty} \mu(E)n(E)F(E)(1 - F(E))dE \quad \text{Eq.I.1}$$

Où  $e$  est la charge de l'électron,  $\mu(E)$  et  $n(E)$  sont, respectivement, la mobilité et la densité des porteurs de charges à l'énergie  $E$ , et  $f(E)$  est la fonction de distribution des états.

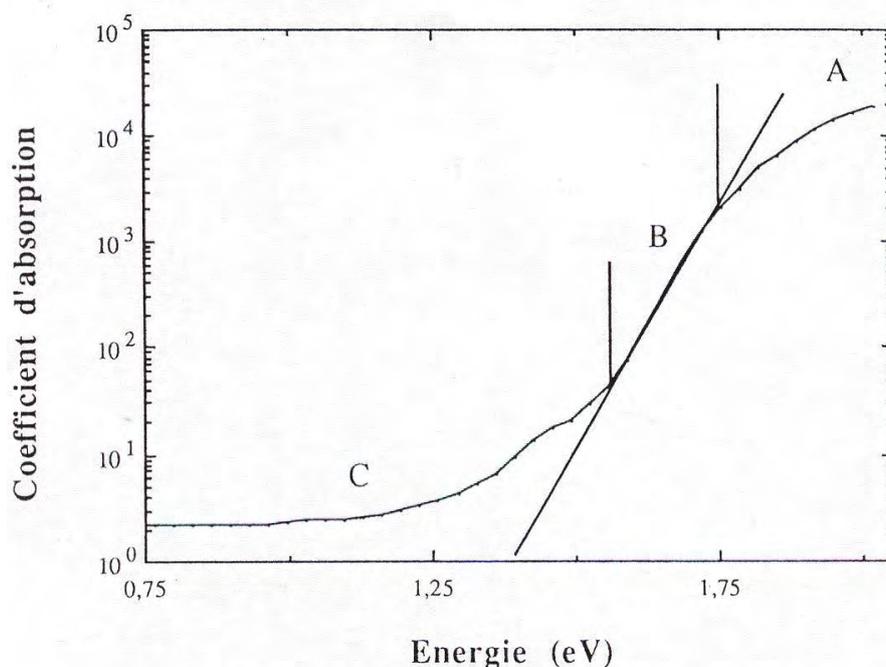
## I.2.2 Propriétés optiques

Dans un semi-conducteur amorphe, l'absorption de la lumière peut se traduire par des transitions électroniques entre les états étendus (bandes de valence et conduction) et les états localisés dans la bande interdite (gap). Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), représenté en fonction de l'énergie de photon ( $h\nu$ ), montre trois régions bien distinctes (**Figure I.2**) :

- Une région A de forte absorption ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ),
- Une région intermédiaire B où l'absorption varie exponentiellement avec l'énergie.
- Une région C de faible absorption ( $\alpha < 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ), dans cette zone on peut déterminer le gap optique ( $E_g$ ) par la relation de Tauc [\[12\]](#):

$$\alpha(h\nu) = B \left( \frac{h\nu - E_g}{h\nu} \right)^2 \quad \text{Eq.I.2}$$

où **B** est une constante liée au matériau et  $E_g$  le gap optique de Tauc.



**Figure I.2** : Coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de l'énergie [\[13\]](#)

## I.3 Le carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H)

### I.3.1 Etat de l'art

Les premières études des couches minces a-SiC:H ont été menées en 1977 par Anderson [14], qui est le premier à avoir réussi à préparer des couches de a-SiC:H avec un gap optique supérieur à 2.5 eV par la technique RF-Glow-Discharge. Depuis lors, les couches minces de a-SiC:H ont reçu un considérable intérêt tant d'un point de vue scientifique que technologique. Divers travaux ont été développés pour une meilleure compréhension et un bon contrôle des propriétés de ce matériau en fonction des conditions d'élaboration [15-17]. La plupart de ces recherches ont été centrées sur les propriétés optiques et structurales des couches minces de carbure de silicium amorphe. L'intérêt des propriétés optiques de ce matériau est lié à ses applications potentielles dans des dispositifs optoélectroniques. Les paramètres les plus couramment utilisés dans l'étude des propriétés optiques des couches a-SiC:H sont le gap optique, l'indice de réfraction ( $n_s$ ), l'énergie d'Urbach ( $E_U$ ) et le gap ( $E_{04}$ ) [18-20], déterminés par spectrométrie UV-visible-proche infrarouge, l'ellipsométrie spectroscopique et la spectroscopie PDS.

Les propriétés structurales de a-SiC:H sont étudiées en tandem avec les propriétés optiques. Par conséquent, la littérature est riche en données structurales des couches a-SiC:H. Plusieurs méthodes de caractérisations structurales sont ainsi utilisées, comme la spectroscopie infrarouge (FTIR). D'ailleurs, les premiers travaux de FTIR sur a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H par Wieder et al. [16] sont encore largement cités. D'autres techniques structurales ont été utilisées telles que : la spectroscopie Raman [21-23], la spectroscopie Auger [24] et la spectroscopie d'émission des rayons X (XPS) [22,25]. Par comparaison avec les propriétés structurales et optiques, ils y'a relativement peu d'études sur les propriétés électriques de ces alliages carbonés. La plupart des premières études électriques sont basées sur la mesure du courant direct, la conductivité ( $\sigma$ ) et la photoconductivité ( $\sigma_{ph}$ ) des couches préparées par PECVD [26, 27] ou par pulvérisation [28, 29]. Plusieurs travaux ont exploré les caractéristiques des hétérojonctions a-SiC:H /c-Si [30] et les propriétés d'interface de a-SiC:H /c-Si en utilisant les mesures capacitives (C(V)) [31]. Notons aussi, que le recuit thermique des couches minces a-SiC:H induit des modifications des propriétés structurales, optiques et électriques [32], de même qu'une étude de l'exodiffusion de

l'hydrogène dans ces couches a été réalisée par Street [33]. Ce dernier a montré qu'un pourcentage important de l'hydrogène sort des couches a-SiC:H déposées par décharge lumineuse et ayant subi des recuits thermiques à des températures inférieures à 500 °C. Il faut noter que la transition de l'état amorphe (a-SiC:H) à l'état polycristallin (poly-SiC:H) se produit à environ 700 °C, et qu'au-dessus de cette température (> 700 °C), le matériau se transforme en une phase mixte comprenant des cristallites de tailles submicroniques incorporées dans une matrice amorphe. Toutes ces propriétés permettent des applications potentielles dans le domaine photovoltaïque, microélectronique et optoélectronique [34-37].

## I.3.2 Propriétés des couches a-SiC:H

### I.3.2.1 Propriétés structurales

#### a) Structure chimique

Pour autant que nous sachions de la littérature, la structure d'un alliage amorphe est un système très complexe. Dans le cas d'un matériau composé comme c'est le cas du a-SiC:H, la situation devient encore plus compliquée. La méthode de dépôt et les conditions de dépôt ont une grande influence sur la structure amorphe [38, 39], bien que l'ordre chimique est augmenté avec l'incorporation de l'hydrogène sans formation de polyhydrides (Fig. I.3) [40].

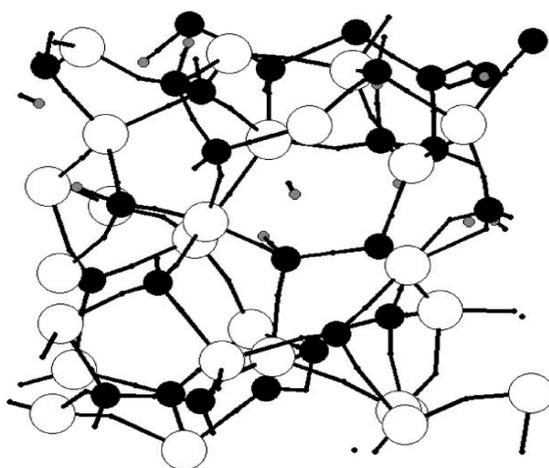


Figure I.3 : Une structure possible de a-SiC :H proposée par Mc Culloch [40]

Dans le modèle proposé par **McCulloch**, les atomes de silicium (Si) sont représentés en cercle blanc, les atomes de carbone en noir (C), et ceux de l'hydrogène en gris (H). Les atomes de Si et C sont présents en quantités égales.

Selon la puissance de dépôt, **I. Solomon et al [41]** ont subdivisé les matériaux formés en deux familles :

- En régime de forte puissance, les atomes de carbone vont s'hybrider sous deux formes  $sp^2$  et  $sp^3$ .
- En régime de faible puissance, les atomes de carbone sont exclusivement hybridés en  $sp^3$ .

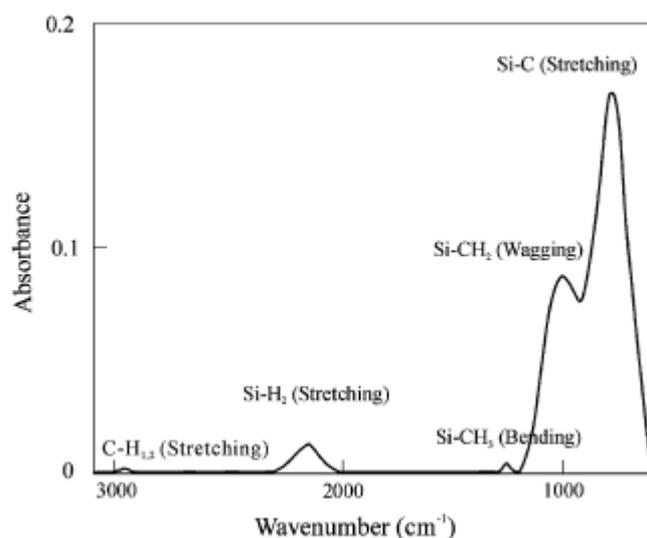
En ce qui concerne le rôle du carbone dans cette structure, ce dernier a la propriété de modifier le réseau amorphe de silicium. Par conséquent, cette perturbation est minimisée dans le cas d'un matériau stœchiométrique.

Par contre, le rôle de l'hydrogène se traduit par la passivation des liaisons pendantes dans les couches, ce qui conduit à l'amélioration des propriétés électriques et optiques. En outre, la présence de l'hydrogène renove l'ordre chimique et favorise la formation d'un réseau tétraédrique.

#### **b) Les Bandes de vibrations de a-SiC:H**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une excellente méthode pour l'identification et, dans une certaine mesure, la quantification des liaisons chimiques dans une couche mince. Les données de la caractérisation des couches minces de carbure de silicium amorphe avec l'analyse FTIR, sont illustrées dans de nombreuses publications [\[16, 23, 42\]](#).

La **Figure I.4** montre un spectre typique d'absorption infrarouge de a-SiC:H. En plus des bandes attribuées aux liaisons Si-H et Si-Si, des bandes de vibration supplémentaires dues aux différentes configurations des liaisons du carbone dans la matrice a-Si:H sont présentes. La plupart de ces bandes ont été identifiées par **Bullot et al. [43]** sur les spectres d'absorption du a-SiC:H déposé par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition).



**Figure I.4 :** Spectre d'absorption infrarouge typique d'une couche mince de carbure de silicium amorphe hydrogéné (*a*-SiC:H) déposée à 200 °C [43]

Une autre technique complémentaire de la spectroscopie infrarouge est la spectroscopie Raman, elle est plus sensible aux liaisons homopolaires, et souvent utilisée pour l'étude de la structure du carbure de silicium amorphe.

### I.3.2.2 Propriétés optiques

Les paramètres optiques les plus importants dans les semi-conducteurs amorphes sont le gap optique ( $E_g$ ), le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), et l'indice de réfraction statique ( $n_s$ ). Il est bien connu que dans l'alliage amorphe *a*-SiC:H, les propriétés optiques comme : le gap optique et l'indice de réfraction, dépendent fortement des conditions de dépôt et de la composition du matériau [19, 20]. En fait, cet alliage a un gap optique indirect accordable de 1.9 à 3.6 eV en fonction de la composition [20]. D'autre part, la relation entre le gap optique et la teneur en carbone ( $x$ ) dans le matériau est largement reprise dans la littérature. Ceci se traduit par une relation linéaire [43] :

$$E_g = E_g(x = 0) + 1.68x \quad \text{Eq.I.3}$$

Ce large gap est très promoteur pour l'application comme fenêtre optique dans les cellules solaires. Cependant, pour les teneurs en carbone élevées ( $x \geq 0.4$ ), une diminution de la largeur de la bande interdite est observée, ceci indique la difficulté d'obtenir un gap supérieur à 3 eV. Ceci est lié à l'incorporation du carbone sous forme  $sp^2$  (graphite-like)

dans la couche mince [43]. Une autre difficulté est la tendance inverse entre la variation du gap et la conductivité essentiellement avec l'augmentation du dopage (Bore), la largeur de la bande interdite diminue évidemment [44]. Ce dernier phénomène rend plus difficile l'obtention à la fois d'un large gap et d'une conductivité élevée. La valeur de l'indice de réfraction peut varier sensiblement entre 1.5 et 3.5 en fonction des conditions expérimentales [45]. Cependant, **I. Solomon** et al. ont prouvé que les propriétés optiques ( $E_g$ ,  $n_s$ ) de tels matériaux (alliages) sont très sensibles à la composition du mélange gazeux, et très peu sensibles aux conditions de dépôt (température, puissance) [46].

### I.3.2.3 Propriétés électriques

Le carbure de silicium amorphe (intrinsèque) est un semi-conducteur qui présente une conductivité électrique à la température ambiante comprise entre  $10^{-9}$  -  $10^{-11} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  et une photoconductivité entre  $10^{-4}$  -  $10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [47]. Cette conductivité peut néanmoins être modulée par un dopage contrôlé. Plusieurs méthodes, telle que l'implantation ionique, ont été utilisées pour le dopage de type (n) [48] et de type (p) [49], ou simplement par un ajout des gaz de dopage comme le diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) et la phosphine ( $\text{PH}_3$ ) [50, 51] aux gaz précurseurs méthane ( $\text{CH}_4$ ) et silane ( $\text{SiH}_4$ ). L'incorporation de l'hydrogène dans cet alliage amorphe a pour rôle principal la diminution des liaisons pendantes. **Della et al.** ont rapporté que l'augmentation de la concentration de l'hydrogène provoque une diminution de la conductivité de la couche de quatre (4) ordres de grandeur [52]. Ces couches ont montré une excellente passivation de la surface du silicium cristallin avec une vitesse de recombinaison de 7.5 cm/s [53]. La température spécifique ( $T_m$ ) du matériau a-SiC:H est environ 275 K, supérieure à celle de a-SiN<sub>x</sub>:H (127 K), ce qui pourrait indiquer que la couche a-SiC:H présente une meilleure stabilité thermique que la couche a-SiN<sub>x</sub>:H, ce qui lui confère une application comme couche de passivation dans les cellules solaires à base de Silicium cristallin [53]. Toutes ces propriétés électriques dépendent extrêmement des conditions d'élaboration et de la structure chimique des couches.

### I.3.2.4 Propriétés mécaniques

Les couches minces a-SiC:H présentent d'excellentes propriétés mécaniques comparables à celles du diamant. Ces propriétés sont fortement dépendantes des conditions de préparation et de la composition de la couche. En outre, la teneur en hydrogène semble jouer un rôle important pour ces paramètres; dans le cas de faibles teneurs en hydrogène, la dureté est la plus élevée. Plusieurs travaux ont démontré qu'à la fois la dureté et le module de Young deviennent importants (élevés) par le contrôle de la composition des couches [54] et par le recuit thermique [55], ce qui permet l'utilisation de ces couches pour les applications en hautes températures et les applications exigeantes mécaniquement telles que les masques de rayons X [56], les revêtements des systèmes Micro-Electro-Mécanique MEMS [57] et la résistance à l'usure [58].

## I.4 Les méthodes d'élaboration des couches a-SiC:H

Les couches a-SiC:H peuvent être déposées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou par pulvérisation cathodique (SP).

Nous citons les techniques d'élaboration les plus répandues et utilisées :

- Dépôt chimique en phase vapeur(CVD)
- Pulvérisation cathodique en mode DC ou RF.

### I.4.1 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La décomposition en phase vapeur (chemical vapor deposition CVD) est la technique la plus couramment utilisée pour le dépôt des films minces de a-SiC:H à la surface d'un substrat à partir d'un mélange gazeux. Ces gaz interagissent entre eux dans une enceinte contrôlée (pression, température, etc.) et produisent des espèces réactives adsorbées sur le substrat conduisant à la formation d'un dépôt. Les gaz précurseurs utilisés généralement sont : le silane ( $\text{SiH}_4$ ) et disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) avec ou sans dilution en  $\text{H}_2$  et un gaz hydrocarboné tel que :  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  et  $\text{CH}_4$ , comprenant ou non d'autres gaz comme l'He et l'Ar dans la chambre de réaction. Selon la nature de l'énergie d'activation utilisée, on distingue plusieurs techniques de CVD. Nous citons ci-après les variantes les plus répandues dans les laboratoires pour le dépôt de ce matériau.

#### I.4.1.1 Le dépôt chimique en phase vapeur par filament chaud (HWCVD)

La technique Hot Wire CVD est une technique utilisant le principe de la décomposition d'un gaz porteur de silicium ou (et) de carbone à l'aide d'un filament chaud en présence d'hydrogène. Cette technique se caractérise par des vitesses de dépôt relativement importantes qui sont de l'ordre de 10 Å/s [59]. La température du substrat, celle du filament, ainsi que les débits des gaz sont des paramètres les plus influents sur la qualité du matériau. Les températures de substrat utilisées varient entre 200 et 400 °C et la température du filament varie entre 1400 et 1900 °C. Cependant, il est bien connu que dans le cas de l'utilisation du méthane en tant que source de carbone dans le HWCVD, il sera difficile de préparer des films minces de a-SiC:H avec un gap au-dessus de 2.0 eV en raison de la faible incorporation de carbone dans la couche [60]. A. Tabaka et al [61, 62] ont montré qu'à une pression du gaz élevée de 4 Torr, des couches minces de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H avec un gap optique  $\leq 2$  eV peuvent être préparées, y compris lorsqu'on utilise le méthane à faible température de filament. Le dopage n et p sont possibles grâce à l'introduction des gaz porteurs d'éléments dopants [63]. Néanmoins, les propriétés des couches amorphes SiC:H déposées par HWCVD ne sont pas encore bien maîtrisées.

#### I.4.1.2 Le Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Cette méthode est la plus commune pour la préparation des bonnes couches a-SiC:H. Les sources de carbone utilisées sont en général un hydrocarbure (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) alors que le silicium est apporté par le SiH<sub>4</sub> (silane) avec ou en l'absence de l'hydrogène. Des gaz non réactifs peuvent également être ajoutés au mélange gazeux de manière à obtenir une décharge plus stable et augmenter les collisions entre les espèces du plasma. Il s'agit en général de l'argon [64] ou de l'hélium [65] dans un plasma créé par décharge DC ou RF. La fréquence usuelle de la décharge RF est de 13.56 MHz. Les substrats sont fixés sur l'électrode reliée à la masse et ils sont chauffés aux températures comprises entre 150 et 400 °C. Alors que la pression des gaz dans l'enceinte lors du dépôt est maintenue constante. Les paramètres de dépôt les plus influents sur les caractéristiques des couches élaborées sont : la température du substrat, les débits des gaz utilisés, la pression des gaz et la puissance de la décharge. Cette technique offre une attractive possibilité pour fabriquer des couches minces a-SiC:H de bonne adhérence avec une vitesse de dépôt élevée et des températures intermédiaires de substrat. Le dopage du matériau est réalisé par l'addition

d'un gaz porteur d'un élément dopant. Les gaz utilisés généralement sont le diborane ( $B_2H_6$ ) pour le dopage type p [48] ou la phosphine ( $PH_3$ ) pour le dopage type n [49]. En effet, les gaz utilisés dans les CVD sont pour la plupart très dangereux : inflammables et toxiques. Donc, il est impératif de prendre un certain nombre de précautions tels que : l'installation de détecteurs et leurs entretiens. Les principaux paramètres expérimentaux explorés dans la littérature sont effectivement la puissance injectée dans le plasma, la température du substrat et le mélange gazeux utilisé [65-68].

#### I.4.2 La Pulvérisation cathodique

Cette technique consiste à bombarder une cible généralement de silicium ou de carbure de silicium par les ions d'un plasma dans une chambre sous vide, le plasma est généralement composé de l'argon ou de l'argon et l'hydrogène. Des atomes de la cible sont alors arrachés et se déposent sur le substrat. L'alimentation du plasma peut se faire par une alimentation en Radio Fréquence ou en continue. Cette dernière méthode n'est pas très répandue pour la préparation des semi-conducteurs en couches minces. La cible de pulvérisation selon la variété, par exemple : cible de carbure de silicium, où également une cible de silicium dans une atmosphère de méthane en vue de préparer un film de a-SiC:H. Les paramètres de dépôt conditionnant les qualités de la couche sont principalement : Les débits de gaz et la température du substrat lors du dépôt. Cependant, la pulvérisation présente un certain nombre d'inconvénients mais aussi des avantages. Les principaux inconvénients sont : l'uniformité des couches et la difficulté du dopage. Comme avantages, nous pouvons citer la simplicité de sa mise en œuvre, le faible coût, la bonne adhérence entre le substrat et la couche, la grande vitesse de dépôt et surtout la non utilisation des gaz toxiques [69]. En ce qui concerne le dépôt de a-SiC:H, il peut être réalisé à partir d'une pulvérisation DC magnétron [70], RF magnétron [71] et pulvérisation réactive [72]. D'autres travaux ont montré la possibilité du dopage en utilisant cette technique [73].

## 1.5 Applications de a-SiC:H

Durant la dernière décennie, la demande en qualité de composants ou de microsystèmes évoluant dans un environnement extrêmes, s'est accrue, notamment dans les domaines d'applications en couches minces telles que : les dispositifs optoélectroniques (cellules solaires), les revêtements, les transistors et les capteurs. Le matériau a-SiC:H a l'avantage de pouvoir être déposé sur de grandes surfaces avec un gap variable entre 1.9 et 3.6 eV [20]. Ce type d'alliage est prédéterminé comme matériau approprié pour des dispositifs photovoltaïque et optoélectronique.

### 1.5.1 Application photovoltaïque

Dans le domaine photovoltaïque, l'alliage amorphe de SiC trouve de nombreuses applications dans divers types de cellules solaires. Une couche de type p de carbure de silicium amorphe hydrogéné présente un potentiel qui peut être utilisé dans des cellules solaires au silicium amorphe (pin) en tant qu'une couche barrière ou couche de faible absorption habituellement désignée comme fenêtre optique. Le rôle des deux couches a-SiC:H dopées de type p liées à la couche intrinsèque a-Si:H dopée n, est de générer une barrière de potentiel utilisée pour séparer les porteurs de charge [74, 75].

Des couches de passivation de surface avant et arrière, constituées de couches minces de SiC amorphe, peuvent être utilisées dans les cellules solaires à homojonction au silicium cristallin. Les couches SiC:H amorphe hydrogéné présentent également une puissance considérable pour remplacer les couches de passivation traditionnelles, telles que SiO<sub>2</sub> et SiN<sub>x</sub> [76]. Les couches minces de SiC:H amorphe utilisées comme couches de passivation sur la face avant et la face arrière dans les cellules solaires en silicium cristallin donnent une meilleure efficacité avec un rendement de conversion de 20.2% et un V<sub>oc</sub> de 664 mV [76], tandis que son application comme couche émetteur dans une cellule solaire à hétérojonction a fourni un rendement de l'ordre de 18,5% et un V<sub>oc</sub> de 689 mV [77].

### 1.5.2 Application optoélectronique

Ce domaine en particulier a bénéficié considérablement des dispositifs optoélectroniques, comprenant l'utilisation d'une couche de a-SiC :H comme photodiodes dans le domaine des communications optiques [78], des capteurs optiques, des capteurs de gaz [35, 79] et des

applications LEDs [37]. La Figure I.5 présente la structure d'un photodétecteur UV à base de a-Si:H /a-SiC:H en configuration (p-i-n), réalisée par (UHV-PECVD) sur une grande surface (10 cm x10 cm) [80].

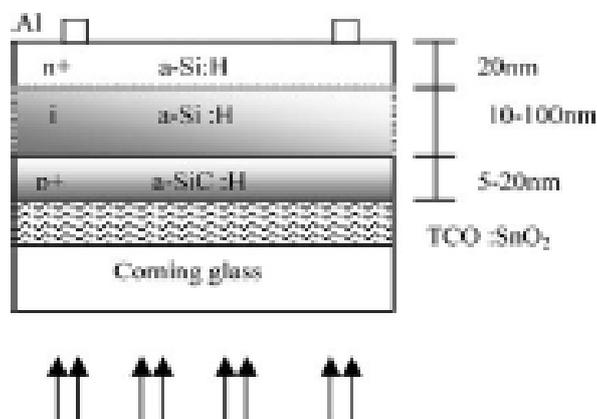


Figure I.5 : Structure d'un photodétecteur UV [80]

On le retrouve également dans d'autres domaines comme celui électronique : les systèmes micro-électromécaniques (MEMS) [57] et les TFT (Thin Film Transistor) [36]. Le SiC amorphe trouve aussi son application dans le domaine biomédical, comme matériau d'encapsulation hermétique, utilisé comme interface dans les dispositifs neurologiques en raison de sa biocompatibilité dans les dispositifs implantables [81].

## *Chapitre II:*

### **a-SiC:H déposé par Pulvérisation cathodique**

## II.1 Introduction

Pour l'élaboration des couches minces a-SiC:H, nous avons utilisés deux techniques de dépôt, l'une physique : la pulvérisation cathodique DC magnétron et l'autre chimique : dépôt chimique en phase vapeur RF (PECVD).

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats de l'étude du matériau a-SiC : H déposé par pulvérisation cathodique en continu assistée par un champ magnétique (DC). Nous entamons ce chapitre par une description générale du groupe de dépôt, suivie par l'étude de l'effet de la température de dépôt ( $T_d$ ), de l'effet du débit d'hydrogène ( $D_{H_2}$ ) ainsi que l'effet du recuit thermique sur les propriétés du matériau. Les couches minces élaborées sont ensuite caractérisées par différentes techniques de caractérisations structurales, optiques et électriques.

## II.2 Elaboration du matériau

### II.2.1 Description du Groupe de dépôt

Le dépôt des couches a-SiC:H élaborées par la technique de pulvérisation cathodique assistée d'un champ magnétique (DC magnétron) est réalisé à l'aide d'un groupe de dépôt installé au Laboratoire LPM de la Faculté de Physique de l'USTHB. La **Figure II.1** illustre le schéma descriptif du groupe de dépôt avec ces principales composantes.

#### II.2.1.1 Chambre de dépôt : chambre à vide

La chambre à vide est une enceinte de forme cylindrique en acier inoxydable et contenant plusieurs passages électriques étanches comme les fils de chauffage, de la mesure de température et de la polarisation de la cible. Elle contient aussi des entrées de gaz ( $Ar$ ,  $H_2$ ) et l'extraction pour le pompage. La cible à pulvériser est de type 6H-SiC (pressée à chaud), elle est collée avec une laque d'argent à une plaque de cuivre qui permet sa polarisation par un générateur de tension, en dessous de laquelle est monté un magnétron qui produit un champ magnétique permanent. La cible est refroidie via un serpentín en cuivre dans lequel circule de l'eau. Les substrats sont fixés sur un porte-substrat à une distance 3.5 cm de la cible, ces derniers peuvent être chauffés jusqu'à une température maximale de 660° C, mesurée à l'aide d'un thermocouple Chromel-Alumel (type K) placé sur la face arrière du porte-substrat.

### II.2.1.2 Débits de gaz

Les gaz utilisés dans notre travail sont essentiellement : l'argon (Ar) et l'hydrogène (H<sub>2</sub>) d'une pureté supérieure à 99,999%. L'acheminement d'Ar et d'H<sub>2</sub> vers l'enceinte est assuré par deux circuits de tuyaux en acier inoxydable. Le contrôle de la pression partielle de chaque gaz se fait à l'aide d'une microvanne de dosage placée sur chacun des circuits.

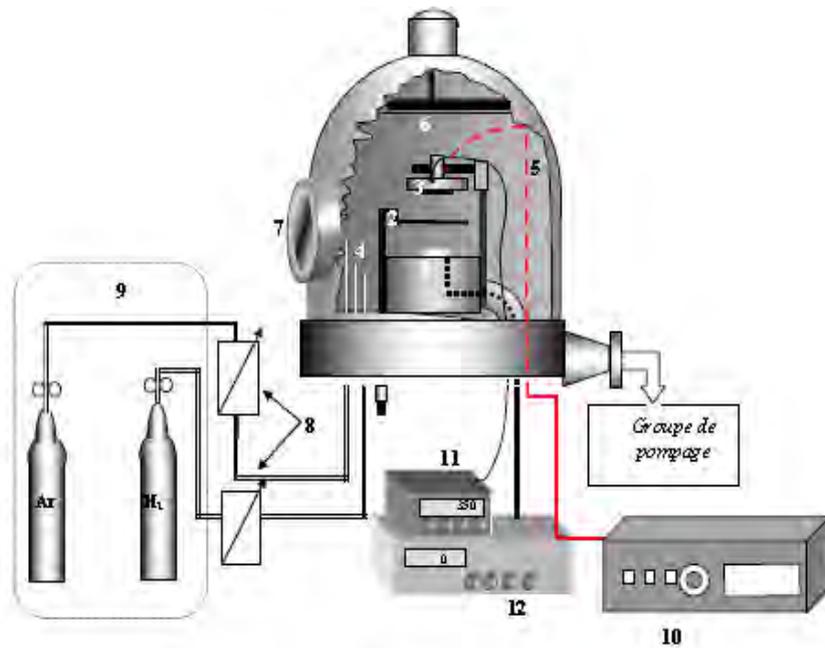
### II.2.1.3 Puissance de dépôt

Dans la technique de pulvérisation cathodique, nous avons utilisé un générateur de courant continu asservi en puissance pour déclencher le plasma dans le mélange gazeux (Ar + H<sub>2</sub>). La puissance délivrée par ce générateur est contrôlée manuellement et peut atteindre une valeur maximale de 1.8 kW avec une tension maximale de 600 V.

### II.2.1.4 Groupe de pompage

La chambre doit être mise sous vide par un groupe de pompage qui comprend deux pompes à vide (**Figure. II.1**) :

- Une pompe primaire permettant d'atteindre une pression de l'ordre de 10<sup>-2</sup> mbar.
- Une pompe secondaire à diffusion d'huile permettant d'atteindre une pression de 10<sup>-5</sup> mbar.



- |  |                                  |
|--|----------------------------------|
| 1- Cible de SiC avec magnétron.          | 7- Fenêtre d'observation.        |
| 2- Cache.                                | 8- Débitmètre massique           |
| 3- Porte-substrats.                      | 9- Bouteilles de gaz.            |
| 4- Entrée de gaz (Ar, H <sub>2</sub> )   | 10- Générateur de chauffage.     |
| 5- Thermocouple.                         | 11- Lecture de température.      |
| 6- Résistance de chauffage de la cloche. | 12- Générateur de pulvérisation. |

Figure II.1 : Schéma descriptif du groupe de dépôt par pulvérisation DC magnétron

### II.2.1.5 Préparation des substrats

Les substrats de verre (Corning) et de silicium monocristallin (poli les deux faces, de type p (dopage bore)), servant de support aux couches, sont nettoyés pour enlever toutes traces organiques à la surface, la procédure se résume comme suit :

Protocole de nettoyage des substrats

- ✓ substrat verre :
  - Eau savonneuse
  - Eau désionisée
  - Ethanol
  - Azote gaz pour séchage
- ✓ substrat silicium :
  - HF dilué (5%) pendant 2 minutes
  - Ethanol

- Azote gaz pour séchage

Après le nettoyage, les substrats sont placés directement sur le port-substrats et mis sous vide dans l'enceinte de dépôt.

### II.3 Procédure de dépôt

Une fois que les substrats sont introduits dans l'enceinte, et que la pression résiduelle atteint une valeur de l'ordre de 4 à  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar, parallèlement, nous procédons au chauffage du porte-substrat afin d'améliorer le vide et permettre une bonne adhérence des couches, ensuite, le mélange gazeux (argon et hydrogène) est injecté dans la chambre. Dans cette étape, nous procédons au réglage des paramètres de dépôt, à savoir, la lecture et la stabilisation des débits et des pressions partielles des différents gaz ainsi que la pression totale. Une fois tous ces paramètres réglés, on lance le processus de pulvérisation en alimentant le générateur du plasma, tout en gardant le cache substrat pour assurer un bon nettoyage de la surface de la cible, étape appelée *pré-pulvérisation* qui dure environ 15 minutes, ce qui permettra ainsi de s'assurer de la stabilité du plasma. Ensuite, nous retirons le cache pour procéder au dépôt. La durée de chaque dépôt est fixée au préalable conformément à l'estimation de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur voulue. A la fin du dépôt, on coupe le plasma et on éteint le chauffage pour permettre le refroidissement des substrats sous pompage secondaire pendant au moins 3 heures. Les échantillons peuvent être retirés lorsque la température avoisine la température ambiante.

### II.4 Paramètres de dépôt étudiés

Le groupe de dépôt de pulvérisation cathodique DC magnétron est installé dans le Laboratoire LPM (équipe CMS, USTHB) depuis 1991 [82]. Plusieurs travaux ont été réalisés dans le but d'optimiser les conditions de dépôt [83, 84]. Différentes paramètres de dépôt tels que : la température, les pressions des gaz (Ar, H<sub>2</sub>) et la puissance sur les propriétés des dépôts ont été étudiés. Divers matériaux ont été déposés : a-Si : H [82, 84], a-SiN:H [85] et a-SiGe:H [86]. Le carbure de silicium (SiC) a été déposé pour la première fois par cette technique en utilisant une cible de silicium et une source liquide de carbone (Triméthylphosphine:TMP, (P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) [87], et d'autres travaux ont utilisé des brins de SiC (6H-SiC) pour déposer le a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> : H [88, 89].

Dans ce travail, nous avons utilisé une cible de SiC de type 6H-SiC (pressé à chaud de chez Goodfellow) pour déposer des couches de a-SiC:H par pulvérisation DC magnétron [90]. En se basant sur les précédentes études réalisées au Laboratoire sur le même bâti, certains paramètres de dépôt ont été fixés comme la puissance de dépôt et le débit d'argon sont les mêmes pour tous les dépôts : 130 Watts, 5 sccm, respectivement, et d'autres paramètres comme la température de dépôt et la pression d'hydrogène ont été variées.

### II.4.1 Effet de la température

L'effet de la température sur les propriétés de carbure de silicium amorphe hydrogéné en couches minces a été étudié par plusieurs auteurs [91-93]. Ce paramètre joue un rôle crucial dans la croissance et la qualité du matériau.

Dans cette étude, nous avons préparé des échantillons à différentes températures de dépôt variant de 250 à 550 °C tout en maintenant les autres paramètres de dépôt constants à savoir : le débit d'argon ( $D_{Ar}$ ), le débit d'hydrogène ( $D_{H_2}$ ) et la puissance de plasma. La durée de dépôt de tous les échantillons est maintenue à  $t_d = 60$  mn.

Les conditions de dépôt des échantillons étudiés dans cette série sont résumées dans le tableau ci-dessous.

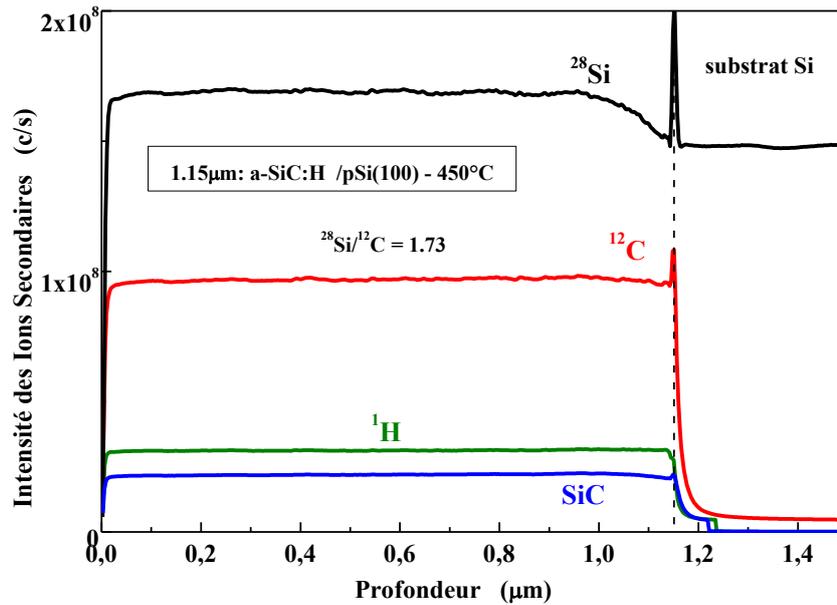
Echantillon	E250	E350	E450	E550
Température de dépôt (°C)	250	350	450	550
Débit d'hydrogène (sccm)	3.4	3.4	3.4	3.4
Débit d'argon (sccm)	5	5	5	5
Puissance de plasma (w)	130	130	130	130

**Tableau II.1 : Conditions expérimentales de préparation des échantillons**

#### II. 4.1.1 Analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

Cette méthode d'analyse est fondée sur le bombardement de la surface de l'échantillon avec un faisceau d'ions primaires d'énergie variant de quelques centaines d'eV à 20 KeV, sous l'impact de ce faisceau, des particules sont arrachées de la surface de l'échantillon par pulvérisation. Une certaine fraction de celle-ci est constituée d'atomes ou de groupement d'atomes ionisés, qui sont des particules chargées, appelées ions secondaires

qui sont filtrés en masse à l'aide d'un champ magnétique. Ce signal (ions secondaires) est ensuite converti en concentration d'élément à l'aide d'un étalon. Il est possible d'effectuer des profils en profondeur sur la nature des éléments présents au sein de la couche analysée. Cette analyse a été effectuée sur un échantillon déposé à une température de dépôt  $T_d = 450\text{ °C}$  et d'une épaisseur de  $1.15\text{ }\mu\text{m}$ . La **Figure II.2** représente les intensités ioniques secondaires acquises pour les différents éléments chimiques tracées en fonction de la profondeur.



**Figure II. 2 :** Profil SIMS d'une couche de a-Si $_{1-x}$  C $_x$  : H déposée à 450 °C

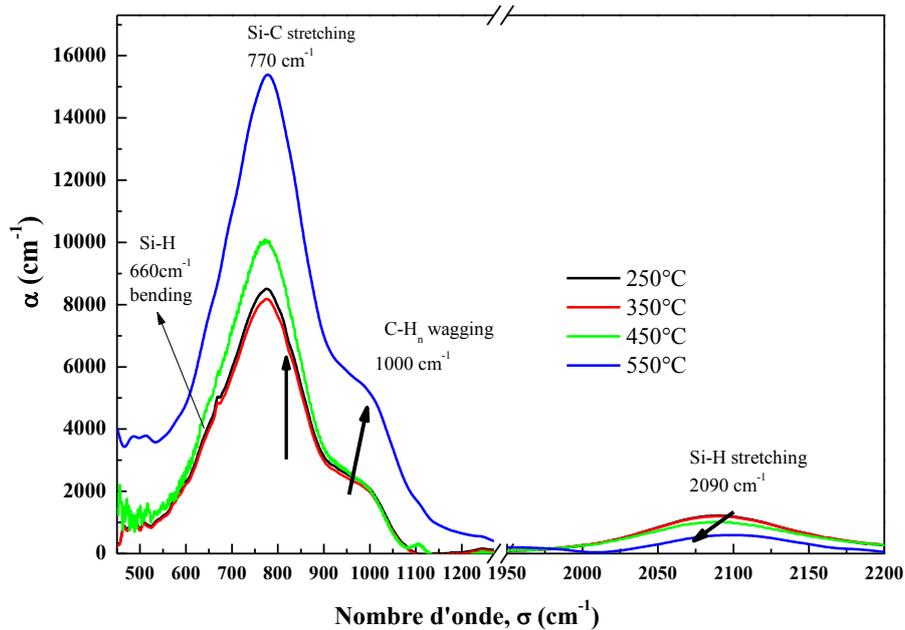
L'intensité du signal est élevée pour les éléments suivants : Si, C et H, due au facteur de sensibilité relative [94]. La présence d'agrégats de SiC à la surface des substrats peut expliquer le faible signal de SiC, due au fait que ces agrégats ne sont pas dissociés. Nous pouvons souligner la régularité de ces profils qui traduit une bonne répartition en profondeur de ces éléments chimiques sur une épaisseur d'environ  $1.2\text{ }\mu\text{m}$  ( $1200\text{ nm}$ ), jusqu'à l'interface couche-substrat. La région de transition entre la couche et le substrat est de l'ordre de  $0.04\text{ }\mu\text{m}$ . En utilisant les profils en profondeur, le rapport ( $^{28}\text{Si}$  Signal/ $^{12}\text{C}$  Signal) est estimé de l'ordre de 1.73, cette grande valeur est due essentiellement à la présence de l'hydrogène dans la matrice qui influe sur la stoechiométrie de la couche.

Ces analyses SIMS ont confirmé la présence de Si, C et H dans les dépôts avec une répartition homogène et une composition différente à celle attendue.

### II.4.1.2 Propriétés physico-chimiques

#### a) Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les mesures infrarouges ont été effectuées en utilisant un procédé de transmission, qui a été largement utilisé pour la caractérisation des couches minces. Un faisceau infrarouge traverse l'échantillon et l'intensité transmise est recueillie au niveau d'un détecteur relié au dispositif d'analyse. Nous enregistrons le spectre du substrat de silicium seul ainsi que l'absorption liée à l'environnement gazeux (air) dans l'enceinte de mesure, afin d'obtenir uniquement la contribution de la couche. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), (modèle *Perkin Elmer*) du Laboratoire LPM (équipe du Couches Minces et Semi-conductrices CMS, USTHB, Alger) dans une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 2500  $\text{cm}^{-1}$  (Figure II.3).



**Figure II.3 :** Spectre d'absorption infrarouge de a-SiC : H préparé à différentes températures de dépôt

Les pics d'absorption IR des couches de a-SiC:H : H préparées par la méthode DC magnétron situés dans la gamme 600-1100 et 2000-2200  $\text{cm}^{-1}$  sont ceux typiquement rencontrés pour le a-SiC:H dans la littérature, nous pouvons citer comme suit :

- La bande centrée à 775  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations en mode d'étirement (Stretching) des liaisons Si-C [95, 96].
- La bande autour de 950-1000  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations en mode de balancement (Wagging) des liaisons C-H<sub>n</sub> [97, 98].

- Le pic situé à 1108 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations en mode asymétriques d'étirement (asym-stretching) des liaisons Si-O-Si [99].

La bande autour de 2000-2100 cm<sup>-1</sup> attribuée aux vibrations en mode d'étirement (Stretching) des liaisons Si-H<sub>1, 2</sub> [100, 101]. Une autre bande située à 660 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations en mode de flexion (bending) à liaison Si-H [102].

Lorsque la température de dépôt est supérieure à 400 °C, nous observons une diminution de la densité des liaisons d'hydrogène (C-H), due principalement à son exodiffusion [103]. Ces résultats mettent donc en évidence qu'une partie de l'hydrogène liée au silicium s'échappe de la couche. Les liaisons brisées restantes vont pouvoir s'associer en liaisons Si-C par conséquent une augmentation de la probabilité d'avoir des nouvelles liaisons Si-C. Cela influe également sur l'augmentation de l'intensité du pic correspond à cette liaison avec la température de dépôt [104]. Ce résultat est confirmé par le calcul de la concentration d'H<sub>2</sub> pour chaque température de dépôt. En effet, en déterminant les aires sous les pics, il sera possible de quantifier les densités de ces liaisons et d'obtenir la concentration d'hydrogène selon une procédure largement reprise dans la littérature.

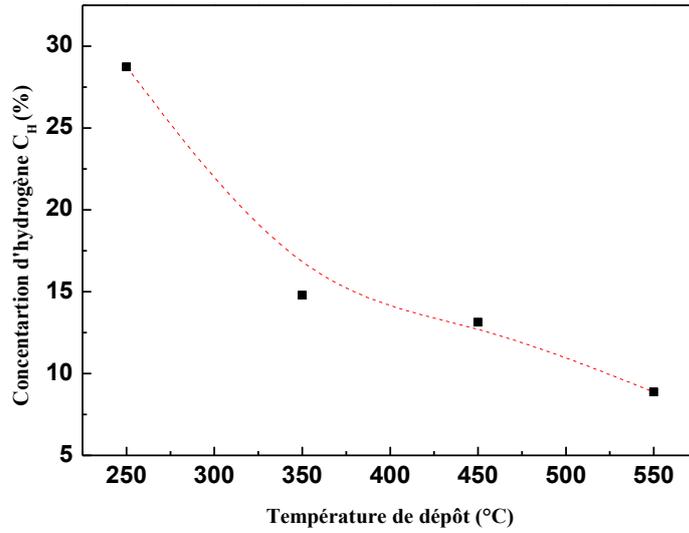
La concentration d'hydrogène (C<sub>H</sub>%) a été estimée en considérant uniquement l'absorption intégrée de la bande à 2090 cm<sup>-1</sup> de la liaison Si-H en mode stretching, car la bande Si-H en mode flexion (bending) ainsi que la bande C-H en mode balancement (wagging) sont confondues dans la bande centrée à 700 cm<sup>-1</sup>, attribuée à la liaison Si-C, rendant ainsi sa deconvolution très difficile [105].

La concentration d'hydrogène lié C<sub>H</sub>% est donnée par la relation suivante [105, 106]:

$$C_H = A_{Si-H} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad \text{Eq. II.I}$$

Où  $\alpha(\omega)$  est le coefficient d'absorption,  $\omega$  est le nombre d'onde et  $A_{Si-H}$  est la constante de proportionnalité qui représente l'inverse de la force d'oscillateur de la liaison responsable de l'absorption (1.4 10<sup>20</sup> cm<sup>-2</sup>) [106, 107].

La **Figure II.4** montre la variation de la concentration d'hydrogène lié dans les couches en fonction de la température de dépôt.



**Figure II.4 :** *Variation de la concentration atomique de l'hydrogène lié en fonction de la température de dépôt*

La **Figure II.4** montre que l'augmentation de la température de dépôt conduit à une importante diminution de la teneur en hydrogène, elle passe de 28.8 à 8.9%. Cette diminution de la concentration ( $C_H$ ) est due probablement à l'exodiffusion de l'hydrogène contenu dans le film lorsque la température atteint 400°C. Ces résultats sont en accord à ceux obtenus par **F. Desmichels et al.** Ces derniers ont étudié l'évolution de l'hydrogène en fonction du recuit thermique et son influence sur les propriétés structurales des couches préparées par PECVD [108].

- **Détermination du facteur de microstructure :**

De la décomposition des pics d'absorption à 2090  $\text{cm}^{-1}$ , nous pouvons tirer les informations qualitatives sur la nature des liaisons, en calculant le facteur de microstructure (**R**) ainsi que les contraintes dans le matériau analysé :

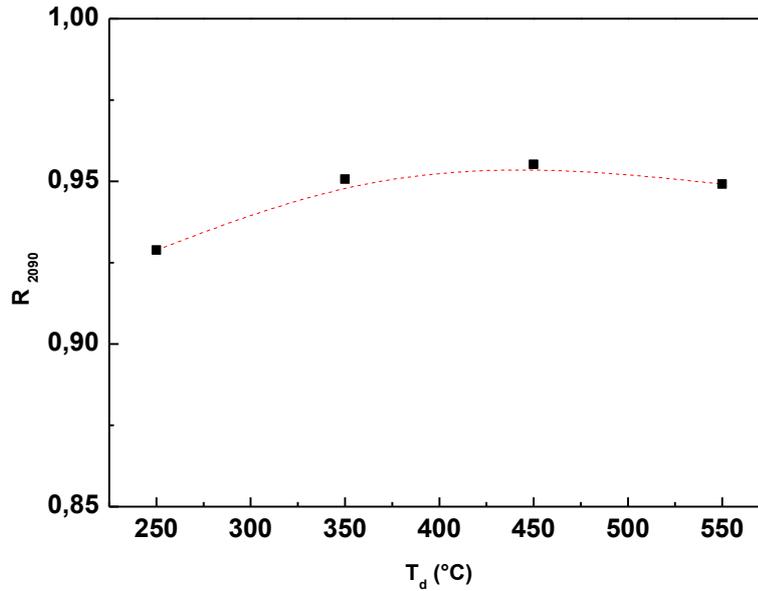
Le facteur de microstructure (**R**) est donné par la relation suivante [109] :

$$R = \frac{I_{2090}^{Si}}{I_{2090}^{Si} + I_{2000}^{Si}} \quad \text{Eq. II.2}$$

Où  $I_{2000}, I_{2090}$ , sont respectivement les intensités intégrées du pic de 2000  $\text{cm}^{-1}$  et de 2090  $\text{cm}^{-1}$ . La variation de la concentration des liaisons Si-H polyhydrides par rapport aux

monohydrides indique qu'il y'a un changement structurel de la matrice du matériau.

La **Figure II.5** illustre la variation de R en fonction de la température de dépôt; nous remarquons sur cette figure que la valeur de ce paramètre reste constante avec l'augmentation de la température de dépôt, cela indique que la proportion de polyhydrides par rapport aux monohydrides présents dans le matériau reste stable.

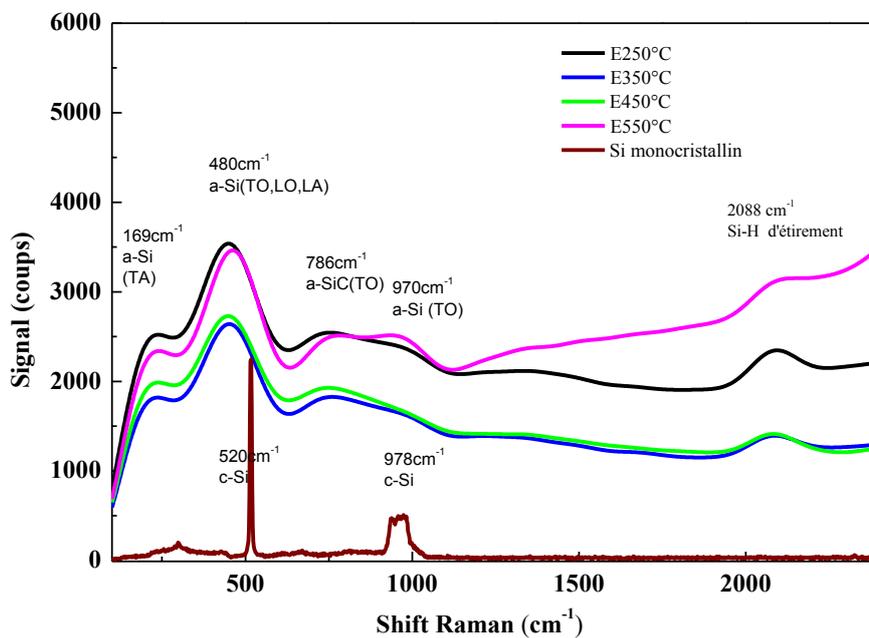


**Figure II.5 :** *Variation de paramètre de microstructure  $R_{2090}$  en fonction de la température de dépôt*

L'étude de l'évolution du paramètre de microstructure en fonction de la température de dépôt a été aussi rapportée par des travaux antérieurs de le laboratoire LPM(USTHB), met en évidence trois comportements distincts selon trois gammes de variation de la température de dépôt. En effet, pour cette étude, R atteint des valeurs importantes particulièrement pour les couches déposées au-dessus de 350 °C, indiquant que l'hydrogène est principalement incorporé dans les couches sous forme des groupes polyhydrides. Ceci est appuyé par le fait que le spectre IR montre une prédominance des pics situés à 1000  $\text{cm}^{-1}$  dû aux liaisons dihydrides indiquées sur la **Figure II.3**.

## b) Analyse par spectroscopie Raman

La technique Raman permet d'identifier les molécules qui se trouvent dans l'échantillon via une interaction inélastique entre une lumière monochromatique (laser) et les molécules. L'énergie dispersée (mesurée) est due à l'excitation qui dépend de l'énergie de vibration des molécules. Expérimentalement des mesures Raman ont été réalisées en collaboration avec un Laboratoire Français de l'Université d'Orléans, France. La Figure II.6 illustre les spectres Raman des couches préparées à des différentes températures de dépôt (250, 350, 450 °C) et celui d'un substrat de silicium cristallin.



**Figure II.6 :** Spectres Raman des couches de a-SiC:H : H préparés à des différentes températures de dépôts (250, 350, 450, 550 °C)

L'allure générale de ces spectres montre la présence de larges bandes au lieu de pics résolus (voir le spectre de silicium cristallin), ce qui confirme la nature amorphe de notre matériau.

Les bandes d'absorptions observées sont celles typiquement rencontrées pour ce matériau dans la littérature. Nous nous intéresserons essentiellement aux :

- Une bande autour de 160  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode transversal acoustique (TA) du silicium amorphe (a-Si) [110].

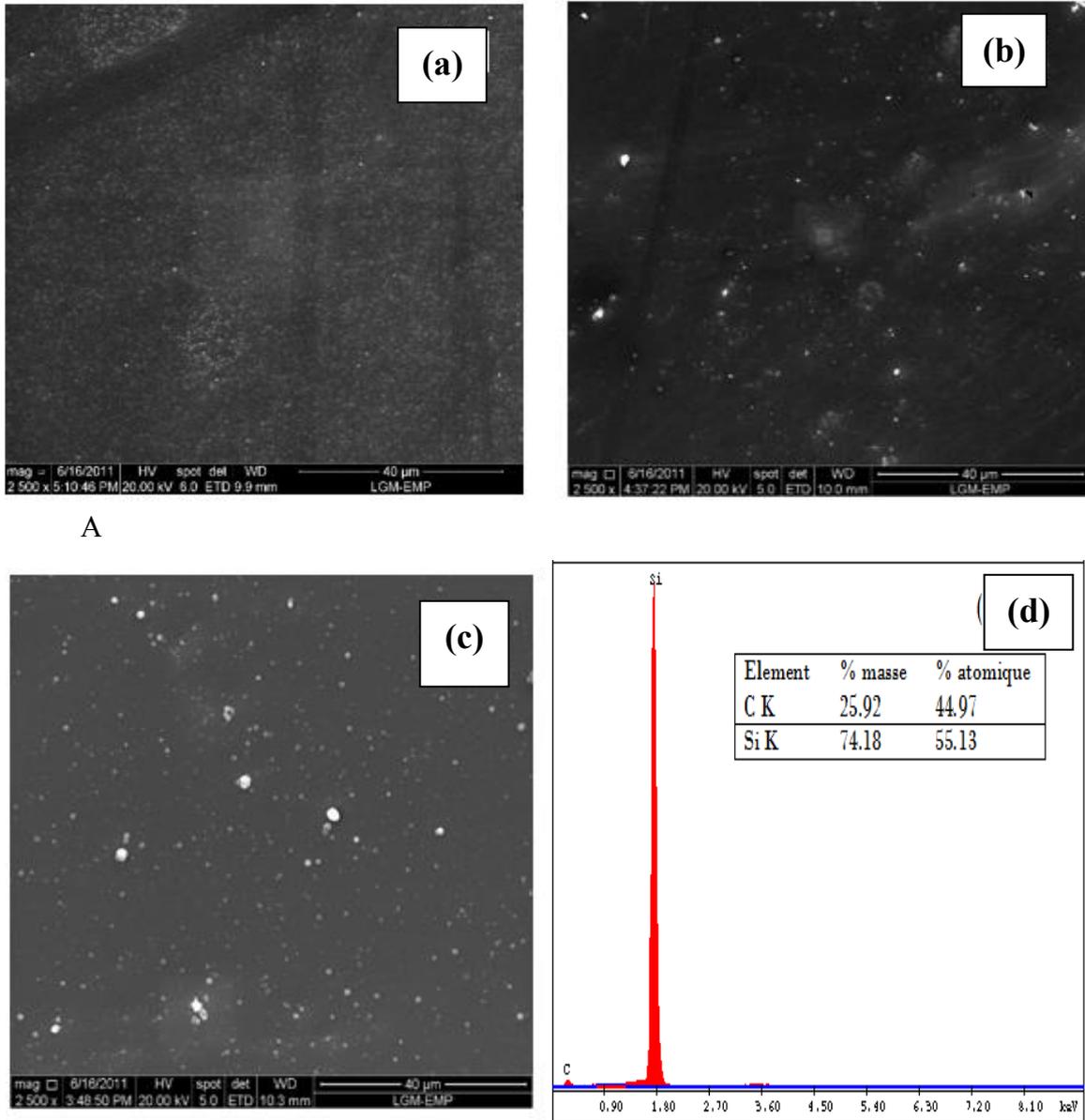
- Une large bande autour de  $480\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la convolution des modes transversales optiques (TO), Longitudinal Optique (LO) et Longitudinal Acoustique (LA) du silicium amorphe (a-Si) (en raison de la nature amorphe) et à  $520\text{ cm}^{-1}$  (correspondant au mode transverse optique de c-Si [110]).
- Une bande située autour de  $780\text{ cm}^{-1}$  assignée à la liaison Si-C [110,111], **Lattemann et al.** qui ont rapporté des bandes similaires attribuées aux SiC amorphe, SiC cubique et hexagonal, en mode transversal optique (TO), confirmée par les mesures FTIR.
- Une faible bande détectée autour de  $970\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée au deuxième ordre à la dispersion du mode transversale optique (TO) [110].
- La bande autour  $2000 - 2100\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration en mode d'étirement des liaisons Si-H comme montré dans les spectres FTIR.

Dans le spectre Raman du silicium cristallin (c-Si) utilisé comme substrat apparaît superposé à ceux des couches déposées, on voit deux pics : un pic intense du premier ordre centré à  $520\text{ cm}^{-1}$  attribué à la liaison Si-Si, un autre pic du deuxième ordre de liaison Si-Si centré à  $970\text{ cm}^{-1}$  [110].

Bien que la discussion des résultats Raman est complémentaire à celle faite par la spectroscopie infrarouge (FTIR); nous remarquons que le pic centré à  $780\text{ cm}^{-1}$  dû à l'absorption de la liaison Si-C est important sur les spectres d'absorption IR, l'est un peu moins en spectroscopie Raman. Nous pouvons voir d'après l'évolution des spectres Raman que les pics des couches déposées à  $250$  et  $550\text{ °C}$  ont des intensités plus grandes que celles déposées à  $350$  et  $450\text{ °C}$  surtout pour la bande à  $480\text{ cm}^{-1}$ . Ceci pourrait être la conséquence d'instabilité de la structure des matériaux dans ces températures après l'exodiffusion de l'hydrogène. Ce résultat est confirmé par la diminution remarquable des intensités des bandes autour de  $2088\text{ cm}^{-1}$  en fonction de l'augmentation de la température de dépôt, permettant la formation de nouvelles liaisons Si-C par rapport aux liaisons Si-H, comme il a été montré dans le graphe de l'évolution des spectres d'absorption IR en fonction de la température de dépôt.

### II.4.1.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des couches déposées à différentes températures (250, 350 et 450 °C) est analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) de type : Quanta600 (EMP, Alger). La Figure II.7 montre une morphologie très uniforme avec des agrégats dont la taille augmente avec la température de dépôt.



**Figure II.7 :** Images MEB des couches *a*-SiC déposées à différentes températures de dépôt : (a) 250 °C, (b) 350 °C, (c) 450 °C et (d) Spectre EDS d'une couche déposée à 350°C.

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse chimique élémentaire (EDS), nous a permis de connaître la nature et la composition chimiques des

agrégats formés (**Figure II.7 (d)**), révélant la présence de silicium et de carbone avec des concentrations atomique quasi égales (couche quasi stœchiométrique). On peut constater que ces agrégats sont de type SiC, formés par déposition directe de la matière pulvérisée sur le substrat sans être dissociée comme il a été montré dans le profil SIMS.

#### II.4.1.4 Propriétés optiques

##### a) Spectroscopie UV-visible-proche infrarouge

Les mesures de transmission optique et de réflexion ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible-proche infrarouge de modèle *CARY 500 - VARIAN* (CRTSE, Alger) qui permet des mesures d'absorption, de transmission et de réflexion totale d'un rayonnement dont la longueur d'onde  $\lambda$  est comprise entre 300 et 2500 nm. A la suite nous avons utilisé un programme élaboré en utilisant Visual basic « *TSTO* (Traitement de spectre de transmission optique) » qui permet de déterminer les paramètres optiques ( $N$ ,  $ns$ ,  $d$ ), à partir du fichier data contenant le spectre de transmission optique des couches minces déposées essentiellement sur un substrat en verre Corning.

Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) déterminé dans la gamme d'énergie 1 à 4 eV est lié à la transmittance ( $T$ ) par la relation suivante [112]:

$$\alpha = -\frac{1}{e} \cdot \ln\left(\frac{T(\lambda)}{T_0(\lambda)}\right) \quad \text{Eq. II.3}$$

Où  $T$  et  $T_0$  sont des transmittances mesurées avec et sans couche, respectivement  $e$ : épaisseur de la couche.

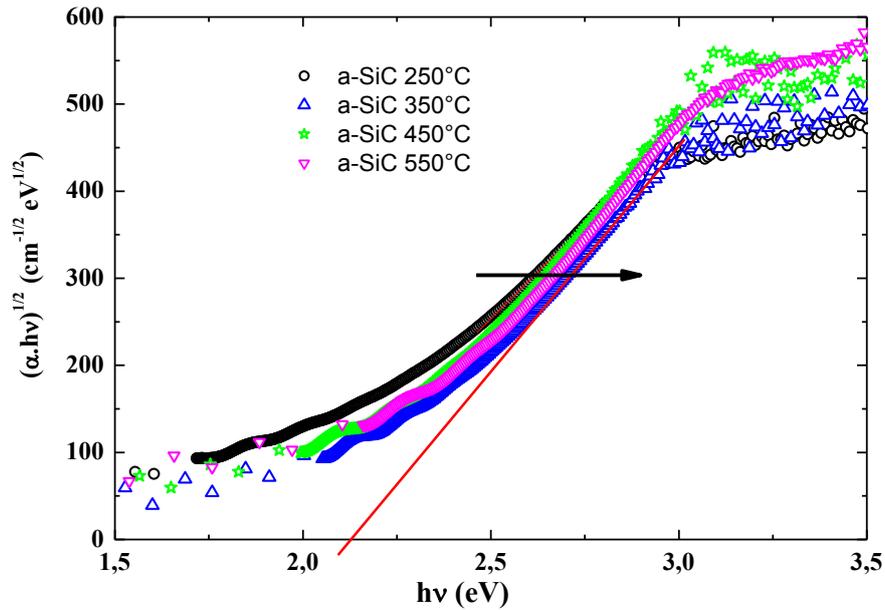
Pour un semi-conducteur à gap indirect tel que le SiC; où le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est donné par la relation de Tauc [113] :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. II.4}$$

Avec  $B$  une constante,

$E_g$  est le gap optique du semi-conducteur,  $h$  est la constante de Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  J.s).

Nous représentons dans la **Figure II.8** la variation de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de l'énergie des photons ( $h\nu$ ) des couches déposées à différentes températures de dépôt.

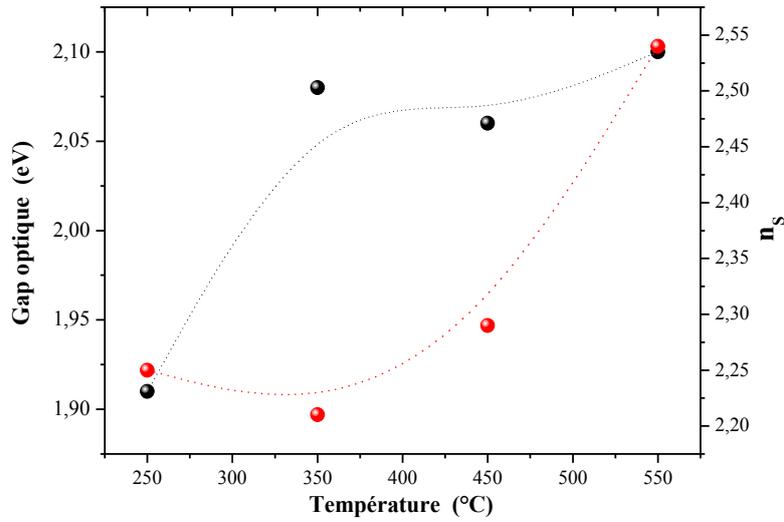


**Figure II.8 :** Représentation de Tauc pour les couches de a-SiC:H déposées à différentes températures de dépôt

Nous remarquons que lorsque la température de dépôt augmente, nous enregistrons un faible déplacement du front d'absorption vers les hautes énergies, ce qui traduit par un accroissement du gap optique.

Le gap optique ( $E_g$ ) du matériau est estimé par l'intersection de la droite extrapolée de la partie linéaire de  $(\alpha hv)^{1/2}$  avec l'axe des énergies ( $h\nu$ ) comme l'indique la **Figure II.8**.

L'indice de réfraction statique ( $n$ ) est déterminé à partir des franges d'interférences de la zone de transparence de spectre de transmission. L'évolution du gap optique et de l'indice de réfraction en fonction de la température de dépôt sont représentées sur la **Figure II.9**.



**Figure II.9 :** Variation du gap optique et de l'indice de réfraction statique en fonction de la température de dépôt

De la courbe de variation du gap optique en fonction de la température, nous remarquons que le gap passe de 1.91 eV à la température 250°C à 2.10 eV pour une température de dépôt de 550°C. Cette augmentation du gap est liée à la création de nouvelles liaisons Si-C et la diminution des liaisons d'hydrogène suite à l'exodiffusion de ce dernier [114].

Par contre, à partir de la température de 350 °C, l'indice de réfraction ( $n_s$ ) augmente avec l'augmentation de la température de dépôt ; cela peut être dû à l'accroissement de la compacité du matériau donc à un réarrangement de la structure [115].

L'épaisseur des couches a été calculée à partir des spectres de transmission (voir l'annexe). Le **Tableau II.2** indique l'épaisseur de la couche calculée pour chaque température de dépôt.

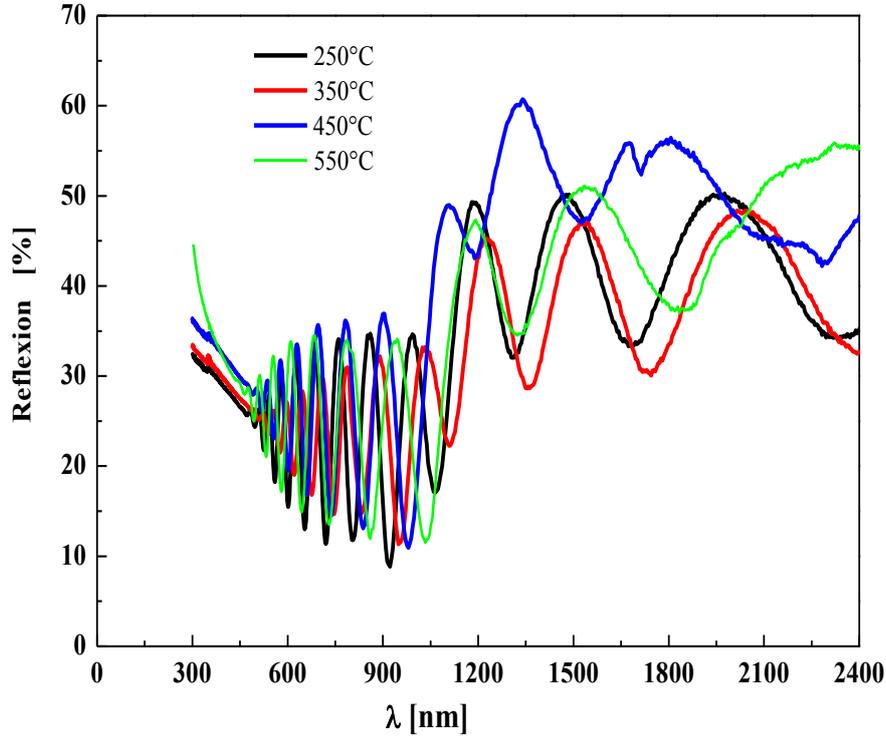
Echantillon	E250	E350	E450	E550
Température (°C)	250	350	450	550
Épaisseur (μm)	1.460	1.515	1.244	0.915

**Tableau II.2 :** Tableau des différentes épaisseurs calculées

On observe bien que pour la même durée de dépôt (60 min) l'épaisseur des couches varie avec la température de dépôt. Ceci rend difficile l'estimation de la vitesse de dépôt.

En plus de la mesure de transmission nous avons affronté des mesures de réflexion optique.

Les spectres suivants représentent la variation de réflexion des couches en fonction de la longueur d'onde (**Figure II.10**).



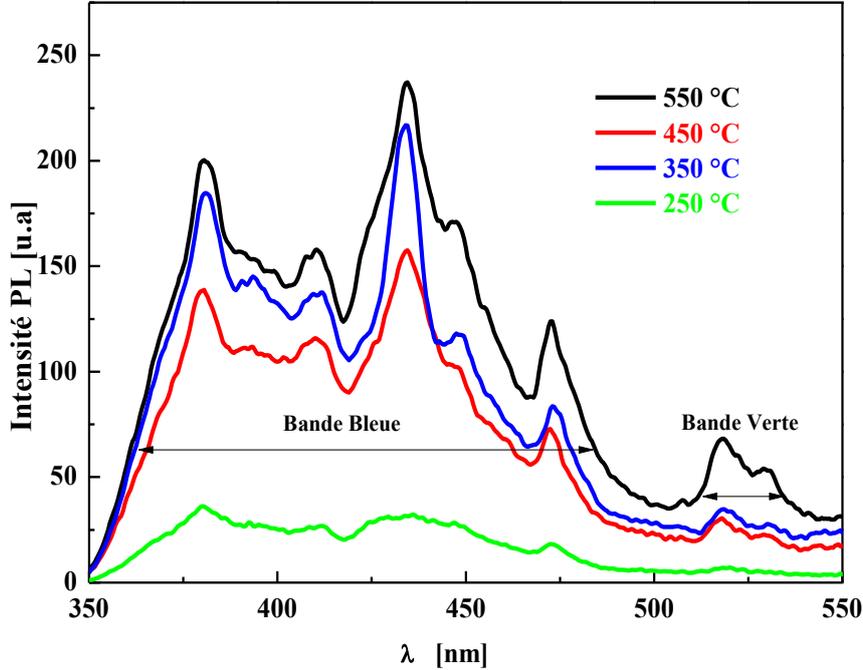
**Figure II.10 :** Spectre de Réflexion des couches de *a*-SiC:H déposées à différentes températures de dépôt

Pour la gamme des longueurs d'onde la plus intéressante du spectre solaire (entre 400 et 1000 nm), l'aperçu des courbes sur la **Figure II.10** montre qu'il n'y a pas une grande différence entre les spectres de réflexion (16% à 600 nm) pour chaque températures dans le visible alors que dans les grandes longueurs d'ondes on observe un petit décalage pour les échantillons préparés à 250, 350 et 550 °C ; contrairement à celle préparé à 450 °C ou on observe une augmentation de la réflexion jusqu'aux 60% à 1330 nm.

### b) La photoluminescence

La photoluminescence des échantillons a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre de modèle *Perkin Elmer LS-50B spectromètre (CRN-Alger)*, avec une lampe Xénon de 150 Watts et une longueur d'onde  $\lambda_{excit} = 325$  nm (3.81 eV). En général, la réponse en photoluminescence correspond à la signature de certains défauts présents dans le gap, par con-

séquent les résultats de photoluminescence ne doivent pas dépendre de l'énergie du faisceau excitateur à condition que ce dernier soit à une énergie supérieure au gap.



**Figure II.11 :** Spectres PL des couches de a-SiC : H déposées à différentes températures de dépôt

La **Figure II.11** illustre les spectres de luminescence (PL) avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm (3.81 eV). Les spectres PL des couches de a-SiC:H déposées à différentes températures montrent la présence des bandes d'émission situées respectivement, à 380 nm (3.26 eV), 410 nm (2.02 eV), 434 nm (2.85 eV), 472 nm (2.63 eV) et 520 nm (2.38 eV). L'origine de la luminescence du SiC est attribuée aux clusters de carbone et aux défauts liés aux processus de recombinaison [116, 117].

Les couches minces déposées à différentes températures exhibent deux bandes : une bande bleue centrée à 420 nm et une bande verte de faible intensité centrée à 520 nm [118, 119,120].

L'origine de la luminescence du SiC est inconnue à ce jour et elle est d'actualité contrairement au silicium, car le SiC que ce soit en sa phase cristalline ou amorphe possède des défauts le rendant difficile d'être étudié.

### II.4.1.5 Propriétés électriques

#### a) Conductivité électrique

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées sur des couches déposées sur un substrat isolant (Corning 9075). Les contacts métalliques sur le film sont réalisés en géométrie coplanaire, et déposés par évaporation sous vide secondaire. En supposant que les lignes de champ électrique appliqué entre les deux barrettes sont parallèles et uniformes (la distance entre les barrettes est grande devant l'épaisseur de la couche élaborée), nous pouvons déterminer la conductivité électrique à différentes température  $T$  par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{e}{l \cdot d} \cdot \frac{I}{V}$$

Eq. II.6

$e$  : est la distance entre les deux barrettes d'Aluminium

$l$  : longueur des barrettes

$d$  : épaisseur de la couche déposée sur le substrat.

$I$  : courant électrique mesuré entre les deux barrettes en Aluminium.

$V$  : potentiel électrique appliqué entre les deux barrettes en Aluminium.

Dans ce travail, on a surtout étudié le mode de conduction qui prédomine à des températures relativement hautes par rapport à la température ambiante, où la conductivité peut s'exprimer par :

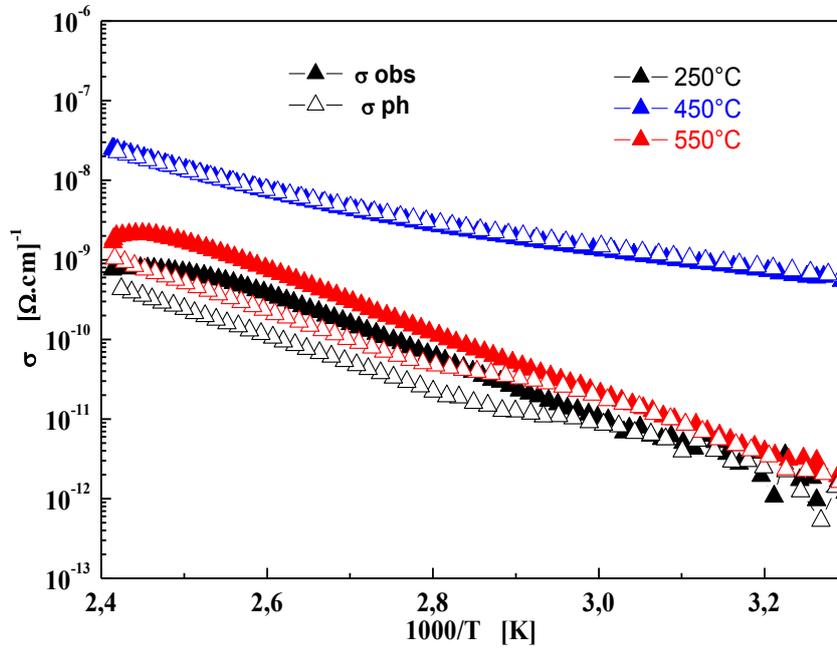
$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

Où  $E_a$  représente l'énergie d'activation de la conductivité électrique.

Les mesures de conductivité sont effectuées après un recuit de 30 min à 200 °C sous une pression secondaire à  $3 \cdot 10^{-5}$  mbar, en utilisant un électromètre Keithley 617 et en appliquant une tension de polarisation de  $V_{app} = 100$  V. Quant aux mesures sous lumière, elles sont effectuées en éclairage avec un rayonnement d'une lampe halogène délivrant une puissance voisine à 50 mW/ cm<sup>2</sup>.

La **Figure II.12** illustre la représentation d'Arrhenius de la variation de la conductivité

électrique sous obscurité ( $\sigma_d$ ) et sous lumière ( $\sigma_{ph}$ ) en fonction de l'inverse de la température, pour des échantillons de a-SiC:H déposés à différentes températures de dépôt (250, 450 et 550 °C). Notons que, les couches minces déposées à 350 °C non pas données de réponses électriques.



**Figure II.12 :** Variation de la conductivité électrique sous obscurité et sous lumière en fonction de la température des échantillons a-SiC:H

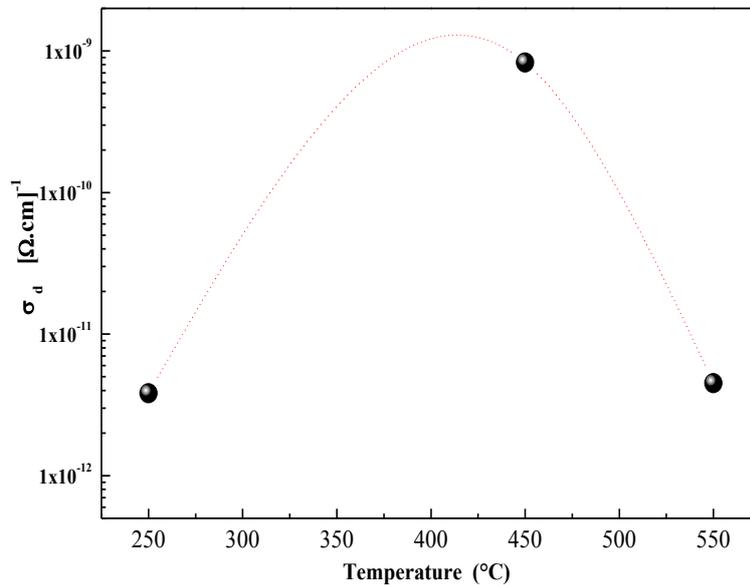
L'allure générale de ces courbes, montre que la conduction électrique est thermiquement activée dans les états étendus de la bande de conduction. Cependant, la conductivité sous obscurité ( $\sigma_d$ ) augmente rapidement jusqu'à  $T = 450$  °C et diminue par la suite pour  $T > 450$ °C. Un comportement similaire est observé pour la photoconductivité ( $\sigma_{ph}$ ).

Néanmoins, les écarts entre les deux conductivités ne dépassent pas une décade pour tout le domaine des températures pour chaque échantillon. Ce comportement électrique des couches étudiées se trouve en corrélation avec les résultats structuraux du matériau. Alors que, l'augmentation de la conductivité des couches déposées pour la première gamme de variation de la température de dépôt ( $250$  °C  $\leq T \leq 450$  °C) ; est corrélée à l'augmentation de la densité du matériau (voir la **Figure II.9**) qui peut être liée à la modification de la teneur en hydrogène. Au-dessus de  $400$  °C il doit s'agir d'une modification de la structure du matériau. Tandis que, ce paramètre diminue un peu pour  $T = 550$  °C, les mêmes résultats ont été trouvés par des travaux antérieurs de **H. Ali [121]** et ceux de **R. Cherfi [122]**, qui ont observé une augmentation de la conductivité sous obscurité dans toute la gamme de

variation de  $T_d$ , un comportement qui a été expliqué par une modification importante de la structure du matériau lors de l'augmentation de la température de dépôt du matériau pour des couches de a-Si :H . Il peut aussi se présenter avec une compacité plus importante comme il peut présenter une structure plus relaxée ; tout cela fait que la conductivité augmente. **A. Benabdelmoumene [123]**, a observé que la variation de la conductivité des couches de a-Si :H élaborées en fonction de la température de dépôt présente des comportements distincts, selon la gamme de température de dépôt. En effet, nous remarquons que les couches ne sont pas sensibles à la lumière (**Fig. II.12**).

En effet, l'évolution de la conductivité électrique sous obscurité à 40 °C des couches de a-SiC:H en fonction de la température de dépôt est illustrée sur la **Figure II.13**. Nous constatons que l'augmentation de la conductivité sous obscurité ( $\sigma_d$ ) au premier temps ( $T \leq 450$  °C) est due probablement à la diminution des liaisons pendantes qui jouent le rôle de centres de recombinaison et de piégeage par la présence d'une quantité suffisante d'hydrogène pour passiver ces liaisons .

Par la suite, une diminution remarquable dans ce paramètre due à l'instabilité du matériau et la présence d'une porosité importante lors de l'exodiffusion de l'hydrogène (comme le montre l'évolution de la concentration d'hydrogène).



**Figure II.13 :** Evolution de la conductivité électrique sous obscurité en fonction de la température de dépôt

En conclusion, nous constatons que les couches ont une photoconductivité négligeable. Cette propriété rend ces couches non pas applicables dans les dispositifs optoélectroniques

à base de a-SiC:H car ces conditions préliminaires de dépôt ne nous ont pas permis de réaliser des couches minces photoconductrices.

### II.4.2 Effet du débit d'hydrogène

Ce paramètre a été étudié par plusieurs chercheurs dans le Laboratoire LPM (USTHB) [122, 124-126]. Tous ces travaux ont été effectués en faisant varier la pression partielle d'hydrogène lors du dépôt des couches minces de silicium amorphe hydrogéné a-Si : H par pulvérisation DC magnétron. En effet, une étude sur l'alliage carboné, déposé en utilisant une cible de silicium et des brins de SiC (6H-SiC) comme une source de carbone, a été réalisée par H. Ali [121]. Comme nous avons lancé au début de ce chapitre, dans ce travail, nous avons pulvérisé une cible de (6H-SiC) pour déposer des couches minces de a-SiC:H. Pour cela, une deuxième série d'échantillons a été préparée à une température de dépôt fixe de 350 °C avec des débits d'hydrogène variant de 0 à 9 sccm, les autres paramètres de dépôt sont maintenus constants (Tableau II.3). Le but est de voir l'influence du débit d'hydrogène sur la teneur des couches en hydrogène ainsi que l'effet de cette dernière sur les propriétés optiques, physico-chimiques, structurales et électriques de cet alliage. Les conditions de dépôt des échantillons étudiés dans cette série sont résumées dans le Tableau ci-dessous.

Echantillons	E0	E3.5	E7	E9
Température de dépôt (°C)	250	250	250	250
Débit d'hydrogène (sccm)	0	3.5	7	9
Débit d'argon (sccm)	5	5	5	5
Puissance de plasma (Watt)	130	130	130	130

**Tableau II.3 :** Conditions expérimentales de préparation des échantillons

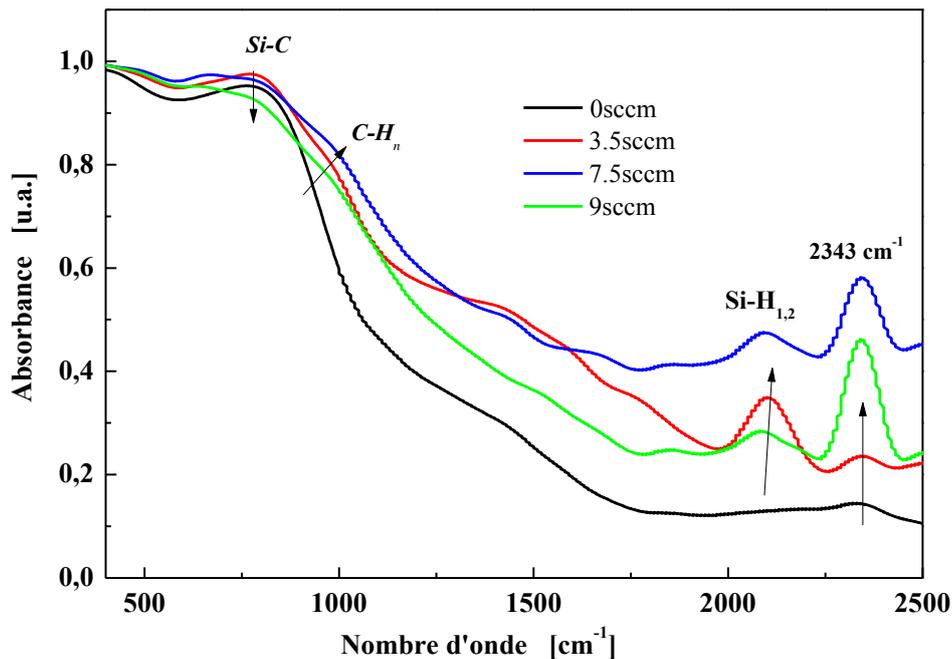
### II.4.2.1 Propriétés physico-chimiques

#### a) Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Pour cette série d'échantillons, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge de type Thermo - Nicolet Nexus 670 (CRTSE, Alger) qui permet de mettre en évidence la présence de la liaison Si-C et d'autres liaisons qui vibrent à des fréquences bien précises.

Dans la **Figure II.14**, on distingue quatre bandes d'absorption dans la gamme 700-1000  $\text{cm}^{-1}$  et 2000-2400  $\text{cm}^{-1}$  ; qui se résume comme suit :

- Une large bande située autour de 788  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation (Stretching) des liaisons Si-C ; avec une intensité décroissante en fonction de l'augmentation du débit d'hydrogène due à la formation de nouvelles liaisons d'hydrogène (Si-H, C-H).
- Une bande autour de 1000  $\text{cm}^{-1}$  confondue avec la bande de 788  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode de balancement (wagging) des liaisons C-H<sub>n</sub> [127].
- Une bande centrée à 2090  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison Si-H. Généralement cette liaison est centrée à 2000  $\text{cm}^{-1}$  ; la présence des groupes dihydrides (SiH<sub>2</sub>) dans la couche amorphe entrain par un déplacement de ce mode vers 2090  $\text{cm}^{-1}$  [128].
- Une bande centrée à 2343  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'étirement (stretching) de la liaison SiH<sub>2</sub> contenant des clusters d'oxygène [129].



**Figure II.14 :** Evolution du spectre d'absorption infrarouge en fonction de débit d'hydrogène

Cependant, l'augmentation du débit d'hydrogène, entraîne une augmentation de l'intensité de la bande  $2336\text{ cm}^{-1}$ , la conséquence est un meilleur recouvrement des liaisons covalentes. Par contre, la bande  $2090\text{ cm}^{-1}$  évolue différemment avec le débit d'hydrogène, ou l'on remarque que l'intensité de ce pic est négligeable pour la couche non hydrogénée (0 sccm) et elle est maximale pour la couche obtenue avec un débit injecté d'hydrogène de 3.5 sccm. De plus, cette intensité commence à diminuer peu à peu avec l'augmentation du débit d'hydrogène de 7.5 à 9 sccm. Ce comportement peut être dû à la saturation de la couche en hydrogène à partir de 3.5 sccm où une quantité d'hydrogène reste dans la couche mais non liée; elle préfère de former d'autres liaisons (C-H et Si-H à  $2336\text{ cm}^{-1}$ ), ce type de comportement met en évidence une contribution moins importante des liaisons Si-C et de la formation de nouvelles liaisons Si-H.

#### II.4.2.2 Morphologie des couches déposées : observation au MEB

La Figure II.15 illustre la morphologie de la couche a-SiC :H avec une surface plane et lisse et d'apparence sombre avec une formation d'agrégats de différents taille et de contraste clair. En effet, l'analyse chimique élémentaire (EDS) révèle que les agrégats sont des molécules de SiC (Fig. II.15), toutes ces observations et mesures ont été faites à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Quanta600 (EMP, Alger).

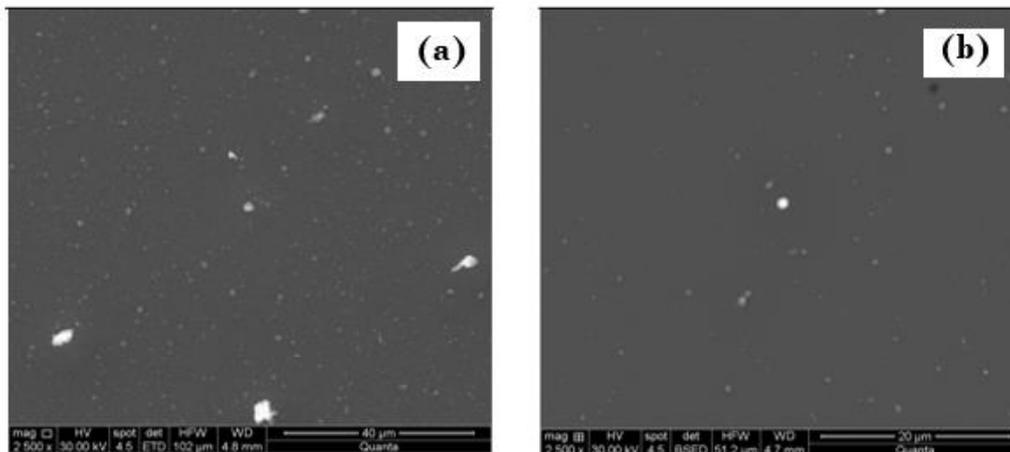
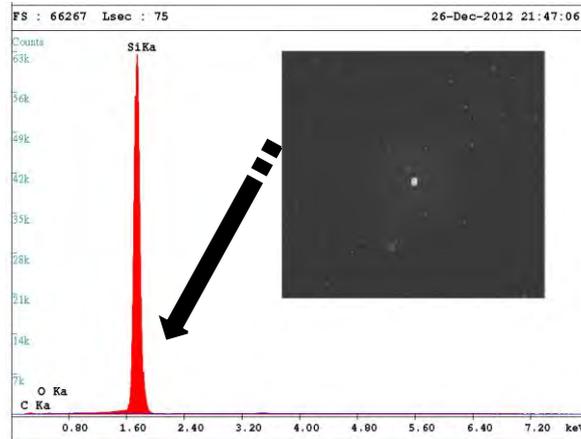


Figure II.15 : Images MEB des couches minces a-SiC : H déposées à 3.5 sccm (a) et à 9 sccm d'hydrogène (b)

La Figure II.16 illustre le spectre EDS d'une couche mince SiC déposée en utilisant 3.5 sccm d'hydrogène sur un substrat p-Si(100), révèle la présence d'atomes Si, C et O, la

présence de l'oxygène a été confirmé par l'analyse FTIR qui indique la présence de l'oxyde dans la couche.



**Figure II.16 :** Spectre EDS d'une couche mince a-SiC :H déposée on utilisant 9 sccm d'hydrogène

Le **Tableau II.4** présente la concentration élémentaire et atomique d'une couche préparée en utilisant 9 sccm d'hydrogène (E9).

Élément	% Poids	% Atomique
<b>C K</b>	13.05	25.73
<b>Si K</b>	85.43	72.03

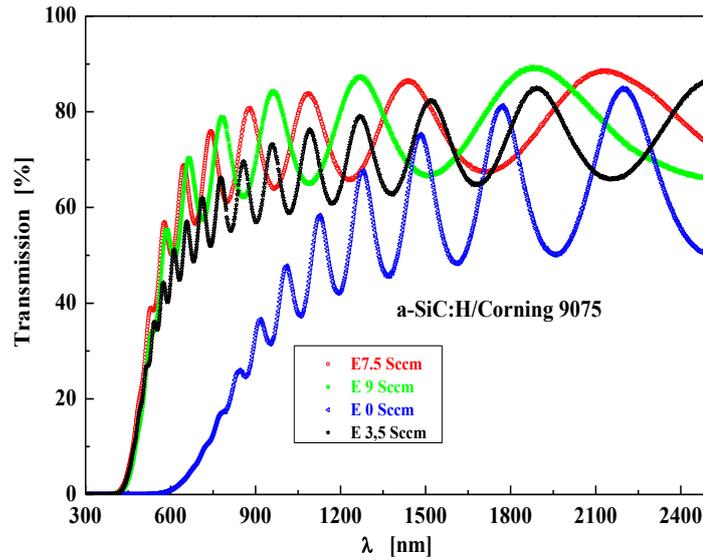
**Tableau II.4 :** Concentration élémentaire et atomique d'une couche préparée en utilisant 9 sccm d'hydrogène

### II.4.2.3 Propriétés optiques

#### a) Spectroscopie UV-visible-proche infrarouge

Pour les mesures optiques, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible-proche infrarouge en transmission de type *Cary 500 – Varian* du CRTSE-Alger, qui permet de déterminer les paramètres optiques tels que : épaisseur, indice statique, le coefficient d'absorption et le gap optique.

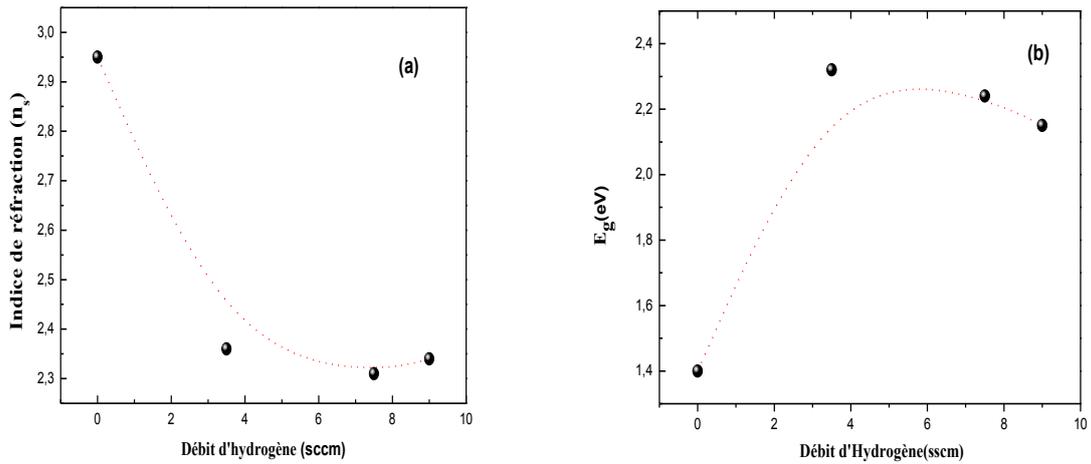
La **Figure II.17** montre les spectres de transmission des couches minces a-SiC : H préparées à différents débits d'hydrogène. D'après ces spectres on observe que ces couches sont plus absorbantes dans le domaine du visible. En effet, la transmission de ces couches augmente avec le débit d'hydrogène aux grandes longueurs d'onde (900 nm - 2500 nm). Ceci indique des évolutions comparables pour les indices de réfraction de ces couches.



**Figure II.17 :** Spectres de transmission des couches a-SiC : H préparées à différents débits d'hydrogène

L'évolution du gap optique et de l'indice de réfraction en fonction de débit d'hydrogène sont représentées sur la **Figure II.18**. Nous avons observé, qu'au fur et à mesure que le débit d'hydrogène augmente, l'indice de réfraction (ns) des couches diminue drastiquement, ce qui fait que la couche devienne plus transparente, cette diminution peut être expliquée par un abaissement de la compacité du matériau avec l'insertion de plus en plus de l'hydrogène dans la couche [130]. Par contre, le gap optique qui augmente de 1.40 eV à 2.32 eV avec la variation de débit respectivement de 0 à 3.5 sccm, entraîne ainsi une réorganisation des états dans la bande de valence et dans la bande de conduction par la passivation des liaisons pendantes.

Lorsque le débit d'hydrogène augmente au-delà de 3.5 sccm, le gap optique demeure constant. Aussi, l'augmentation du débit d'hydrogène induit une saturation et une relaxation du matériau.



**Figure II.18 :** Evolution de l'indice de réfraction statique (a) du gap optique (b) des couches minces de a-SiC en fonction du débit d'hydrogène

Les épaisseurs des couches ont été calculées à partir des spectres de transmission en utilisant un programme écrit en Visual Basic (voir partie annexe). Le **Tableau II.5** regroupe les épaisseurs des couches calculées.

Echantillon	E0	E3.5	E7.5	E9
Température (°C)	250	250	250	250
Epaisseur (µm)	1.48	1.59	0.93	0.8

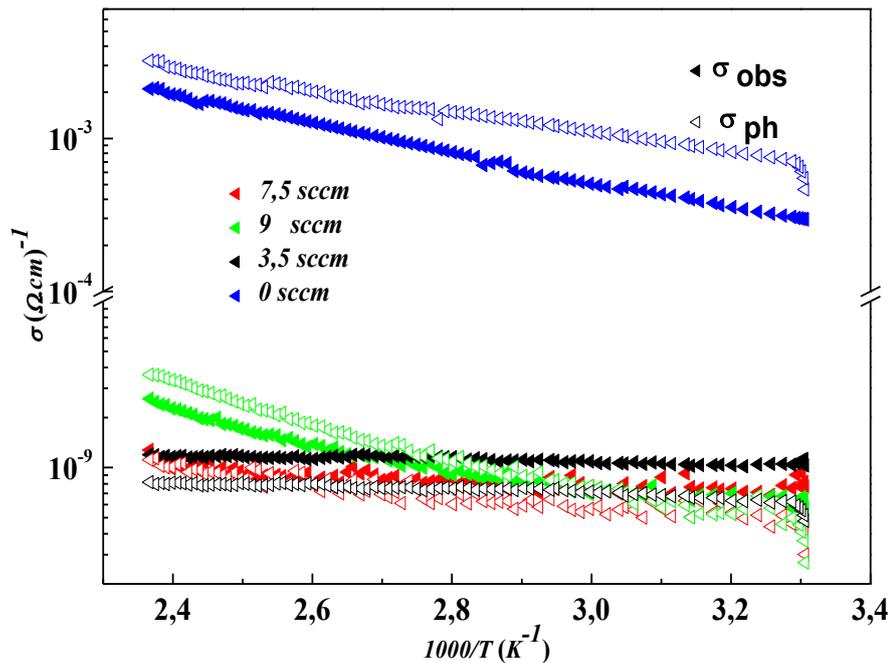
**Tableau II.5 :** Tableau des différentes épaisseurs calculées

La diminution de l'épaisseur peut être attribuée à l'augmentation de la quantité d'hydrogène injecté dans le plasma d'argon et qui entraîne une diminution de la vitesse de dépôt.

#### II.4.2.4 Propriétés électriques

Concernant les mesures de la conductivité électrique sous obscurité " $\sigma_{obs}$ " et sous lumière " $\sigma_{ph}$ ", H. Ali a déposé des couches a-SiC:H à différents débits d'hydrogène par pulvérisation DC magnétron, en utilisant une cible de Si et des brins de (6H-SiC), révélant qu'au-dessus d'un débit d'hydrogène de 3.6 sccm, la conductivité électrique du matériau augmente avec le débit d'hydrogène [121].

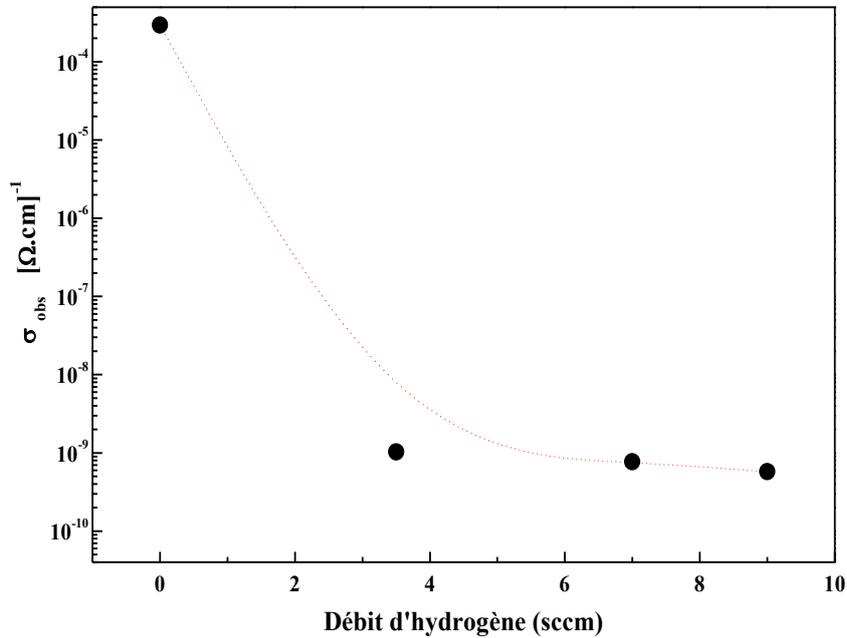
La Figure II.19 révèle que la conductivité électrique des couches déposées est thermiquement activée. Nous remarquons que la sensibilité à la lumière est pratiquement nulle pour tous les échantillons excepté la couche non hydrogénée. En fait, cette dernière se manifeste par une conductivité importante et une faible photosensibilité, comportement qui peut être expliqué par la présence d'une faible quantité d'hydrogène qui est resté dans le plasma après l'étape de pré pulvérisation. Cette quantité est suffisante pour assurer une bonne passivation de la couche.



**Figure II.19 :** Variation de la conductivité électrique sous obscurité et sous lumière en fonction du débit d'hydrogène des couches de a-SiC:H

L'évolution de la conductivité électrique sous obscurité, à température ambiante (30 °C) des couches de a-SiC:H en fonction du débit d'hydrogène est présentée sur la Figure II.20.

Nous remarquons que l'augmentation de la teneur en hydrogène se traduit par une réduction de la conductivité. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du gap optique en fonction de l'augmentation du débit d'hydrogène. Par conséquent, cette augmentation du gap est directement responsable de la diminution des porteurs de charge et de la conductivité et par conséquent le matériau devient résistif. En effet, **Katihar et al. [131]** ont montré que les couches de a-Si:H, déposées par pulvérisation, subissent un bombardement de plus en plus important quand la pression d'hydrogène augmente dans l'enceinte. Ce qui rend la surface des couches rugueuse et non homogène. Ce bombardement peut aussi être la cause de la formation de liaisons polyhydrides entre le silicium et l'hydrogène, d'où la dégradation des caractéristiques de photoconduction [10].



**Figure II.20 :** Variation de la conductivité électrique mesurée à 30 °C en fonction du débit d'hydrogène des couches a-SiC:H dans la structure coplanaire

### II.4.3 Effet de recuit thermique

Le recuit est devenu un processus indispensable dans la fabrication des cellules solaires. Par conséquent, il est nécessaire d'étudier les effets de recuit sur les couches minces. Dans l'étude du carbure de silicium amorphe, le recuit sera responsable du réarrangement de la structure amorphe, la réduction des liaisons pendantes et la formation des pores. La concentration de l'hydrogène dans les couches varie également avec la libération de cet élément au cours du processus de recuit [132]. En effet, les études sur ces couches montrent que la plupart de l'hydrogène quitte le matériau après un recuit en dessous de 500 °C et que la transition à partir de l'état amorphe (a-SiC:H) à l'état polycristallin (poly-SiC) se produit à environ 650 °C. Au-dessus de cette température, les couches deviennent un matériau de phase mixte comprenant des submicronique cristallites de taille noyées dans la matrice amorphe [133, 134]. Par contre, la cristallisation des couches a-SiC:H préparées par PECVD démarre à des températures de recuit supérieures à 1100 °C [135].

#### II.4.3.1 Le four de recuit thermique

Afin d'étudier l'effet du recuit thermique sur la microstructure et d'améliorer les propriétés de nos couches un recuit thermique a été réalisé en utilisant un four de type *Barnstoad (CRN-Alger)* pouvant monter jusqu'à des températures de 1200 °C sous vide secondaire ( $10^{-5}$  mbar) à l'aide d'une pompe turbo moléculaire. Ce four est équipé d'un tube en quartz dans lequel sont insérés les échantillons. Le quartz ayant une transition vitreuse à 1200 °C, nous nous sommes limités à des recuits à 800 °C pendant 1heure pour des échantillons préparés dans les conditions suivantes : la température de dépôt est égale à 250 °C, la puissance de plasma 130 W, le débit d'argon ( $D_{Ar}$ ) 5sccm et le débit d'hydrogène ( $D_{H_2}$ ) de 0 - 9 sccm pour une durée de dépôt de tous les échantillons maintenue à  $t = 60$  mn. Le **Tableau II.6** résume les différentes conditions de recuit effectué.

Echantillon	Débit d'argon « D <sub>Ar</sub> » (sccm)	Débit d'hydrogène « D <sub>H2</sub> » (sccm)	Température de recuit (°C)				Durée de recuit (mn)
			500	600	700	800	
E0	5	0	500	600	700	800	60
E3.5	5	3.5	500	600	700	800	60
E7.5	5	7.5	500	600	700	800	60
E9	5	9	500	600	700	800	60

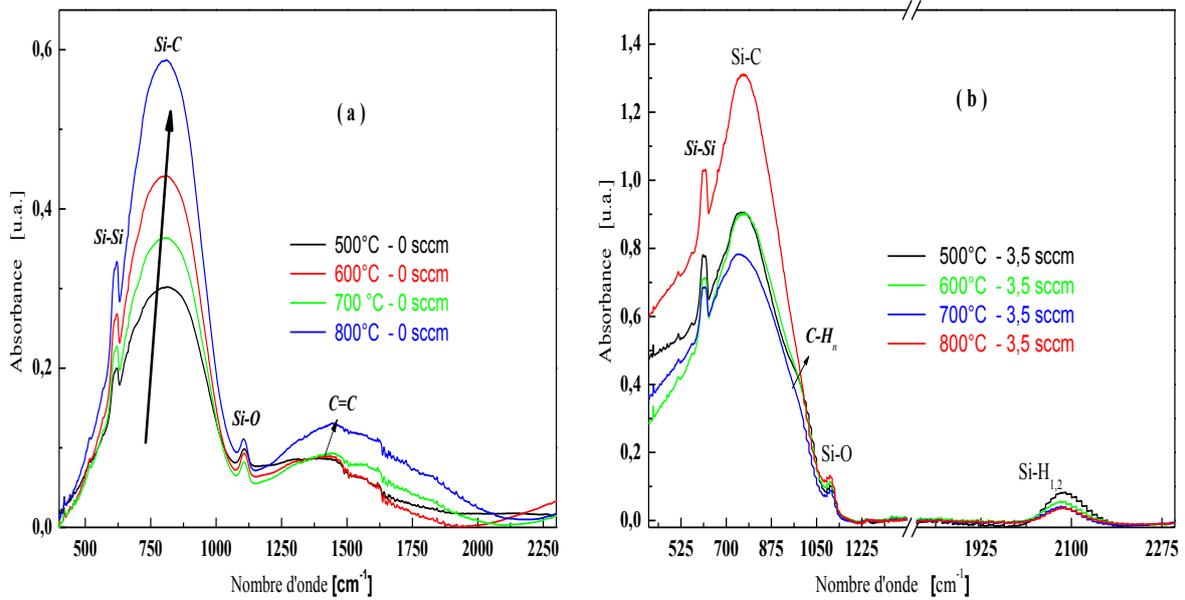
**Tableau II.6 :** *Tableau récapitulatif de différentes conditions de recuit effectué*

#### II.4.3.2 Caractérisation des couches recuites

Cette partie est consacrée à la description et à la discussion des résultats obtenus par les différentes techniques d'analyse sur ce type d'échantillon. Nous étudierons en particulier les propriétés structurales des couches minces a-SiC:H recuites, tels que la nature des liaisons chimiques, la composition ou le degré de cristallisation. Pour chacune des techniques utilisées, nous verrons l'influence du traitement thermique sur les propriétés optiques de ces couches.

##### a) Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres d'absorption infrarouge des échantillons (E0, E3.5) recuits à des températures de 500°C à 800 °C avec un pas de 100°C sont représentés respectivement sur la **Figure II.21(a)** et **(b)**. L'absorbance est normalisée par l'épaisseur des couches après recuit.



**Figure II.21 :** Spectres d'absorption infrarouge des échantillons recuits à 500, 600, 700 et 800 °C pendant 60 min : (a) l'échantillon E0sccm, et (b) l'échantillon E3.5sccm

• **Description des pics**

- Le bande à 780  $\text{cm}^{-1}$  est due aux modes d'élongation des liaisons Si-C avec une intensité qui augmente avec la température de recuit pour l'échantillon non hydrogénée, par contre pour l'échantillon E3.5, cette bande est plus étroite et intense à 800 °C et plus large et moins intense à 700 °C et confondue avec d'autres bandes des modes de balancement (wagging) et de rotation (rocking) des groupes C-H<sub>n</sub> entre 950 et 1050  $\text{cm}^{-1}$  (E 3.5).
- Le pic à 1100  $\text{cm}^{-1}$  correspond au mode d'élongation transverse optique (TO) de la liaison Si-O dans un environnement de carbure [136].
- Le pic à 1590  $\text{cm}^{-1}$  est spécifique de la liaison C=C au mode l'étirement aromatique (aromatic stretching) pour l'échantillon non hydrogéné (E0sccm) [137].
- Le pic à 620  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique du silicium cristallin (Si-Si).
- Le pic à 2100  $\text{cm}^{-1}$  est attribué au mode d'élongation de la liaison Si-H pour la quelle l'atome de silicium est lié à 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène (E3.5) [138].

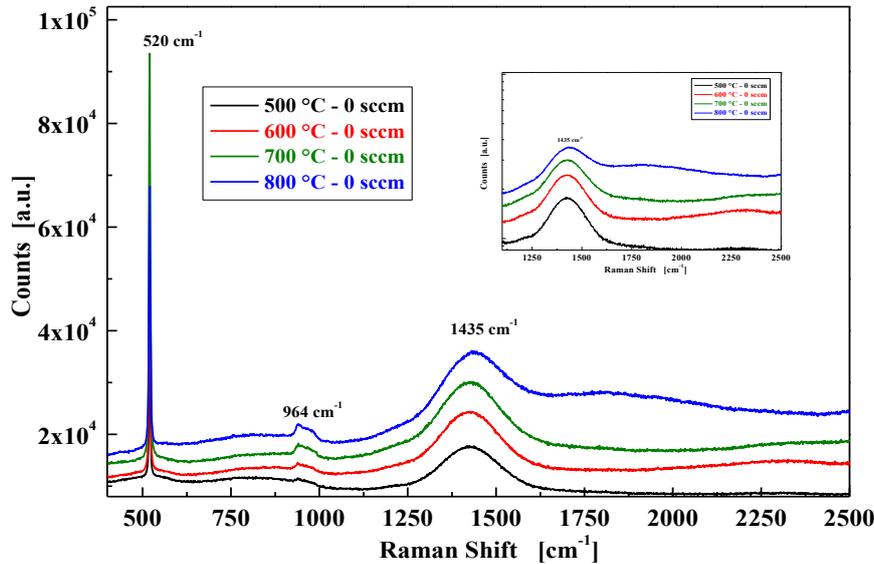
- **Discussion**

L'augmentation importante de l'intensité du pic à  $780\text{ cm}^{-1}$  en fonction de l'augmentation de la température de recuit montre que de nombreuses liaisons Si-C sont créées en raison de la dissociation des liaisons Si-H<sub>n</sub> et C-H<sub>n</sub> sous l'effet de la température. Ceci met en évidence qu'une partie de l'hydrogène liée au silicium s'échappe de la couche et les liaisons brisées restantes vont pouvoir s'associer au carbone pour former les liaisons Si-C. Cette intensité est un peu moindre à 500 et 600 °C et bien plus faible à 700 °C. Cela peut être dû à l'instabilité de matériau à cette température puisque à l'état polycristallin (poly-SiC) se produit à environ 650 °C. Il y a aussi probablement une augmentation du nombre de liaisons C-C (et d'une façon moins importante Si-Si) lors de recuit mais ces liaisons homopolaires ne peuvent pas être détectées facilement par spectroscopie infrarouge. Outre, l'augmentation de l'intensité, nous observons un rétrécissement du pic d'absorption à  $780\text{ cm}^{-1}$ . Ce phénomène est la signature d'une diminution de désordre dans le réseau amorphe. Il est généralement connu que lors de la cristallisation d'une phase SiC, la forme du pic d'absorption des liaisons Si-C passe d'une fonction gaussienne à une autre fonction Lorentzienne [139]. Cela indique un début d'une transition de l'état amorphe vers l'état cristallin. Malheureusement, nous nous ne pouvons pas se baser sur ces spectres infrarouges pour confirmer qu'il y'a une possibilité de cristallisation de ces couches. L'absence de la liaison Si-H à  $2100\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon non hydrogénée (E0), est prévisible du faite qu'il n'ya pas assez d'hydrogène pour former la liaison à  $2000\text{ cm}^{-1}$ . En revanche, cette liaison est bien présente dans l'échantillon hydrogéné (E3.5) avec des intensités décroissantes suite à l'augmentation de la température de recuit, cela indique une désorption importante voire le totale de l'hydrogène de la couche lors du recuit. La dissociation des liaisons hydrogénées et l'effusion de l'hydrogène hors du film peuvent expliquer la réduction de l'épaisseur. La présence de la liaison Si-O à  $1100\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité fixe suite de l'augmentation de la température de recuit, la preuve d'une oxydation des couches à la fois avant et après recuit. Le carbure de silicium amorphe exposé à l'air s'oxyde très rapidement lorsqu'il n'est pas protégé, c'est pourquoi il est très probable que ces couches de a-SiC:H soient oxydées en surface. A ce stade de l'observation, il est difficile qu'une oxydation en profondeur s'est produite. Toutefois nous n'avions pas pu déterminer la raison de cette oxydation. Les spectres mettent en évidence une réduction des liaisons hydrogénées (Si-H et C-H) après le recuit thermique qui montre qu'une partie non négligeable

d'hydrogène est libérée et exodiffuse probablement en dehors de la couche. La libération de l'hydrogène contenu dans ces couches avec le recuit étant un élément clé pour la passivation dans les applications photovoltaïques.

### b) Analyse par spectroscopie Raman

Pour mieux comprendre l'évolution de la structure des couches en fonction de la température de recuit des mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées au Laboratoire *CMI* de l'Université des frères Mentouri de Constantine. Les spectres Raman des couches élaborées (E0) sont représentés sur la **Figure II.22**.



**Figure II.22 :** Spectres Raman de l'échantillon E0 recuit à 500, 600, 700 et 800 °C pendant 60 min

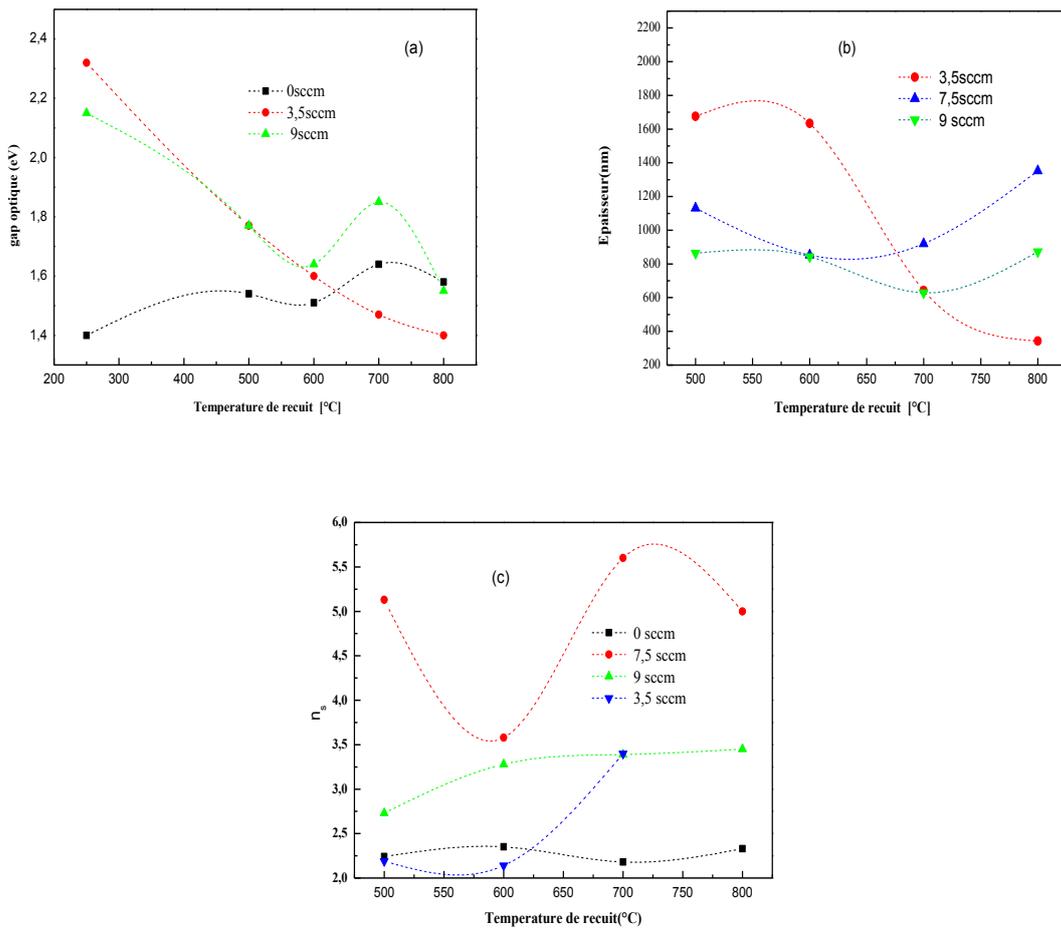
Les spectres indiquent la présence d'une large bande significative autour de 1430  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribuée à la liaison C=C dans les couches, son intensité qui augmente avec l'accroissement de la température de recuit. Il est particulièrement intéressant de noter que les modes de vibration du sous-réseau de carbone apparaissent dans les spectres Raman comme une bande de forme gaussienne symétrique autour de 1450  $\text{cm}^{-1}$  [140,141]. Une autre bande autour de 960  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au deuxième mode de transversale optique (TO) du silicium amorphe [142]. Le pic asymétrique à 520  $\text{cm}^{-1}$  dans ce spectre, légèrement plus élevé que celui situé à 480  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre Raman de a-SiC:H, est caractéristique de c-Si [143]. Nous croyons que ce décalage du pic de Si-Si dû à la présence d'une phase cristalline  $\beta$ -SiC a une densité d'états de vibrations qui n'appartient pas au spectre Raman de a-SiC en fonction de la prescription de Smith [141]. La quantité de ces

phases cristallines augmente sous l'effet de recuit thermique ; ce qui rend ce pic de plus en plus intense suite de l'augmentation de la température de recuit ; donc ce décalage est due principalement à l'effet de recuit thermique sur le matériau amorphe.

**c) Mesures ellipsométriques**

Afin d'étudier l'influence de recuit thermique sur les paramètres optiques tels que : l'épaisseur, l'indice et le gap optique des couches déposées, nous avons utilisé un ellipso-mètre de type *Semilab-Spectroscopic Ellipsometry Analyzer – SEA (LPM, USTHB)* sur la gamme 200 - 900 nm (Voir l'annexe).

La **Figure II.23** montre respectivement : l'évolution du gap optique (a) , l'épaisseur (b) et l'indice de réfraction (c) des couches déposées à différents débits d'hydrogène en fonction de la température de recuit (500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C), comparés avec celles obtenus avant le traitement thermique .



**Figure II.23 :** Evolution du gap optique avant et après recuit thermique (a), l'épaisseur des couches (b) et l'indice de réfraction (c) de couches déposées en fonction de la température de recuit

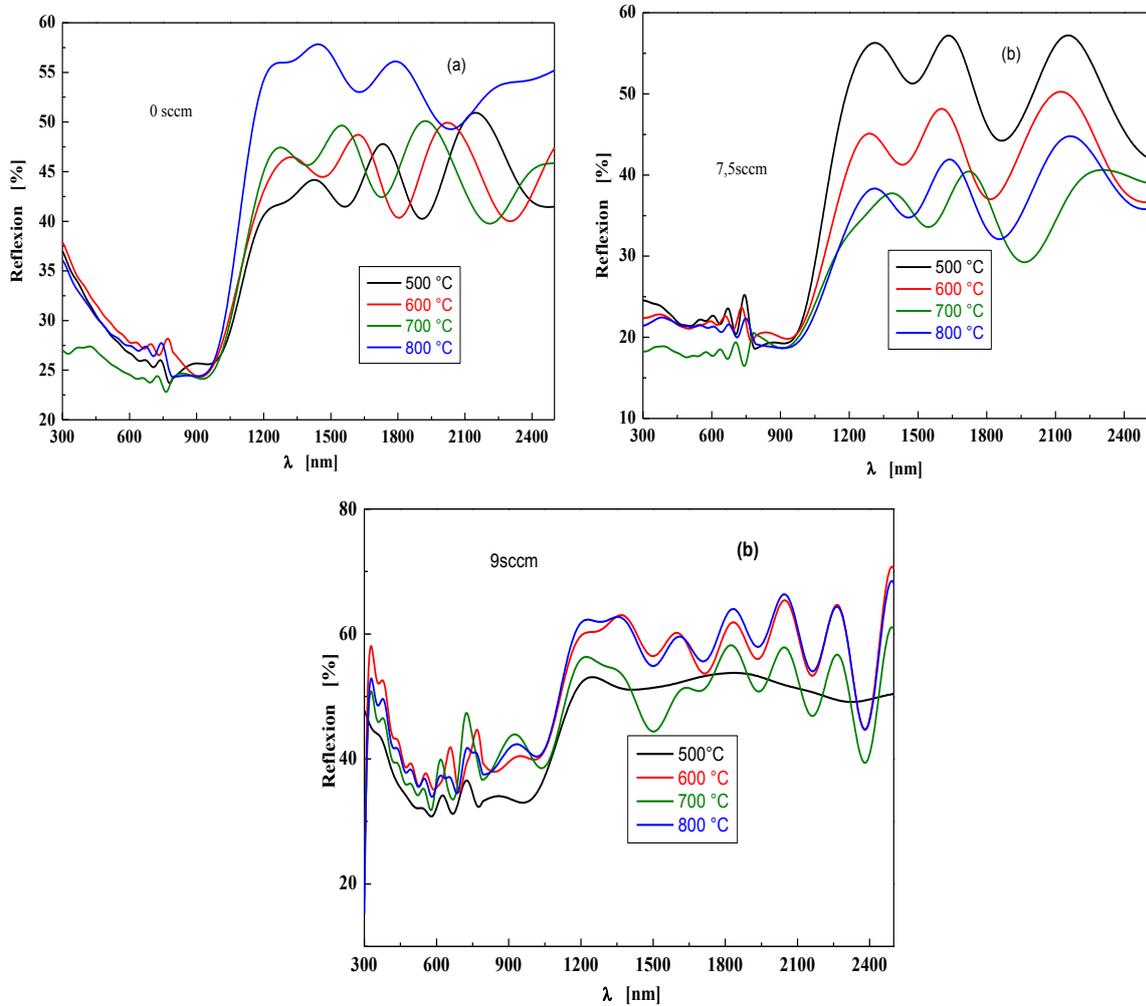
La **Figure II.23(a)** présente la variation du gap optique avant et après recuit thermique entre 500 et 800 °C avec un pas de 100 °C, où nous observons que le gap optique de l'échantillon E9 passe de 2.3 eV avant recuit à 1.40 eV après recuit de 800 °C. Cette valeur est assez faible pour application comme fenêtre optique en photovoltaïque. En effet, pour une cellule multijonctions, la cellule supérieure devrait avoir un gap supérieur à 2 eV. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par **Y.Kim** et al. sur l'effet de recuit dans les couches a-SiC:H [143]. Cette décroissance du gap est en effet due à la diminution de l'hydrogène dans lorsque la température de recuit augmente par effet d'alliage. Ceci est confirmé par l'évolution du gap l'échantillon non hydrogéné (E0sccm) qui reste pratiquement constant en fonction de l'augmentation de la température de recuit. La **Figure II.23(b)** présente la variation de l'épaisseur en fonction de la température de dépôt pour les différents échantillons (E3.5, E7.5, E9). Nous observons d'une façon systématique une diminution de l'épaisseur de 20% à 40%, dû au changement de structure du film. Par contre, L'évolution de l'indice de réfraction des couches recuites (**Fig. II.23(c)**), montre deux tendances opposées : une augmentation et une stabilité selon la nature de l'échantillon, ou l'indice de réfraction des échantillons (E0, E9), reste pratiquement constant sous l'effet du recuit thermique. Cependant, pour les autres couches (E3.5, E7.5), ce paramètre a une tendance d'augmenter avec la température du recuit thermique. A partir des résultats des spectroscopies Raman et infrarouge, des explications basées sur les modifications de la structure des couches sont données quant à la réduction de l'épaisseur et du gap optique et la variation d'indice de réfraction des couches lors du recuit.

#### d) Spectromètre UV-visible-proche infrarouge

Nous avons utilisé un Spectromètre de type UV-visible-proche infrarouge (**Cary 500 Varian, CRTSE, Alger**) sur la gamme 300 - 2500 nm pour la mesure des coefficients de réflexion (R) des couches.

La **Figure II.24** présente les spectres de réflexion des couches recuites à 500, 600, 700, 800 °C. L'analyse des spectres de réflexion des différentes couches, montre que la réflexion diminue expressivement avec l'augmentation de la température de recuit, ce qui fait que ces couches deviennent de plus en plus moins réfléchissantes après le recuit thermique pour l'échantillon préparé avec 7.5 sccm, phénomène qui se traduit par la diminution de

l'indice de réfraction avec l'augmentation de la température de recuit. Par contre, la réflexion reste pratiquement stable après le recuit thermique pour les deux échantillons (E0, E9), comportement qui se traduit par l'évolution de l'indice de réfraction de ces échantillons qui reste pratiquement constant en fonction de l'augmentation de la température de recuit



**Figure II.24 :** Spectres de réflexion des couches minces *a*-SiC :H recuites : (a) E 0, (b) E3.5, (c) E9

## II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le dépôt de a-SiC:H par Pulvérisation DC magnétron en utilisant une cible de SiC. Dans une première partie, nous avons abordé par une description générale de groupe de dépôt. Ensuite, nous avons présenté la démarche suivie pour l'optimisation de ce matériau amorphe. Dans une deuxième partie, nous avons montré l'effet de la température du substrat sur les propriétés physicochimiques, structurales, optiques et électriques des couches a-SiC:H : H déposées par pulvérisation cathodique. Pour des températures de dépôt de 250, 350, 450, 550 °C, un gap optique entre de 1.91 eV à 2.10 eV ont été obtenus. Cette plage de valeurs du gap semble être un bon compromis pour des applications photovoltaïques telles que les cellules tandem à base de silicium. Dans une troisième partie, l'effet de la pression d'hydrogène sur les propriétés des matériaux a été étudié telles que les techniques de caractérisations adaptées que nous avons présentées dans l'annexe. Pour cette série de dépôt, nous avons obtenu un matériau avec un gap  $\leq 2.32$  eV et un indice de réfraction proche de 2 avec un minimum de réflexion de 17% à 600 nm pour une couche déposée à 3.5 sccm d'hydrogène. Cette valeur reste un peu élevée pour son utilisation comme couche antireflet dans une cellule solaire. Concernant les propriétés électriques des couches déposées, il a été observé qu'une couche non hydrogéné (0 sccm) de a-SiC présenterait une conductivité de l'ordre de  $10^{-3} - 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , valeur très intéressante. Malheureusement, nous n'avons pas pu réaliser des couches minces très photoconductrices avec les conditions de dépôts utilisées. Le recuit thermique est devenu une étape indispensable dans la fabrication des cellules, à cet effet dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons étudié l'influence du traitement thermique de 500 à 800 °C dans le but d'une part d'améliorer les propriétés de ces couches, et d'autre part de choisir la température optimale de recuit des couches a-SiC:H.

Comme des perspectives pour ces travaux, nous nous proposons d'élaborer des couches basses températures de dépôt et à faibles débits d'hydrogène ( $\leq 1$  sccm) en se basant sur les études antérieures effectuées par le du Laboratoire LPM (équipe CMS) dirigé par le Professeur M. KECHOUANE. Cette procédure de dépôt pourrait donner lieu à l'élaboration des couches de a-SiC : H de très bonne qualité qui conviendraient pour les applications photovoltaïques.

## *Chapitre III:*

### **a-SiC:H déposé par PECVD**

## III.1 Introduction

Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de carbure de silicium amorphe hydrogéné dépendent étroitement de la technique et des paramètres de dépôt. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition PECVD) est la technique la plus utilisée pour l'élaboration des couches minces de carbure de silicium amorphe hydrogéné pour des utilisations dans le domaine photovoltaïque. En effet, cette technique permet d'obtenir des dépôts à des faibles températures ( $< 400$  °C) avec des vitesses de dépôt supérieures à celles atteintes par ces concurrentes.

Dans ce chapitre, nous allons présenter la technique employée pour l'élaboration des couches minces ainsi que les résultats obtenus. Dans un premier temps, nous rappelons la théorie sous-jacente de cette technique de dépôt, ensuite, une présentation du réacteur RF-PECVD utilisé (*Ecole Polytechnique, Laboratoire PMC, Palaiseau, Paris*). Enfin, nous présentons l'ensemble des résultats optiques, structuraux et électriques que nous avons obtenus.

## III.2 Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma(PECVD)

La technique PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) permet de réaliser des dépôts sur des substrats chauffés à des températures relativement basses. En effet, alors qu'en CVD classique l'énergie, nécessaire à la dissociation des espèces gazeuses, est apportée sous forme d'énergie thermique, en PECVD une partie de cette énergie est apportée sous forme d'énergie électrique. La PECVD permet ainsi d'utiliser des substrats à bas coût plus sensibles à la température tout en assurant des vitesses de croissance élevées. La PECVD donne aussi la possibilité de déposer des couches sous- ou sur-stœchiométriques, dont la composition peut être contrôlée, sur des grandes surfaces.

### III.2.1 Le dépôt des couches minces de carbure de silicium par PECVD

Concernant les mécanismes réactionnels menant à la formation des couches minces de a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>H par RF-PECVD, quelques études théoriques de modélisation des réactions au sein d'un plasma SiH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub> ont été menées. En revanche, des expériences de spectrométrie de masse ont permis de mettre en évidence les radicaux présents dans le plasma

[144, 145]. De manière générale, SiH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub> sont les radicaux dominants. Ils peuvent provenir de la dissociation des précurseurs SiH<sub>4</sub> et CH<sub>4</sub> par impact électronique, ou par réaction secondaire de ces mêmes précurseurs avec l'hydrogène H, tel que :



En effet, pour les mécanismes de réaction qui ont lieu en surface, P. Kae-Nune et al. [144] ont montré que pour des faibles régimes (faible puissance de décharge) ( $\leq 5 \text{ W}$ ), les radicaux SiH<sub>3</sub> ont une probabilité de réaction avec la surface du substrat beaucoup plus grande que celle de CH<sub>3</sub>, les radicaux SiH<sub>3</sub> contribuent ainsi à **60%** de la croissance du film. En revanche, pour des puissances plus élevées (**30 W**), les radicaux plus fractionnés (SiH<sub>2</sub>, SiH, Si) jouent un rôle très important dans le dépôt.

### III.2.1.1 Les paramètres influençant sur les propriétés des couches a-SiC:H

Les propriétés du matériau obtenu par dépôt chimique assisté par plasma ne dépendent pas uniquement de la nature du précurseur, de la géométrie du réacteur, de la fréquence excitatrice, de la température du substrat, de la pression de dépôt, mais également du flux du gaz et de la puissance électrique. A ce titre, de nombreux travaux [146-149] ont porté sur l'influence du mélange gazeux, de la dilution d'hydrogène, de la température du substrat et de la puissance de la décharge sur les propriétés de la couche.

On peut distinguer deux régimes de puissance pour lesquels les mécanismes de dépôt sont différents :

- **Régime de faible puissance** : dans ce régime la densité de puissance est faible ( $\leq 300 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) et le carbone est incorporé dans la couche après réaction du méthane avec des radicaux du silane, de sorte qu'il n'y a pas une décomposition primaire du méthane [150, 151]. Ce régime permet l'incorporation du carbone sous la forme de groupes méthyles CH<sub>3</sub>, ce qui confère au matériau de bonnes propriétés semi-conductrices. Le carbone incorporé présente alors une majorité de liaisons Si-C et C-H, ce qui mène à un gap élevé du matériau. Toutefois, le taux de carbone

incorporé dans la couche est dans ce cas limité et dépend essentiellement du rapport  $[\text{CH}_4]/[\text{SiH}_4]$  [150].

- **Régime de forte puissance** : à forte puissance en revanche, les deux précurseurs  $\text{CH}_4$  et  $\text{SiH}_4$  sont dissociés par impact électronique. La composition des couches peut aller de 0 à 100 % de carbone selon le mélange gazeux présent dans le réacteur [152]. Toutefois, dans ce cas le carbone se graphitise ( $\text{sp}^3$ ) par la présence de liaisons C-C de type  $\text{sp}^2$ , ce qui a un impact négatif dans la diminution du gap et dans la détérioration des propriétés de la couche.

### III.3 Description du système de dépôt PECVD

Dans le cadre de ce travail, les couches a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H ont été déposées dans un réacteur RF-PECVD (13.56 MHz) qui se trouve dans le Laboratoire PMC (*Ecole Polytechnique de Palaiseau, Paris*). La **Figure III.1** illustre le schéma synoptique du groupe de dépôt RF-PECVD utilisé pour l'élaboration des couches. Ce groupe est composé essentiellement d'une armoire de gaz, d'une chambre de dépôt, d'un groupe de pompage primaire et secondaire et d'une armoire électrique.

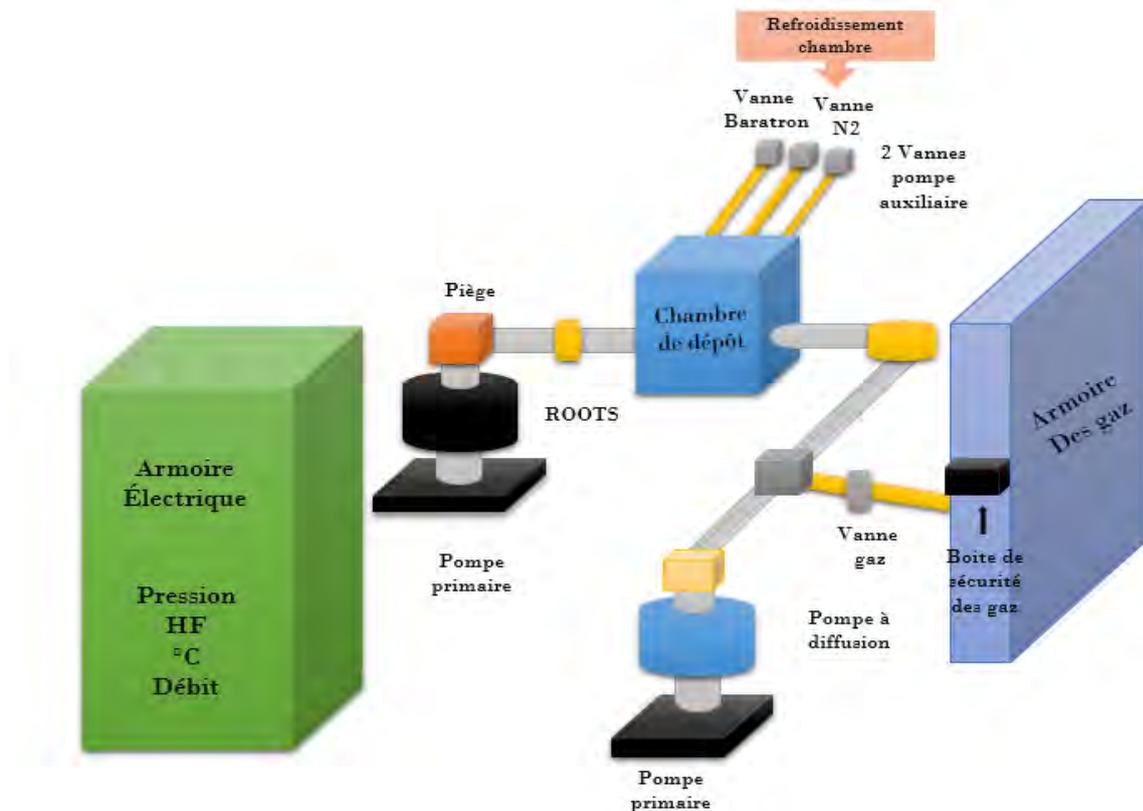


Figure III.1 : Schéma synoptique de la chambre de dépôt PECVD

### III.4 Protocole de dépôt

Avant d'entamer l'étape de dépôt, les substrats sont nettoyés chimiquement avant d'être introduit dans le réacteur RF-PECVD afin que les pollutions de surface ne perturbent pas le processus de dépôt. Ce nettoyage se fait selon le protocole suivant :

- Les substrats (Corning et silicium poli des deux faces) sont plongés dans une solution de piranha, constituée par un mélange chimique de 1 volume d'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) et de 3 volumes d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), pendant 10 min pour l'élimination des contaminants organiques sur la surface du substrat, et sont ensuite rincés à l'eau ultra-pure.
- Décapage dans l'acide fluorhydrique (HF) 5% pendant 10 secondes pour les substrats de silicium afin d'enlever la couche d'oxyde natif. Enfin, les substrats sont rapidement introduits dans le réacteur.

Le temps de transfert entre ce nettoyage et la mise sous vide de l'échantillon doit être réduit (quelques minutes), afin, de prévenir toute nouvelle formation d'oxyde natif en surface. Une fois les substrats nettoyés, ils sont placés dans la chambre de dépôt et le vide secondaire est atteint et la température est réglée à la température de dépôt voulue, nous entamons le dépôt par l'injection des gaz précurseurs, ensuite on démarre le générateur de fréquence (13.56 MHz) qui va créer un plasma à l'intérieur du réacteur et le dépôt du matériau sur le substrat. Après que la durée de dépôt désirée atteinte, on arrête le générateur RF et on ferme l'entrée des gaz ainsi que le chauffage du porte substrat. Après avoir retiré les échantillons, on procède un nettoyage de l'enceinte afin de retirer le dépôt sur les parois, suite à cela, on prépare un autre chargement de substrats pour le prochain dépôt. La **Figure III.2** présente le réacteur RF-PE-CVD du Laboratoire PMC (*Ecole Polytechnique de Palaiseau, Paris*).



**Figure III.2 :** Photographie du réacteur RF-PECVD de l'Ecole polytechnique de Palaiseau, Paris

### III.4.1 Les conditions de dépôt

Le choix des paramètres de dépôt est basé sur les études antérieures relatives au dépôt des couches minces de silicium carboné dans le bâti de dépôt du Laboratoire PMC [153-156]. Les gaz précurseurs utilisés sont le silane ( $\text{SiH}_4$ ) et le méthane ( $\text{CH}_4$ ) avec un débit de 2L/h et sous une pression de 40 mTorr en régime basse puissance (10 W) avec une vitesse moyenne de dépôt de 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ . Les substrats (verre Corning et silicium) sont chauffés à 250 °C. Des couches d'épaisseurs moyennes de 40 nm ont été réalisées, avec une teneur en carbone variable de 5 à 20%, la variation du taux de carbone dans le mélange gazeux ( $[\text{CH}_4] / \{[\text{SiH}_4] + [\text{CH}_4]\}$ ) est réalisée selon un modèle proposé par I. Solomon et al. [153]. L'intérêt de ce régime est de préparer des couches de carbure de silicium amorphe hydrogénées a-Si $_{1-x}$ (CH $_3$ ) $_x$ :H dans des conditions où la puissance délivrée au plasma est inférieure au seuil de la décomposition primaire de méthane  $\text{CH}_4$ . Dans ce régime, le carbone est déposé uniquement via les réactions chimiques avec les radicaux (SiH, SiH $_1$ , SiH $_2$ , SiH $_3$ ,...) produites par la décomposition du  $\text{SiH}_4$  [157]. Les atomes de carbone sont principalement insérés comme des groupes méthyle  $\text{CH}_3$ , le matériau ainsi élaboré, de composition chimique a-Si $_{1-x}$ (CH $_3$ ) $_x$ :H et une teneur de carbone limitée à l'intervalle compris entre 0 et 0.3 [158].

Le **Tableau III.1** résume les débits et les proportions des gaz (silane, méthane) utilisés lors de dépôt pour chaque échantillon.

Echantillon	CH <sub>4</sub> %	Débit CH <sub>4</sub> (sccm)	SiH <sub>4</sub> %	Débit SiH <sub>4</sub> (sccm)
a-Si <sub>0.8</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> :H	80	26.56	20	6.64
a-Si <sub>0.85</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>0.15</sub> :H	74	24.57	26	8.63
a-Si <sub>0.9</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>0.1</sub> :H	63	20.92	37	12.3
a-Si <sub>0.95</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>0.05</sub> :H	40	13.3	60	19.92

**Tableau III.1** : Débits des gaz utilisés lors de dépôt

Afin, d'optimiser tous les paramètres de dépôt (puissance, température, pression et débits des gaz utilisés) d'autres dépôts de a-SiC:H ont été effectués à l'aide d'un bâti RF-PECVD/HWCVD installé au *Laboratoire de Physique des Matériaux et des Nanomatériaux Appliquée à l'Environnement (LaPhyMNE)* rattaché à la *Faculté des Sciences de Gabès en Tunisie*. Il est composé de trois grandes parties : l'unité d'alimentation et de commande, l'unité de croissance et les sources de gaz. Ce bâti de croissance est constitué de trois chambres dont deux pour le dépôt, et une pour le chargement de l'échantillon (**Fig. III.3**).



**Figure III.3** : Unité de croissance : chambre de changement (1) chambre de dépôt par RF-PECVD (2) chambre de dépôt par HWCVD (3)

Le tableau III.2 résume les conditions de dépôt, utilisés pour cette série échantillons.

Conditions	T9S1	T9S2
Débit CH <sub>4</sub> (sccm)	10	5
Débit SiH <sub>4</sub> (sccm)	10	5
Débit H <sub>2</sub> (sccm)	20	20
Température de dépôt (°C)	300	300
Puissance (W)	10	10
Durée du dépôt (min)	15	15

Tableau III.2. Conditions de dépôts utilisés

## III.5 Caractérisation des couches élaborées

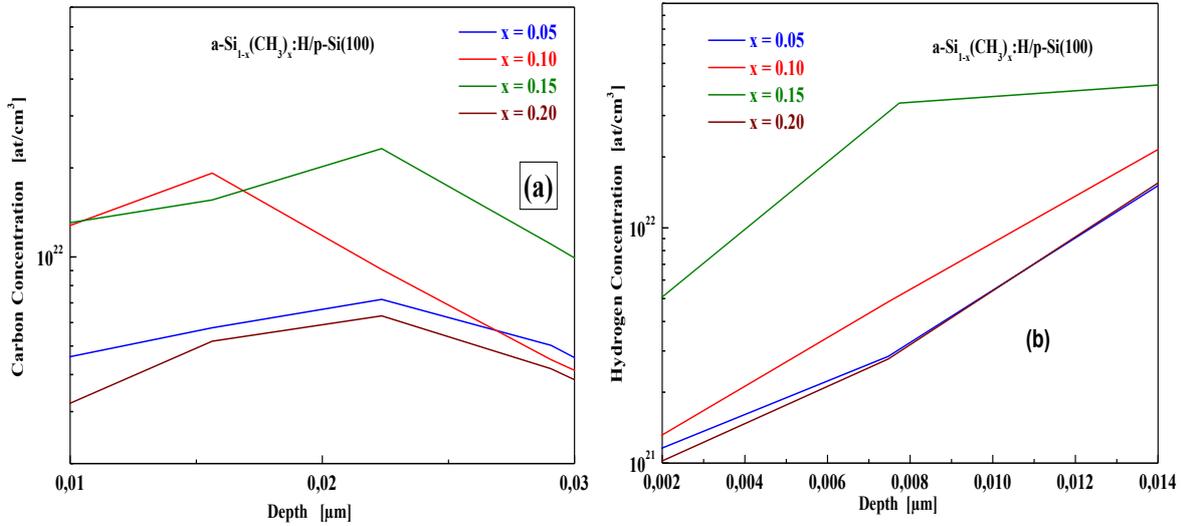
### III.5.1 Caractérisation Structurale

#### III.5.1.1 Analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

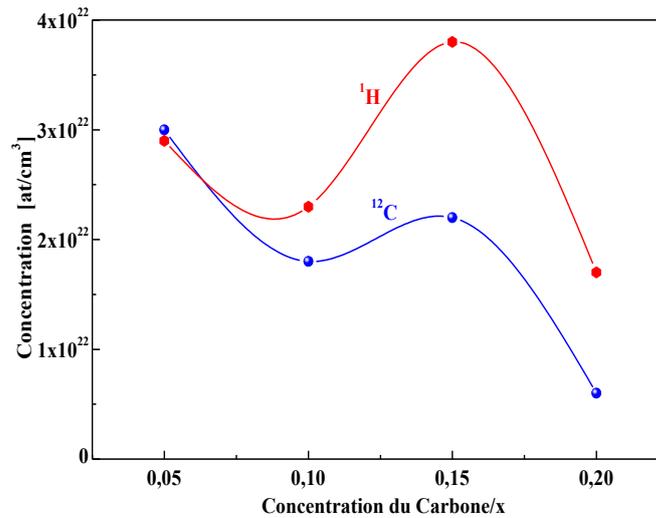
Nous avons utilisés un spectromètre de masse des ions secondaires (SIMS) (**Cameca IMS 4FE7, CRTSE-Alger**) pour caractériser les couches minces déposées. L'utilisation de cette technique, permet de déterminer les concentrations des éléments dans les couches élaborés et surtout pour déterminer la concentration réelle du carbone. En utilisant le SIMS dynamique avec une source d'ions primaires Cs<sup>+</sup> d'énergie +10 keV pour les éléments Silicium (<sup>28</sup>Si) et Carbone (<sup>12</sup>C). Le tracé du profil de concentration en fonction du temps d'érosion nous a permis de déterminer les concentrations des différents constituants de l'alliage Si-C (**Tableau III.3**).

Les **Figures III.4(a)** et **III.4(b)** illustrent les profils SIMS en profondeur du carbone et d'hydrogène présents respectivement dans les couches de a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H élaborées. Comme nous pouvons le voir dans la **Figure III.5**, la concentration d'hydrogène est plus élevée que celle de carbone, résultat corroboré par la présence d'hydrogène dans SiH<sub>4</sub> et CH<sub>4</sub>. Les concentrations diminuent dans le même ordre de grandeur et augmente ensuite

pour atteindre une valeur optimale correspondant à  $2 \cdot 10^{22}$  et  $3.8 \cdot 10^{22}$  at/cm<sup>3</sup>, respectivement de carbone et d'hydrogène .



**Figure III.4 :** Profil SIMS en profondeur de carbone (a), et de l'hydrogène (b) des couches minces de a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H

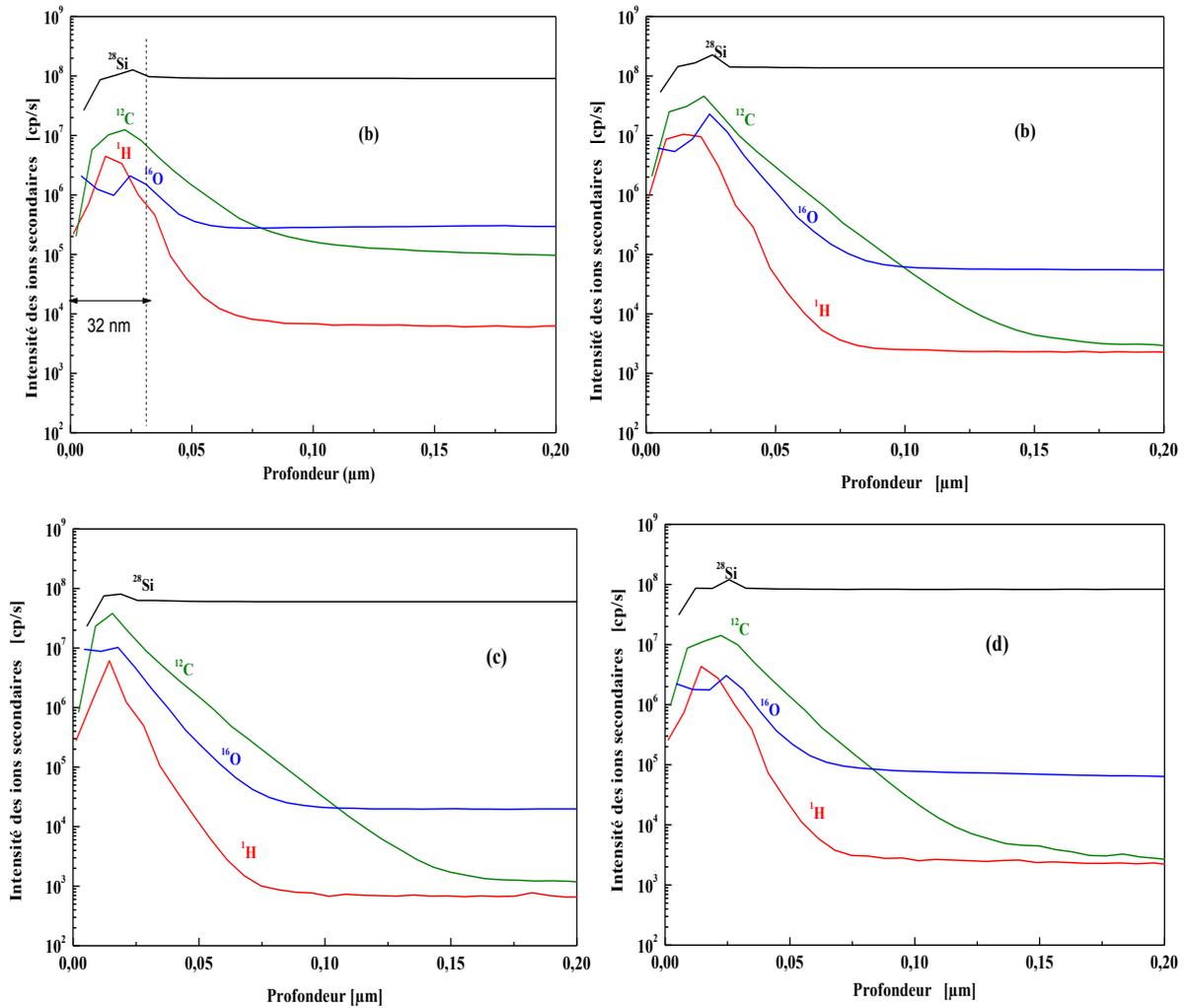


**Figure III.5 :** Variation de la concentration de l'hydrogène et du Carbone mesuré par le SIMS en fonction de la concentration du carbone injecté

Les **Figures III.6(a), (b), (c), (d)** représentent les intensités des ions secondaires des différents éléments présents dans la couche en fonction de la profondeur. La forme du profil est probablement due à la faible épaisseur des couches préparées (de l'ordre de 40 nm). Le signal apparait élevé pour les trois éléments : Si, C, H dans les couches de a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>: H

montrant la présence de l'oxygène (O) avec une intensité plus importante ; due probablement à l'oxydation de la couche par l'oxygène présent dans la chambre de dépôt.

Le calcul du rapport d'intensité ( $[Si] / [C] + [Si]$ ) pour chaque échantillon donne des valeurs légèrement supérieures à celles déterminées expérimentalement par les rapports des gaz utilisés et ceci pour chaque couche. Cette différence est attribuée au rendement d'ionisation des éléments Si et du C, qui n'est pas le même.



**Figure III. 6 :** Profil SIMS des couches minces :**(a)**  $a\text{-Si}_{0.8}(\text{CH}_3)_{0.2}\text{H}$ ,  
**(b)**  $a\text{-Si}_{0.85}(\text{CH}_3)_{0.15}\text{H}$ , **(c)**  $a\text{-Si}_{0.9}(\text{CH}_3)_{0.1}\text{H}$  **(d)**  $a\text{-Si}_{0.95}(\text{CH}_3)_{0.05}\text{H}$

Le **Tableau III. 3** résume les concentrations des différents constituants de l'alliage Si-C déterminées par SIMS dynamique.

Echantillon	Concentration de carbone	[Si] / [C] + [Si]	Alliage a-Si <sub>1-x</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> :H	<sup>12</sup> C (at/cm <sup>3</sup> )	<sup>1</sup> H (at/cm <sup>3</sup> )
E251113	0.20	0.92	a-Si <sub>0.92</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>0.08</sub> :H	6 10 <sup>21</sup>	1.7 10 <sup>22</sup>
E271113	0.15	0.86	a-Si <sub>0.86</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>0.14</sub> :H	2.2 10 <sup>22</sup>	3.8 10 <sup>22</sup>
E281113	0.10	0.66	a-Si <sub>0.66</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>0.34</sub> :H	1.8 10 <sup>22</sup>	2.3 10 <sup>22</sup>
E291113	0.05	0.88	a-Si <sub>0.88</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>0.34</sub> :H	3 10 <sup>22</sup>	2.9 10 <sup>22</sup>

**Tableau III.3.** Débits des gaz et structure des couches minces élaborées par RF-PECVD à faible régime de puissance

### III.5.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Afin d'identifier la nature des liaisons chimiques présentes dans les couches élaborées, nous avons déposé des couches de a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H sur des substrats de Si poli des deux faces pour la mesure en spectroscopie d'absorption infrarouge en utilisant un appareil de type *Thermo-Nicolet Nexus 670 (CRTSE, Alger)*. Les spectres d'absorption infrarouges mesurés sur l'intervalle 400 - 4000 cm<sup>-1</sup> sont représentés sur la **Figure III.7**. L'attribution des pics a été réalisée de la manière suivante :

- Dans la région de 2800 - 3000 cm<sup>-1</sup>, deux bandes sont apparues autour de 2820 cm<sup>-1</sup> correspond au mode symétrique de la liaison CH<sub>3</sub> et à 2890 cm<sup>-1</sup> correspond au mode antisymétrique de la liaison CH<sub>3</sub> [158].
- Un pic vers 1590 cm<sup>-1</sup> correspondant au mode d'élongation aromatique (aromatic stretching) des liaisons C=C [159], avec une intensité qui augmente à l'égard de l'augmentation de la concentration en carbone (% at. C).
- Une région caractéristique autour 1200 - 1500 cm<sup>-1</sup> caractéristique des modes de Si-CH<sub>3</sub> qui sont le mode symétrique entre 1235 - 1280 cm<sup>-1</sup> et le mode correspondant au mode de déformation antisymétrique à 1400 cm<sup>-1</sup> [159-161].
- La bande autour de 780 cm<sup>-1</sup> correspondant au mode d'élongation (stretching) de la liaison SiC plus intense pour l'échantillon préparé à 15% de carbone [162]. La croissance d'une seconde bande de SiC autour de 1100 cm<sup>-1</sup> confirme l'incorporation du carbone sous forme des groupes de méthyle [158].

- Une bande autour de 630  $\text{cm}^{-1}$  lié au mode balancement de la liaison Si-H<sub>2</sub> [163].
- En revanche, le pic correspond au liaison Si-H en mode d'élongation positionnées à 2010  $\text{cm}^{-1}$  pour  $x = 0.10 - 0.15$ , et à 2080  $\text{cm}^{-1}$  pour  $x = 0.20$ .

Une modification de la forme du spectre avec l'augmentation de la concentration de carbone dans la couche a été observée. Toutes les bandes carbonées (C=C, Si-CH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>) augmentent pratiquement en intensité avec l'augmentation de la quantité de carbone dans la couche. Ce résultat est attendu vue que l'augmentation de la quantité de carbone favorise la formation de liaisons carbonées au détriment d'autres liaisons. En effet, l'intensité de la bande autour de 2000  $\text{cm}^{-1}$  change sa position avec l'augmentation de la concentration de carbone. Ce shift déjà rapportés dans la littérature [158], suggère son attribution à l'apparition de nanovides autour des groupes de méthyle, l'hydrogène étant de préférence incorporé à la surface de ces nanovides. Dans ce cas, on peut s'attendre à ce que le carbone soit incorporé dans le matériau, comme un atome coordonné avec un atome silicium (Si-C), soit coordonné avec un seul atome de Si et trois atomes d'hydrogène (groupes Si-CH<sub>3</sub>) où avec trois atomes d'hydrogène (CH<sub>3</sub>). Dans l'ensemble, les données infrarouges confirment l'incorporation du carbone comme des groupes de méthyle [158].

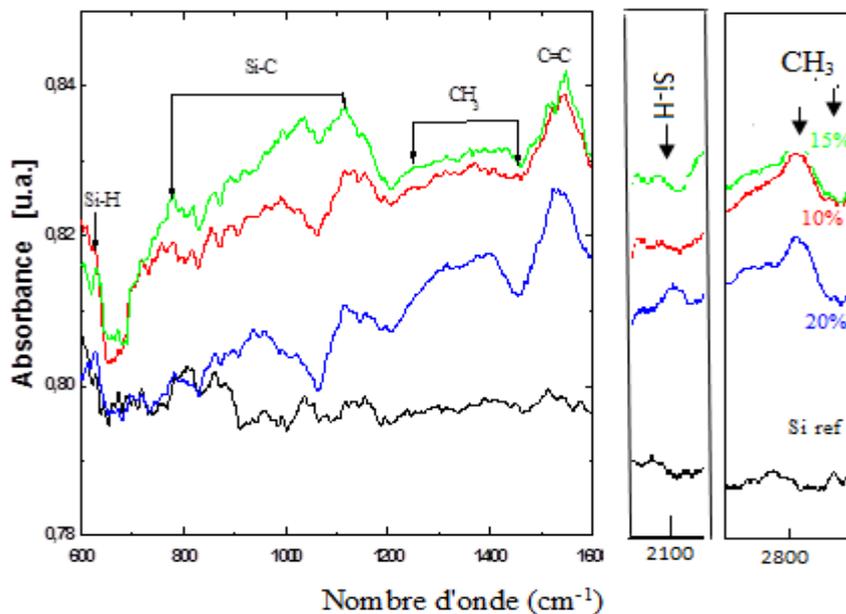
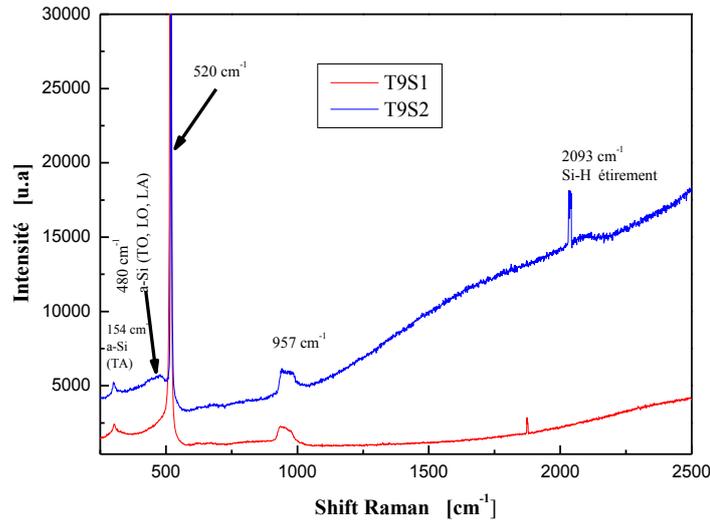


Figure III.7 : Spectre FTIR des échantillons  $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{H}$  élaborés à différentes concentrations de carbone

### III.5.1.3 Analyse par spectroscopie Raman

La **Figure III.8** illustre les mesures de spectroscopie Raman des couches minces a-SiC:H déposées par RF-PECVD à des différents débits de méthane(CH<sub>4</sub>) et de silane (SiH<sub>4</sub>), avec une dilution de 50%. L'allure générale des deux spectres est presque identique, la seule différence notable est l'absence du pic à 2000 cm<sup>-1</sup> qui n'apparaît que dans le spectre de l'échantillon T9S2. La bande à 480 cm<sup>-1</sup> est associée au mode transversal optique du silicium amorphe (a-Si) alors que le pic aigu à 520 cm<sup>-1</sup> est caractéristique du silicium monocristallin [164, 165]. Le deuxième ordre de vibration Si-Si spécifique du silicium se traduit par un large bande située autour de 950-990 cm<sup>-1</sup> [164]. Le pic à 2093 cm<sup>-1</sup> est attribué à la liaison d'étirement (Stretching) Si-H alors que la présence d'une large bande dans le spectre de l'échantillon T9S2 révèle la nature amorphe du matériau déposé.



**Figure III.8 :** Spectre Raman des échantillons T9S1 et T9S2

### III.5.1.4 Analyse chimique élémentaire (EDS)

L'analyse chimique effectuée sur une couche mince de a-Si<sub>0.8</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>0.2</sub>H par un microscope électronique à balayage (*JEOL 6610LA*), muni d'un système d'analyse des éléments chimiques dit par dispersion d'énergie (EDS) du laboratoire de microscopie électronique et sciences des matériaux (USTO), la **Figure III.9** révèle la présence d'atomes de silicium et de carbone dans les proportions : Si (75.34%) et de C (24.66%) pour une couche mince de a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>: H élaborée avec 80% de CH<sub>4</sub> et 20% de SiH<sub>4</sub> (H n'est pas détectable par EDS). Cette technique d'analyse ne permet pas une mesure précise de la

concentration réelle en carbone dans la couche car elle intègre le carbone de contamination en surface. Toutefois, les variations relatives de la concentration en carbone des différents échantillons analysés donnent des informations sur le procédé de dépôt.

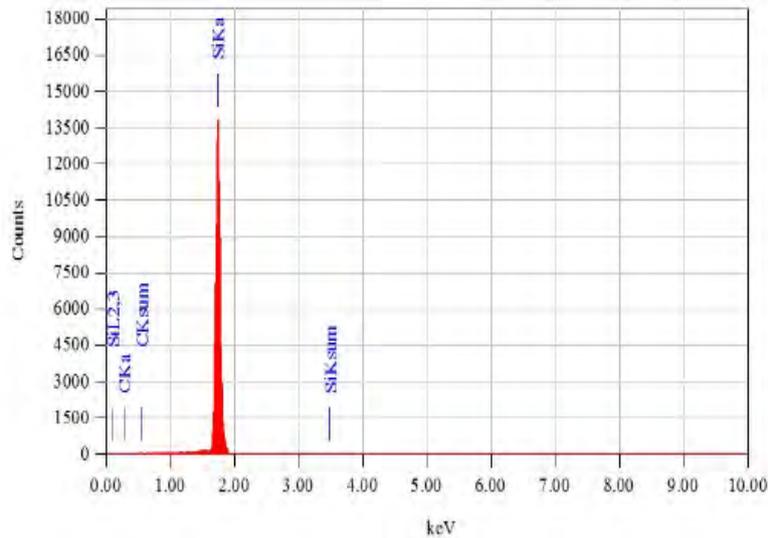


Figure III.9 : Spectre SEM-EDS de l'échantillon *a*-Si<sub>0.8</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>0.2</sub>:H

### III.5.1.5 Imagerie par microscopie à force atomique (AFM)

Nous avons procédé à une caractérisation morphologique des couches minces de *a*-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H au moyen de la microscopie à force atomique. L'image topographique de la surface est obtenue en enregistrant la déflexion du micro-levier en fonction de la position horizontale donnée par le système de balayage piézoélectrique. Un rayon laser est dirigé sur le dos de la pointe, où il se réfléchit, pour aller frapper le détecteur. Le rayon laser est initialement positionné au centre du photodétecteur. Les interactions entre la pointe et l'échantillon induisent un déplacement vertical du micro-levier et en conséquence une déflexion du rayon laser. Cette déflexion génère une différence de courant dans les photodétecteurs qui pilote une boucle d'asservissement modulant la tension de balayage verticale appliquée au piézoélectrique. Le couple différence de courant et tension appliquée au piézoélectrique permet alors la réalisation d'images. Cette image est obtenue par AFM de type (*JEOL JSPM 5200*) du laboratoire de microscopie électronique et sciences des matériaux (USTO).

La Figure III.10 montre une image AFM d'une couche *a*-Si<sub>0.8</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>0.2</sub>:H déposée sur un substrat de Si. Cette image met en évidence une surface lisse de 10 nm x 10 nm avec un défaut apparaissant sur la surface en raison d'une formation de clusters durant le dépôt de films.

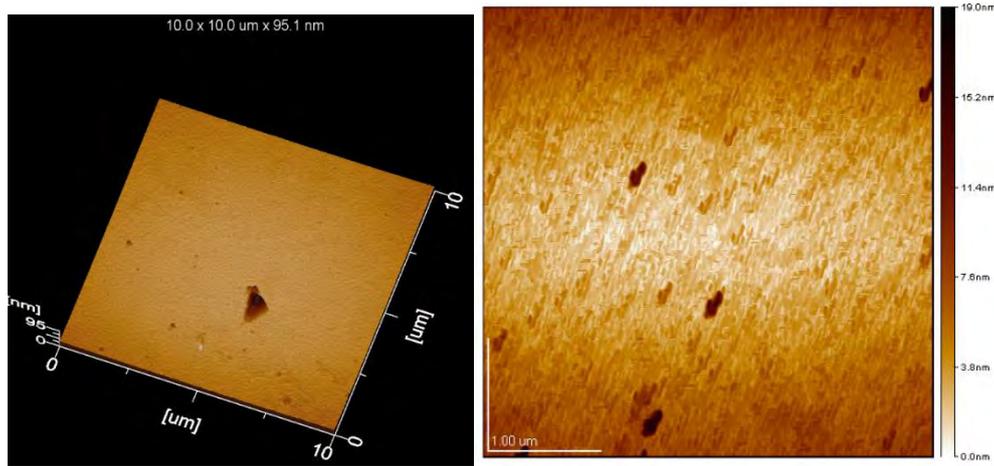


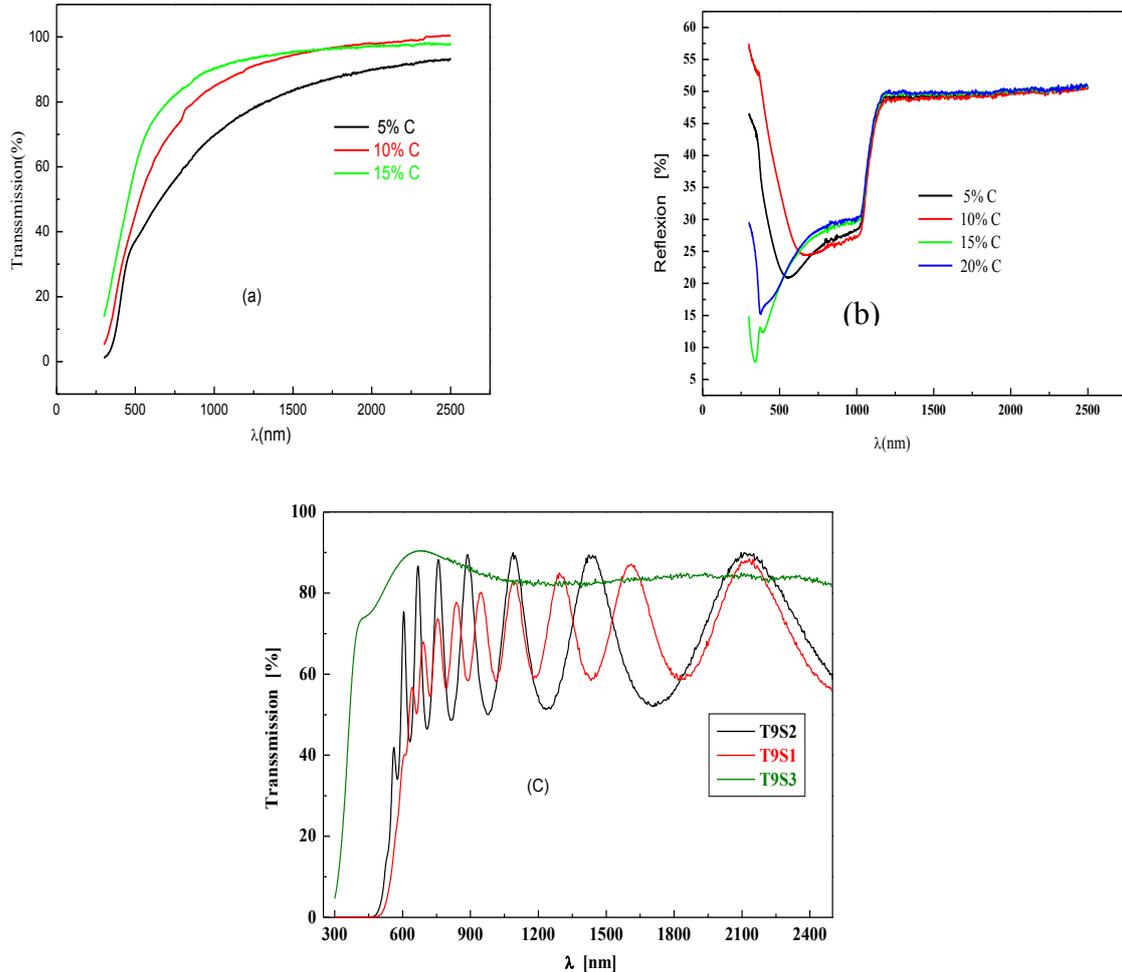
Figure III.10 : Image AFM de l'échantillon  $a\text{-Si}_{0.8}(\text{CH}_3)_{0.2}$  : déposé sur le substrat Si

### III.5.1.6 Détermination des paramètres optiques

#### a) Spectrophotométrie UV-visible-proche infrarouge

Pour cette série d'échantillons élaborés, nous avons utilisé un spectromètre UV-visible-proche infrarouge dans la gamme 300-2500 nm (*CARY 500 - VARIAN-CRTSE, Alger*) pour la mesure des coefficients de réflexion R et de transmission T des couches déposées sur des substrats transparents de verre Corning. Les Figures III.11(a), (b) et (c) présentent les spectres de transmission et de réflexion des couches élaborées ainsi que les spectres de transmission des échantillons T9S1, T9S2 et T9S3, respectivement. L'échantillon préparé avec 5%at. C montre une transmittance relativement inférieure dans la gamme 500 - 2500 nm. Ces spectres mettent en évidence une variation significative de la transmittance en fonction de la concentration du carbone (% at.C), avec une forte transmission pour l'échantillon préparés avec 15% de carbone. Contrairement aux spectres de réflexion, tous les spectres sont presque superposés. D'autre part, nous notons l'absence des franges d'interférence dans la région de grande longueur d'onde. Ces derniers sont dus aux réflexions multiples au niveau des interfaces film/substrat et film/air. Il faut rappeler que ces franges d'interférence n'apparaissent que lorsque l'interface film/air est parfaitement lisse, alors qu'en présence de clusters en surface, la lumière sera diffusée au lieu d'être réfléchi. Par conséquent, nous pouvons conclure que la surface des couches n'est pas totalement lisse, ce résultat est ainsi corroboré avec l'imagerie AFM (Fig. III.10) qui révèle l'absence des clusters sur la surface du la couche analysée. Un autre raison expliquant l'absence des franges d'interférence réside dans la faible épaisseur des couches élaborées, de l'ordre de 40 - 70 nm.

La **Figure III.11(c)** présente les spectres de transmission des échantillons T9S1, T9S2 élaborés par RF-PECVD et T9S3 élaboré par HWCVD. Nous notons la présence des franges d'interférences dans la région des grandes longueurs d'onde sur les spectres des échantillons T9S1, T9S2 alors qu'elles sont absentes dans celui de T9S3.



**Figure III.11 :** Spectres des couches élaborées : **(a)** transmission  $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{H}$ , **(b)** réflexion de  $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{H}$ , **(c)** transmission de T9S1 , T9S2, T9S3

Les **Figures III.12(a)** et **(b)** illustrent la variation de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  des échantillons T9S1 et T9S2, la valeur du gap optique ( $E_g$ ) est déduite de l'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des énergies pour une absorption nulle.

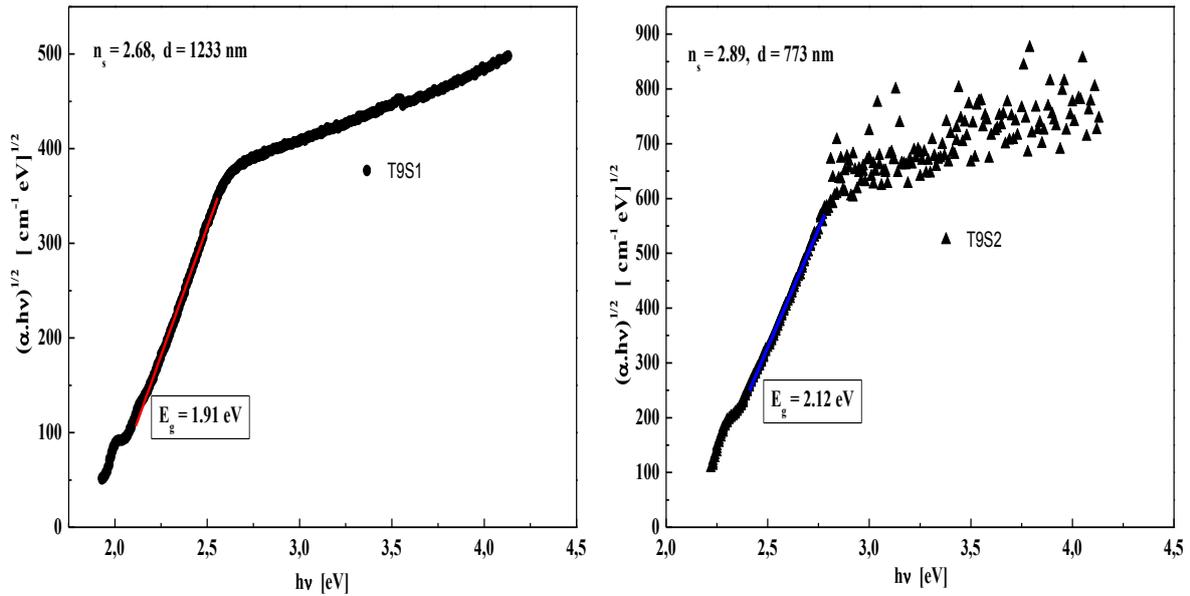
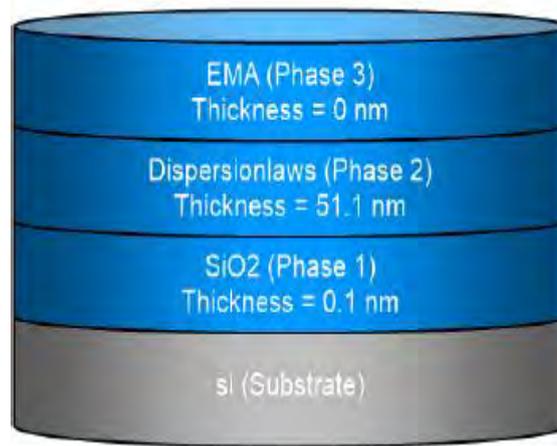


Figure III.12 : Variation de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  des échantillons T9S1 et T9S2

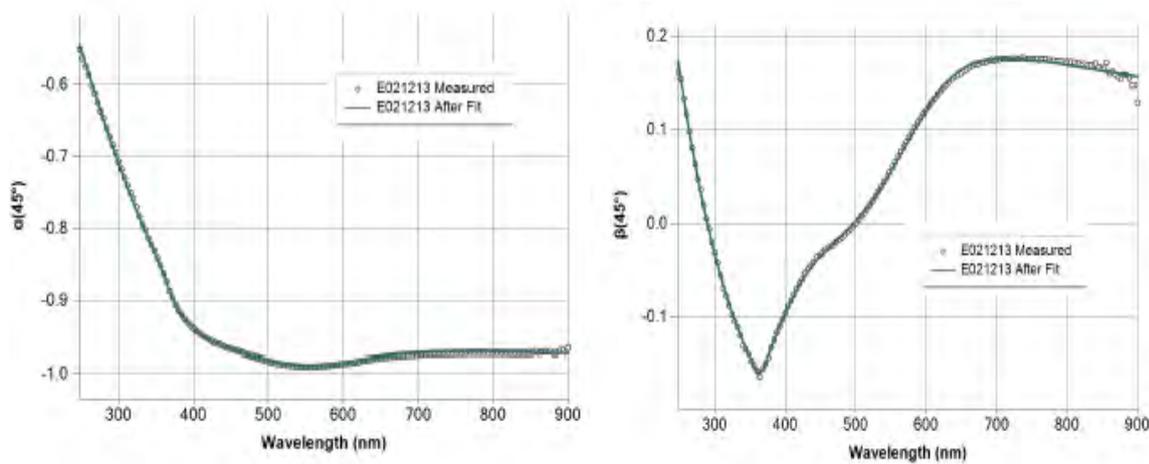
#### a) Ellipsométrie spectroscopique

Nous avons procédé à des mesures par ellipsométrie spectroscopique en utilisant un ellipsomètre de type *Semilab-Spectroscopic Ellipsometry Analyzer – SEA (LPM, USTHB)* sur la gamme 200 - 900 nm. Pour cela, nous avons supposé que les couches étudiées sont homogènes et isotropes à l'échelle microscopique, en considérant une couche superficielle de quelques nm (9 nm) composée de 50% de vide et comme substrat (Si(100)). Nous avons également considéré une couche d'oxyde natif, d'épaisseur de l'ordre de quelque nm a été formée sur le surface de substrat de silicium et nous avons fixé une couche composée de 90% de la couche déposée, comme l'indique la **Figure III.13**. En effet, ce modèle est bien approprié pour la détermination des paramètres optiques des semi-conducteurs. Il est donc, adapté pour la caractérisation des couches que nous avons élaborées. Le spectre expérimental est modélisé au moyen d'une simulation itérative qui permet, d'ajuster les paramètres du modèle à partir de la loi de **Tauc-Lorentz** pour l'estimation du gap et de l'épaisseur de la couche.



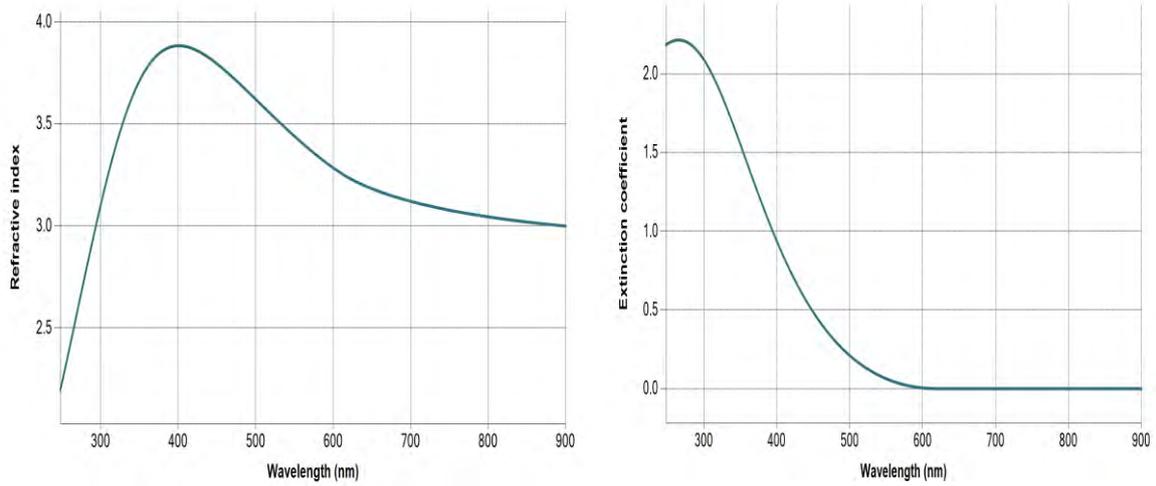
**Figure III.13 :** *Modèle optique de la couche a-Si<sub>0.8</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>0.2</sub>H*

La **Figure III.14** montre les mesures expérimentales d'ellipsométrie et la modélisation en lignes discrètes et continues, respectivement, des  $\alpha$  ( $\tan\psi$ ) et  $\beta$  ( $\cos\Delta$ ) en fonction de la longueur d'onde pour la couche a-Si<sub>0.8</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>0.2</sub>H.



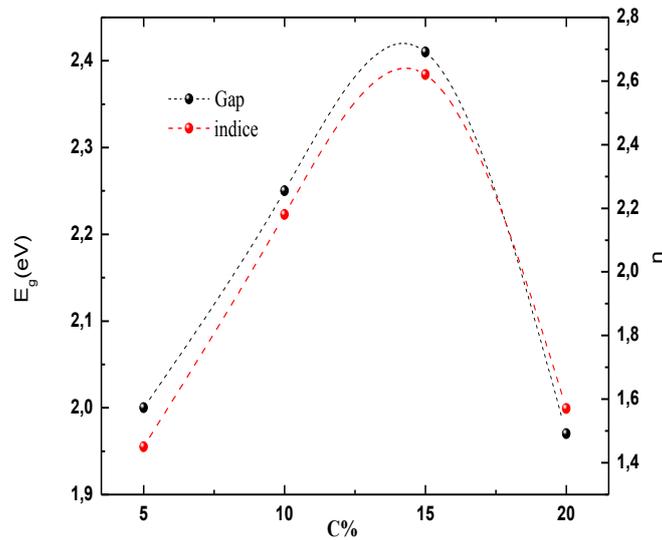
**Figure III.14 :**  $\alpha$  ( $\tan\psi$ ) et  $\beta$  ( $\cos\Delta$ ) en fonction de la longueur d'onde pour la couche a-Si<sub>0.8</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>0.2</sub>H

Les évolutions de l'indice de réfraction ( $n$ ) et du coefficient d'extinction ( $k$ ) de la couche a-Si<sub>0.8</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>0.2</sub>H en fonction de la longueur d'onde sont représentées sur la **Figure III.15**.



**Figure III.15 :** *Variation de l'indice  $n$  et du coefficient  $k$  des alliages  $a\text{-Si}_{0.8}(\text{CH}_3)_{0.2}\text{:H}$  mesurés en fonction de la longueur d'onde*

Les variations du gap optique et de l'épaisseur sont tracées en fonction de la concentration de carbone (% at.C) sur la **Figure III.16**. La valeur du gap optique varie linéairement de 2 à 2.41 eV avec l'augmentation de la concentration de carbone de 5% à 15%. Nos résultats sont en accord avec les résultats trouvés pour des couches de *a*-SiC:H élaborés à différents taux de carbone [166-168].



**Figure III.16 :** *Évolution du gap optique et de l'indice de réfraction des couches en fonction de la concentration de carbone (% at. C)*

Selon **Robertson**, lorsque les concentrations en carbone sont de plus en plus élevées, il y'a une diminution importante des hybridations  $sp^2$  (structure graphite), qui sont progressivement remplacés par  $sp^3$  (structure diamant/silicium). Par conséquent, une augmentation du gap optique a été observé [169].

Selon **I. Solomon**, dans le régime de faible puissance, le carbone est incorporé sous forme de groupes méthyle  $-CH_3$ , forçant ainsi l'hybridation  $sp^3$  dans le matériau [150], ce qui entraîne, des gaps optiques pouvant atteindre des valeurs élevées jusqu'à 40% at.C.

Dans le cas de notre matériau, le gap optique augmente jusqu'à à une valeur de carbone de 15% at.C, ensuite il décroît. Cela peut être dû la présence d'une certaine proportion des hybrides  $sp^2$  (graphite) responsable à la diminution du gap optique.

Les mesures de l'indice de réfraction ( $n$ ) révèle une évolution comparable à celle du gap, qui augmente avec l'augmentation de la concentration de carbone, il atteint une valeur de 2.62 pour 15% at. C, ensuite diminue pour atteindre une valeur de 1.57 pour 20% at.C. Ces résultats ne concordent pas avec ceux obtenus par **J. Stropoulos** et **G. Wieser**, qui ont montré que l'indice de réfraction diminue drastiquement à mesure que la teneur en carbone dans les films augmente. [170].

Le **Tableau III.4** résume les valeurs du gap optique, de l'indice et de l'épaisseur pour chaque concentration de carbone.

Echantillon	Concentration du Carbone	Epaisseur [nm]	n	Eg [eV]
E251113	0.20	51.1	1.57	1.97
E271113	0.15	29.4	2.62	2.41
E281113	0.10	74.8	2.18	2.25
E291113	0.05	43.6	1.45	2.00

**Tableau III.4.** Valeurs du gap optique, de l'indice de réfraction et de l'épaisseur obtenues pour chaque échantillon

### III.5.1.7 Caractérisation électrique

#### a) Conductivité électrique

La conductivité électrique est un paramètre capital dans la détermination de la qualité des couches minces surtout celles destinées pour des applications électroniques et photovoltaïques.

Dans ce travail, nous avons effectué des mesures de conductivité électrique sous obscurité et sous éclairage sur une série d'échantillon préparés à différentes concentrations de carbone. Ces mesures sont réalisées dans un cryostat sous vide secondaire de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar après un recuit à 150 °C pendant 30 min suivant un protocole développé au sein de l'Equipe "Couches Minces et Semiconducteurs" du Laboratoire de Physique des Matériaux de l'USTHB (Voir Annexe). La mesure est réalisée de la température ambiante jusqu'à 150 °C.

La Figure III.17 montre les variations de la conductivité sous obscurité ( $\sigma_d$ ) et sous éclairage ( $\sigma_{ph}$ ), en représentation Arrhenius, pour les échantillons préparés à différentes concentrations de carbone : 5% ,15% et 20%.

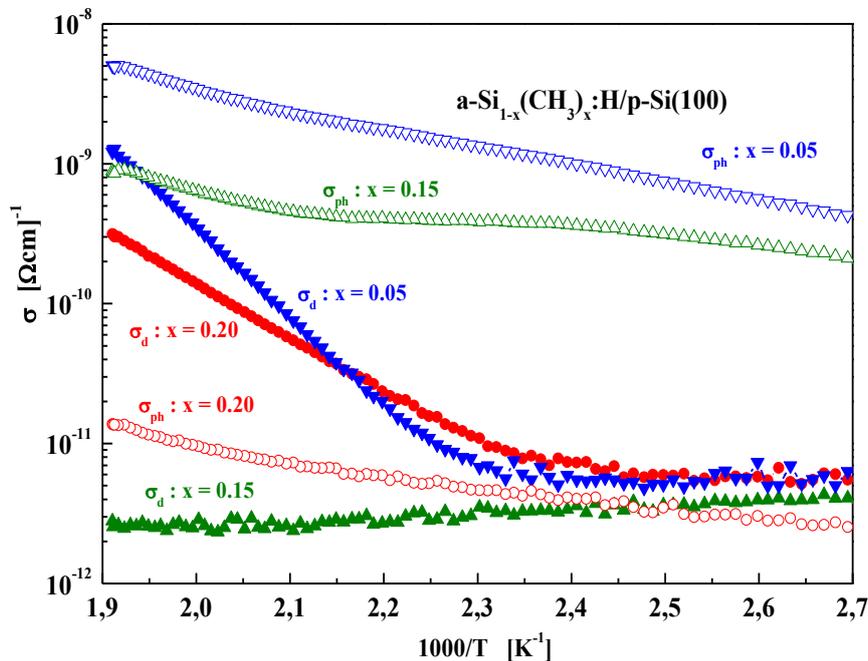


Figure III.17 : Variation de la conductivité électrique sous obscurité et sous éclairage des échantillons  $a-Si_{1-x}(CH_3)_x:H$  préparés à différentes concentrations de carbone, dans la représentation d'Arrhenius

La conductivité sous éclairage dans la représentation d'Arrhenius présente une partie linéaire. Cependant, la conductivité sous obscurité, présente une linéarité uniquement dans la gamme des hautes températures. Néanmoins, Les deux conductivités présentent une variation importante avec la diminution de la teneur en carbone (%at.C). L'échantillon préparé avec 5% C, présente les meilleures valeurs de la conductivité sous obscurité et de la photoconductivité sont respectivement,  $10^{-9}$  à  $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  et  $10^{-10}$  à  $10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons enregistré, que la photoconductivité ( $\sigma_{\text{ph}}$ ) diminue d'une décade pour les concentrations de carbone  $\geq 20\%$ .

En conclusion, nous constatons, que les valeurs de la conductivité sous obscurité et de la photoconductivité restent très faibles par comparaison avec celles des couches de a-SiC:H élaborés par RF-PECVD [171, 172].

### III.6 Conclusion

La première partie du chapitre a porté sur une description des mécanismes réactionnels menant à la formation des couches minces de a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H par RF-PECVD basé sur des études théoriques de modélisation des réactions au sein d'un plasma SiH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>. La deuxième partie a été consacrée à une description détaillée du groupe de dépôt RF-PECVD du Laboratoire PMC (*Ecole Polytechnique de Palaiseau, Paris*) ainsi que le bâti RF-PECVD/HWCVD du *Laboratoire de Physique des Matériaux et des Nanomatériaux appliquée à l'Environnement (LaPhyMNE)* de la *Faculté des Sciences de Gabès (Tunisie)*, avec une présentation des conditions expérimentales utilisées lors de l'élaboration des couches. Quant à la troisième partie, elle a été consacrée à la présentation des résultats expérimentaux obtenus à partir des techniques de caractérisations structurales, optiques, physicochimiques et électriques que nous avons utilisées.

Les perspectives ébauchées dans ce chapitre concernent la nature flexible de ces matériaux élaborés par RF-PECVD, qui déposés en couches minces présentent de nombreux atouts pour des applications photovoltaïques. Son indice de réfraction ajustable en fait est un bon candidat pour les couches et les multicouches antireflets.

***Chapitre IV***  
***Applications photovoltaïques***  
***du  $\alpha$ -SiC:H***

## IV.1 Introduction

Pour l'obtention de cellules solaires de hautes performances, le phénomène de recombinaison de porteurs minoritaires doit être limité au maximum. C'est dans cette optique, que plusieurs matériaux ont été utilisés pour la passivation de cellules solaires. Parmi ces matériaux, il y a le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) à croissance thermique [173] et le silicium amorphe oxydé (a-SiO<sub>x</sub>) [174]. Par la suite, le nitrure de silicium hydrogéné ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ) déposé par PECVD [175, 176] a été utilisé dans la passivation des cellules solaires mono et multi-cristallines. L'hydrogène contenu dans les couches  $\text{SiN}_x\text{:H}$  peut diffuser lors de l'étape de recuit des contacts dans la cellule et permettre de passiver certains défauts électriquement actifs (impuretés métalliques, défauts étendus,...). L'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [177, 178] est ainsi un bon candidat dans la passivation des cellules solaires multi-cristallines. Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) [179, 180] a été utilisé en couche ultramince pour la passivation des cellules solaires à hétérojonction. Actuellement, la passivation par le carbure de silicium amorphe (a-SiC:H) [181,182] est une exigence clé dans l'optimisation des performances des cellules solaires. On peut citer aussi d'autres matériaux sous forme d'empilement de couches minces tels que : a-Si : H/  $\text{SiN}_x\text{:H}$  [183],  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-SiC}_x$  [184] et  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-SiN}_x$  [185]. Et Afin de diminuer les pertes optiques correspondent aux photons réfléchis, l'utilisation d'une couche antireflet (CAR) s'est imposée. C'est dans ce contexte que plusieurs matériaux ont été utilisés comme CAR notamment le nitrure de silicium  $\text{SiN}$  [186,187], l'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) [188], l'oxynitrure de silicium  $\text{SiON}$  [189], l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) [190] et l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [191]. Tous ces matériaux ont leurs avantages et inconvénients. Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les couches de carbures de silicium amorphe hydrogéné déposées soit par pulvérisation ou par PECVD présentent des propriétés intéressantes pour les applications photovoltaïques.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la passivation d'une cellule solaire au silicium monocristallin par une couche mince de a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H déposée par RF-PECVD en faisant varier la concentration de carbone. A la fin de ce chapitre, nous avons essayé d'utiliser la couche de carbure silicium amorphe hydrogéné (d'a-SiC:H) déposé par pulvérisation en tant que couche antireflet dans les cellules solaires au silicium cristallin.

## IV.2 Passivation de la cellule solaire par $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{H}$

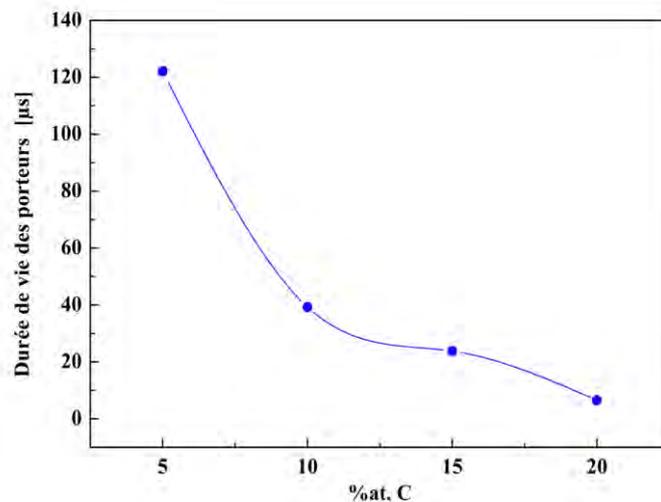
La surface des cellules solaires est une source de recombinaison importante à cause des nombreux défauts cristallins présents liés à la discontinuité du cristal. L'introduction d'une couche de carbure de silicium ( $a\text{-SiC:H}$ ) permet de passiver une grande partie de ces défauts.

### IV.2.1 Mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires

Les mesures de la durée de vie des porteurs minoritaires ont été effectuées sur des plaquettes de silicium type n (CZ surfaces polies, résistivité 1-10  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) sur lesquelles un dépôt de  $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{H}$  par RF-PECVD a été effectué sur les deux faces du substrat en faisant varier la concentration du carbone. Le dépôt sur les deux faces a pour but d'obtenir des structures symétriques, et donc une vitesse de recombinaison équivalentes sur les deux faces.

La durée de vie effective des porteurs a été mesurée par la méthode QSSPC (Quasi-Steady-State Photoconductance), en utilisant un appareil de type Tester WCT-120 de Sinon Consulting (CRTSE–Alger).

La **Figure IV.1** représente la variation de la durée de vie des porteurs minoritaires en fonction de la concentration de carbone pour un taux d'injection de  $10^{15}$   $\text{at}/\text{cm}^3$  correspond à 1 soleil.

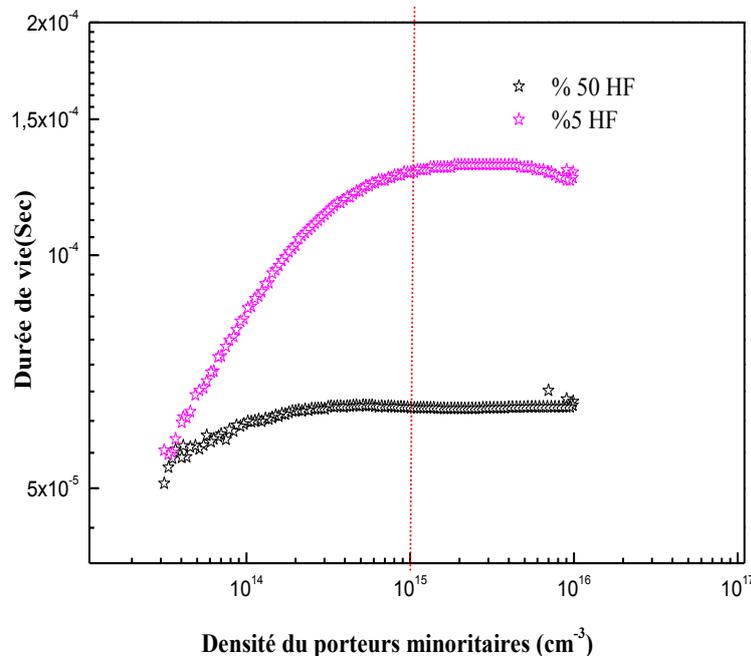


**Figure IV.1 :** Evolution de la durée de vie des porteurs minoritaires pour les couches  $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{H}$  en fonction de la concentration du carbone et pour un taux d'injection de  $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$

On remarque, que la durée de vie diminue avec l'augmentation de la concentration de carbone, où elle atteint une valeur de 121  $\mu\text{s}$  pour une concentration de carbone de 5% et ne dépasse pas la valeur de 6.5  $\mu\text{s}$  pour une couche dont la concentration est de 20%. En conséquence, une meilleure passivation est obtenue pour des faibles teneurs en carbone. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par A. Gaufres et al. [190], où ils ont observé que la densité de défauts augmente avec l'augmentation de la concentration de carbone (%C) et vis-versa. Cette augmentation du taux de carbone entraîne une diminution des liaisons Si-Si et Si-H. Les atomes d'hydrogène contenu dans le silicium qui sont responsables de la saturation des liaisons pendantes en surface, vont être remplacés par les atomes de carbone. Par conséquent, une diminution de la passivation est remarquée.

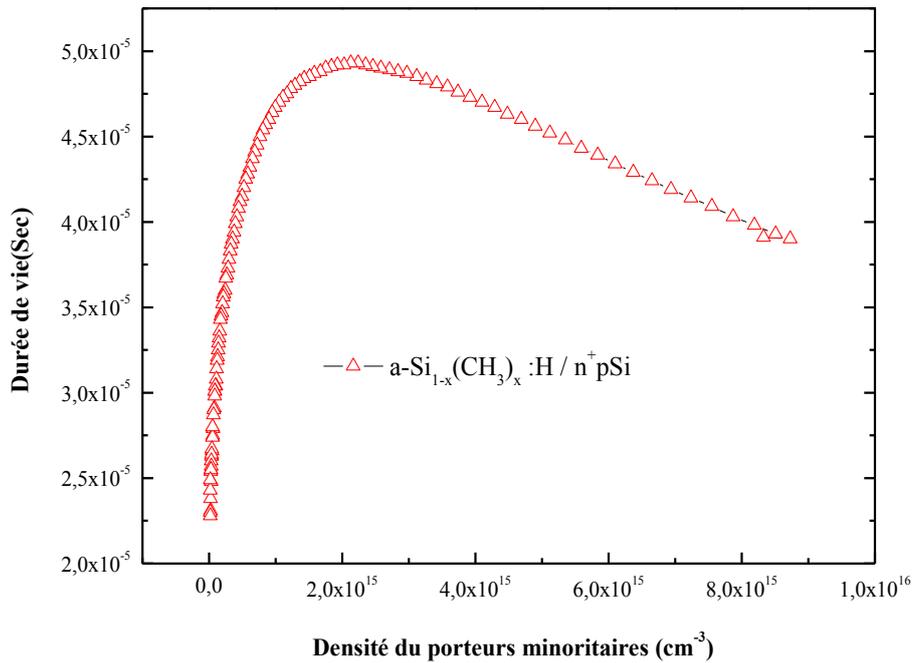
Par ailleurs, il a été observé qu'un nettoyage de la plaquette de silium avec deux concentrations ; et par la suite une couche de a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H pour une concentration de carbone de 5% a été déposée sur les deux faces de ces plaquettes.

En effet, la **Figure IV.2.** montre les mesures de la durée de vie ( $\tau_{\text{eff}}$ ) des couches de a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H élaborées avec 5% de carbone, décapée avec deux concentrations de l'HF (5%et20%) en fonction de la densité des porteurs minoritaires .



**Figure IV.2 :** Mesures de la durée de vie des porteurs minoritaires pour deux couches a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H déposés à 5 % avec deux concentration de HF

Nous constatons qu'une meilleure passivation est obtenue pour un nettoyage de 5% de HF. Nous avons exploité les résultats précédents obtenus (5% de carbone et un nettoyage de 5% HF) pour élaborer les couches a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H déposé sur une cellule solaire n<sup>+</sup>p. Par la suite, une mesure de la durée de vie des couches déposées sur une cellule solaire n+p a été effectuée. La **Figure IV.3** montre l'évolution de la durée de vie en fonction de la densité des porteurs minoritaires injectés d'une cellule solaire en silicium monocristallin de type (n<sup>+</sup>/p)Si en présence d'une couche de passivation (a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H).



**Figure VI. 3 :** *Mesure de la durée de vie des porteurs d'une cellule solaire monocristalline en présence d'une Couche a-Si<sub>0.95</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub>:H*

Nous remarquons que la durée de vie ne dépasse pas une valeur de 50 μs pour un niveau d'injection de 8.10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> (correspondant à environ à 1 soleil). Ce resultat est très encourageants , comparés a ceux trouvées dans la littérature

### IV.3 Le carbure de silicium amorphe hydrogéné comme couche antireflets

Afin de diminuer d'avantage la réflectivité, l'utilisation d'une couche antireflet (CAR) s'impose. Divers matériaux ont été utilisés dans le but de réduire les pertes optiques et améliorer ainsi le rendement de conversion des cellules solaires. Parmi les matériaux les plus utilisés actuellement on trouve le nitrure de silicium SiN pour son indice de réfraction qui peut être ajusté en faisant varier les conditions de dépôt ( $1.91 < n(600 \text{ nm}) < 2.98$ ) [191]. Ces dernières années, l'utilisation d'une couche de a-SiC:H comme CAR, a été très utilisée sur des structures non standard, et peut être donc également envisageable. Afin, d'être utilisées comme couche antireflet sur une cellule solaire, des couches de a-SiC:H ont été déposées par Pulvérisation DC magnétron (*CRTSE-Alger*) en faisant varier l'épaisseur de 48 nm à 129 nm. Des mesures de réflexion par spectroscopie UV-Visible de ces couches ont été effectuées.

La Figure IV.4 représente la réflexion des couches de différentes épaisseurs.

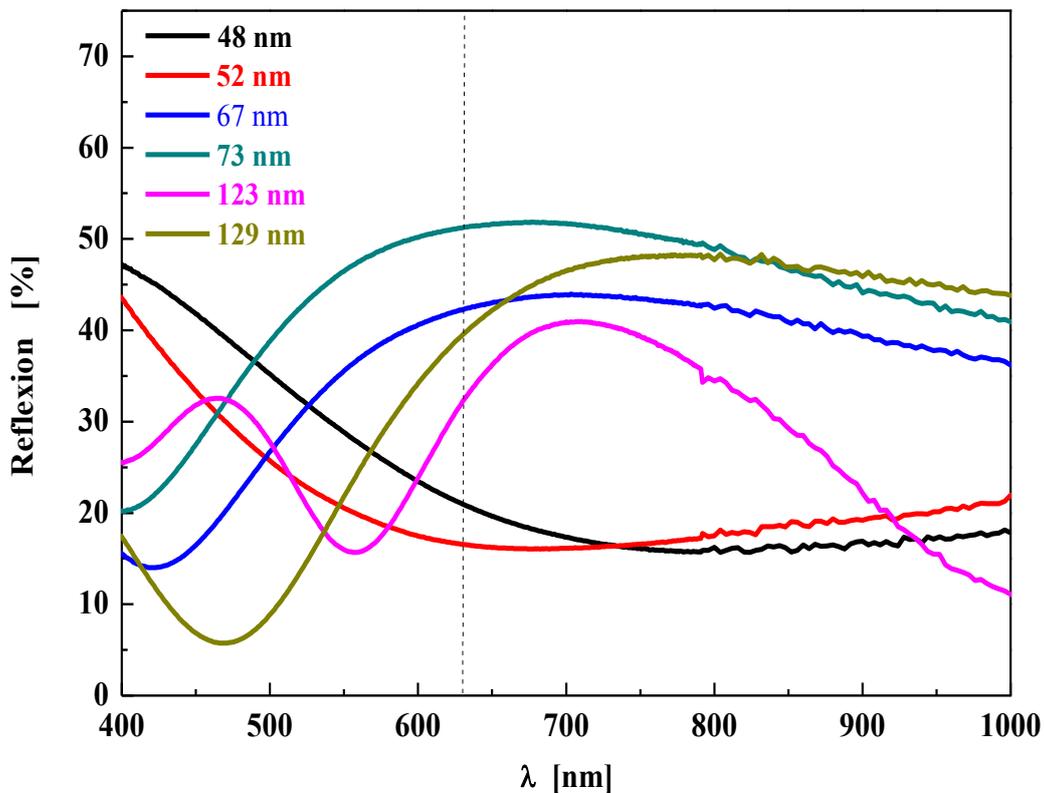


Figure IV.4 : Spectre de réflectivité des échantillons élaborés à différentes épaisseurs

Nous avons constaté qu'au-delà d'une épaisseur de 52 nm de a-SiC:H, la réflexion augmente considérablement, où elle atteint 50% . Par conséquent, une meilleure réflectivité ( entre 16% et 20%)est obtenue pour les épaisseurs de 48 nm et 52 nm.

#### IV.4 Conclusion

Les résultats de mesures de la durée de vie via la technique QSSPC ont montré une meilleure passivation pour une couche de a-Si<sub>0.95</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub>:H déposée par RF-PECVD avec une concentration en carbone de 5%. En optimisant l'épaisseur de la couche a-SiC : H déposée par pulvérisation cathodique DC, cette couche pourrait être utiliser comme couche antireflet.

#### IV.5 Perspectives

- Optimisation des conditions de dépôt des couches a-SiC<sub>x</sub>:H permettrait d'atteindre à la fois une bonne passivation et un bon confinement optique.
- L'insertion d'une couche a-Si:H entre le substrat et la couche a-SiC:H pour l'amélioration de la passivation .
- Augmentation du confinement optique par un dépôt d'une couche de a-SiN<sub>x</sub> sur la couche de a-SiC:H.

# *Conclusion Générale*

Ce travail s'inscrit dans la problématique actuelle de la recherche dans le domaine photovoltaïque. Nous sommes intéressés en particulier, aux propriétés optiques, structurales et électriques et passivantes des couches minces de carbure de silicium amorphe hydrogénée et à l'optimisation de ces dernières afin de leur utilisation dans le domaine photovoltaïque.

Deux méthodes ont été utilisées pour l'élaboration des couches minces de carbure de silicium, à savoir la pulvérisation cathodique DC magnétron et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Les propriétés des couches déposées ont été déterminées en utilisant différentes techniques de caractérisation, telles que : la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge, la spectrophotométrie UV-visible, la spectrométrie de masse des ions secondaires, la photoluminescence, mesure de la durée de vie et mesure de la conductivité électrique. Le choix du matériau (SiC) servant comme couche passivation dans les cellules solaires à base de silicium cristallin est dicté par l'importante connaissance de ses propriétés électriques et passivantes accumulée depuis une dizaine d'années, ce matériau présente une excellente surface de passivation avec une vitesse de recombinaison de l'ordre de  $30 \text{ cm.s}^{-1}$  avec le silicium de type p et de  $54 \text{ cm.s}^{-1}$  sur le silicium de type n. Un indice de réfraction ( $n_s$ ) des couches peut être ajustable avec les conditions de dépôt, permettant ainsi son utilisation comme couche antireflet.

Nous avons tout d'abord, étudié et élaboré des couches minces ayant de meilleures propriétés structurales, optiques et électriques. L'optimisation d'un matériau consistait essentiellement, en l'étude de l'effet de la température de dépôt et la variation du débit d'hydrogène sur les propriétés des couches (a-SiC:H) élaborées par pulvérisation cathodiques, cette dernière technique, nous a permis d'élaborer des couches avec des épaisseurs variant entre  $0.8 \mu\text{m}$  et  $1.5 \mu\text{m}$  sur une gamme de température variant entre  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Un gap optique de  $1.91 \text{ eV}$  -  $2.10 \text{ eV}$  a été obtenu avec des valeurs d'indice de réfraction relativement faibles ( $2.2$  -  $2.5$ ) pour les mêmes gammes de température. Une meilleure photoconductivité est obtenue pour les couches élaborées à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . En effet, pour une gamme de débit d'hydrogène de  $0 \text{ sccm}$  à  $9 \text{ sccm}$ , des valeurs du gap et d'indice, sont respectivement de l'ordre de  $2.32 \text{ eV}$  et  $2.95$ . Des conductivités électriques de  $10^{-3}$  à  $10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  ont été obtenues pour une couche non hydrogénée ( $0 \text{ sccm}$ ). De plus, l'effet du recuit thermique ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sur les propriétés des couches élaborées pour une gamme de débit d'hydrogène de  $0 \text{ sccm}$  à  $9 \text{ sccm}$  a été aussi étudié, ce

dernier permettra la libération de l'hydrogène contenu dans ces couches ; élément clé pour la passivation dans les cellules solaires.

En raison de non disponibilité de moyens de process pour l'élaboration des couches sur de grandes surfaces et pour palier à ce problème, nous avons réalisés des dépôts de couches par la technique de dépôt chimique, qui est RF-PECVD. Cette dernière technique, nous a permis de déposer des couches minces de type  $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{:H}$  et d'épaisseur de 30 nm à 75 nm et à différentes concentrations de carbone (%at C). Des valeurs de gap optique et d'indice de réfraction, respectivement de 2.41 et de 2.6 pour 15% C ont été obtenues.

Une couche avec une teneur de 5% C, présente une photoconductivité de l'ordre de  $10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  et une durée de vie ( $\tau_{\text{eff}}$ ) de 121  $\mu\text{s}$ .

Une application comme couche de passivation a été réalisé sur une cellule solaire à base de silicium cristallin de type  $n^+p$  de structure «  $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{:H}/n^+p\text{Si}$  ».

En conclusion, les résultats obtenus de cette étude sont encourageants et nous conduisent à des perspectives ouvertes, parmi, lesquelles: la possibilité d'utilisation d'une double couche de passivation  $a\text{-SiN}_x/a\text{-SiC:H}$ , l'insertion d'une couche  $a\text{-Si:H}$  pour passiver la surface et le confinement optique par la seconde couche  $a\text{-SiC:H}$ .

# *Annexes*

## A.1 Introduction

Dans Cette partie, on va présenter les techniques employées pour la caractérisation des couches minces de silicium amorphe hydrogéné élaborés soit par DC magnétron sputtering ou par RF-PECVD. Dans un premier temps, nous rappellerons toutes les techniques de caractérisations structurales : SIMS, MEB et AFM qui ont été utilisés dans cette étude. Dans une deuxième partie, les méthodes de caractérisations physicochimiques : Raman et FTIR, en suite nous avons met en place ceux de l'optique UV-visible, et ellipsométrie utilisés au seront représentés et décrits de manière technique. Enfin, nous présenterons les diverses techniques d'analyse électriques utilisés pour la caractérisation de différentes couches : conductivité et QSPC.

## A.2. Techniques de caractérisations structurales

### A.2.1. Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)

La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse physico-chimique de l'extrême surface. Elle est basée sur la détection des ions secondaires produits sous l'effet d'un bombardement d'ions primaires incidents. L'impact d'un ion ou d'une molécule possédant une énergie de quelques keV produit l'émission de rayonnement et de particules de différentes natures : des photons, des électrons secondaires, des particules neutres (atomes et molécules), des ions secondaires positifs et négatifs caractéristiques de l'échantillon. Ces derniers sont extraits et analysés dans un spectromètre de masse (Figure A.1).

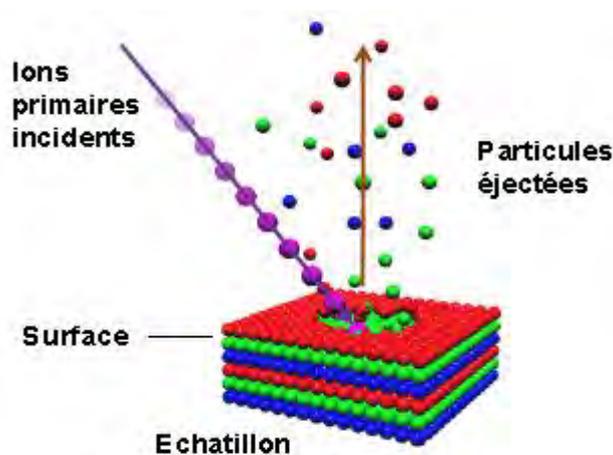


Figure A.1 : Principe de base de la technique SIMS [192]

Les applications du SIMS sont nombreuses : analyse élémentaire et moléculaire, profil en profondeur, imagerie ionique, identification chimique, etc. [193].

#### **A.2.1.1 Une analyse élémentaire**

Il s'agit d'une méthode très sensible, contrairement aux techniques spectroscopiques. La détection des ions ne s'accompagne ni de rayonnements parasites, ni de fond continu. Il est possible de détecter tous les éléments de la classification, y compris les éléments légers (H, B, Li...), la sensibilité est de l'ordre du ppm pour beaucoup d'éléments, et du ppb dans d'autre cas (Bore). La résolution est de l'ordre du  $\mu\text{m}$  latéralement, du nm en profondeur et de l'ordre de  $10^4$  ( $\Delta M / M$ ) en masse.

#### **A.2.1.2 Une analyse de surface**

Le bombardement de l'échantillon par des ions primaires entraîne une érosion de sa surface jusqu'à des profondeurs de quelques micromètres. La profondeur d'échappement des ions secondaires ne dépasse pas les trois premières couches atomiques sous la surface de l'échantillon. On obtient des images ioniques, en balayant le faisceau primaire sur celle-ci.

#### **A.2.1.3 Une analyse en profondeur**

Il s'agit de la collection des ions secondaires en fonction du temps pour obtenir le profil de concentration en profondeur. Ce dernier est donc un découpage plan par plan du volume de l'échantillon couplé à une mesure dans chaque plan de la concentration de l'espèce voulue.

#### **A.2.1.4 Une analyse quantitative**

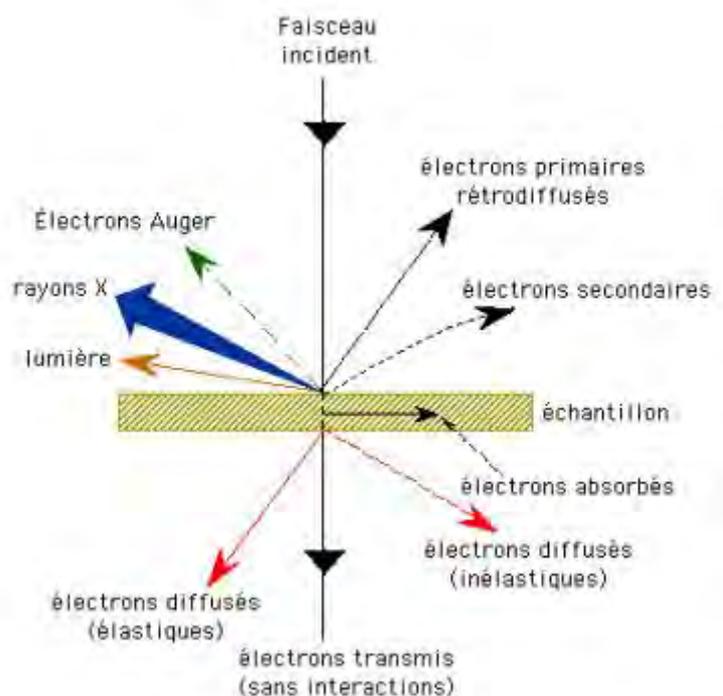
La principale difficulté lors d'une analyse quantitative est la forte variation du rendement d'ionisation qui dépend d'un grand nombre de paramètres. Il n'y a pas d'analyse quantitative directe par SIMS. Par contre, des informations quantitatives relatives peuvent être obtenues soit par comparaison des spectres ou en effectuant des rapports d'intensités, soit en utilisant des étalons (échantillons de référence).

## A.2.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour caractériser de façon rapide et efficace les différentes couches déposées.

Le principe de fonctionnement d'un MEB est basé sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et l'échantillon à analyser : le faisceau d'électrons produit par un filament de tungstène chauffé à haute température est accéléré vers l'anode grâce à la haute tension (jusqu'à 30 kV). En venant percuter l'échantillon, plusieurs radiations sont produites simultanément telles que les électrons secondaires, les électrons primaires rétrodiffusés, les électrons Auger ou encore les rayons X. Le détecteur utilisé pour nos images emploie la technique d'émission des électrons secondaires. Etant donné qu'ils proviennent de la surface de l'échantillon, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon et permettent d'obtenir une image contrastée du relief et de la topographie de l'échantillon. Toutefois, ils donnent peu d'information sur la composition chimique des matériaux [194]

La **Figure A.2** illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture).



**Figure A.2 : Principe de base de la technique MEB**

### **A.2.2.1 Exploitation des signaux générés pour la formation d'images**

- **Images en électrons secondaires**

Le détecteur polarisé positivement attire les électrons secondaires (de faible énergie) en grand nombre. Comme ils sont émis à très faible profondeur et que le rendement d'émission change avec la moindre petite variation de la surface, l'image obtenue après traitement du signal est très informative en ce qui concerne la topographie de la surface de l'échantillon.

- **Images en électrons rétrodiffusés**

Le détecteur est placé au niveau du front de la lentille finale, il récupère des électrons qui ont pratiquement la même énergie que celle des électrons incidents. Le rendement de la rétrodiffusion dépend du numéro atomique ( $Z$ ) de l'atome cible, il augmente avec  $Z$ . Ainsi, une zone cible riche en un élément lourd apparaîtra sur l'image plus claire qu'une zone contenant un élément plus léger. L'image fournit donc des informations qualitatives sur les variations de composition chimique de la surface de l'échantillon, elle peut, dans certaines conditions informées également sur la topographie.

### **b) Analyse chimique élémentaire (EDS)**

Les analyses EDS sont possibles sur les échantillons massifs et sur les lames minces. Les signaux  $X$  sont récupérés au-dessus de l'échantillon par un détecteur puis comptés en fonction de leurs énergies. Le détecteur de rayons  $X$  utilisé se présente sous la forme d'un petit tube contenant à son extrémité un semi-conducteur qui est maintenu à la température de l'azote liquide. Une fenêtre placée à l'avant du détecteur laisse passer les rayons  $X$  et retient l'azote liquide. Le spectre de distribution normale représente tous les rayons  $X$  émis des couches K, L, et M de tous les éléments chimiques entre 0 et 10 keV ou 0 et 20 keV.

### A.2.3. Microscope à force atomique (AFM)

Le Microscope à Force Atomique (AFM) est un instrument très polyvalent pour étudier la topographie de divers échantillons tels que les métaux, les polymères, les céramiques, les composites, le verre et les échantillons biologiques. En comparaison avec SEM, AFM fournit topographique extraordinaire contraste, les mesures de hauteur directs et de vues dégradées sur des caractéristiques de surface aucun revêtement conducteur est nécessaire pour la préparation des échantillons. Par rapport aux TEM, En trois dimensions AFM images sont obtenus sans préparations d'échantillon cher et le rendement des informations beaucoup plus complète que les profiles en dimensions disponibles.

#### A.2.3.1 Principe de la technique

Le microscope à force atomique est un capteur de force dont le principe repose sur la mise en interaction d'une pointe avec l'échantillon. Il mesure le champ de force qui s'établit entre l'extrémité de la pointe et les quelques atomes de la surface de l'échantillon situés directement en dessous. Comme ces forces dépendent de la distance entre la pointe et l'échantillon, alors la mesure de ces forces d'interaction permet de connaître la topographie de l'échantillon balayé par la pointe AFM [195].

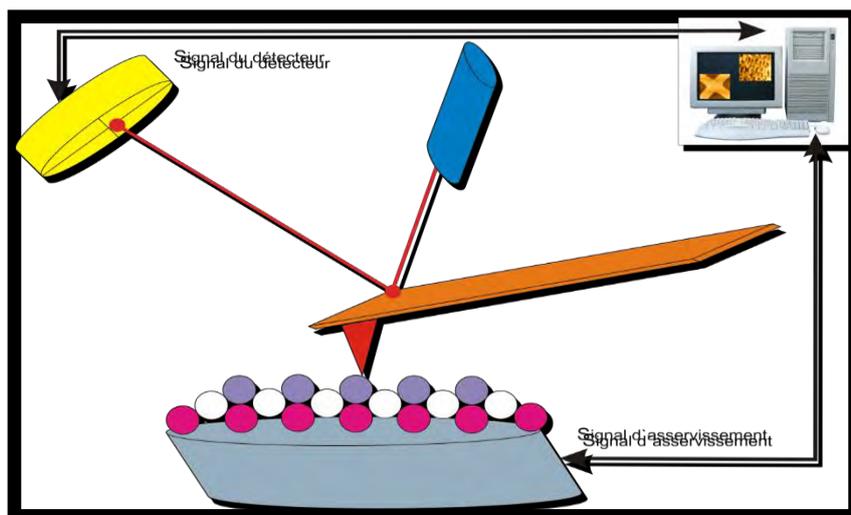


Figure A.3 : Principe de fonctionnement

### **A.2.3.2 Avantages et inconvénients de l'AFM**

La technique d'imagerie par force atomique, permet de descendre au plus bas de l'échelle d'observation actuellement réalisable. Cette technique comporte des avantages et des inconvénients.

- L'AFM permet la visualisation en 3D de l'échantillon.
- Elle permet l'observation d'échantillons conducteurs ou non du courant électrique ainsi que celle de surfaces molles (en mode tapping).
- Les conditions d'utilisation ne nécessitent pas un important temps de préparation.
- L'AFM peut fonctionner dans l'air contrairement à la STM qui doit fonctionner dans le vide.
- Cette technique permet aussi d'observer des échantillons et de suivre leur évolution au cours du temps. C'est une méthode très utilisée en biologie. Un inconvénient est que l'échantillon peut parfois être dégradé par la pointe d'analyse, surtout en mode contact où la pointe se désagrège assez rapidement.
- Les hauteurs déduites de l'analyse par le système de balayage peuvent parfois être faussées (surtout en mode tapping) en fonction du type de pointe utilisée.
- Pour le mode non-contact, de nombreuses exigences sont requises pour éliminer toute interférence dans l'analyse
- Enfin, l'AFM, permet de descendre à très basse échelle, mais nécessite un temps d'analyse plus long, non négligeable par rapport aux autres techniques de microscopie .

### A.3. Techniques de caractérisations physicochimiques

#### A.3.1. La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR pour Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une technique non destructive qui permet de déterminer la nature des liaisons présentes au sein d'un matériau et de les quantifier. Cette technique est basée sur l'interaction entre la lumière infrarouge et les états vibrationnels de la matière. Lorsque des atomes se lient pour former une molécule, plusieurs modes de vibration deviennent alors possibles. Le domaine infrarouge entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Ainsi, chaque bande d'absorption du spectre infrarouge correspond à une vibration ou à une rotation caractéristique d'un dipôle, ce qui rend la FTIR très sensible à la composition chimique des matériaux analysés. La fréquence à laquelle apparaît une bande d'absorption caractéristique de la vibration d'un dipôle est fonction de la masse des atomes en jeu, mais aussi de la nature de la vibration [194].

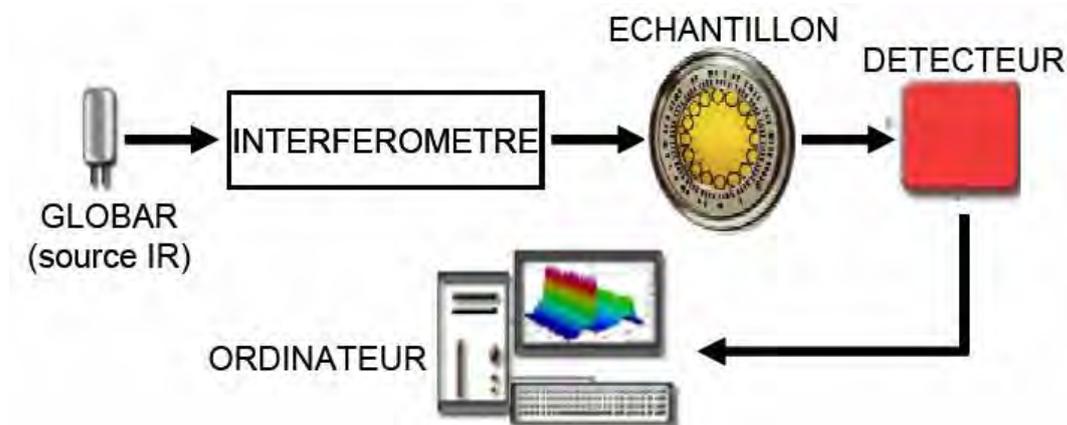


Figure A.4 : Schéma de principe d'un spectromètre FTIR

Le choix de la technique d'échantillonnage dépend de la nature de l'échantillon. Plusieurs méthodes ont été mises au point pour la caractérisation d'échantillons d'état physique différents par spectroscopie infrarouge avec l'emploi d'accessoires spécifiques.

### A.3.1.1 Procédés par transmission (absorption)

Le faisceau infrarouge passe à travers l'échantillon et l'énergie provenant de ce dernier est mesurée. La transmission  $T$  est définie comme la fraction d'énergie lumineuse traversant l'échantillon. A l'entrée de l'échantillon, l'intensité de la lumière est  $I_0$ . Elle est égale à  $I$  de l'autre côté de ce même échantillon.

On a donc  $T = I/I_0$ . On définit le pourcentage de transmission (Transmittance)

$T \% = 100 (I/I_0)$ . L'absorbance est alors  $A = \log (I_0/I)$ .

Pour un appareil FT-IR, on définit  $I_0 = I_{\text{source}}(x)$ , l'intensité globale émise par la source en fonction du retard et  $I = I(x)$  est l'intensité transmise après passage à travers l'échantillon (Figure V.5).

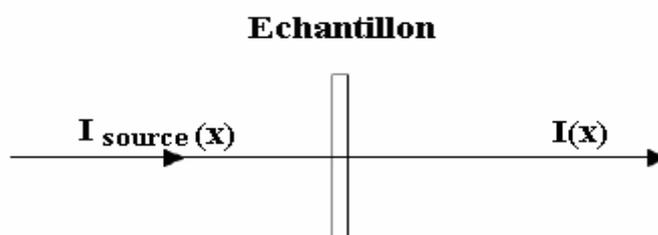


Figure A.5 : Principe de la transmission

Suite à la mesure enregistrée par le détecteur et après conversion de l'intensité par transformée de Fourier inverse, on définit le spectre soit en transmittance %  $T$ , soit en absorbance  $A$ .

### V.3.1.2 Procédés par réflexion

Lorsqu'un faisceau lumineux arrive à l'interface d'un second milieu dont l'indice de réfraction est plus grand, il subit suivant l'angle d'incidence, soit une réflexion totale comme un miroir, soit une réflexion atténuée après avoir, en partie, pénétré dans ce milieu d'environ une demi-longueur d'onde (soit entre 2 et 10 micromètres pour le moyen infrarouge). L'échantillon absorbe une partie de ces radiations. Plusieurs techniques exploitent ce principe et permettent d'observer toutes sortes d'échantillons. On distingue la réflexion spéculaire, la réflexion totale atténuée et la réflexion diffuse. Chaque dispositif est conçu pour privilégier une seule composante de réflexion. Le spectre obtenu doit faire l'objet de corrections au moyen de logiciels.

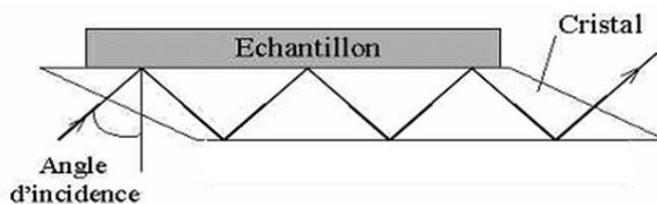


Figure A.6 : Principe de la transmission

Ainsi, pour un même groupement chimique, les modes de vibration apparaîtront dans des domaines de longueur d'onde différents. La figure A.6 représente les divers types de vibration possibles dans une molécule contenant plus de deux atomes.

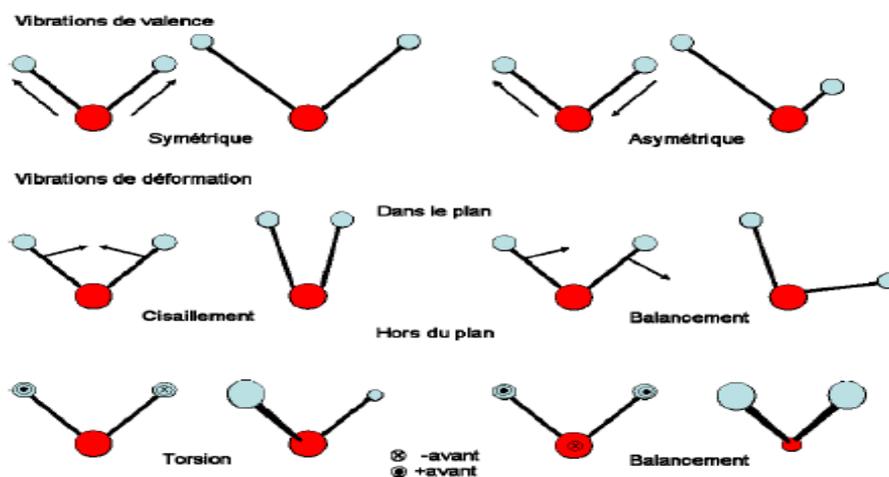


Figure A.7 : Modes de vibration possibles

### A.3.2. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique analytique basée sur l'étude de la diffusion inélastique de la lumière en interaction avec un matériau.

Le principe de la spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière diffusée subit une modification de fréquence, cette réponse est de très faible intensité et est difficile à observer à côté du phénomène majoritaire : la diffusion de lumière sans changement de fréquence (diffusion Rayleigh). Le processus mis en jeu est le suivant : les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou à détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié [196].

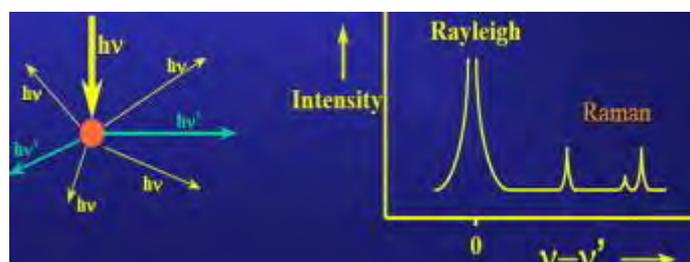


Figure A.8 : Modes de diffusion de lumière et réponse Raman

Le phénomène consiste à exciter l'échantillon avec un faisceau monochromatique (laser) de fréquence  $\nu_0$  et donc d'énergie  $h\nu_0$  plusieurs cas sont alors possibles :

- Diffusion Rayleigh : l'électron repart avec la même fréquence et donc avec la même énergie :  $E_0 = E_1 = h\nu_0$

On parle alors de diffusion élastique.

- Diffusion Raman : l'électron repart avec une fréquence différent et donc avec une énergie différent  $E_2 = h(\nu_0 \pm \nu)$

On parle alors de diffusion inélastique.

C'est ce phénomène qui est caractéristique du matériau analysé.

Si  $E_2 = h(\nu_0 + \nu)$  ( nous sommes en présence de raies Stokes alors que ce  $E_2 = h(\nu_0 - \nu)$  sont des raies anti-Stokes.

- **Intérêts de cette méthode :**

- Cette méthode est non destructive et non intrusive, elle peut donc être utilisée sur des produits industriels finis avec des effets indépendants de la source excitatrice.

On plus l'utilisation de cellules en verre ainsi que de l'eau est possible car ce sont des milieux transparents dans les domaines de fréquence concernés et leurs spectres de Raman sont peu

Intenses.

- La méthode ne requiert qu'une faible quantité d'échantillon (environ 1 microgramme).

## A.4. Techniques de caractérisations optiques

### A.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans Les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Son principe est basé sur l'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2 500 nm par exemple. Ce domaine est illustré dans la figure A.8

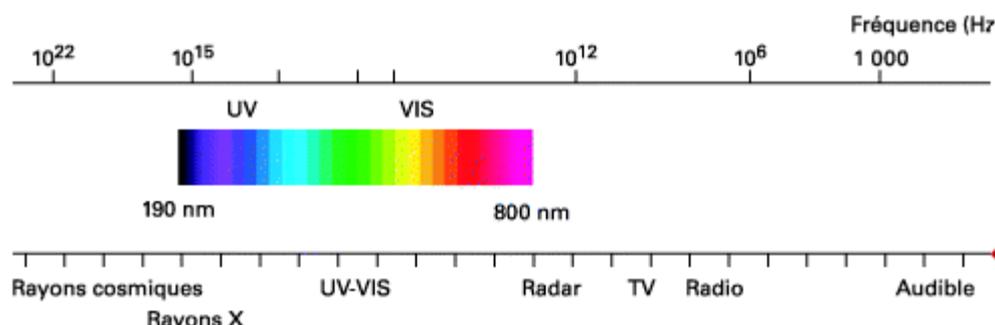


Figure A.8 : *Domaine spectral du rayonnement électromagnétique*

Un spectrophotomètre est constitué de 4 parties essentielles:

- **Source lumineuse**

Ce spectrophotomètre est équipé de trois sources lumineuses:

- Une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine UV;
- Une lampe à filament de tungstène pour la région (Visible);
- Une lampe à décharge au xénon utilisée dans le domaine UV et visible.

- **Monochromateur**

L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré, son rôle est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

- **Compartiment échantillons**

Il contient l'échantillon, la référence et les accessoires

- **Détecteur**

- **Photodiode** (semi-conducteur): Est utilisée en tant que détecteur optique;
- **Photomultiplicateur**: qui permet de multiplier le signal.

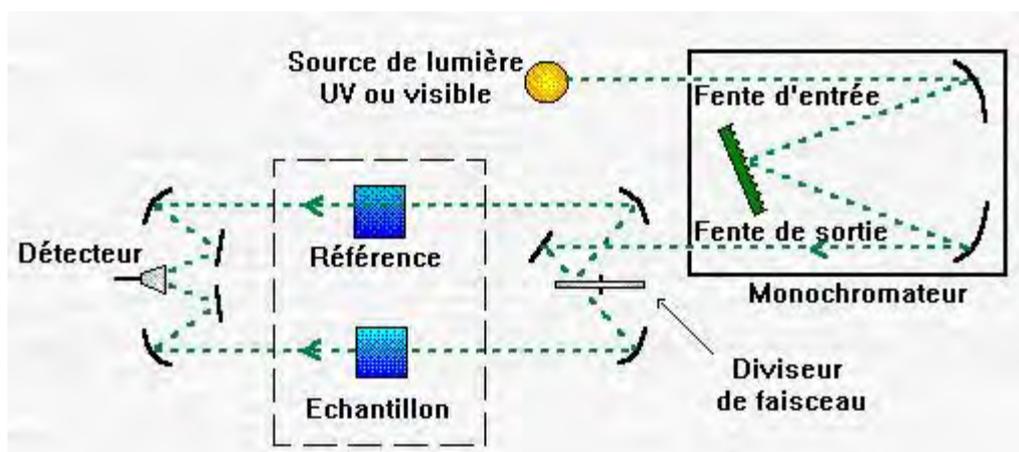


Figure A.9 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

Pour accéder à la réflexion diffuse ou totale, nous avons utilisé le spectromètre de modèle **CARY 500 - VARIAN** UV-VIS-Proche infrarouge qui permet des mesures d'absorption, de transmission et de réflexion totale d'un rayonnement dont la longueur d'onde  $\lambda$  est comprise entre 250 et 2500 nm.

Il est doté de deux détecteurs un photomultiplicateur PMT R198 et un détecteur optique au sulfure de plomb Pb.

L'utilisation d'une sphère d'intégration est indispensable aux mesures des propriétés optiques des matériaux. Elle permet en effet de prendre en compte la totalité de la lumière transmise (ou réfléchi) de façon spéculaire ou de façon diffuse; les deux sont souvent présentés lorsqu'on a affaire à des matériaux semi transparents ou opaques. Cet accessoire se place au niveau du compartiment échantillon. Il est constitué de deux demi sphères jointes, recouvertes intérieurement d'une couche très réfléchissante (excellente) (Ex : sul-

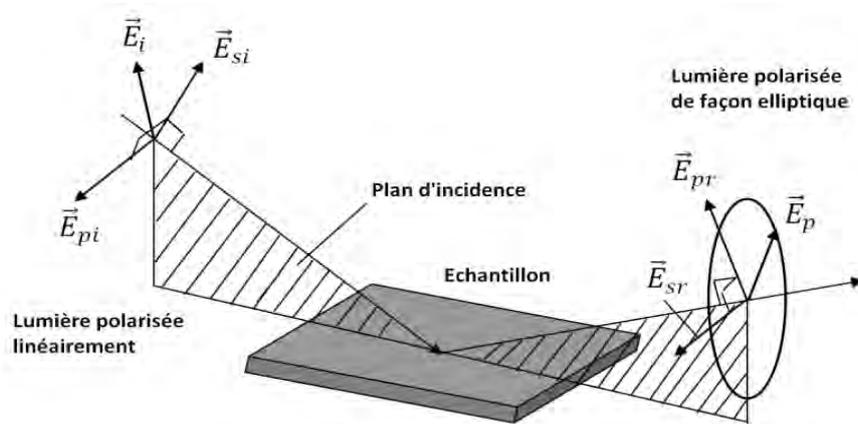
fate de Ba). Les détecteurs sont positionnés à l'intérieur des deux sphères de façon à ne jamais recevoir de lumière de façon directe [194].

### A.4.2. L'ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique d'analyse de surface utilisée en microélectronique qui permet de déterminer les paramètres optiques et les épaisseurs des couches minces. Les avantages de cette technique sont son caractère non destructif et non Contaminant, sa simplicité de mise en oeuvre et sa résolution de l'ordre d'une couche monoatomique. Dans cette partie, nous présenterons de façon succincte le fonctionnement théorique de l'ellipsométrie et les modèles utilisés dans ce travail pour décrire les spectres. Pour une présentation détaillée de la technique, on pourra consulte [197].

#### A.4.2.1 Principe de la mesure

Lorsqu'une onde plane arrive sur une surface plane, elle peut être transmise, absorbée ou réfléchi par cette surface. Le principe de l'ellipsométrie spectroscopique consiste à analyser la variation du champ électrique, c'est-à-dire l'amplitude et la phase du champ électrique, après réflexion sur l'échantillon (Figure A.10).



**Figure A.10** : Réflexion des axes de polarisation à la surface d'un échantillon en ellipsométrie [198]

Le champ électrique de l'onde incidente  $\vec{E}_i$  peut être décomposé suivant deux axes,  $\vec{E}_{pi}$  parallèle au plan d'incidence, et  $\vec{E}_{si}$  perpendiculaire au plan d'incidence. Après réflexion sur la surface, le champ électrique subit une modification qui peut être représentée par les coefficients de réflexion parallèle  $r_p$  et perpendiculaire  $r_s$  tels que :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p)$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s)$$

Ces deux coefficients sont complexes. Les modules  $|r_p|$  et  $|r_s|$  représentent l'atténuation de l'amplitude, et les arguments  $\delta_p$  et  $\delta_s$  le changement de phase introduit par la réflexion.

En

pratique, l'ellipsométrie mesure le rapport de ces deux coefficients  $P_e = r_p / r_s$  qui dépend de la longueur d'onde du faisceau incident et de la modification apportée à l'ellipse de polarisation.  $P_e$  s'exprime sous la forme :

$$\rho_e = \tan\Psi \exp(j\Delta)$$

Avec  $\tan\Psi = |r_p| / |r_s|$  le rapport des modules et  $\Delta$  la différence de phase introduite par la réflexion. En pratique, la mesure de  $\rho$  conduit à l'identification de deux quantités

( $\tan\Psi$  et  $\cos$ ). Ainsi, une mesure effectuée à un angle d'incidence et une longueur d'onde donnés permettra de déterminer exactement deux paramètres : les indices  $n$  et  $k$  à cette longueur d'onde d'une couche d'épaisseur connue, ou l'indice  $n$  et l'épaisseur  $d$  d'une couche connaissant son coefficient d'extinction  $k$  par exemple. Dans le cas de nos couches semi transparentes, les trois paramètres structuraux  $n$ ,  $k$  et  $d$  sont inconnus au départ. Il est donc nécessaire de procéder à une modélisation des spectres en ajustant ces paramètres selon une des méthodes suivantes :

- **Modèles de dispersion**

Les constantes optiques  $n$  et  $k$  des matériaux qui varient avec la longueur d'onde incidente impliquent d'être décrites à partir d'une loi de dispersion. Plusieurs lois de dispersion basées sur des modèles physiques ou purement mathématiques existent. Dans notre étude nous avons Tauc-Lorentz pour modéliser les matériaux étudiés.

Ce modèle de Tauc-Lorentz a été développé par **Jellison et al.** Pour caractériser les fonctions diélectriques de matériaux amorphes du proche infrarouge au proche UV [199]. Il est permettre à remonter le gap optique du matériau.

- **Modèles d'approximation des milieux effectifs (EMA)**

Ce modèle décrit les propriétés macroscopiques d'un matériau inhomogène à partir des fonctions diélectriques et des fractions volumiques de chaque composante. Il est donc bien adapté pour la modélisation d'inclusion cristalline dans une matrice amorphe. Ce modèle est bien adapté à des multicouches.

**b) Matériel utilisé**

L'appareil de mesure utilisé au laboratoire LPM (équipe CMS, USTHB) est un type *Semi-lab-Spectroscopic Ellipsometry Analyzer - SEA* sur la gamme 200-900 nm. Dans notre configuration, le polariseur est tournant et l'analyseur fixe. Lorsque le polariseur tourne, le faisceau incident est polarisé linéairement avec une direction qui tourne dans le temps. Ainsi, après réflexion sur l'échantillon, le faisceau a une polarisation elliptique dont l'axe tourne dans le temps. De même, après le passage dans l'analyseur, le faisceau est polarisé linéairement mais son amplitude varie dans le temps selon la polarisation incidente et la longueur d'onde utilisée. L'avantage de cette technique est que la mesure n'est pas affectée par la sensibilité du détecteur à la polarisation qui est fixe en sortie d'analyseur.

### **A.4.3.Spectroscopie de Photoluminescence (PL)**

Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases : l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit à distinguer deux types d'émission lumineuse : *Fluorescence* lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation (temps de l'ordre de  $10^{-8}$  s) et la *Phosphorescence* quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long (temps pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours) [194]. La photoluminescence consiste à analyser la radiation optique émise par un (matériau) semi-conducteur en réponse à une excitation lumineuse qui met le système hors équilibre. La luminescence est donc un processus de recombinaison. L'intensité de la lumière émise est proportionnelle au taux de recombinaisons radiatives  $U(x)$ . La **Figure A.11** : illustre les processus mis en jeu lors de la photoluminescence.

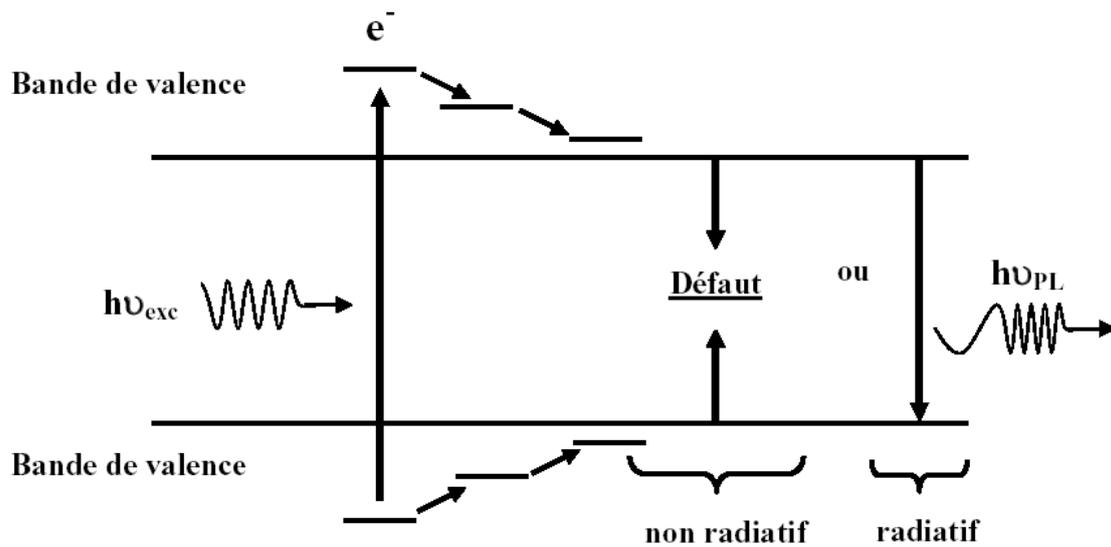


Figure A.11 : Schéma des processus de photoluminescence dans un semiconducteur

## A.5. Techniques de caractérisations électriques

### A.5.1. Conductivité électrique

La conductivité électrique est une grandeur caractérisant le déplacement du flux d'électrons dans un milieu matériel. Les milieux dans lesquels le déplacement est aisé sont dits conducteurs ; ceux dans lesquels elle est difficile sont dits semi-conducteurs, et ceux dans lesquels elle est impossible sont dits isolants ou diélectriques.

Selon la densité d'état d'un semi-conducteur amorphe, un électron peut se trouver dans trois domaines d'énergie. En supposant que les processus de conduction électrique de ces électrons est similaire à celui des trous, l'expression de la conductivité électrique a trois formes. En effet selon la gamme température  $T$  la conduction pourra avoir lieu:

- **Dans les niveaux profonds** : Ce processus prédomine à très basse température, où la conduction a lieu par sauts d'électrons assistés par phonon entre les états localisés près du niveau de Fermi  $EF$ .

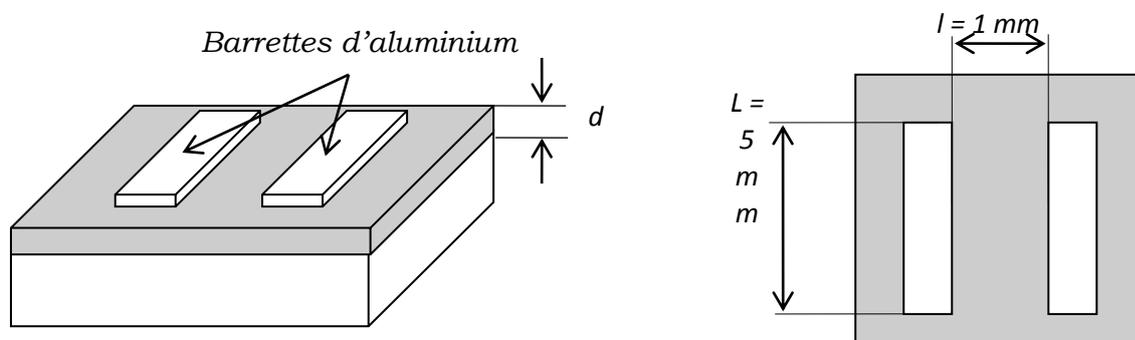
- **Dans les queues de bandes :** Ce processus prédomine à moyenne température, la conduction est décrite comme se faisant par saut par effet tunnel (franchissement des barrières de potentiel par les électrons) assistés par phonons.
- **Dans la bande de conduction :** Ce processus prédomine à "haute température" (température supérieure à l'ambiante), c'est dans cette gamme de température que nous allons effectuer les mesures.

La conductivité est thermiquement activée, elle prend la forme suivante :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

**a) Le dispositif utilisé :**

Les mesures électriques sont effectuées dans le cryostat sous vide, en configuration coplanaire, sur les couches déposées sur les substrats de verre (Type *Corning*) où nous avons déposé des barrettes en aluminium sur la surface de l'échantillon (**Figure V.11**). Ces électrodes sont déposées par évaporation thermique sous vide de l'aluminium, le chauffage de la source à évaporer se faisant par effet Joule.



**Figure A.12 :** géométrie coplanaire des électrodes pour les mesures électriques

La **Figure A.13** présente le montage expérimental utilisé pour les mesures électriques. Il est constitué des éléments suivants :

- une chambre de mesure (cryostat) ;
- un groupe de pompage (primaire et secondaire) ;
- une alimentation de puissance pour le chauffage des échantillons ;
- un thermomètre digital pour la lecture de la température ;
- un scanner Keithley 706 pour une gestion simultanée de la mesure sur plusieurs

échantillons ;

- une source de tension continue pour la polarisation des échantillons ;
- un électromètre de très haute sensibilité ( $10^{-15}$  A) « Keithley 617 » pour la mesure du courant.

Ces appareils sont commandés par ordinateur. Le programme de contrôle et d'acquisition, en Visual Basic, a été conçu au laboratoire. Les échantillons sont placés dans le cryostat où règne un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar. Ils sont fixés sur le support à l'aide d'une pâte d'argent qui assure un bon transfert thermique entre le support et l'échantillon. Le support des échantillons est un bloc cylindrique en cuivre. Le chauffage des échantillons se fait à travers un filament thermo-coaxial enroulé dans le support. La mesure de la conductivité est réalisée à partir de deux fils électriques collés, avec de la laque d'argent, sur les électrodes. La mesure de la température est assurée par une sonde de platine (Pt 100) collée sur le support au même niveau que les échantillons.

Une lampe halogène, de densité de puissance de l'ordre de  $100 \text{ mW/cm}^2$ , éclaire perpendiculairement la face avant des échantillons à travers une fenêtre en quartz est utilisée lors de la mesure de la photoconductivité " $\sigma_{\text{ph}}$ ". Notons que tous les fils électriques (les fils pour la polarisation des échantillons, les fils de mesure du courant et de la température et les fils d'alimentation de la résistance de chauffage) passent à travers des passages électriques étanches de haute impédance pour être reliés aux différents appareils de mesure. La tension  $V$  appliquée entre les électrodes est 10 volts. Nous supposons que le champ électrique appliqué est uniforme entre les électrodes et que les lignes de champs sont parallèles. Ceci est largement admis puisque l'épaisseur des couches est très faible ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) comparée à la distance entre les électrodes (1 mm). La conductivité se déduit, directement du courant mesuré, par l'équation suivante :

$$\sigma(T) = \frac{e}{d \cdot l} \cdot \frac{l}{V}$$

Où :

$e$  : est la distance entre les deux barrettes d'Aluminium

$l$  : est la longueur des barrettes

$d$  : est l'épaisseur de la couche disposée sur le substrat.

$I_{elc}$ : est le courant électrique mesuré entre les deux barrettes en Aluminium.

$V_{app}$  : est le potentiel électrique appliqué entre les deux barrettes en Aluminium.

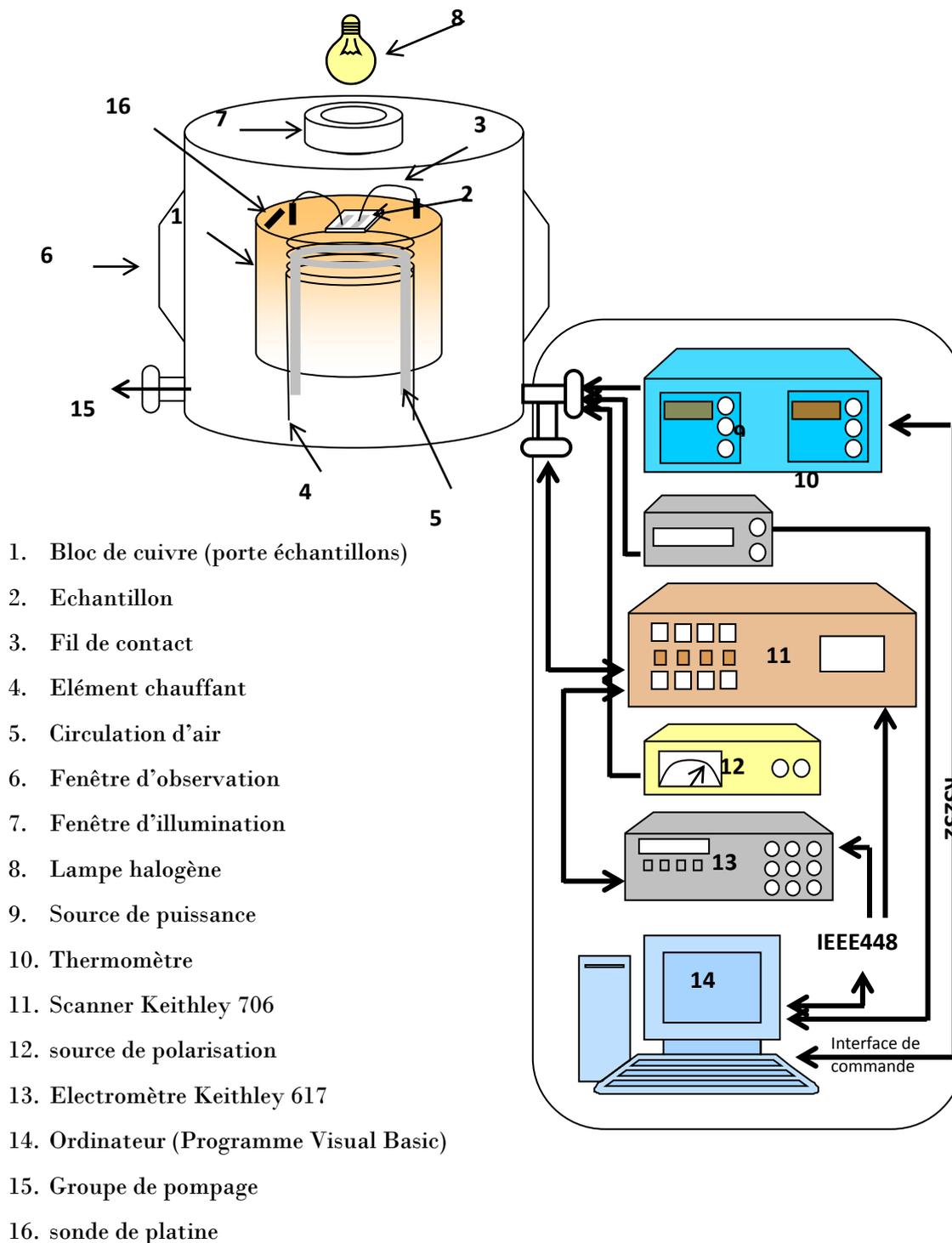
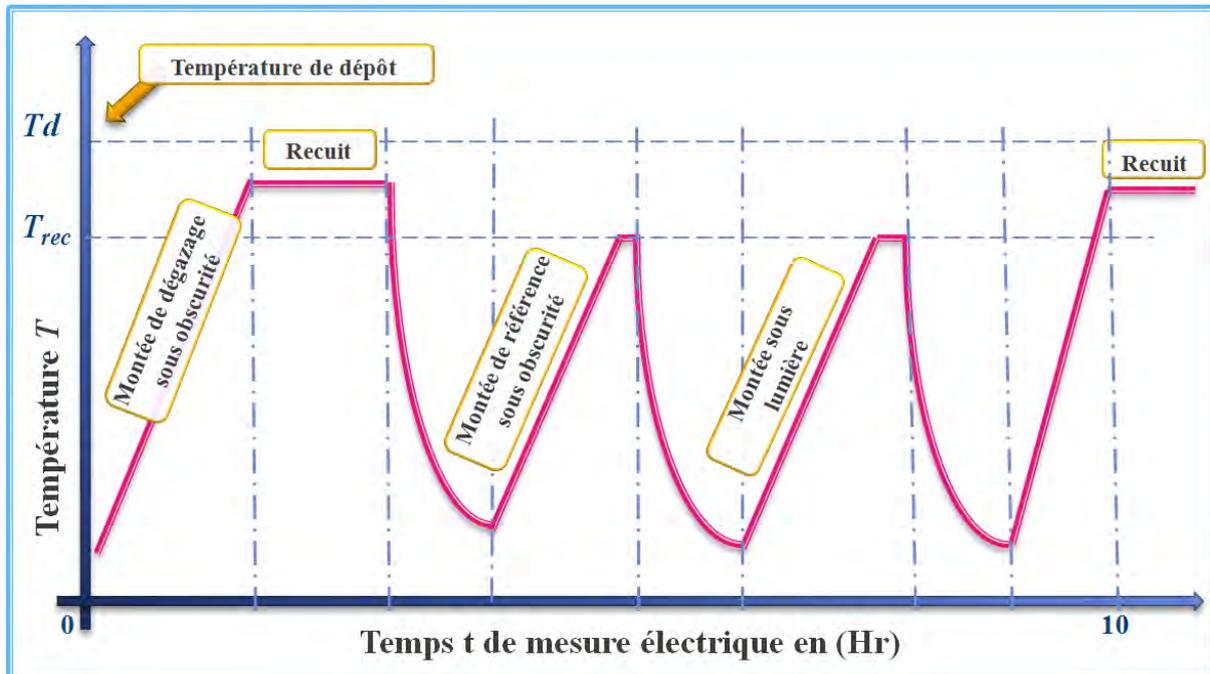


Figure A.13 : Descriptif du banc de mesures électriques

### a) Procédure de mesure

La mesure de la conductivité en fonction de la température  $\sigma(T)$  est précédée par un pompage secondaire de la chambre (cryostat) jusqu'à une pression de l'ordre de  $4.10^{-5}$  mbar. Le schéma descriptif de cette procédure est représenté sur la **figure V.14**.



**Figure A.14** : Schéma représentatif des différentes étapes de température lors d'une mesure électrique dans le cryostat en fonction de  $T$  [200].

### A.5.2 .Mesure de durée de vie

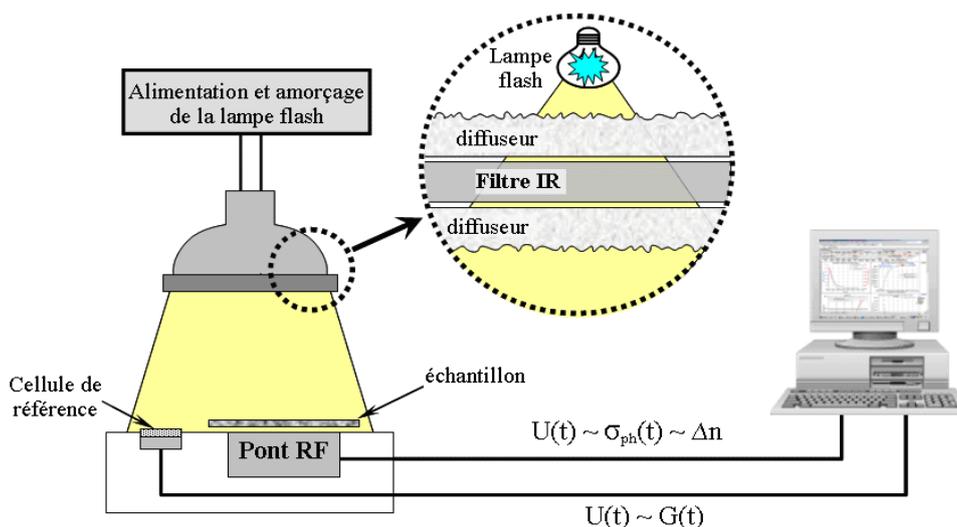
Pour déterminer la durée de vie des porteurs minoritaires de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode La méthode quasi-stationnaire QSSPC .

Le principe consiste à éclairer l'échantillon à l'aide d'un flash pour créer des porteurs Photo-générés. Le retour à l'équilibre du système s'effectue par recombinaison électron-trou des porteurs minoritaires. L'analyse de cette décroissance est basée sur la mesure de variation de la conductance, qui est reliée à la variation de concentration de porteurs minoritaires injectés dans l'échantillon. Dans cette technique, l'échantillon est éclairé par un flash lumineux assez long ( $\sim 7$  ms) ayant une constante de temps importante ( $\tau_{\text{flash}} \sim 2$

ms). La mesure de variation de conductivité a lieu durant la période de décroissance de l'intensité du pulse lumineux.

**a) Le dispositif utilisé**

Le dispositif PCD utilisé a été mis au point par la société Sinton Consulting [et est schématisé sur la **Figure A.15**



**Figure A.15 : Schéma du dispositif de durée de vie [191]**

L'échantillon est disposé au-dessus d'une bobine qui permet de le coupler à un pont radio-fréquence, sensible aux variations de conductivité. L'intensité de la lumière incidente est obtenue grâce à un capteur de lumière (photodiode de référence).

Ces deux dispositifs de mesure sont reliés à une carte d'acquisition. On peut ainsi remonter à la variation temporelle de la photo-conductance  $\Delta\sigma(t)$  et à l'intensité lumineuse  $I(t)$ . A partir des valeurs de  $\Delta\sigma$  et de  $I$ , il est possible de déterminer la valeur de  $\tau_{\text{eff}}$  avec les équations précédentes. Pour avoir une génération uniforme en profondeur, un filtre infrarouge est utilisé le coefficient d'absorption du silicium est suffisamment faible pour que l'on considère une génération homogène dans le volume. Pour homogénéiser l'éclairement de l'échantillon, deux diffuseurs sont placés de part et d'autre du filtre.

# *Références*

- [1] M-J. Kerr, J. Schmidt, A. Cuevas, J-H. Bultman 'Surface recombination velocity of phosphorus-diffused silicon solar cell emitters passivated with plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride and thermal silicon oxide' J.Appl. Phys, Vol.89 (2001) 3821.
- [2] I. Martín, M. Vetter, A. Orpella, J. Puigdollers, A. Cuevas et al R. Alcubillaa 'Surface passivation of p-type crystalline Si by plasma enhanced chemical vapor deposited amorphous SiCx:H films' Appl. Phys. Lett. Vol.79 (2001) 2199.
- [3] Jan-Willem A. Schüttauf, Karine H. M. Van der Werf, Inge M. Kielen, Wilfried G. J. H. M. van Sark, Jatindra K.Rath, and Ruud E. I. Schropp 'Excellent crystalline silicon surface passivation by amorphous silicon irrespective of the technique used for chemical vapor deposition' Appl. Phys. Lett. Vol.98 (2011) 153514.
- [4] A. Gaufres, F. Husser, E. Fourmond, M. Lemiti 'Passivating properties of hydrogenated amorphous silicon carbide deposited by PECVD technique for photovoltaic applications' Energy Procedia, Vol.38 (2013) 823.
- [5] A. Qayyum, J.I.B. Wilson, K. Ibrahim, S.K.Al-Sabbagh and U. Eicker, 'Growth and properties of glow-discharge hydrogenated amorphous silicon-carbon alloys from silane-propane mixtures', Thin Solid Films, Vol.164 (1988) 221.
- [6] S.B. Patil, A.A. Kumbhar, S. Saraswat, R.O. Dusane, 'Preliminary results on a-SiC:H based thin film light emitting diode by hot wire CVD', Thin Solid Films, Vol.430 (2003) 257.
- [7] L. Magafas, J. Kalomiros, 'Optimization of Al/a-SiC:H optical sensor device by means of thermal annealing', J.Microelectronics, Vol.38 (2007) 1196.
- [8] I. Pereyra, M. P. Carreño, A. M. de Andrade, 'TFTS with an a-SiC<sub>x</sub>: H Insulator Layer', Surface science in Springer Proceedings in Physics, Vol.62 (1991) 387.
- [9] E. A. Davis and N. F. Mott, 'Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors' Phil.Mag, Vol.22 (1970) 903.
- [10] Abba RAHAL 'Stabilité de différentes structures de silicium et de dispositifs électroniques à base de ces matériaux' Thèse de doctorat d'état, USTHB, Algérie (2001).
- [11] Abdelkrim FEDALA 'Caractérisation du silicium amorphe hydrogéné déposé par pulvérisation DC magnétron par la réponse spectrale du photocourant' mémoire de magister, USTHB, Algérie (2002).

- 
- [12] J. Tauc ‘*Optical Properties of Non-Crystalline Solids*’ F. Abeles (Ed.), Optical Properties of Solids, North-Holland, Amsterdam (1972) 277.
- [13] R. A. Street, in Hydrogenated amorphous silicon, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge, UK, 89, 1991).
- [14] D.A. Anderson and W.E. Spear ‘*Electrical and optical properties of amorphous silicon carbide, silicon nitride, and germanium carbide prepared by the glow discharge technique*’ Phil. Mag, Vol.35 No.1 (1977) 1.
- [15] Y. Cathrine, G. Turban ‘*Reactive plasma deposited  $Si_xC_yH_z$  films*’ Thin Solid Films Vol.60 (1979) 193.
- [16] H. Wieder, M. Cardona and C.R. Guarnieri ‘*Vibrational spectrum of hydrogenated amorphous Si-C films*’ Phys. Stat. Sol. (b), Vol.92 (1979) 99.
- [17] H. Munekata, S. Murasato and H. Kukimoto ‘*White photoluminescence of amorphous silicon-carbon alloy prepared by glow-discharge decomposition of tetramethylsilane*’ J. Appl. Phys. Lett, Vol.37 (1980) 536.
- [18] R.S. Sussman, R. Ogden ‘*Photoluminescence and optical properties of plasma deposited amorphous  $a-Si_{1-x}C_x:H$  alloys*’ Phil. Mag. B, Vol.44 (1981) 137.
- [19] I. Solomon, M. Schmidt, C. Senemaud, M.D. Khodja ‘*Band structure and the average gap model in  $a-Si_{1-x}C_x:H$  alloys*’ J. Non. Cryst. Solids, Vol. 97-98 (1987) 109.
- [20] F. Giorgis, G. Ambrosone, U. Coscia, S. Ferrero, P. Mandracci, C.F. Pirri ‘*Structural and optical properties of  $a-Si_{1-x}C_x:H$  grown by plasma enhanced CVD*’ J. Appl. Surf. Sci, Vol. 184 (2001) 204.
- [21] W.K. Choi, Y.M. Chan, C.H. Ling, Y. Lee, R. Gopalakrishnan and K.L. Tan ‘*Structural properties of amorphous silicon carbide films by plasma-enhanced chemical vapor deposition*’ J. Appl. Phys, Vol.72 (1995) 827.
- [22] W.K. Choi, F.L. Loo, C.H. Ling, F.C. Loh and K.L. Tan ‘*Structural and electrical studies of radio frequency sputtered by hydrogenated amorphous silicon carbide films*’ J. Appl. Phys, Vol.78 (1995) 7289.
- [23] M. Künle, T. Kaltenbach, P. Löper, A. Hartel, S. Janz, O. Eibl, K. Georg. Nickel ‘*Si-rich  $a-SiC:H$  thin films: Structural and optical transformations during thermal annealing*’ Thin Solid Films, Vol. 519 (2010) 151.
- [24] J. Huran, L. Hrubcin, A.P. Kobzev and J. Liday ‘*Properties of amorphous silicon carbide films prepared by PECVD*’ Vacuum Vol.47 (1996) 1223.

- 
- [25] L.J. Hana, T.Y. Ong, S. Prakash, L.G. Chua, W.K. Choi, L.S. Tan, F.C. Loh, K.L. Tan 'Infra-red, X-ray photoelectron spectroscopy and electrical studies of r.f. sputtered amorphous silicon carbide films' Thin Solid Films Vol.343-344 (1999) 441.
- [26] MP Schmidt, J. Bullot, M Gauthier, P Cordie, I.Solomon, H.Tran-Quoc 'Influence of carbon incorporation in amorphous hydrogenated silicon' Phil. Mag B Vol.51 (1985) 581.
- [27] A Yoshida, Y. Yamada, T Nakamura, H Yonezu 'Hydrogenated amorphous Si-C Alloy prepared by chemical vapor deposition' Thin Solid Films Vol.164 (1988) 213.
- [28] R. Dutta, P.K. Banerjee, S.S. Mitra 'Effect of hydrogenation on the electrical conductivity of amorphous silicon carbide' Sol. Stat. Commun, Vol.42 (1982) 219.
- [29] K.Nair and S.S.Mitra 'Electrical properties and hopping transport in amorphous silicon carbide films' J. Non.Cryst. Solids, Vol.24 (1977) 1.
- [30] L.F. Marsal, J. Pallares, X. Correig, A. Orpella, D. Bardés and R. Alcubilla 'Analysis of conduction mechanisms in annealed n-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H/p-crystalline Si heterojunction diodes for different doping concentrations' J. Appl. Phys. Vol.85 (1999) 1216.
- [31] L. Magafas, N.Georgoulas and A.Thanailakis 'Electrical properties of a-SiC/c-Si(p) heterojunctions' J.Semicond. Sci. Technol. Vol. 7 (1992) 1363.
- [32] F. Demichelis, G. Crovini, C.F. Pirri, E. Tresso, E. Giamello, G. Della Mea 'Hydrogen evolution in amorphous silicon carbide' Physica B, Vol.170 (1991) I49.
- [33] R. A. Street, C. C. Tsai, J. Kakalios and W. B. Jackson 'Hydrogen diffusion in amorphous silicon' Phil. Mag. B, Vol.56 (1987) 305.
- [34] A.Qayyum, J.I.B.Wilson, K.Ibrahim, S.K.Al-Sabbagh and U.Eicker 'Growth and properties of glow-discharge hydrogenated amorphous silicon-carbon alloys from silane-propane mixtures' Thin Solid Films, Vol.164 (1988) 221.
- [35] L. Magafas, J. Kalomirois 'Optimization of Al/a-SiC:H optical sensor device by means of thermal annealing' J.Microelectronics Vol.38 (2007) 1196.
- [36] I. Pereyra, M. P. Carreño, A. M. de Andrade 'TFTS with an a-SiC<sub>x</sub>: H Insulator Layer' Surf. Sci . Phys, Vol.62 (1991) 387.

- [37] S.B. Patil, A.A. Kumbhar, S.Saraswat, R.O. Dusane ‘*Preliminary results on a-SiC: H based thin film light emitting diode by hot wire CVD*’ Thin Solid Films Vol.430 (2003) 257.
- [38] S. W. Rynders, A. Scheeline, and P. W. Bohn ‘*Structure evolution in a-SiC: H films prepared from tetramethylsilane*’ J.Appl. Phys Vol.69 (1991) 2951.
- [39] Stefan JANZ ‘*Amorphous Silicon Carbide for Photovoltaic Applications*’ Thèse de Doctorat, Université de Freiburg, 2006
- [40] D.G. McCulloch , , A.R. Merchant, N.A. Marks, N.C. Cooper, P. Fitzhenry, M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie ‘*Wannier function analysis of tetrahedral amorphous networks*’, Diamond Relat. Mater, Vol.12 (2003) 2026.
- [41] L .R. Tessler and I.Solomon ‘*Photoluminescence tetrahedrally coordinated a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H*’ ‘ Phys. Rev. Vol.B52 (1995) 10962.
- [42] T.Kaneko, D. Nemoto, A.Horiguchi and N. Miyakawa ‘*FTIR analysis of a-SiC: H films grown by plasma enhanced CVD*’ J. Crystal Growth, Vol.275 (2005) 1097.
- [43] J.Bulloc and M. P. Schmidt ‘*Physics of amorphous Silicon-Carbon Alloys*’ Phys. Stat. Sol, Vol.143 (1987) 345.
- [44] F. Demichelis, C.F. Pirri, E. Tresso ‘*Influence of doping on the structural and optoelectronic properties of amorphous and microcrystalline silicon carbide*’ J. Appl. Phys. Vol.72 (1992) 1327.
- [45] H.S.Nalwa ‘*Silicon based material and devices*’ Vol.1 (2001) 27.
- [46] I. Solomon, M. P. Schmidt, and H. Tran-Quoc ‘*Selective low-power plasma decomposition of silane-methane mixtures for the preparation of methylated amorphous silicon*’ Phys. Rev. B, Vol.38 (1988) 9895.
- [47] A.Asano, T.Ichimura, and H.Sakai ‘*P reparation of highly photoconductive hydrogenated amorphous silicon carbide films with a multiplasma zone apparatus*’ J. Non.Cryst. Solids, Vol.114 (1989) 175.
- [48] M.N.P. Carreno, I. Pereyra ‘*N-type doping in PECVD a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H obtained under ‘starving plasma condition*’ J. Non.Cryst. Solids, Vol.227-230 (1998) 483.
- [49] M.N.P. Carreno, I. Pereyra ‘*P-Type doping in a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H obtained by PECVD*’ J. Non.Cryst. Solids, Vol.266-269 (2000) 699.

- 
- [50] Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto and Y. Hamakawa '*Properties and structure of a-SiC:H for high-efficiency a-Si solar cell*' J. Appl. Phys. Vol.53 (1982) 5273.
- [51] S.P. Lau, J.M. Marshall, T.E. Dyer, A.R. Hepburn, J.F. Davies '*a-SiC:H thin film visible light-emitting diodes with highly conductive wide band gap a-SiC:H as the carrier injection layers*' J. Non.Cryst. Solids, Vol.164-166 (1993) 813.
- [52] A.Gaufrès, F. Husser, E. Fourmond, M.Lemiti '*Passivating properties of hydrogenated amorphous silicon carbide deposited by PECVD technique for photovoltaic applications*' Energy Procedia, Vol.38 ( 2013 ) 823.
- [53] M. Vetter, C. Voz, R. Ferre, I. Martin, A. Orpella, J. Puigdollers, J. Andreu ,R.Alcubilla '*Electronic properties of intrinsic and doped amorphous silicon carbide films*' Thin Solid Films Vol.511–512 (2006) 290.
- [54] M.A.E. Khakani, M. Chaker, A.Jean, S.Boily, J.C,Kieffer. M.E. O'Hern, M.F.Ravet and F. Rousseaux '*Hardness and Young's modulus of amorphous a-SiC thin films determined by nanoindentation and bulge tests*' J. Mater. Res, Vol.9 (1994) 96.
- [55] Y. Awad , M.A. El Khakani , D. Brassard , R. Smirani , N. Camiré , M. Lessard , C. Aktik ,M. Scarlete , J. Mouine '*Effect of thermal annealing on the structural and mechanical properties of amorphous silicon carbide films prepared by polymer-source chemical Vapor deposition*' Thin Solid Films Vol.518 (2010) 2738.
- [56] M. Chaker, S. Boily, Y. Diawara, M.A. El Khakani, E. Gat, A. Jean, H. Lafontaine, H. Pepin, J.Voyer, J.C. Kieffer, A.M. Haghiri-Gosnet, F.R. Ladan, M.F. Ravet, Y. Chen, F. Rousseaux '*X-ray mask development based on SiC membrane and W absorber*' J. Vac. Sci. Technol. B Vol.10 (1992) 3191.
- [57] N. Ledermann, J. Baborowski, P. Muralt, N. Xantopoulos, J.-M. Tellenbach '*Sputtered silicon carbide thin films as protective coating for MEMS applications*' Surf. Coat. Technol, Vol.125 (2000) 246.
- [58] M. Le Contellec, J. Richard, A. Guivarc'h, E. Ligeon, J. Fontenille '*Effects of the silicon-to-carbon ratio and the hydrogen content in amorphous SiC thin films prepared by reactive sputtering*' Thin Solid Films Vol.518 (1979) 407.

- [59] A.H. Mahan, Y. Xu, E. Iwaniczko, D.L. Williamson, B.P. Nelson, Q. Wang 'Amorphous silicon films and solar cells deposited by HWCVD at ultra-high deposition rates' *J. Non.Cryst. Solids*, Vol.299–302 (2002) 2.
- [60] T. Itoh, Y. Katoh, T. Fujiwara, K. Fukunaga, S. Nonomura, S.Nitta 'Preparation of silicon–carbon alloy films by hot-wire CVD and their Properties' *Thin Solid Films* Vol.395 (2001) 240.
- [61] A. Tabata, T. Nakajima, T. Mizutani, Y. Suzuoki 'Effect of gas pressure on hydrogenated amorphous silicon carbide films by hot-wire CVD' *Proceedings of The Third World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Vol.2 (2003) 1703.
- [62] A. Tabata, M. Kuroda, M. Mori, T. Mizutani, Y. Suzuoki 'Band gap control of hydrogenated amorphous silicon carbide films prepared by hot-wire chemical vapor deposition' *J. Non.Cryst. Solids* Vol.338–340 (2004) 521.
- [63] T. Itoh, K. Fukunaga, Y. Katoh, T. Fujiwara, S. Nonomura 'Doping of  $\alpha$ -SiC<sub>x</sub>:H films including mc-Si:H by hot-wire CVD and their application as a wide gap window for heterojunction solar cells' *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol.74 (2002) 379.
- [64] A. Kole, P. Chaudhuri 'Nanocrystalline silicon and silicon quantum dots formation within amorphous silicon carbide by plasma enhanced chemical vapour deposition method controlling the Argon dilution of the process gases' *Thin Solid Films* Vol.522 (2012) 45.
- [65] G. Ambrosone, D.K. Basa, U. Coscia, P. Rava 'Correlation between structural and opto-electronic properties of  $\alpha$ -Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition' *Thin Solid Films* Vol.518 (2010) 5871.
- [66] G. Ambrosone, D.K. Basa, U. Coscia, M. Passacantando 'Evolution of structural and optical properties of nanostructured silicon carbon films deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition' *Thin Solid Films* Vol.520 (2012) 4875.
- [67] J. Huran, I. Hotovy, J. Pezoldt, N.I. Balalykin, A.P. Kobzev 'Effect of deposition temperature on the properties of amorphous silicon carbide thin films' *Thin Solid Films* Vol.515 (2006) 651.
- [68] Z. Hua, X. Liao, H. Diao, G. Kong, X. Zeng, Y. Xu 'Amorphous silicon carbide films prepared by H<sub>2</sub> diluted silane–methane plasma' *J. Cryst. Growth*, Vol.264 (2004) 7.
- [69] L. Gou, C. Qi, Ran, C. Zheng 'SiC film deposition by DC magnetron sputtering' *Thin Solid Films* Vol.345 (1999) 42.

- [70] R. Saleh, L. Munisa, W. Beyer 'Infrared absorption in *a*-SiC:H alloy prepared by d.c. sputtering' Thin Solid Films Vol.426 (2003) 117.
- [71] A.V. Vasin, Sh. Muto, Yu. Ishikawa, A.V. Rusavsky, T. Kimura, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov 'Comparative study of annealing and oxidation effects in *a*-SiC: H and *a*-SiC thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering' Thin Solid Films Vol.519 (2011) 2218.
- [72] T. Tsvetkova, P. Sellin, R. Carius, O. Angelov, D. Dimova-Malinovska, J. Zuk 'Optical contrast formation in amorphous silicon carbide with high-energy focused ion beams' Nuc. Inst. Methods Phys (B), Vol.267 (2009) 1583.
- [73] P.K. Banerjee, J.S. Kim and S.S. Mitra 'Electrical and optical properties of aluminum-doped amorphous silicon carbide films' Appl. Surf. Sci, Vol.48-49 (1991) 288.
- [74] Y. Tawada, M. Kondo, H. Okamoto and Y. Hamakawa 'Hydrogenated amorphous silicon carbide as window material for high efficiency *a*-Si solar cells' Solar Energy Materials Vol.6 (1982) 299.
- [75] Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto, Y. Hamakawa 'Properties and structure of *a*-SiC:H for high-efficiency *a*-Si solar cell' Applied Physics Vol.53(1982)5273–5281
- [76] M. Hofmann, S. Janz, C. Schmidt, S. Kambor, D. Suwito, N. Kohn, Rentsch, R. Preu, S.W. Glunz. Recent developments in rear-surface passivation' Energy Materials and Solar Cells, Vol.93 (2009) 1074.
- [77] D. Pysch, M. Bivour, M. Hermle, S.W. Glunz 'Amorphous silicon carbide heterojunction solar cells on *p*-type substrates' Thin Solid Films Vol.519 (2011) 2550.
- [78] P. Louro, M. Vieira, M. A. Vieira, M. Fernandes and J. Costa 'Use of *a*-SiC:H Photodiodes in Optical Communications Applications' Advances in Photodiodes (2011) Prof. Gian Franco Dalla Betta (Ed.), ISBN: 978-953-307-163-3, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-photodiodes/use-of-a-sic-h-photodiodes-in-optical-communications-applications>
- [79] M.A. Ouadfel, C. Yaddaden, S. Merazga, A. Cheriet, L. Talbi, S. Kaci, Y. Belkacem, Y. Ouadah, I. Menous, M. Kechouane, N. Gabouze, A. Keffous, H. Menari 'New devices Si-rich and C-rich *a*-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> thin films gas sensors based' J. Alloys and Compounds, Vol.579 (2013) 365.

- 
- [80] R. Gharbi, M. Abdelkrim, M. Fathallah, E. Tresso, S. Ferrero b, C.F. Pirri b, T. Mohamed Brahim '*Observation of negative capacitance in a-SiC:H/a-Si:H UV photo-detectors*' Solid-State Electronics Vol.50 (2006) 367.
- [81] J.M.Hsu, P.Tathireddy, L.Rieth, A. R.Normann, F. Solzbacher '*Characterization of a-SiCx:H thin films as an encapsulation material for integrated silicon based neural interface devices*' Thin Solid Films Vol.516 (2007) 34.
- [82] T. Mohammed-Brahim T., A. Rahal, N. Ababou, N. Beldi, M. Aoucher, D. Mencaraglia, C. Longeaud, J.P. Kleider, O. Glodt, et Z. Djebour '*Electronic Transport Properties of High Deposition Rate a-Si:H Material*' Proceeding 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Lisbon, Portugal (1991) 375.
- [83] N. BELDI. Thèse de Magistère en Physique, USTHB, Alger (1993).
- [84] R. Cherfi, G. Farhi, M. Aoucher , K. Zellama '*Hydrogenated amorphous silicon deposited by DC magnetron sputtering at high temperature*' Thin Solid Films Vol.383 (2001) 192.
- [85] K. Mokeddem, M. Aoucher, T. Smail '*Hydrogenated amorphous silicon nitride deposited by DC magnetron sputtering*' Superlattices and Microstructures Vol.40 (2006) 598.
- [86] A. Fedala, R. Cherfi, M. Aoucher, T. Mohammed-Brahim '*Structural, optical and electrical properties of hydrogenated amorphous silicon germanium ( $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ) deposited by DC magnetron sputtering at high rate*' Materials Science in Semiconductor Processing Vol.9 (2006) 690.
- [87] A. Brighet, K. Mokkaem, A. Fedala, M. Kechouane '*Effect of plasma power on properties of a-SiC:H films deposited by DC magnetron sputtering*' J. Phys. C Solid State Phys, Vol.7 (2010) 561.
- [88] A. Keffous, A. Cheriet, Y. Belkacem, N. Gabouze, A. Boukezzata, Y. Boukennous, A. Brighet, R. Cherfi, M. Kechouane, L.Guerbous, I. Menous, H. Menari '*Structural and optical properties of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films synthesized by dc magnetron sputtering technique*' Appl. Surf. Sci, Vol.256 (2010) 4591.
- [89] A. Keffous, A. Cheriet, Y. Belkacem, A. Manseri, N. Gabouze, M. Kechouane, A. Brighet, A. Boukezzata, S. Kaci, I. Menous, G. Nezzal, L. Guerbous, H. Manari, L. Guerbous, I. Menous, H. Menari '*Investigation properties of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H film elabo-*

- rated by co-sputtering of Si and 6H-SiC' J. Modern Physic Letters B Vol.24 N°19, (2010) 2101.
- [90] S. Merazga, A. Brighet, A. Keffous, K. Mirouh, L. Guerbous, Y. Belkacem, M. Kechouane 'Deposition temperature effects on optical and structural properties of amorphous silicon carbide films' J. Int. Nanotechnology Vol.10 Nos.5/6/7 (2013) 587.
- [91] J. Huran, I. Hotovy, J. Pezoldt, N.I. Balalykin, A.P. Kobzev 'Effect of deposition temperature on the properties of amorphous silicon carbide thin films' Thin Solid Films Vol.515 (2006) 651.
- [92] B.P. Swain, R.O. Dusane 'Effect of substrate temperature on HWCVD deposited a-SiC:H film' Mater. Lett, Vol.61 (2007) 4731.
- [93] M. Shima, A. Terakawa, M. Isomura, S. Tsuda 'Effect of composition on the properties of amorphous silicon carbide at a certain optical gap' J. Jpn. Appl. Physcs Vol.33 (1997) 2044.
- [94] J.M. Lavine, S.P. Sawan, A.Y. Shieh and A.J. Bellezza 'Role of Si-band Si-H<sub>2</sub> in the photoluminescence of porous Si', Appl. Phys. Lett, Vol.62 (1993) 1099.
- [95] R. Saleh, L. Munisa, W. Beyer 'Infrared absorption in a-SiC:H alloy prepared by d.c. sputtering' Thin Solid Films Vol.426 (2003) 117.
- [96] Marius D. Stamate 'Strong dependence of IR absorption in a-SiC: H dc magnetron sputtered thin films on H<sub>2</sub> partial pressure' J.Appl. Surf. Sci, Vol.172 (2001) 47.
- [97] N.V. Tzenov, M.B. Tzolov, D.I. Dimova-Malinovska 'Hydrogen-assisted surface reactions during the growth of sputtered a-SiC:H films' Semiconductor Sci.Tech.Vol.9 (1994) 91.
- [98] P.I.Rovira, F.Alvarez 'Chemical (dis)order in a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H for x ≤ 0.6' Phys. Rev, Vol.B55 (1997) 4426.
- [99] A. M. Hartel, M. Künle, P. Löper, S. Janz, A. W. Bett 'Amorphous single layers before and after thermal annealing: correlating optical and structural properties' Sol. Energy. Mater. Sol. Cells, Vol.94 (2010) 1942.
- [100] S. Zhanga, L. Raniero, E. Fortunato, X. Liao, Z. Hu, I. Ferreira, H. Aguas, A.R. Ramos, E. Alves, R. Martins 'Characterization of silicon carbide thin films and their use in colour sensor' Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol.87 (2005) 343.

- 
- [101] M.Künle, T. Kaltenbach, P.Löper, A. Hartel, S.Janz, O.Eibl, K.G. Nickel ‘*Si-rich a-SiC:H thin films: Structural and optical transformations during thermal annealing*’ Thin Solid Films Vol.519 (2010) 151.
- [102] A.V. Vasin, Sh. Muto, Yu. Ishikawa, A.V. Rusavsky, T. Kimura, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov ‘*Comparative study of annealing and oxidation effects in a-SiC:H and a-SiC thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering*’ Thin Solid Films Vol.519 (2011) 2218.
- [103] S.S. Camargo Jr, M.N.P. Carreno, I. Pereyra ‘*Hydrogen effusion from highly-ordered near-stoichiometric a-SiC:H*’ J.Non.Cryst. Solids, Vol.338-340 (2004) 70.
- [104] G. DellaMea, F. Demichelis, C.F. Pirri, P. Rava, V. Rigato, T. Stapinski, E. Tresso ‘*Influence of hydrogen on the evolution of structural properties of amorphous silicon carbide*’ J.Non.Cryst. Solids, Vol.137-138 (1991) 95.
- [105] G. Ambrosone, V. Ballarini, U. Coscia, S. Ferrerob, F. Giorgisb, P. Maddalena, A. Patellid, P. Ravac, V. Rigatod ‘*Properties of a-SiC:H films deposited in high power regime*’ Thin Solid Films Vol.427 (2003) 279.
- [106] Andreas M. Hartel, M. Künle, P. Loper, S. Janz, A.W. Bett ‘*Amorphous SixCl-x: H single layers before and after thermal annealing: Correlating optical and structural properties*’ Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol.94 (2010) 1942.
- [107] D. H. Yoon, S. J. Suh, Y. T. Kim, B. Hong and G. E. Jang ‘*Influence of Hydrogen on a-SiC:H Films Deposited by RF PECVD and Annealing effect*’ J. The Korean Physical Society Vol.42 (2003) S943.
- [108] F. Demichelis, G. Crovini, C.F. Pirri, E. Tresso, E. Giamello and G. DellaMea ‘*Hydrogen evolution in amorphous silicon carbide*’ Physica B Vol.17 (1991) 149.
- [109] M.S.Abo Ghazala ‘*Composition and electronic properties of a-SiGe:H alloys produced from ultrathin layers of a-Si:H/a-Ge:H*’ Physica B Vol.293 (2000) 132.
- [110] T. Searle ‘*Properties of amorphous silicon and its alloys*’ The initiation of electrical Engineering, London, United Kingdom (1998).
- [111] M. Lattemann\*, E. Nold, S. Ulrich, H. Leiste, H. Holleck ‘*Investigation and characterisation of silicon nitride and silicon carbide thin films*’ J.Surf. Coat. Technol, Vol.174 –175 (2003) 365.

- [112] S. Kim, J. E. Spanier, I. P. Herman ‘*Optical transmission, photoluminescence and raman scattering of porous SiC prepared from p-type 6H-SiC*’ J. Jpn. J. Appl. Phys. Vol.39 (2000) 5875.
- [113] J. Tauc, J. Amorphous and Liquid semiconductors, J. Tauc Ed. (1974) 175.
- [114] T. Chirakawikul, B. Sujaridchai, D. Ratwises, S. Kruangam, M. Panyakeow, T. Boonkosum and J. Shirafuji ‘*Preparation of p-type polycrystalline diamond films and their applications to hole injection layers in amorphous SiC: H thin film light emitting diodes*’ J.Non.Cryst. Solids, Vol.227–230 (1998) 1156.
- [115] Y. Zhang, P. Du, R. Zhang, G. Han and W. Weng ‘*Structure and properties of hydrogenated amorphous silicon carbide thin films deposited by PECVD*’ J.Non.Cryst. Solids, Vol.354 (2008) 1435.
- [116] J. Robertson, J., ‘*The electronic and atomic structure of hydrogenated amorphous Si-C alloys*’ Phil.Mag (B), Vol.66 No.5 (1992) 615.
- [117] S. Zhang, L. Raniero, E. Fortunato, X. Liao, Z. Hub, I. Ferreira, H. Aguas, A.R. Ramos, E. Alves and R. Martins ‘*Characterization of silicon carbide thin films and their use in colour sensor*’ Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol.87 (2005) 343.
- [118] J. Xu, L. Yang, Y. Rui, J. Mei, X. Zhang, Li. X, X. Huang and K. Chen ‘*Photoluminescence characteristics from amorphous SiC thin films with various structures deposited at low temperature*’ Solid. Stat. Commun, Vol.13 (2005) 567.
- [119] A. Keffous, K. Bourenane, M. Kechouane, N. Gabouze, T. Kerdja, L. Guerbous, and S. Lafane ‘*Effect of anodization time on photoluminescence of porous thin SiC layer grown onto silicon*’ Luminescence Vol.126 (2007) 561.
- [120] D. Chen, J. Xu, B. Qian, S. Chen, J. Mei, W. Li, W, L. Xu and K. Chen ‘*Luminescence behavior from amorphous silicon-carbide film-based optical microcavities*’ Mater-Chem & Phys, Vol.111 (2008) 279.
- [121] H. ALI ‘*Elaboration et caractérisation de couches minces de SiC déposées par pulvérisation DC magnétron*’ Mémoire de Magister, USTHB, Alger (2011).
- [122] R. CHERFI ‘*Dépôt du silicium en couches minces à haute température par pulvérisation en continu assistée d’un champ magnétique*’ Mémoire de Magister, USTHB, Alger (2002).
- [123] A. BENABDELMOUMENE ‘*Dépôt du silicium en couches minces sous flux d’hydrogène pulsé*’. Mémoire de Magister, USTHB, Alger (2007).

- [124] Y. SEBA HADJ ‘*Etude de l’influence de l’hydrogène sur le silicium amorphe dopé au bore*’ Mémoire de Magister, USTHB, Alger (2008).
- [125] F. LATRECHE ‘*Elaboration et caractérisation de couches minces de silicium amorphe hydrogéné : Effets de l’épaisseur, de la température de dépôt et de la pression d’hydrogène*. Mémoire de Magister, USTHB, Alger (2011).
- [126] N. KHALIFATI ‘*Dopage au bore du silicium amorphe hydrogéné déposé par pulvérisation DC Magnetron*’ Mémoire de Magister, USTHB, Alger (2011).
- [127] J. Xu, J. Mei, Y. Rui, D. Chen, Z. Cen, W. Li ‘*UV and blue light emission from SiC nanoclusters in annealed amorphous SiC alloys*’ *J.Non.Cryst. Solids*, Vol.352 Issues 9-20 (2006) 1398.
- [128] M.Daouahi, A.BenOthmane, K.Zellama, A.Zeinert, M.Essamet, H.Bouchriha ‘*Effect of the hydrogen bonding and content on the opto-electronic properties of radiofrequency magnetron sputtered hydrogenated amorphous silicon* *Solid. Stat. Commun* Vol.120 (2001) 243.
- [129] D. Ren, T. Xiao , R.Q. Zhang, H. Jiang , B. Liu, C.Y. Zhan, L.W. Lin, Y. Zou ‘*Effect of initial-annealing on thermal stability of hydrogen in C–SiC:H films*’ *Nucl. Instr. and Meth*, Vol.286 (2012) 134.
- [130] G.A.N. Connell et J.R. Pawlik ‘*Use of hydrogenation in structural and electronic studies of gap states in amorphous germanium*’ *Phys. Rev.* Vol.B13 (1976) 787.
- [131] M. Katiyar, Y. H. Yang and J. R. Abelson ‘*Hydrogen surface reactions during the growth of hydrogenated amorphous silicon by reactive magnetron sputtering: A real time kinetic study by in situ infrared absorption*’ *J. Appl. Phys* Vol.77 (1995) 6247.
- [132] H.L. Juan ‘*Structural and electrical characterizations of amorphous silicon carbide films*’ mémoire de Master, U.N. Singapore (2000).
- [133] A. Carbone, F. Demichelis and G. Kaniadakis ‘*Annealing temperature dependence of the optical properties of sputtered hydrogenated amorphous silicon carbide*’ *J.Non.Cryst. Solids*, Vol.128 (1991) 139.
- [134] F. Demichelis , G. Crovini , C.F. Pirri , E. Tresso , E. Giamello and G. DellaMea ‘*Hydrogen evolution in amorphous silicon carbide*’ *J. Physica* Vol.B 17(1 (1991) 149.
- [135] R Gharbi, M Fathallah, CF Pirri, E Tresso, G Crovini, F Giorgis ‘*Properties of a-SiC: H films and solar cells*’ *J. Canadian of Physics* Vol.77 (1999) 699.

- 
- [136] O. Teresa, C.K. Choi ‘*Comparison between SiOC Thin Films Fabricated by Using Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition and SiO<sub>2</sub> Thin Films by Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy*’ J. The Korean Physical Society Vol.56 (2010) 1150.
- [137] H.Shaik, K.H. Thulasi Raman, G. Mohan Rao ‘*Influence of Si-C bond density on the properties of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> thin films*’, Appl. Surf. Science Vol.258 (2012) 2989.
- [138] G. Ambrosone, U. Coscia, S. Ferrero, F. Giorgis, P. Mandracci and C. F. Pirriy ‘*Phil. Mag.* Vol.B 82 (2002) 35.
- [139] T. Rajagopalan, X. Wang, B. Lahlouh, C. Ramkumar, D. Partha, S. Gangopadhayay ‘*Low temperature deposition of nanocrystalline silicon carbide films by plasma enhanced chemical vapor deposition and their structural and optical characterization*’ J. Appl. Phys, Vol.94 (2003) 5252.
- [140] A.L. Baia Neto, S.S. Camargo Jr, R. Carius, F. Finger, W. Beyer’ *Annealing effects on near stoichiometric a-SiC: H films*’ J.Surf. Coat. Technol, Vols.120-121 (1999) 395.
- [141] E. Smith, Jr., M. H. Brodsky, B. L. Crowder, M. I. Nathan, and A. Pinczuk ‘*Raman Spectra of Amorphous Si and Related Tetrahedrally Bonded Semiconductors*’ *Phys. Rev. Lett.* Vol.26 (1971) 642.
- [142] T.Chen, F. Köhler, A. Heidt, Y. Huang, F. Finger, and R. Carius ‘*Microstructure and electronic properties of microcrystalline silicon carbide thin films prepared by hot-wireCVD*’ *Thin Solid Films* Vol.519 (2011) 4511.
- [143] Y.Tak Kim, S.M. Cho, B.Hong, S.J. Suh, G.E Jang and D.H. Yoon ‘*Annealing Effect on the Optical Properties of a-SiC: H Films Deposited by PECVD*’ *J.Mater. Trans*, Vol.43 (2002) 2058.
- [144] P .Kae-Nune, J Perrin, J Guillon and J Jolly ‘*Mass spectrometry detection of radicals in SiH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> glow discharge plasma*’ *Plasma Sources Sci. Technol.* Vol.4 (1995) 250.
- [145] P. Kae-Nune, J. Perrin, J. Guillon and J. Jolly ‘*Mass spectrometry detection of SiH<sub>m</sub> and CH<sub>m</sub> radicals from SiH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> RF discharges under high temperature deposition conditions of silicon carbide*’ *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 33 (1994) 4303.

- [146] I. Pereyra, M.N.P. Carren, M.H. Tabacniks, R.J. Prado, and M.C.A. Fantini ‘*The influence of “starving plasma regime on carbon content and bonds in  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  thin films*’ J. Appl. Phys. Vol.84 (1998) 2371.
- [147] M. Mori, A. Tabata, T. Mizutani ‘*Properties of hydrogenated amorphous silicon carbide films prepared at various hydrogen gas flow rates by hot-wire chemical vapor deposition*’ Thin Solid Films Vol.501 (2006) 177.
- [148] J. Huran , I. Hotovy, J. Pezoldt c, N.I. Balalykin d, A.P. Kobzev ‘*Effect of deposition temperature on the properties of amorphous silicon carbide thin films* ‘ Thin Solid Films Vol.515 (2006) 651.
- [149] Y. Zhang, P.Du, R.Zhang, G. Han, W.Weng ‘*Structure and properties of hydrogenated amorphous silicon carbide thin films deposited by PECVD*’ J. Non-Crystalline Solids Vol.354 (2008) 1435.
- [150] I. Solomon ‘*amorphous silicon–carbon alloys: a promising but complex and very diversified series of materials* ’ Appl. Surf. Sci, Vol.184 (2001) 3.
- [151] I. Pereyra, C. A. Villacorta, M.N.P. Carreno, R.J. Prado, and M.C.A. Fantini ‘*Highly Ordered Amorphous Silicon-Carbon alloys Obtained by RF PECVD*’ Braz.J.Phy, Vol.30 (2000) 533.
- [152] R. S. Sussmann and R. Ogden ‘*Photoluminescence and optical properties of plasma deposited amorphous  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$* ’ Phil. Mag. Vol.44 (1981) 137.
- [153] M.P.Schmidt, I.Solomon, H.Tran-Qhoc, J.Bulot ‘*Physics of low density of states  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$  films* ‘J.Non.Cryst. Solids, Vols.77 -78 (1985) 849.
- [154] I. Solomon, M. P. Schmidt, H. Tran-Quoc ‘*Selective low-power plasma decomposition of silane-methane mixtures for the preparation of methylated amorphous silicon*’ Phys. Rev. B Vol.38 (1988) 9895.
- [155] E. Galopin, L.Touahir, J.Niedziolka-Jonsson, R.Boukherroub, A.C.Gouget Laemmel, J-N. Chazalviel, F.Ozanam, S. Szunerits ‘*Amorphous silicon carbon alloys for efficient localized surface plasmon resonance sensing*’ J. Biosens. Bioelectron, Vol.25 (2010) 1199.
- [156] L.R. Tessler, I. Solomon ‘*Photoluminescence of tetrahedrally coordinated  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$* ’ Phys. Rev. Vol.52 (1995) 10962.

- [157] I. Solomon ‘*Amorphous silicon–carbon alloys: a promising but complex and very diversified series of materials*’ Appl. Surf. Sci, Vol.184 (2001) 3.
- [158] L. Touahir, A. Cheriet, D.A.D. Corte, J-N. Chazalviel, C. Henry de Villeneuve, F. Ozanam, I. Solomon, A. Keffous, N. Gabouze, M. Rosso ‘*Methylated silicon: A longer cycle-life material for Li-ion batteries*’ J.Power Sources, Vol.240 (2013) 551.
- [159] Pham V. Huong, J. Derouault, I. Solomon and H. Tran-Quoc ‘*Characterization of methylated amorphous silicon by IR and Raman spectroscopies*’ Mater. Sci and Engineer, Vol.B9 (1991) 249.
- [160] A.P. Kobzev, J. Huran, D. Maczka, and M. Turek, Vacuum, Vol.83 (2009) S124.
- [161] M.N. Fraga, M. Massi, I.C. Oliviera, H.S. Maciel, S.G.S. Filho, and R.D. Mansano, J. Mater. Sci. Vol.19 (2008) 835.
- [162] H. Shaik, K.H. Thulasi- Raman, G. Mohan Rao, ‘*Influence of Si-C bond density on the properties of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> thin films*’ Appl. Surf. Sci, Vol.258 (2012) 2989.
- [163] Pham V. Huong , J. Derouault I. Solomon ,H. Tranquoc ‘*Characterization of methylated amorphous silicon by IR and Raman*’ Mater. Sci and Engineer, Vol.B9 ( 1991 ) 249-252
- [164] N,Rashid , R. Ritikos , M. Othman , N-H. Khanis, S, Meriam. Gani, M.R. Muhammad, S-A. Rahman ‘*Amorphous silicon carbon films prepared by hybrid plasma enhanced chemical vapor/sputtering deposition system: Effects of r.f. power*’ Thin Solid Films Vol.529 (2013) 459.
- [165] B.P. Swain ‘*the analysis of structural and electronic environments of silicon network in HWCVD deposited a-SiC: H films*’ Appl. Surf. Sci, Vol.253 (2007) 8695.
- [166] R. A. C. M. M. van Swaaij, A. J. M. Berntsen, W. G. J. H. M. van Sark, H. Herremans, J. Bezemer, and W. F. van der Weg ‘*Local structure and bonding states in a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H*’ J. Appl. Phys Vol.76 (1994) 251.
- [167] J. Stiroopoulos and G. Weiser ‘*Optical properties and structure of Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>: H alloys*’ J.Non.Cryst. Solids, Vol.92 (1987) 95.
- [168] P. Loper, A. Hartel, M. Kunle, D. Hiller, S. Janz, M. Hermle, M. Zacharias, S,W. Glunz ‘*Silicone quantum dote absorber layer for all silicone Tendem solar cells :optical and electrical characterisations*’ Presented at the24thEuropean Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 21-25 September 2009, Hamburg, German.

- 
- [169] J. Robertson ‘*The electronic and atomic structures of hydrogenated amorphous silicon-carbon alloys*’ *Phi. Mag.* Vol.B 66 (1992) 615.
- [170] J.Sotiropoulos and G.Weiser’ *optical properties and structure of  $Si_{1-x}C_x:H$*  *J. Non.Cryst. Solids*, Vol .92 (1987) 95-106
- [171] S.X. Li, Y.Q. Cao, J. Xu, Y.J. Rui, W. Li, K.J. Chen ‘*Hydrogenated amorphous silicon-carbide thin films with high photo-sensitivity prepared by layer-by-layer hydrogen annealing technique*’ *Appl. Surf. Sci.*, Vol.270 (2013) 287.
- [172] J. Ma, J-N-J. Zhang, Z. Huang, G. Hou, X. Chen, X-D. Zhang, X. Geng, Y. Zhao, ‘*Improvement of solar cells performance by boron doped amorphous silicon carbide/nanocrystalline silicon hybrid window layers*’ *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol.114 (2013) 9.
- [173] Y. Larionova, N.P. Harder, R. Brendel ‘*Effect of  $SiO_2$  thicknesses in thermal  $SiO_2/PECVD$   $SiN$  stacks of surface passivation of n-Type Cz Silicon substrates*’ *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 35th IEEE (2010), Honolulu, Hawaii.*
- [174] P. Descamps, S-Syed, Asad, V. Kaiser, F. Campeol, I. Kuzma-Filipek, F. Duerinckx, J. Szlufcik, D.F landre, R. Kotipalli, Romain Delamare, Guy Beaucarne ‘*Deposition of a  $SiO_x$  film showing enhanced surface passivation*’ *Energy Procedia*, Vol.55 ( 2014) 769.
- [175] M-J.Kerr, J.Schmidt, A.Cuevas, J-H. Bultman ‘*Surface recombination velocity of phosphorus-diffused silicon solar cell emitters passivated with plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride and thermal silicon oxide*’ *J. Appl. Phys.*, Vol.89 (2001) 3821.
- [176] J. Schmidt, F. Werner, B. Veith, D. Zielke, S. Steingrube, P. P. Altermatt, S. Gatz, T. Dullwebera and R. Brendel ‘*Advances in the Surface Passivation of Silicon Solar Cells*’ *Energy Procedia*, Vol. 15 (2012) 30.
- [177] Y. Zhao, C. Zhou, X. Zhang, P. Zhang, Y. Dou, W. Wang, X-Cao, B. Wang, Yehua Tang and S. Zhou ‘*Passivation mechanism of thermal atomic layer-deposited  $Al_2O_3$  films on silicon at different annealing temperatures*’ *J. Nanoscale Res. Lett.* Vol.8 (2013) 114.

- [178] Y. N. Dou, Y. He, C.Y. Huang, C.L. Zhou, X.G. Ma, R. Chen, J.H. Chu ‘Role of surface charge in the surface passivation of thermal atomic layer deposited  $Al_2O_3$  on crystalline Si’ J. Appl. Phys, Vol.9 (2012) 673.
- [179] M.Z. Burrows, U.K. Das, R.L. Opila, S.D. Wolf, R. Birkmire ‘Role of hydrogen bending environment in *a-Si:H* films for *c-Si* surface passivation’ J. vacuum Science & Technology A: Vacuum Surface and Films Vol.26 (2008) 683.
- [180] R-J. Santana, T.D.O. Moura, G-R. Guimaraes, D-O, Miranda, R-T. Proenca, A.S.C. Diniz, J.R.T. Branco ‘Deposition temperature effect on *a-Si: H* produced by DC magnetron sputtering’ Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE ,19-24 June 2011, 003073. Seattle, Washington (USA)
- [181] I. Martín, M. Vetter, A. Orpella, J. Puigdollers, A. Cuevas et al R. Alcubillaa ‘Surface passivation of *p*-type crystalline Si by plasma enhanced chemical vapor deposited amorphous  $SiC_x:H$  films’ J. Appl. Phys. Lett. Vol.79 (2001) 2199.
- [182] A. Gaufrès, F. Husser, E. Fourmond, M. Lemiti ‘Passivating properties of hydrogenated amorphous silicon carbide deposited by PECVD technique for photovoltaic applications’ Energy Procedia, Vol. 38 (2013) 823.
- [183] Hua Li, S.Wenham ‘Influence of *a-Si: H* Deposition Temperature on Surface Passivation Property and Thermal Stability of *a-Si:H/SiN<sub>x</sub>:H* Stack’ J. Photovoltaics ( IEEE), Vol.2 (2012) 405.
- [184] G. López, P-R. Ortega, C. Voz, I. Martín, M. Colina, A-B. Morales, A. Orpella and R. Alcubilla ‘Surface passivation and optical characterization of  $Al_2O_3/a-SiC_x$  stacks on *c-Si* substrates’ J. Nanotechnol. Vol.4 (2013) 726.
- [185] G. Dingemans, P. Engelhart, R. Seguin, F. Einsele, B. Hoex,<sup>1</sup>M. C. M. van de Sanden,<sup>1</sup> and W. M. M. Kessels<sup>1</sup> ‘Stability of  $Al_2O_3$  and  $Al_2O_3/a-SiN_x:H$  stacks for surface passivation of crystalline silicon’ J. Appl. Phys, Vol.106 (2009) 114907.
- [186] Jean-François LELIEVRE ‘Elaboration de  $SiN_x:H$  par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques’ Thèse de doctorat ISAL, Rennes, France(2007).

- [187] M.Wintera, H.Holsta, P.P. Altermatta' Prediction of a double-antireflection coating made solely with SiNx in a single, directional deposition step 'Energy Procedia, Vol.38 (2013) 895-900.
- [188] K.M.A. Sobahan, Y.J.Park, J. J.Kim, C. K.Hwangbo' Nanostructured porous SiO<sub>2</sub> films for antireflection coatings' *J. Optics Commun*, Vol.284 (2011) 873-876.
- [189] L. Pinard, J.M. Mackowski 'Optical losses of multilayer stacks synthesized with silicon oxynitride by r.f. magnetron sputtering 'Thin Solid Films, Vol.333 (1998)126-133.
- [190] B.Hussain, A.Ebong, I. Ferguson' Zinc oxide as an active n-layer and antireflection coating for silicon based heterojunction solar cell' *Sol. Energy Mater and Sol.Cells*, Vol.139 (2015) 95-100.
- [191] Z. Wang, N. Yao, X. Hu ' *Single material TiO<sub>2</sub> double layers antireflection coating with photocatalytic property prepared by magnetron sputtering technique* ' *J.Vac*, Vol.108 (2014) 20-26.
- [192] [w.snv.jussieu.fr/~wboudier/ens/cours/cours-mec-sims.pdf](http://w.snv.jussieu.fr/~wboudier/ens/cours/cours-mec-sims.pdf)
- [193] B.FARES ' *Caractérisation par spectrométrie de masse des ions secondaires des zones actives du CMOS ultime : étude de la rugosité en fond de cratère et de ses conséquences sur la vitesse d'érosion et sur la résolution en profondeur* ' Thèse de doctorat, INSA de Lyon(2004)
- [194] A.KEFFOUS ' *Croissance et Etude Propriétés Electriques, Optiques, et Structurales de Couches Minces de Carbure de Silicium. Application à la Formation de SiC Poreux* ' Thèse de doctorat,USTHB, Alger (2009).
- [195] Benoit Poyet 'Conception d'un microscope à force atomique métrologique ' Thèse de doctorat, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines(2010).
- [196] A.KHAN ' *Synthèse de Cuprates de Strontium (SrCu<sub>2</sub>O) par MOCVD comme couche mince d'oxyde transparent conducteur de type P* ' Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [197] F. Bernoux 'Ellipsométrie, techniques de l'ingénieur
- [198] J.BARBÉ ' *Fabrication et caractérisation de nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices siliciées amorphes : rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés structurales, optiques et électriques* ' Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France(2013).

- [199] G.E. Jellison and F.A. Modine ‘*Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*’ *J. Appl. Phys. Lett.* Vol. **69**(1996)371-373
- [200] M.ZOUAOUI ‘*Élaboration et Optimisation de l’alliage Silicium-Germanium (Si-Ge) en couches minces*’ mémoire de Magister, Université de USTHB (2012).

*Publications et  
communications*

L'ensemble de ces travaux a donné lieu aux publications suivantes :

- **Saloua Merazga, Amer Brighet, Aissa Keffous, Kamel Mirouh, Lakhder Guerbous Y. Belkacem, Mohamed Kechouane** ‘*Deposition temperature effects on optical and structural properties of amorphous silicon carbide films*’ , *Int. J. Nanotechnology*, Vol. 10, (2013)
- **M. A. Ouadfel, C. Yaddaden, S. Merazga, A. Cheriet, L. Talbi, S. Kaci, Y. Belkacem, Y. Ouadah, I. Menous, M. Kechouane, N. Gabouze, A. Keffous, H. Menari** ‘New devices Si-rich and C-rich a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> thin films gas sensors based’ *J. Alloys and Compounds* , Vol. 579( 2013)365-371
- **S. Merazga, A. Keffous A. Brighet, A. Hammoudi, M. Kechouane**, ‘*Microstructural properties of a-SiC thin films by Down – Up DC magnetron sputtering: Effect additional thermal annealing*’ soumis.

Par le biais de présentations de posters :

- **S. Merazga, A. Brighet, A. Keffous<sup>3</sup>, K. Mirouh<sup>1</sup>, M. Kechouane** ‘*Effect of hydrogen on the optical and structural properties of amorphous silicon carbide films*’ , Congrès de Nonoscale science and nanotechnology, du 17-19 mars 2012 Hammamet, Tunisie ”
- **S. Merazga, A. Brighet, A. Keffous, K. Mirouh, M. Kechouane** ‘*effect of substrate temperature on the optical and structural properties of thin a-SiC: H films*’ , 2<sup>ème</sup> séminaire nationale sur les matériaux et leurs applications du 22-24 mai 2012 à Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene.
- **S. Merazga, A. Brighet, A. Keffous, K. Mirouh, M. Kechouane** ‘*Effect of substrate temperature on the optical and structural properties of DC magnetron sputtering deposited a-SiC: H films*’ ‘10<sup>ème</sup> Congrès National de la Physique et de ses Applications `CNPA 2012 ‘, Mostaganem du 20 au 22 Novembre 2012.
- **S. Merazga, A. Brighet, M. Zouaoui, A. Keffous, K. Mirouh, M. Kechouane** ‘*Optical and structural properties a-SiC: H films deposited by DC magnetron sputtering*’ au 2<sup>ème</sup> workshop sur “ Reinforcing Nanostructured material research cooperation between CRTSE and the European Research Area “ du 30 September au 1 October , 2013, El Marsa Hotel, Sidi Fredj

- **S. Merazga , A. Brighet, A. Keffous, K. Mirouh, M. Kechouane** *Properties of DC magnetron sputtering deposited a-SiC: H thin films prepared at various hydrogen partial pressure* ‘3<sup>èmes</sup> Journées nationales de la physique et de ses applications 3JPA’2014 ,**Tiaret ,19-20 mai 2014**
- **S. Merazga , A. Brighet, M. Zouaoui, A. Keffous, K. Mirouh, M. Kechouane** ‘Properties of a-SiC: H films deposited by DC magnetron sputtering’ 1er Congrès International sur les Plasmas et les Matériaux (CIPM’14) Tlemcen du 15 au 17 Novembre 2014
  
- **Salwa Merazga, Aissa Keffous, Abdelhak Cheriet, Khadidja Khaldi, Kamel Mirouh, Nouredine Gabouze, Mohamed Kechouane, Youcef Belkacem, Mothter Zardali<sup>5</sup>, Michel Rosso** ‘*Effect of carbon content onto Silicon-Carbon alloys properties elaborated at low power regime PECVD*’, 1<sup>st</sup> International Conference on Materials for Energy & Environmental Engineering, 23 - 25 Novembre 2014- Alger

**Autres formations :**

- Participation au workshop sur “*Reinforcing Nanostructured material research cooperation between UDTS and the European Research Area*” Du 21 au 23 Mai 2012 à l’hôtel El Marsa, Sidi Fredj, Alger
- Participation au workshop sur ‘**Advancing Careers For Women in Science**» a USTHB –Algiers-Algeria **January 21 – 23, 2013** ,organisé par « **COACH Career Building Workshop** »,Présente par : Nora Berrah, Professeur de physique a l’université de Western Michigan (USA)/Geraldine Richmond, Université de Oregon (USA).

---

## **Deposition temperature effects on optical and structural properties of amorphous silicon carbide films**

---

**Saloua Merazga\***

Laboratory of Thin Films and Interfaces,  
Mentouri University,  
Constantine, Algeria  
and  
Silicon Technology Development Unit,  
02 Bd, Frantz FANON, B.P. 140,  
Algiers, Algeria  
Email: merazgasal@yahoo.fr  
\*Corresponding author

**Amer Brighet**

Laboratoire de Physique des Matériaux,  
Faculté de Physique,  
USTHB, BP 32, El-Allia,  
Bab-Ezzouar, Alger, Algeria  
Email: amer\_brihet240@yahoo.fr

**Aissa Keffous**

Silicon Technology Development Unit,  
02 Bd, Frantz FANON, B.P. 140,  
Algiers, Algeria  
Email: keffousa@yahoo.fr

**Kamel Mirouh**

Laboratory of Thin Films and Interfaces,  
Department of Physics,  
Mentouri University,  
Constantine, Algeria  
Email: mirouh@yahoo.fr

**Lakhder Guerbous**

Nuclear Research Centre,  
02 Bd, Frantz FANON, B.P. 140,  
Algiers, Algeria  
Email: guerbous@yahoo.fr

## Youcef Belkacem

Silicon Technology Development Unit,  
02 Bd, Frantz FANON, B.P. 140,  
Algiers, Algeria  
Email: belckacemyoucef@yahoo.fr

## Mohamed Kechouane

Laboratoire de Physique des Matériaux,  
Faculté de Physique,  
USTHB, BP 32, El-Allia,  
Bab-Ezzouar, Alger, Algeria  
Email: kechouanem@yahoo.fr

**Abstract:** Hydrogenated amorphous silicon carbide thin films (a-SiC:H) were elaborated by DC magnetron sputtering technique by using 6H-SiC as target. The a-SiC:H films of 0.9–1.5  $\mu\text{m}$  thicknesses were deposited at different temperatures of 250, 350, 450 and 550°C on p-type Si(100) and Corning glass 9075 substrates. The deposited films (a-SiC:H) were investigated by Infrared Spectroscopy (FTIR), spectrophotometry (UV-visible-NIR), Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), and photoluminescence spectroscopy. The previous results of the FTIR measurements reveal the existence of a band located at 775  $\text{cm}^{-1}$ , which corresponds to Si-C stretching vibration of SiC amorphous, whereas the Si-C bonds of SiC crystalline is around 810  $\text{cm}^{-1}$ . The optical gap varies between 1.9 and 2.10 eV as a function of films' thicknesses and temperature. In addition, the PL spectra of the elaborated films show that the intensity increases when the deposition temperature increases.

**Keywords:** silicon carbide; amorphous films; DC sputtering; Raman spectroscopy; photoluminescence; optical; structural; nanotechnology.

**Reference** to this paper should be made as follows: Merazga, S., Brighet, A., Keffous, A., Mirouh, K., Guerbous, L., Belkacem, Y. and Kechouane, M. (2013) 'Deposition temperature effects on optical and structural properties of amorphous silicon carbide films', *Int. J. Nanotechnology*, Vol. 10, Nos. 5/6/7, pp.587–596.

**Biographical notes:** Saloua Merazga received her Licence Degree in General Physics from Mentouri University, Department of Physics in July 2007. In the same year, she started research as a master's candidate on the crystallisation de silicon carbide at the Laboratory of Thin Films and Interfaces, Department of Physics, Mentouri University, Algeria. In 2009, she received her Master's degree in Thin Films from Exact Sciences Faculty, Mentouri University. She started research as a Doctoral candidate in 2011 at Exact Sciences Faculty, the Laboratory of Thin Films and Interfaces, Mentouri University and Silicon Technology Unit, Algeria. Subject of her doctoral work was 'Study of the properties of the amorphous silicon carbide films and applications anti-reflecting layer and passivation'.

Amer Brighet received his Licence Degree in Materials Physics from the Sciences and Technology Houari Boumediene University and his Master's degree in Physics from the Department of Physics, the Sciences and Technology Houari Boumediene University in November 2008. Since 2009, he started research as a doctoral candidate at Houari Boumediene University (USTHB), Physics Department, Algiers. He works in preparatory School of Polytechnics in Algiers.

Aissa Keffous received his Thesis degree in Physics in January 2009 from Physics Faculty, Houari Boumediene University (USTHB), Algiers, and now he is a Researcher Director at Thin Films and Applications (CMA) Laboratory at Silicon Development Technology Unit (UDTS) in Algiers. His research is concentrated on the field of elaboration and characterisation of silicon carbide thin films by pulsed laser deposition and by sputtering/co-sputtering for environmental and energetic field.

Kamel Mirouh is a Professor in Mentouri University, Department of Physics. He received his thesis doctoral degree from Université de Poitiers, France, in 1985. He received his thesis degree in Physics in January 2009. His research is concentrated on the amorphous thin films and their crystallisation.

Lakhder Guerbous received his thesis degree in Physics in January 2007 at Sétif Université, Algérie and now he is a reasearcher Director at Nuclear Research Centre of Algiers. His research is concentrated on luminescent materials based on inorganic materials: inorganic scintillotortrs, solid state laser, and photonics.

Youcef Belkacem is an Engineer in Electronics at Development Technology Unit (UDTS) in Algiers. He is responsible for SIMS instruments.

Mohamed Kechouane is a Professor and Director of Semiconductors Thin Films Laboratory (LCMS-USTHB) at Physics Faculty of Houari Boumediene University of Algiers. His research is concentrated on solar cells based on different thin films and sensor for environment applications.

*This paper is a revised and expanded version of a paper entitled 'Effect of hydrogen on the optical and structural properties of amorphous silicon carbide films' presented at the 'Nanoscale Science and Technology (NS&T'12) Conference', Hammamet, Tunisia, 17–19 March 2012.*

---

## 1 Introduction

Recently, hydrogenated amorphous silicon carbide (a-SiC:H) has attracted much attention because of its potential applications in many kinds of optoelectronic devices, such as solar cells [1, 2, 3] sensors (optical, colour) [4], light-emitting diodes [5]. This is due to its wide band gap with excellent properties such as high electron mobility, high thermal conductivity, high melting point. Furthermore, the significance of this material is that its electrical and optical properties can be controlled by the optimisation of the deposition condition. During these last years different proceeding techniques have been used to synthesise a-SiC:H thin films to obtain the preferred physical and electronic properties such as: Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)[6], Chemical Vapour Deposition (CVD) [5], sputtering [7, 8] and laser-assisted deposition and many other methods. DC magnetron sputtering is a very effective technique for the deposition of SiC thin films and it is simple equipment with high deposition rate, good adhesion between film and substrate, low costs and we can easily dope the material with this technique; the quality of the film is controlled by several process parameters, such as the kind of substrate, thickness, RF power, pressure and substrate temperature. After deposition by DC magnetron sputtering, the films are generally amorphous at the temperatures lower than 1200°C [2].

The effect of deposition temperature on the properties of amorphous silicon carbide thin films prepared by the PECVD and the Hot Wire Chemical Vapour Deposition (HWCVD) has been reported by several authors [6, 9].

To study the influence of deposition temperature on the properties of layers a-SiC:H, measurements such as UV-visible, FTIR, PL and SIMS were made. It was observed that structural and optical properties of our material deposited by DC magnetron sputtering are affected by the deposition temperature.

## 2 Experimental procedure

Hydrogenated amorphous silicon carbide thin films (a-SiC:H) were elaborated by DC magnetron sputtering technique by using 6H-SiC as target purchased by ACM-France. The a-SiC:H films with thicknesses of 0.9–1.5  $\mu\text{m}$  have been deposited on p-type Si(100) for structural measurements and corning glass 9075 substrates for optical measurements. All the substrates have been cleaned with ethanol and 2% hydrofluoric acid before deposition. The pressure in sputtering chamber before deposition was  $10^{-5}$  mbar. A mixture of hydrogen ( $\text{H}_2$ ) and argon (Ar) gases with flow rates of 3.4 and 5 sccm, respectively, and a plasma power of 130 W have been used. The substrate temperature was chosen in the 250–550°C range and the deposition time was of 1 h. The deposited films (a-SiC:H) were investigated by spectrophotometry (UV-visible-NIR), photoluminescence (PL), Infrared Spectroscopy (FTIR) and Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS).

## 3 Results and discussion

### 3.1 Optical properties

#### 3.1.1 Transmission: optical gap variation

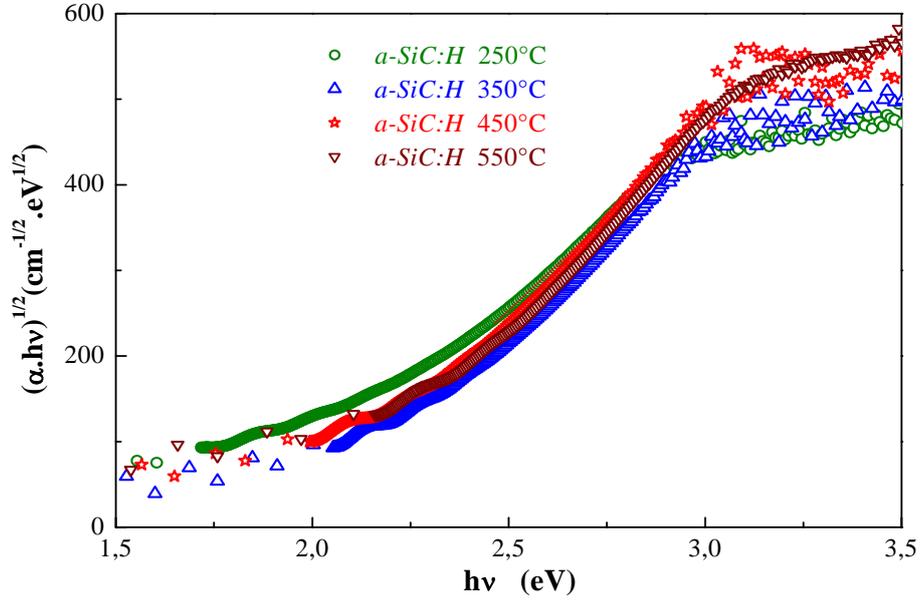
The optical gap values ( $E_{g,opt}$ ) were determined from optical absorption measurements of a-SiC:H films deposited on corning glass substrates. The  $E_{g,opt}$  can be determined from using the Tauc's formula for the indirect gap semiconductor [10, 11]:

$$(\alpha hv)^{1/2} = B(hv - E_{g,opt}) \quad (1)$$

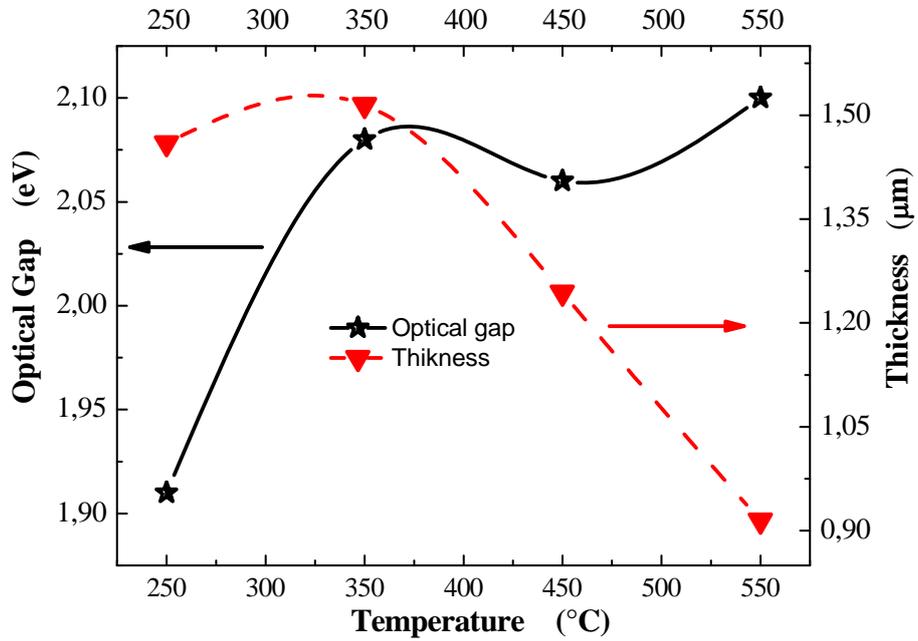
where  $h$  is Planck's constant,  $\alpha$  is the optical absorption coefficient and  $B$  is the edge width parameter, which may be used as a measure for the structural disorder of films [7].

Figure 1 shows Tauc's plot of  $(\alpha hv)^{1/2}$  versus photon energy  $hv$  of a-SiC:H thin films at different substrate temperatures. It exhibits a shift to higher photon energy with the increase of the deposition temperature. The optical gap value is obtained by extrapolation of the linear fit of frontal absorption to photon energy axis ( $\alpha = 0$ ). The  $E_{g,opt}$  increases from 1.91 eV at 250°C deposition temperature to 2.10 eV at 550°C. However, it should be noted that a detail investigation of optical properties of a-SiC:H for different deposition temperature that the  $E_{g,opt}$  at 450°C decreases to 2.06 eV compared to the value obtained at 350°C (2.08 eV), this is due to hydrogen exodiffusion within material.

**Figure 1** Tauc's plot of the as-deposited films a function of substrate temperature (see online version for colours)



**Figure 2** Variations of optical gap and thickness of a-SiC: H films a function of substrate temperature (see online version for colours)



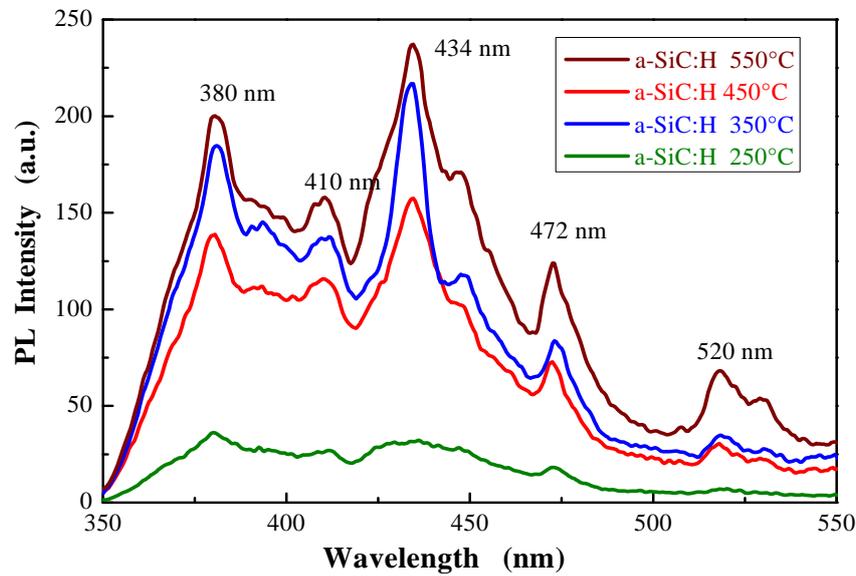
At temperature higher than 400°C an important decrease of H content and a further increase of density is observed. The reduction in the hydrogen bonds (C-H, Si-H) favours new bonds between carbon atoms and those of silicon (C-Si) and between the silicon atoms (Si-Si) which increase the optical gap to 2.10 eV at 550°C [12].

As reported in Figure 2 the decrease of the film thickness with the increase of the deposition temperature can be attributed to hydrogen exodiffusion which influence the a-Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>H<sub>z</sub> film stoichiometry [13].

### 3.1.2 Photoluminescence measurements

Figure 3 shows the PL spectra with an excitation wavelength of 325 nm (4.82 eV). The PL spectra of a-SiC:H films deposited at different temperatures reveal the presence of the main emission bands located, respectively at: 380 nm (3.26 eV), 410 nm (2.99 eV), 434 nm (2.85 eV), 472 nm (2.63 eV) and 520 nm (2.38 eV), respectively. The origin of the PL is attributed to the defect states related recombination process [14, 15]. The PL peaks are located mostly in the blue region [16], their intensities increase with the increase of the optical band gap, which almost covers the whole visible light range; the same result was found by several authors [17,18]. Indeed, there is a stronger dependence between the PL intensity and the optical gap (caused by variation of the H content) where an increase in the PL intensity with the increase of the deposition temperature is observed.

**Figure 3** PL spectra of a-SiC:H samples deposited at different substrate temperature (see online version for colours)

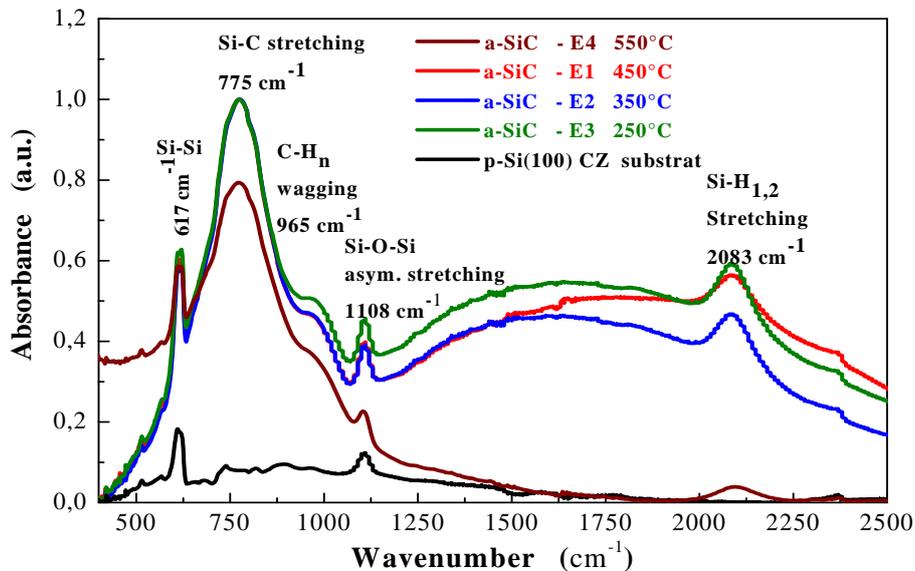


### 3.2 Structural properties

#### 3.2.1 Infrared spectroscopy

Figure 4 shows IR spectra of a-SiC:H thin films obtained by sputtering D.C. magnetron technique at different substrate temperature and crystalline Si substrate like reference. The FTIR spectra reveals the existence of a band located at  $775\text{ cm}^{-1}$  which corresponds to Si-C stretching vibration of SiC amorphous whereas the Si-C bonds of SiC crystalline is around  $810\text{ cm}^{-1}$  [18]. The band around  $950\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  corresponds to C-H<sub>n</sub> wagging mode [19, 20]. The peak located at  $1108\text{ cm}^{-1}$  corresponds to Si-O-Si asymmetric stretching mode [21, 22]. The band around  $2000\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$  is attributed to Si-H<sub>1,2</sub> stretching [20, 23, 24]. All the H related peaks decrease with the H exodiffusion for  $T > 400^\circ\text{C}$ . On the other hand, the Si-C bonds are not affected by H evolution and its increase can be assigned to the formation of new Si-C bonds consequent to the breaking of Si-H and C-H bonds.

**Figure 4** Infrared absorption spectrum of a-SiC:H prepared at different substrate temperature (see online version for colours)

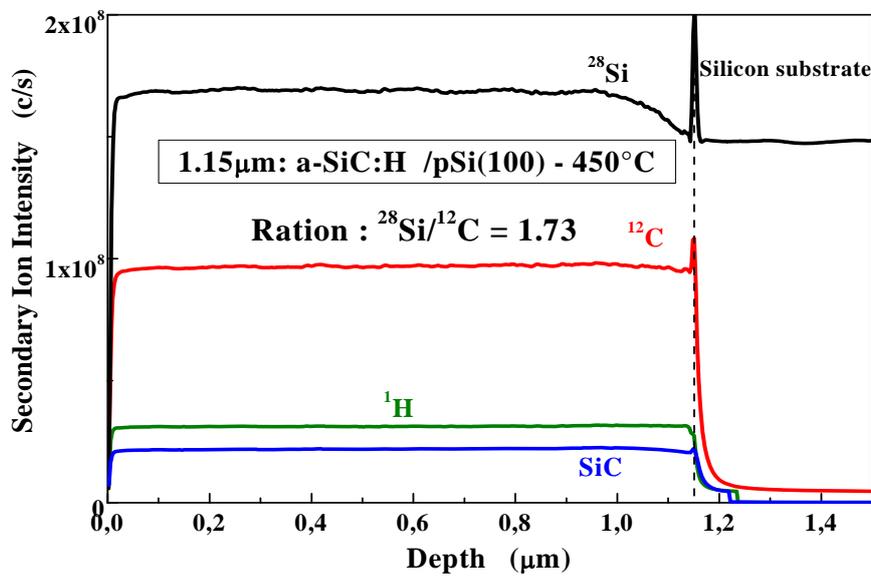


#### 3.2.2 Secondary ions mass spectrometry analysis

The effect of a-SiC:H film thickness and hydrogen on the optical gap is investigated using a dynamic SIMS. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) measurements were carried out by means of an IMS 4F-E7 mass spectrometer. The interface for a-SiC:H/pSi for a  $1.03\text{ }\mu\text{m}$  a-SiC:H thickness is shown in Figure 5; secondary ion intensities acquired for different chemical elements of the deposit are plotted as a function of depth. The apparently high signal of Si, C, O and H in the a-SiC:H film is due to the relative sensitivity factor (RSF) [26] which, for a given element, is strongly matrix dependent. Above the a-SiC:H films/p-Si interface, the signal intensity of elements such as C, O and H begins to decrease with depth. The boundary of the a-SiC:H film is identified at a

depth where the SiC and C signal drops down. The intermediate region between these two boundaries has been recognised as the interfacial layer which, for the a-SiC:H film, corresponds to 0.08  $\mu\text{m}$ . The estimated width of this intermediate layer is also influenced by the roughness and lattice mismatch parameter of a-SiC:H and Si substrates and by the resolution of the instrument (SIMS) [27]. A weak signal for SiC of the aggregates of SiC thus directly could settle on the substrate without being dissociated. Using the SIMS depth profile ( $^{28}\text{Si}$  Signal/ $^{12}\text{C}$  Signal) ratio was in order of 1.73. This higher value is due essentially to H present into the layer that influences the film stoichiometry.

**Figure 5** SIMS profile of a deposited layer: 1.244  $\mu\text{m}$  SiC/pSi(100) (see online version for colours)



#### 4 Conclusion

Hydrogenated a-SiC thin films have been elaborated by DC magnetron sputtering of  $\delta\text{H-SiC}$  target at different deposition temperature and a constant  $\text{H}_2$  gas flow of 3.4 sccm. The obtained films reveal a variation of the optical gap between 1.9 and 2.10 eV as a function of film thicknesses and temperature. This phenomenon shows the importance of the temperature on the optical properties of a-SiC:H, also, don't forget that at higher temperature (550°C) the hydrogen atoms' exodiffusion changes the optical properties. We showed that the luminescence property depends strongly on the structural properties. Finally, the a-SiC:H films with different properties have been elaborated, and in previous work, different parameters as variation on power and hydrogen content must be taken into account in order to study the properties of a-SiC:H films.

## References

- 1 Ambrosone, G., Coscia, U., Lettieri, S., Maddalena, Privato, C. and Ferrero, S. (2002) 'Hydrogenated amorphous silicon carbon alloys for solar cells', *Thin Solid Films*, Vols. 403–404, pp.349–353.
- 2 Ihsanul, K., Yunaz, A., Nagashima, H., Hamashita, D., Miyajima, S. and Konagai, M. (2011) 'Wide-gap a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H solar cells with high light-induced stability for multifunction structure applications', *Non-Crystalline Solids*, Vol. 95, pp.107–110.
- 3 Yu, Z., Pereyra, I. and Carreno, M. (2001) 'Wide optical band gap window layers for solar cells', *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 66, pp.155–162.
- 4 Magafas, L., Kalomiros, J., Bandekasa, D. and Tsirigo, G. (2006) 'Optimization of the electrical properties of Al/a-SiC:H Schottky diodes by means of thermal annealing of a-SiC:H thin films', *Journal of Microelectronics*, Vol. 37, pp.1353–1357.
- 5 Patil, S.B., Kumbhar, A.A., Saraswat, S. and Dusane, R.O. (2003) 'Preliminary results on a-SiC:H based thin film light emitting diode by hot wire CVD', *Thin Solid Films*, Vol. 430, pp.257–260.
- 6 Huran, J., Hotovy, I., Pezoldt, J., Balalykin, N.I. and Kobzev, I.P. (2006) 'Effect of deposition temperature on the properties of amorphous silicon carbide thin films', *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp.651–653.
- 7 Rajab, S.M., Oliveira, I.C., Massi, M., Maciel, H.S., Dos Santos Filho, S.G. and Mansano, R.D. (2006) 'Effect of the thermal annealing on the electrical and physical properties of SiC thin films produced by RF magnetron sputtering', *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp.170–175.
- 8 Choi, W.K., Chong, N.B., Tan, L.S. and Han, L.J. (2000) 'Effects of RF power and annealing on the electrical and structural properties of sputtered amorphous silicon carbide films', *Journal of Materials Science and Engineering: B*, Vol. 72, pp.132–134.
- 9 Swain, B.P. and Dusane, R.O. (2007) 'Effect of substrate temperature on HWCVD deposited a-SiC:H film', *Materials Letters*, Vol. 61, pp.4731–4734.
- 10 Chirakawikul, T., Sujaridchai, B., Ratwises, D., Kruangam, S., Panyakeow, M., Boonkosum, T. and Shirafuji, J. (1998) 'Preparation of p-type polycrystalline diamond films and their applications to hole injection layers in amorphous SiC: H thin film light emitting diodes', *Non-Crystalline Solids*, Vols. 227–230, pp.1156–1159.
- 11 Chew, K., Yoon, S.F., Ahn, J., Ligatchev, V., Teo, E.J., Osipowicz, T. and Watt, F. (2002) 'Hydrogenated amorphous silicon carbide deposition using electron cyclotron resonance chemical vapor deposition under high microwave power and strong hydrogen dilution', *Journal of Applied Physics*, Vol. 92, pp.2937–2941.
- 12 Zhang, Y., Du, P., Zhang, R., Han, G. and Weng, W. (2008) 'Structure and properties of hydrogenated amorphous silicon carbide thin films deposited by PECVD', *Non-Crystalline Solids*, Vol. 354, pp.1435–1438.
- 13 Della Mea, G., Demicheli, F., Pirri, C.F., Rava, P., Rigato, V., Stapinski, T. and Tresso, E. (1991) 'Influence of hydrogen on the evolution of structural properties of amorphous silicon carbide', *Non-Crystalline Solids*, Vols. 137–138, pp.95–98.
- 14 Robertson, J., (1992) 'The electronic and atomic structure of hydrogenated amorphous Si-C alloys', *Philosophical Magazine Part B*, Vol. 66, No. 5, p.615.
- 15 Zhang, S., Raniero, L., Fortunato, E., Liao, X., Hub, Z., Ferreira, I., Aguas, H., Ramos, A.R., Alves, E. and Martins, R. (2005) 'Characterization of silicon carbide thin films and their use in colour sensor', *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 87, pp.343–348.
- 16 Xu, J., Yang, L., Rui, Y., Mei, J., Zhang, X., Li, W., Ma, Z., Xu, L., Huang, X. and Chen, K. (2005) 'Photoluminescence characteristics from amorphous SiC thin films with various structures deposited at low temperature', *Solid State Communications*, Vol. 13, pp.567–568.
- 17 Keffous, A., Bourenane, K., Kechouane, M., Gabouze, N., Kerdja, T., Guerbous, L. and Lafane, S. (2007) 'Effect of anodization time on photoluminescence of porous thin SiC layer grown onto silicon', *Luminescence*, Vol. 126, pp.561–565.

- 18 Chen, D., Xu, J., Qian, B., Chen, S., Mei, J., Li, W., Xu, L. and Chen, K. (2008) 'Luminescence behavior from amorphous silicon-carbide film-based optical microcavities', *Materials Chemistry & Physics*, Vol. 111, pp.279–281.
- 19 Xu, J., Ma, T., Chen, K., Du, J., Huang, X. and Feng, D. (1998) 'The improvement on blue light emission from hydrogenated amorphous silicon carbide film prepared from an organic source', *Non-Crystalline Solids*, Vols. 227–230, pp.470–473.
- 20 Künle, M., Kaltenbach, T., Löper, P., Hartel, A., Janz, S., Eibl, O. and Nickel, K.G. (2010) 'Si-rich a-SiC:H thin films: Structural and optical transformations during thermal annealing', *Thin Solid Films*, Vol. 519, pp.154–155.
- 21 Tzenov, N.V., Tzolov, M.B. and Malinovska, D.I. (1994) 'Hydrogen-assisted surface reactions during the growth of sputtered a-SiC:H films', *Semiconductor Science & Technology*, Vol. 9, pp.91–96.
- 22 Rovira, P.I. and Ivarez, F.A. (1997) 'Chemical disorder in a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H for x ≤ 0.6', *Physical Review B*, Vol. 55, pp.4426–4434.
- 23 Seo, Y.H., Lee, J., Jeon, H.I., Oh, D.H., Nahm, K.S., Lee, Y.H., Suh, S.J., Lee, H.J. and Kwang, Y.G. (1994) 'Photoluminescence, Raman scattering, and infrared absorption studies of porous silicon', *Applied Physics Letters*, Vol. 62, No. 15, pp.1812–1814.
- 24 Saleh, R., Munisa, L. and Beyer, W. (2003) 'Infrared absorption in a-SiC:H alloy prepared by d.c. sputtering', *Thin Solid Films*, Vol. 426, pp.117–123.
- 25 Friessnegg, T., Boudreau, M., Mascher, P., Knights, A., Simpson, P.J. and Puff, W. (1998) 'Defect structure of carbon rich a-SiC:H films and the influence of gas and heat treatments', *Journal of Applied Physics*, Vol. 84, No. 2, pp.786–795.
- 26 Lavine, J.M., Sawan, S.P., Shieh, A.Y. and Bellezza, A.J. (1993) 'Role of Si-band Si-H<sub>2</sub> in the photoluminescence of porous Si', *Applied Physics Letters*, Vol. 62, pp.1099–1102.
- 27 Roy, S., Jacob, C., Zhang, M., Wang, S., Tyagi, A.K. and Basu, S. (2003) 'SIMS, RBS and glancing incidence X-ray diffraction studies of thermally annealed Ru/b-SiC interfaces', *Applied Surface Science*, Vol. 211, pp.300–305.



## New devices Si-rich and C-rich a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> thin films gas sensors based



M.A. Ouadfel<sup>a,b</sup>, C. Yaddaden<sup>a</sup>, S. Merazga<sup>c</sup>, A. Cheriet<sup>a</sup>, L. Talb<sup>a</sup>, S. Kaci<sup>a</sup>, Y. Belkacem<sup>a</sup>, Y. Ouadah<sup>a</sup>, I. Menous<sup>a</sup>, M. Kechouane<sup>b</sup>, N. Gabouze<sup>a</sup>, A. Keffous<sup>a,\*</sup>, H. Menari<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (C.R.T.S.E), 02 Bd., Frantz FANON, B.P. 140, Algiers, Algeria

<sup>b</sup> U.S.T.H.B, Physics Faculty, Physics Materials Laboratory, Algiers, Algeria

<sup>c</sup> Mentouri Ahmed University, Constantine, Algeria

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 16 April 2013

Received in revised form 30 May 2013

Accepted 4 June 2013

Available online 14 June 2013

#### Keywords:

Silicon carbide

Amorphous films

SIMS

Raman

Photoluminescence

Gas sensors

### ABSTRACT

In this paper, we present an experimental study on elaboration of Si-rich and C-rich thin films of hydrogenated amorphous silicon carbide (a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H) using a DC magnetron co-sputtering of Si single crystal target on which are deposited different polycrystalline 6H-SiC sprigs varying from 32 to 86, with dimension of 10 × 5 mm<sup>2</sup>. A comparative study of structural and optical properties has been performed and its applications in environmental field. The a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films were investigated by scanning electron microscopy (SEM), UV-visible-NIR spectrophotometry, infrared absorption spectroscopy, secondary ion mass spectrometry (SIMS), and photoluminescence. The measured optical gap of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H thin films depend on the carbon concentration with *x* varying from 0.18 to 0.30. This can be probably explained by the changes of Sp<sup>3</sup> (silicon or film with low carbon content) to sp<sup>2</sup> (high carbon content) configuration. Finally, different devices structures based the thin films have been investigated as gas sensors as Pd/a-Si<sub>0.72</sub>C<sub>0.28</sub>:H with a good sensitivity of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> gases at low bias voltage ranging from 0.05 to 0.26 volt, respectively and a low response time of 29 s and 25 s was obtained at 165 ppm of the used gases, with a recovery time of 32 s and 23 s for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> gases, respectively.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Recently, hydrogenated amorphous silicon carbide thin films have attracted much attention because of their potential applications in many kinds of optoelectronic devices, such as solar cells [1,2], sensors [3], full-color displays [4] and light emitting diodes [5]. By varying the silicon concentrations in a-SiC films, the optical gap ( $E_{g, opt}$ ) can be continuously tuned in a wide range which makes it useful for devices design and performances [6]. After deposition by DC magnetron sputtering technique, the films are generally amorphous and can be transformed into the crystalline state by annealing at elevated temperatures (>1200 °C) in an argon atmosphere [2]. Since the nucleation and growth process during crystallization may affect significantly the microstructure of the SiC films, these data are very important for a tailored production of polycrystalline films. Up to now, systematic studies on the thermal stability of amorphous films and on the crystallization behavior were carried out only for films deposited on single crystalline silicon [7,8] and glassy carbon substrates [9], these films have attractive applications such as optical and gases sensors. In this work, new devices based on Si-rich and C-rich hydrogenated amorphous silicon carbide thin films with a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H were elaborated by DC magnetron

sputtering technique on p-type Si(100) substrates. Structural, optical and electrical properties of the thin films and devices have been investigated.

## 2. Experimental details

The amorphous a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films were prepared in a sputtering DC magnetron system by sputtering 32–86 sprigs of a silicon carbide (6H-SiC) of 10 mm × 5 mm, placed onto a high pulverisation region of single monocrystalline silicon target. The 6H-SiC sprigs were radially fixed on a silicon base. The a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films of 0.2–1.8 μm thicknesses were deposited on single crystalline silicon(100) wafers and corning glass 9075, which were cleaned with ethanol before deposition. Deposition rates of 2–10 Å s<sup>-1</sup> were achieved in argon and hydrogen plasma mixture, using an operating pressure of 1 × 10<sup>-5</sup> mbar with constant gas flow rates of 10 and 2 sccm for H<sub>2</sub> and argon (Ar), respectively. The atomic hydrogen is used for its important role in controlling the film network and in turn the physical properties of amorphous semiconductors [10]. All samples were deposited with a 130 W power and temperature deposition of almost 300 °C. To investigate the structural properties, the samples were analyzed with infrared spectroscopy (Perkin Elmer), secondary ion mass spectrometry (CAMECA 4FE7-CRITSE-Algiers), scanning electron microscopy (JEOL JSM 6360LV) and for optical parameters (absorption coefficient, optical gap) of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H, a Varian Cary 500 spectrophotometer was used.

After deposition of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H thin film onto p-Si(100) substrate, we proceed to porosified the thin layer by anodization at a constant current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> during 10 s in a HF/ethylene glycol (1/1 by vol.) solution, using a standard three electrodes configuration with SiC(p) structure as a working electrode, a platinum sheet as a counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode. The electrochemical process was performed by using a potentiostat-galvanostat model EG&G PAR 362, the porosification has been followed by evaporation of a thin ultrahigh purity palladium (99.995%) layer to form a Schottky contact

\* Corresponding author. Tel.: +213 21 43 35 11; fax: +213 21 43 24 88.

E-mail address: [keffousa@yahoo.fr](mailto:keffousa@yahoo.fr) (A. Keffous).

(front side) and aluminum onto back side as ohmic contact. The thickness of palladium used as catalytic metal measured by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) of 2.0 MeV He<sup>+</sup> ions was found in the range of 68 nm. The current–voltage (*I*–*V*) measurements were performed at room temperature with different concentration of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> gases on 10 mm<sup>2</sup> area of Pd–a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H structure using an Keithley 6485 picoammeter and a ITECH 6121 voltage power source.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Infrared fourier transform spectroscopy

Fig. 1a, b and c show IR absorption spectra of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H thin films obtained by DC magnetron co-sputtering by varying sprigs number of polycrystallin 6H–SiC, from 32 (Fig. 1a), 65 (Fig. 1b) and 86 (Fig. 1c) sprigs. We see a great absorbance in the range of low energies from 600 to near 1100 cm<sup>-1</sup>. An exhaustive identification of the different contributions is to date questionable, but we can, referring to responses of the a-Si:H and unhydrogenated SiC, and performing a good Gaussian fitting, precise each contribution as following: the Si–H wagging and bending vibrations are located at 650 cm<sup>-1</sup> [11,12] and 670 cm<sup>-1</sup> [13] respectively, the Si–H<sub>n</sub> wagging mode is located at the range between 650 cm<sup>-1</sup> and 665 cm<sup>-1</sup> [14–17], the Si–C stretching bonds are located between 680 cm<sup>-1</sup> to 770 cm<sup>-1</sup> [11,13–15,18], and we also detect a C–H<sub>n</sub> wagging or rocking bond at 980 cm<sup>-1</sup> [12]. It appears a peak referring to the oxidation of the samples in contact with the air near 1110 cm<sup>-1</sup> [16,19]. A small peak appears at 2080–2090 cm<sup>-1</sup> revealing the Si–H<sub>1,2</sub> bonds in the films elaborated with 32 and 86 sprigs.

#### 3.2. Transmission spectra – optical gap

Absorption in the UV, visible and near infrared is used to characterize our amorphous films. The UV–visible–NIR absorption spectra, in particular, give information on the optical gap (*E*<sub>g opt.</sub>) of these films. Speaking about the optical gap (*E*<sub>g opt.</sub>) in this paper, we generally refer to the Tauc gap deduced from the relationship for indirect transition [20]:

$$\sqrt{\alpha h\nu} = B \cdot (E_{g \text{ opt.}} - h\nu) \quad (1)$$

with,  $\alpha$  as the absorption coefficient,  $h\nu$  as the energy of incident photons, and  $B$  as a constant.

Fig. 2 depicts transmission spectra, obtained on a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H thin film deposited on Corning glass 9075. The film thickness, refractive index and *E*<sub>g opt.</sub> were determined. Transmission spectrophotometry revealed a strong relation between *E*<sub>g opt.</sub> and carbon fraction (*x*) in the films. The optical gap varies between 1.83 and roughly 2.54 eV for films with a carbon content ranging from 0.18 to 0.42 as shown in Fig. 3. We remark an increase in *E*<sub>g opt.</sub> with films' thickness for samples prepared by 32 and 65 6H–SiC sprigs - where the optical gap of 6H–SiC target is 3.02 eV [21] – corresponding to the average carbon fractions  $x = 0.15$  and  $x = 0.30$ , respectively; and a decrease in *E*<sub>g opt.</sub> with thickness increase for samples elaborated with 86 sprigs corresponding to  $x = 0.40$ . We can see in Fig. 4, the behavior of *E*<sub>g opt.</sub> with the carbon content (*x*) as an increasing function with an optimum value of 2.54 eV corresponding to  $x = 0.25$ .

#### 3.3. Raman spectroscopy

The primary peaks in 6H–SiC are two planar transverse optical modes of E2 symmetry at 768 (TO) and 788 cm<sup>-1</sup> (TO), and an A1 longitudinal optical phonon at 970 cm<sup>-1</sup> (LO) [22]. The mode at 788 cm<sup>-1</sup> is a planar optical mode of E1 symmetry. Fig. 5 shows the Raman spectra of as-deposited thin a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films deposited from 32, 65 and 86 Sprigs of 6H–SiC. The corresponding shapes are typical of disordered or amorphous compounds, with in place of

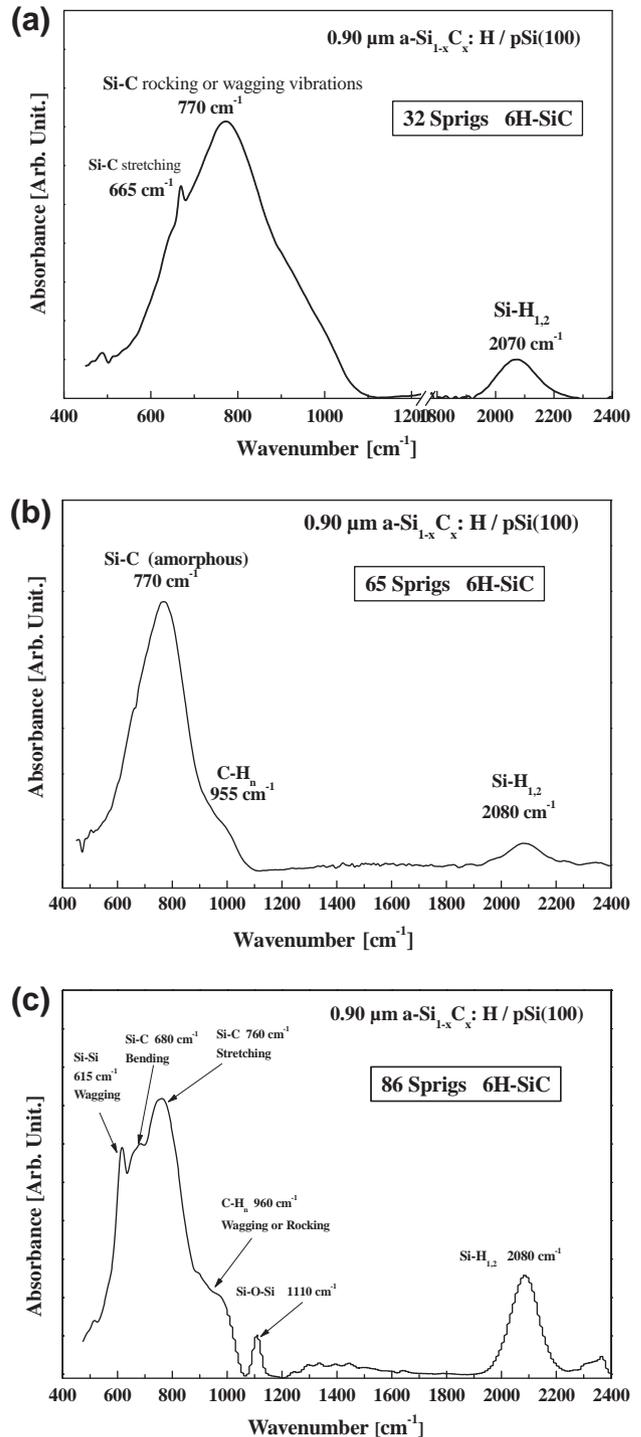


Fig. 1. Infrared spectra of thin a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films elaborated by: (a) 32 sprigs of 6H–SiC, (b) 65 sprigs of 6H–SiC and (c) 86 sprigs of 6H–SiC.

the sharp lines of 6H–SiC, we see some broad band's characteristic of phonon density of states due to the release of the zone-center Raman selection rules. Nevertheless, the shapes displayed do not look similar to amorphous SiC, obtained for instance by ionic implantation [23–27]. Varying the number of sprigs of 6H–SiC from 32 to 86, the Raman spectra reveals that the peaks E2 and A1 increases with the the sprigs number increases indicating that the films is C-rich or almost reached the stoichiometry of the 6H–SiC target, in contrary for the a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films elaborated with 32 and 65 sprigs 6H–SiC the films are Si-rich. The amorphous

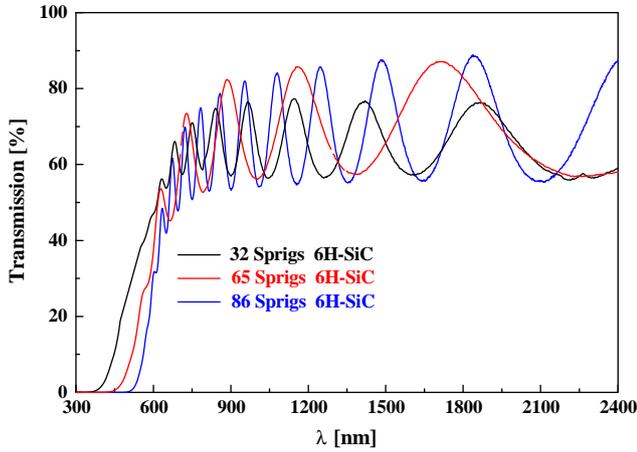


Fig. 2. Transmission spectra of thin a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films as a function of 6H-SiC sprigs number.

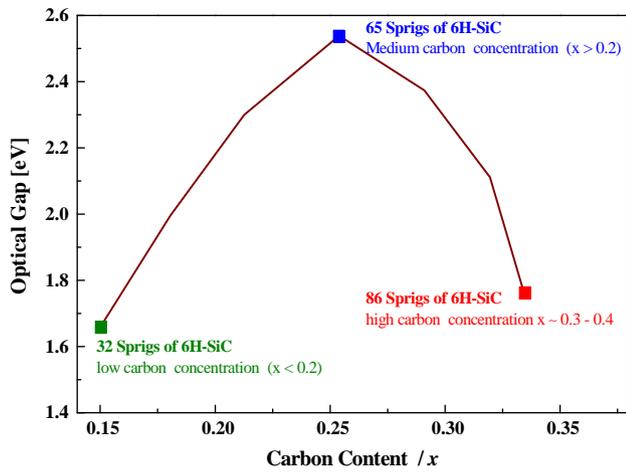


Fig. 3. Optical gap versus optical gap versus carbon fraction ( $x$ ).

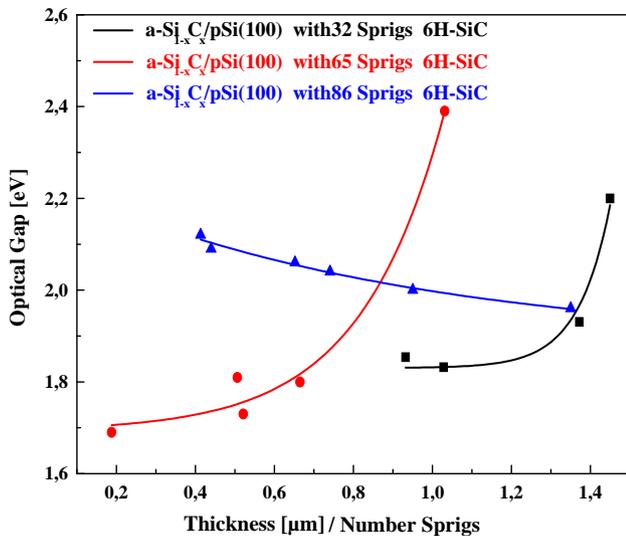


Fig. 4. Optical gap versus thin a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H film thickness / number sprigs 6H-SiC.

bands seen here look more analogous to pure amorphous Si [28], consistent with a carbon-deficient a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> ( $x < 0.5$ ) composition.

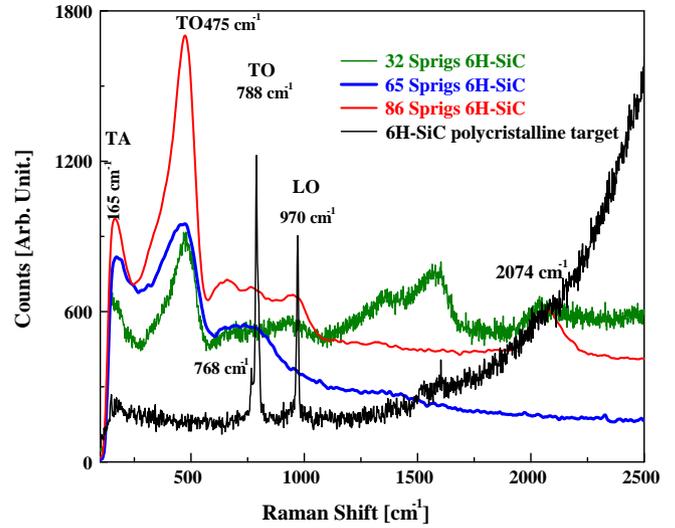


Fig. 5. Raman spectra of as-deposited thin a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films: (a) 32 sprigs of 6H-SiC, (b) 65 sprigs of 6H-SiC and (c) 86 sprigs of 6H-SiC.

The Raman spectra of the a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H thin film exhibits an asymmetric peak centered around 473 cm<sup>-1</sup> occurs. This sharp signal is superimposed for films elaborated by 32, 65 and 86 sprigs. The intensity of signal increases with chip number. The position of the amorphous Si peak is downshifted with respect to the peak position of Si bulk (520 cm<sup>-1</sup>) by 47 cm<sup>-1</sup>. The confinement of optical phonons due to the small crystalline particle size leads to a red shift and a broadening of the Raman peak compared with that of crystalline Si bulk. However, the large frequency downshift of 47 cm<sup>-1</sup> cannot be explained only by phonon confinement. Thus another factor strongly influences the position of the Si band namely compressive stress within the film [29]. This allows us to say that the increase of the chips number leads to an increase of compressive stress within a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H thin film probably caused by an increase in the volume fraction and in the size of crystalline Si [30]. Also, this can result in the increase of peak intensity (Fig. 5).

In order to assess the effect of carbon fraction, we calculated the crystalline Si fraction ( $X_c$ ) from the integrated intensities of the crystalline peak  $I_c$  at  $\sim 520$  cm<sup>-1</sup> and the amorphous band  $I_a$  at  $\sim 473$  cm<sup>-1</sup>.

$$X_c = \frac{I_{520}}{I_{520} + \rho I_{473}} \quad (2)$$

$\rho$  is the ratio of the Raman efficiencies for crystalline and amorphous Si.

The relation between  $\rho$  and the nanocrystal size  $D_R$  assuming a spherical confinement of phonons is given by [31]:

$$\rho = 0.1 + e^{-\left(\frac{D_R}{250}\right)} \quad (3)$$

The size of Si nanocrystallites ( $D_R$ ) can be estimated from the downshift in the Raman peak using the following equation [32]:

$$D_R = 2\pi\sqrt{\frac{B}{\Delta\omega}} \quad (4)$$

where  $B$  is 2.24 cm<sup>-1</sup> for silicon and  $\Delta\omega$  is the Raman shift of crystalline peak from single crystalline peak located at 516 cm<sup>-1</sup>.

$I_{520}$  is the integrated intensity of the carbon-deficient of the peak located at 516 cm<sup>-1</sup> (which are normally attributed to crystalline silicon material and grain boundaries) and  $I_{480}$  is the integrated intensity of the peak observed at 473 cm<sup>-1</sup> (which is normally attributed to amorphous silicon material).

### 3.4. SIMS measurements

The carbon content of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H thin film was investigated using a dynamic SIMS to determine the ratio <sup>28</sup>Si/<sup>12</sup>C as carbon fraction *x*. The secondary ion mass spectrometry measurements were carried out by means of an *Cameca IMS 4F-E7* mass spectrometer using a 10 kV Cs<sup>+</sup> primary ion beam with an angle of incidence of 32° with respect to the surface normal. The sample potential was fixed at -5 kV for the detection of positive secondary ions with a final impact energy of 15 keV. The SIMS profiles were collected in ultrahigh vacuum 10<sup>-10</sup> mbar conditions at primary beam intensity (40 nA) rastering over a nominally 150 μm × 150 μm area. To eliminate the crater edge effects we choose the field and contrast diaphragms (FD = 750 μm, CD = 150 μm, 150 μm image field) so that only a 62 μm diameter area centered in the 150 μm × 150 μm crater was analyzed. The ratio <sup>28</sup>Si/<sup>12</sup>C = (1 - *x*)/*x* and its interface for a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H/p-Si thin films are shown in Fig. 6a, b and c. The apparently high signal of <sup>28</sup>Si, <sup>12</sup>C, <sup>16</sup>O and <sup>1</sup>H in the a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H film is due to the relative sensitivity factor (RSF) [33] which, for a given element, is strongly depending on

the nature of the matrix. Above the a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H/p-Si(100) interface the signal intensity of <sup>12</sup>C, <sup>16</sup>O and <sup>1</sup>H elements begins to decrease with depth. The boundary of the a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H film is identified at a depth where the SiC and C signal drops down. The intermediate region between these two boundaries has been recognized as the interfacial layer which, for the a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H film, corresponds to 0.08 μm. The estimated width of this intermediate layer is also influenced by the roughness and lattice mismatch parameter of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H and p-Si(100) substrate and by the resolution of the instrument (SIMS) [34,35]. The presence of <sup>16</sup>O in SIMS profiles with a high signal at the interface can be ascribed to the possible formation of silicon oxide (SiO<sub>2</sub>); this result confirms the presence of Si-O band observed on the FTIR spectra.

### 3.5. Gas sensor testing

#### 3.5.1. Current density–voltage of Pd / a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H

Fig. 7 shows the current density–voltage measurements in forward bias mode. The measurement was carried out in air ambient and under H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> gases at the same concentration 165 ppm.

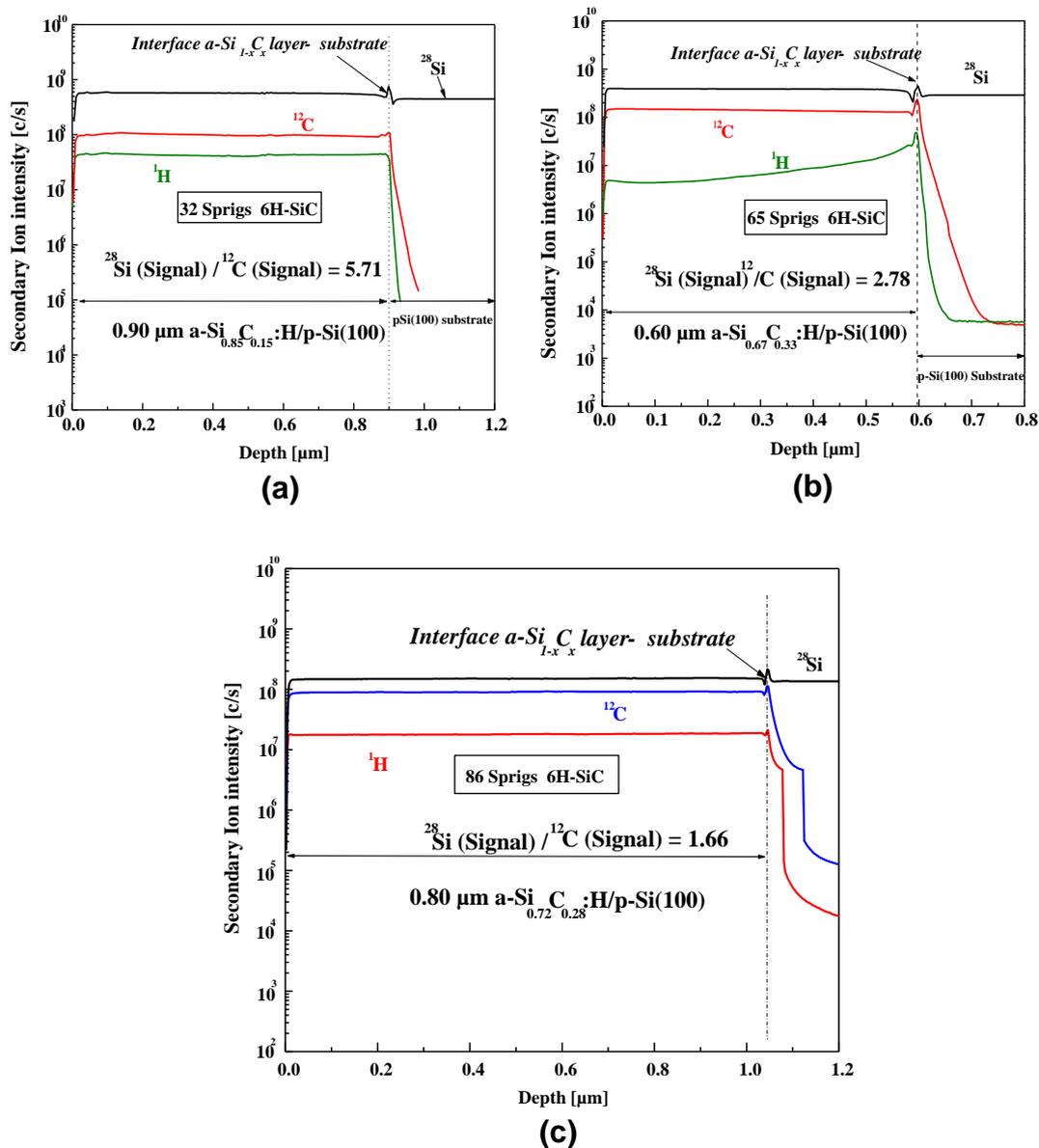


Fig. 6. SIMS depth profile of: (a) thin a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films elaborated by 32 sprigs of 6H-SiC, (b) thin a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films elaborated by 65 sprigs of 6H-SiC, (c) thin a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films elaborated by 86 sprigs of 6H-SiC.

The result is different, indicating the nature of the gas as reducing ( $H_2$ ) or oxidizing ( $CO_2$ ) according the p-type of the  $a-Si_{1-x}C_x:H$  thin films. The variation of the current density ( $J$ ) was given by the following expression [36,37]:

$$J \cong J_s \left[ \exp \left( \frac{qV}{n.kT} \right) - 1 \right] \quad (5)$$

where  $n$  is the ideality factor and  $J_s$  is the saturation current given by:

$$J_s = A^{**} \cdot T^2 \cdot \exp \left( \frac{-q\phi_{Bp}}{kT} \right) \quad (6)$$

$J_s = I_s/a$  is derived from the straight line of  $\ln(J)-V$  plot at  $V=0$ ,  $q$  is the electron charge,  $V$  is the forward applied voltage,  $a$  is the junction area ( $10 \text{ mm}^2$ ),  $T$  is the measurement temperature (295 K),  $k$  is the Boltzmann constant,  $A^{**}$  is the effective Richardson constant for p-type SiC ( $76 \text{ A.cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ ) and  $\phi_{Bp}$  is the barrier height for p-type 6H-SiC. The thermionic emission theory for a bias voltage,  $V$ , greater than  $3kT/q$  can be used for the analysis of electrical characteristics of Pd-a-Si $_{1-x}$ C $_x$ :H Schottky barrier structures. Using Eq. (6), the barrier height ( $\phi_{Bp}$ ) is determined from the following relation:

$$q\phi_{Bp} = kT \cdot \ln \left[ \frac{A^{**} \cdot T^2}{J_s} \right] \quad (7)$$

$\phi_{Bp}$  and  $n$  were determined from the intercept and the slope of the linear part of the forward bias voltage at the exponential region  $\ln(J)$  versus  $V$  plots, respectively. The two parameters have been evaluated at the voltage ranging from 0.07 to 0.12 V. It is necessary to forward biasing the sensor to monitor the gases which cause a change in diode parameters that can be calculated from the Schottky diode theory. In the one hand, in reverse bias, the enhancement of the localized electric field around metals which are deposited on very small features of a-Si $_{1-x}$ C $_x$ :H, can considerably change the behavior of the Schottky contact. In this case, the reverse bias current becomes a strong function of the applied voltage which leads to a more complex detection mechanism [38,39]. For this reason, in this work the gas sensing is carried out in forward bias mode.

### 3.5.2. Sensitivity and response time of Pd/a-Si $_{1-x}$ C $_x$ :H

The sensitivity of gas was calculated as:  $S = I/I_0 = (I_{air} - I_{gas})/I_{air}$ . In this study, we used two kinds of gases, a reducing gas  $H_2$  and an oxidizing gas  $CO_2$  of Pd/a-Si $_{0.72}$ C $_{0.28}$ :H sensor. We notice that the

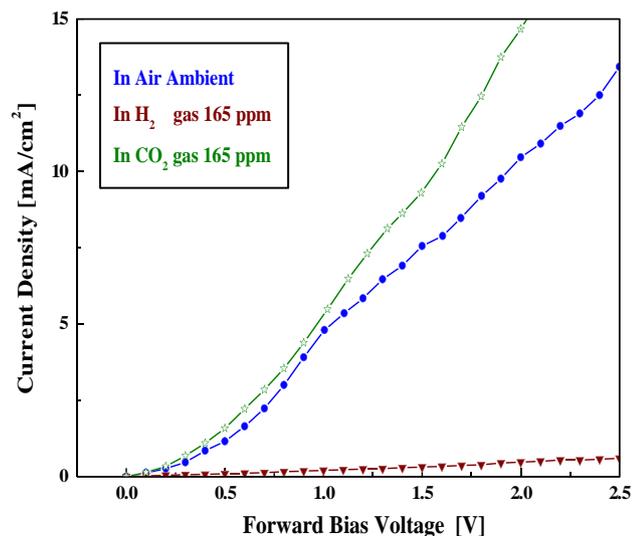


Fig. 7. Current density versus forward bias voltage of Pd / porous a-Si $_{0.85}$ C $_{0.15}$ :H sensor in air ambient, 165 ppm  $H_2$  and 165 ppm  $CO_2$  gases.

sensors are very sensitive to the presence of  $CO_2$  (Fig. 8a), with a sensitivity of 100% at very low bias voltage ranging from 0.05 to 0.26 volt. However, we record also a considerable sensitivity for the gas  $H_2$  of about 79% at very low bias as 0.05 volt (Fig. 8b). Fig. 9a and b illustrate the dynamic response of  $CO_2$  and  $H_2$  gases, respectively. The measurements allow determining the response time from different gas; it shows that the sensor has a very low response time as 29 and 25 s from  $CO_2$  and  $H_2$  gases, respectively. In the same characteristic, the recovery time of the Pd-Porous a-Si $_{1-x}$ C $_x$ :H sensor was 32 s and 23 s from  $CO_2$  and  $H_2$  gases, respectively. We noticed, that the response time of  $H_2$  gas is higher than the recovery time, indicating a slower rate for adsorption than for desorption of  $H_2$  gas from Pd-Porous a-Si $_{1-x}$ C $_x$ :H. According to the gas concentration in the test chamber the introduction of a reducing gas like hydrogen causes a decrease or an increase of the dc current density. When a low concentration of  $H_2$  gas is in contact with the structure, the dissociation and adsorption of H atoms modifies the concentration of holes at Pd-Porous a-Si $_{1-x}$ C $_x$ :H surface. The acceptors states of the surface capture electron and modify the surface conductivity [36] in hydrogen gas ambient measurement. Thus, the conductivity increases. Similarly with

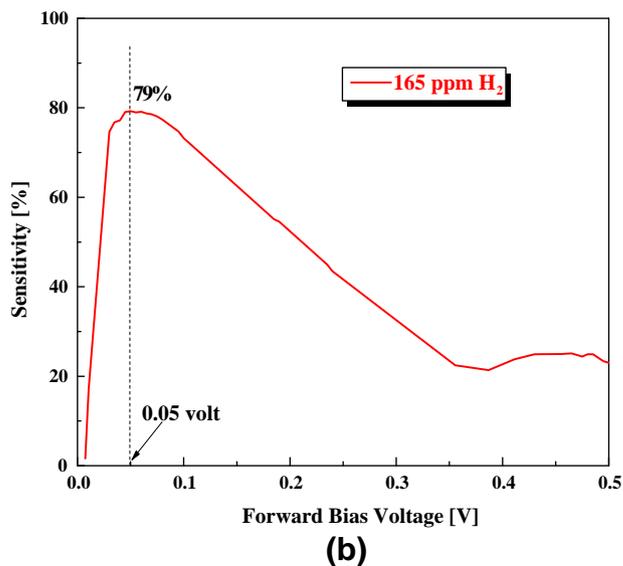
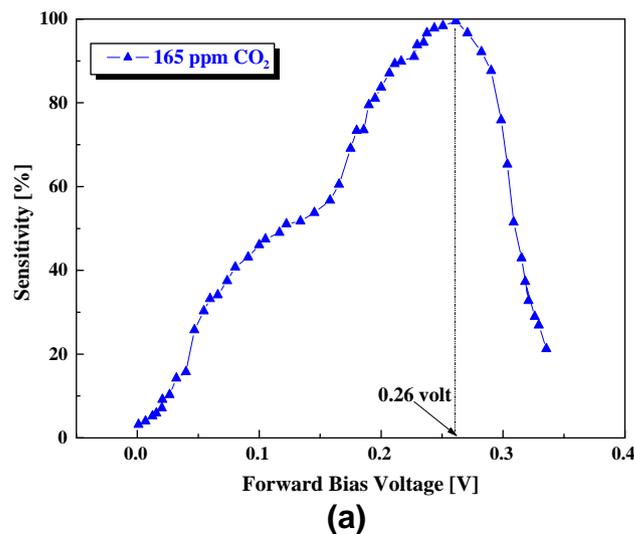


Fig. 8. Sensitivity versus forward bias voltage of Pd / a-Si $_{0.72}$ C $_{0.28}$ :H sensor under: (a)  $CO_2$  gas, (b)  $H_2$  gas.

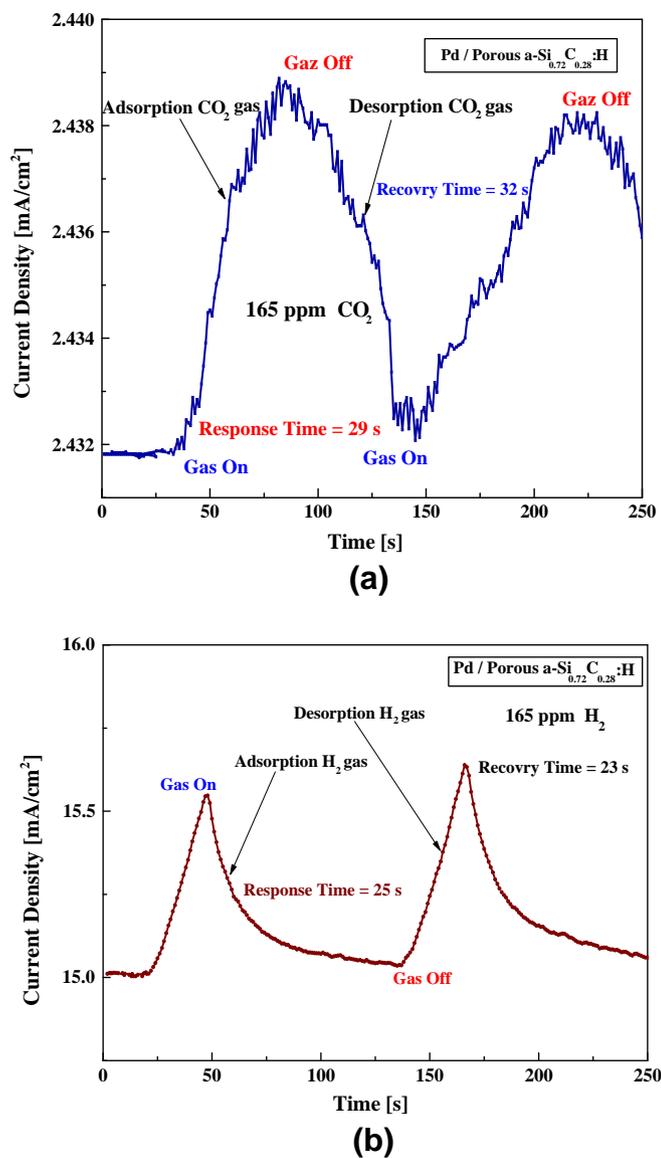


Fig. 9. Dynamic response of Pd / a-Si<sub>0.72</sub>C<sub>0.28</sub>:H sensor under: (a) CO<sub>2</sub> gas, (b) H<sub>2</sub> gas.

the case of porous silicon based-structures, the hydrogen passivates the active dangling bonds; probably through a screening mechanism as suggested by several authors [37]. The adsorption of CO<sub>2</sub> modifies the concentration of holes at the Pd-Porous a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H structure. The mechanism of CO<sub>2</sub> adsorption in semiconductor is more complex; however the mechanism of CO<sub>2</sub> adsorption in silicon surface is mainly attributed to physical interaction [40–42].

#### 4. Conclusion

Different thin a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films have been elaborated by varying number of 6H–SiC from 32 to 86 sprigs, and different structures such as a-Si<sub>0.85</sub>C<sub>0.15</sub>:H, a-Si<sub>0.67</sub>C<sub>0.33</sub>:H and a-Si<sub>0.72</sub>C<sub>0.28</sub>:H have been obtained. The optical gap ( $E_{g, opt.}$ ) determined by transmission spectrophotometry revealed a strong relation between  $E_{g, opt.}$  and carbon fraction ( $x$ ) in the films, it varies between 1.83 eV and roughly 2.54 eV for films with a carbon content between  $0.18 < x < 0.42$ . Also, an increase in  $E_{g, opt.}$  with films' thickness for samples prepared by 32 and 65 sprigs 6H–SiC, – which (6H–SiC target) the value reach 3.02 eV that corresponds to an average carbon fraction  $x = 0.15$  and  $x = 0.30$ , respectively; in the same case, a

decrease in  $E_{g, opt.}$  with thickness increase for samples elaborated with 86 sprigs corresponds to a value of  $x = 0.40$ . In addition,  $E_{g, opt.}$  passes by optimum value of 2.54 eV that corresponds to  $x = 0.25$ , this phenomena was attribute probably in the changes of  $sp^3$  (silicon or film with low carbon content) to  $sp^2$  (high carbon content) configuration. A successfully a gas sensors have been fabricated using a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films with Palladium as catalytic metal. The result is interesting and different to that obtained by several authors where a response time is found around 3 min. However, the recovery time is long, which indicates an improvement of the structure. For the gas sensor with a structure Pd-Porous a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H, an encouraged result has been obtained, as a high sensitivity was obtained for H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> gases at low bias voltage 0.05–0.25 volt respectively, and a fast response from the gases was reached with an average value of response time 25 s with the tow gases.

A new structure for H<sub>2</sub> gas sensing based on thin Porous Amorphous Silicon Carbide films has been studied. It was found that the diode realized from Pd-Porous a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H structure showed a rectifying behavior. This property, correlated with the porous SiC sensitivity to the gas environments has been used to fabricate a Schottky barrier whose electrical parameters were modified by the gas reactivity on the Pd-Porous a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H surface.

A high sensitivity ( $I/I$ ) 100% has been found at low forward bias 0.26 V for 165 ppm CO<sub>2</sub> gas. Moreover, this device shows a sensitivity around 79% at very low voltage 0.05 V for H<sub>2</sub> gas.

Thus, this device can operate with high sensitivity at low voltage, short response and recovery time. Finally, the Pd-Porous a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H structure was shown as a promising candidate for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> gas sensing.

#### References

- [1] K. Chirakawikul, T. Sujaridchai, B. Ratwises, D. Kruangam, S. Panyakeow, W. Boonkosum, T. Sugino, J. Shirafuji, J. Non-Cryst. Solids 227–230 (1998) 1156.
- [2] R. Gharbi, M. Fathallah, C.F. Pirri, E. Tresso, G. Grovini, Can. J. Phys. 77 (1999) 699.
- [3] K. Sugita, M. Itoh, A. Masuda, H. Matsumura, Thin Solid Films 430 (2003) 170.
- [4] Z. Yu, I. Pereyra, M.N.P. Carreno, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 66 (2001) 155.
- [5] H. Petersson, M. Holmberg, Sens. and Actuators Chem.: B 111–112 (2005) 487.
- [6] K. Sangsig, J.J. Spanier, I.P. Herman, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 5875.
- [7] S. Inoue, K. Yoshi, M. Umeno, H. Kawabe, Thin Solid Films 151 (1987) 403.
- [8] L. Calgano, P. Musumeci, F. Roccaforte, Appl. Surf. Sci. 184 (2001) 123.
- [9] H. Schmidt, E.R. Fotsing, G. Borchardt, R. Chassagnon, S. Chevalier, M. Bruns, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) 1460.
- [10] R. Saleh, L. Munis, W. Beyer, Thin Solid Films 426 (2003) 117.
- [11] W. Beyer, H. Mell, in: M.A. Kastner, G.A. Thomas, S.R. Ovshinsky (Eds.), Disordered Semiconductors, Plenum Press, New York, 1987, p. 641.
- [12] Marius.D. Stamate, Appl. Surf. Sci. 172 (2001) 47.
- [13] A.V. Vasin, Sh. Muto, Yu. Ishikawa, A.V. Rusavsky, T. Kimura, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov, Thin Solid Films 519 (2011) 2218.
- [14] N.V. Tzenov, M.B. Tzolov, D.I. Dimova, Semicond. Sci. Technol. 9 (1994) 91.
- [15] T. Friessnegg, M. Boudreau, P. Mascher, A. Knights, P.J. Simpson, W. Puff, J. Appl. Phys. 84 (1998) 786.
- [16] Matthias Künle, Thomas Kaltenbach, Philipp Löper, Andreas Hartel, Stefan Janz, Oliver Eibl, Klaus-Georg Nickel, Thin Solid Films 519 (2010) 151.
- [17] Andreas M. Hartel, M. Künle, P. Löper, S. Janz, A.W. Bett, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 1942.
- [18] P.I. Rovira, F. Alvarez, Phys. Rev. B 55 (1997) 4426.
- [19] Y.H. Seo, H.-J. Lee, H.I. Jeon, D.H. Oh, K.S. Nahm, Y.H. Lee, S.J. Suh, H.J. Lee, Y.G. Kwang, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 1812.
- [20] Jörg Seekamp, Semiconductor Conference, 1998. CAS '98 Proceedings. 1998 International 2 (1998) 427.
- [21] Aïssa Keffous, Abdelhak Cheriet, Youcef Belkacem, Nouredine Gabouze, Assia Boukezzata, Yacine Boukennous, Amer Brightet, Rabah Cherfi, Mohamed Kechouane, Lakhdar Guerbous, Isa Menous, Mod. Phys. Lett. B 24 (19) (2010) 2101.
- [22] D.W. Feldman, J.H. Parker, W.J. Choyke, L. Patrick, Phys. Rev. 170 (1968) 698.
- [23] A. Perez Rodriguez, Y. Pacaud, L. Calvo Barrio, C. Serre, W. Skorupa, J.R. Morante, J. Electron. Mater. 25 (1996) 541.
- [24] J. Conrad, T. Rodle, T. Weber, W. Bolse, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms. 118 (1996) 748.
- [25] J. Conrad, T. Rodle, T. Weber, W. Bolse, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms. 141 (1998) 133.
- [26] S. Sorieul, J.M. Costantini, L. Gosmain, L. Thome, J.J. Grob, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) 5235.

- [27] A. Gentils, F. Linez, A. Canizarès, P. Simon, L. Thomé, M.F. Barthe, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 6390.
- [28] A. Zwick, R. Carles, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 6024.
- [29] S. Roy, C. Jacob, M. Zhang, S. Wang, A.K. Tyagi, S. Basu, *Appl. Surf. Sci.* 211 (2003) 300.
- [30] P.I. Rovira, F. Alvarez, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 4426.
- [31] A. Keffous, Abdelhak Cheriet, Y. Belkacem, N. Gabouze, A. Boukezzata, Y. Boukennous, A. Brighet, R. Cherfi, M. Kechouane, L. Guerbous, I. Menous, H. Menari, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4591.
- [32] F.-A. Sarott, Z. Iqbal, S. Veprek, *Solid State Commun.* 42 (1982) 495.
- [33] D. Song, E.-C. Cho, G. Conibeer, Y. Huang, C. Flynn, M.A. Green, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 083544.
- [34] E. Bustarret, M.A. Hachicha, M. Brunel, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 1675.
- [35] B.T. Goh, Z. Aspanut, M.R. Muhamad, A.R. Saadah, *Vacuum* 86 (2012) 1195.
- [36] M.J. Turner, E.H. Rhoderick, *Solid-State Electron.* 11 (3) (1968) 291.
- [37] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, third ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2007.
- [38] J. Yu, S.J. Ippolito, W. Wlodarski, M. Strano, K. Kalantar-zadeh, *Nanotechnology* 21 (2010) 265502.
- [39] S.K. Cheung, N.W. Cheung, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 85.
- [40] C. Lu, H. Bai, F. Su, W. Chen, J.F. Hwang, H.H. Lee, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 60 (4) (2010) 489.
- [41] M. Rocchia, E. Garrone, F. Geobaldo, L. Boarino, M.J. Sailor, *Phys. Stat. Sol. (a)* 197 (2) (2003) 365.
- [42] W. Ho, Investigation of surfaces and Interfaces, in: B.W. Rossiter, R.C. Baetzold (Eds.), *Physical Methods of Chemistry*, vol. 9, John Wiley and Sons, 1993, pp. 209–320.



## **ABSTRACT**

Thin films of hydrogenated amorphous silicon carbide (a-SiC:H) are long time used in solar cells based on silicon. Various applications can be considered an example is cited as: antireflection coating for solar cells based on hydrogenated amorphous silicon (a-Si: H) and dielectric layers for crystalline silicon (c-Si) for surface passivation. These layers have a good optical structural, electrical property and can provide exceptional surface passivation, essentially for crystalline silicon solar cells with high efficiency. This thesis reflects a fundamental study of the properties of the a-SiC: H layers deposited by sputtering and the a-Si<sub>1-x</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H layers prepared by RF-PECVD. The deposition conditions were optimized in conjunction with the structural characterization, optical, electrical. A high minority carrier lifetime has reached as 121  $\mu$ s for a 5% carbon content. In addition, an optical gap can be increased by 1.91 eV to 2.10 eV by varying the deposition temperature and 1.97 to 2.41 eV according to the carbon content with a refractive index (n) adjustable of 1.57 to 2.61. Thin films a-SiC:H with 5% of carbon has been used for passivation of a crystalline silicon solar cell type n<sup>+</sup>pSi.

**Keywords :** silicon carbide, antireflection, passivation, Thin film

## **RESUME**

Les couches minces de carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H) sont longtemps utilisées dans les cellules solaires à base de silicium. Diverses applications peuvent être envisagées, nous citons à titre d'exemple : couches antireflets pour les cellules solaires à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et couches diélectriques pour les cellules à base de silicium cristallin (c-Si) pour la passivation de la surface. Ces couches présentent d'excellentes propriétés optiques, structurales, électriques et peuvent fournir passivation de surface exceptionnelle essentiellement pour les cellules solaires à haut rendement. Cette thèse rend compte d'une étude fondamentale des propriétés des couches a-SiC:H déposées par pulvérisation cathodique et des couches de type a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H élaborées par RF-PECVD. Les conditions de dépôt ont été optimisées en corrélation avec les caractérisations. Une durée de vie des porteurs minoritaires importante de l'ordre de 121  $\mu$ s a été obtenue pour une couche de a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H avec un taux de carbone de 5%. En outre, un gap optique variable allant de 1.91 eV à 2.10 eV en faisant varier la température de dépôt a été réalisé sur des couches minces de type a-SiC:H et de 1.97 à 2.41 eV en faisant varier le taux de carbone sur les couches a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H avec un n indice de réfraction ajustable de 1.57 à 2.61. Une couche a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H de 5 % de carbone a été utilisée pour la passivation d'une cellule solaire à base de silicium cristallin de type n<sup>+</sup>p-Si.

**Mots clés :** carbure de silicium, antireflet, passivation, couche mince.