

Titre: Etude de l'effet Staeblen-Wronski par spectroscopie
Title: photoacoustique à transformée de Fourier

Auteur: Michel Saint-Denis
Author:

Date: 1989

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Saint-Denis, M. (1989). Etude de l'effet Staeblen-Wronski par spectroscopie
Citation: photoacoustique à transformée de Fourier [Mémoire de maîtrise, Polytechnique
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/58278/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/58278/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:**
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITE DE MONTREAL

ETUDE DE L'EFFET STAEBLER-WRONSKI PAR SPECTROSCOPIE
PHOTOACOUSTIQUE A TRANSFORMEE DE FOURIER

par

© Michel Saint-Denis

Département de génie physique

ECOLE POLYTECHNIQUE

MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION
DU GRADE DE MAITRISE ES SCIENCES APPLIQUEES (M.Sc.A.)

Avril 1989

Permission has been granted to the National Library of Canada to microfilm this thesis and to lend or sell copies of the film.

The author (copyright owner) has reserved other publication rights, and neither the thesis nor extensive extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her written permission.

L'autorisation a été accordée à la Bibliothèque nationale du Canada de microfilmer cette thèse et de prêter ou de vendre des exemplaires du film.

L'auteur (titulaire du droit d'auteur) se réserve les autres droits de publication; ni la thèse ni de longs extraits de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation écrite.

ISBN 0-315-50209-6

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé :

**ÉTUDE DE L'EFFET STAEBLER-WRONSKI PAR SPECTROSCOPIE
PHOTOACOUSTIQUE A TRANSFORMÉE DE FOURIER**

Présenté par Michel SAINT-DENIS

en vue de l'obtention du grade de Maître ès Sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. Arthur Yelon, Ph.D., président

M. Lionel Bertrand, D. d'Etat

M. Michel Meunier, Ph.D.

à Carmen et Philippe

SOMMAIRE

L'effet Staebler-Wronski est un phénomène métastable observé dans le silicium amorphe hydrogéné. Il est provoqué par une illumination intense et le retour à l'état stable initial s'effectue par recuit thermique. Les conséquences de cet effet se traduisent par des variations de nombreuses propriétés du matériau (conductivité, résonance paramagnétique électronique, photoluminescence, etc...).

L'effet de ce phénomène métastable sur le spectre d'absorption optique dans l'infra-rouge est encore mal connu. La spectroscopie à transformée de Fourier par transmission et la spectroscopie photoacoustique à transformée de Fourier ont été utilisées pour déterminer si l'effet Staebler-Wronski induit des variations du spectre d'absorption.

La spectroscopie par transmission n'a montré aucun changement en intensité ou en forme du spectre IR. La sensibilité des mesures est évaluée à environ 0,1 %.

La spectroscopie photoacoustique à transformée de Fourier s'est révélée peu adéquate pour étudier un matériau tel que le silicium amorphe hydrogéné. En effet le faible rapport signal sur bruit et l'instabilité des spectres obtenus avec les deux types de spectromètres utilisés ne nous ont pas permis d'améliorer les conclusions tirées à partir des spectres en transmission.

ABSTRACT

The Staebler-Wronski effect is a metastable phenomena observed in hydrogenated amorphous silicon. It is induced by light soaking and the stable state is recovered by thermal annealing. The consequences of this effect are variations in numerous properties such as conductivity, electron spin resonance, photoluminescence, etc.,.

The effect of this phenomena on the infrared absorption spectra of the hydrogenated amorphous silicon is still unclear. Fourier transform transmission spectroscopy and photoacoustic Fourier transform spectroscopy were used to determine if the Staebler-Wronski effect induces variations on the absorption spectrum.

Transmission spectroscopy did not show any significant changes in magnitude nor shape of the infrared spectrum. The sensitivity of the measurements is estimated at 0.1 %.

Photoacoustic Fourier transform spectroscopy did not revealed itself very appropriate for the study of a material such as hydrogenated amorphous silicon. The results obtained with the two types of spectrometers used showed low signal to noise ratio and spectra instability. These experimental limitations hindered us to bring any significant new facts on this effect.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier sincèrement mon directeur de thèse, le D^r Lionel Bertrand, ainsi que mon co-directeur le D^r Edward Sacher, qui m'ont guidé tout au long de ce travail.

Je tiens également à remercier chaleureusement le D^r Kenneth Cole et André Pilon, de l'Institut de Génie des Matériaux, pour m'avoir permis d'utiliser le spectromètre NICOLET et pour leur précieuse assistance.

Je suis reconnaissant envers mes collègues Marc Choquet et Daniel Lévesque pour les discussions instructives que nous avons eu.

Je dois mentionner également la précieuse aide technique et pratique de messieurs Pierre-André Dion et Yvon Lemire.

Merci à Jeannine De Sousa pour l'aide à la dactylographie du mémoire.

Merci enfin à Isabel, pour les encouragements.

TABLE DES MATIERES

	<u>PAGE</u>
SOMMAIRE	v
ABSTRACT	vi
REMERCIEMENTS	vii
TABLE DES MATIERES	viii
LISTE DES FIGURES	xii
LISTE DES TABLEAUX	xv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 - LE SILICIUM AMORPHE HYDROGÉNÉ	3
1.1 Introduction	3
1.2 Structure cristalline et structure amorphe	4
1.3 Le réseau aléatoire continu	6
1.4 Fabrication du a-Si:H	8
1.5 Propriétés électroniques et structure de bande	9
1.6 Utilisations du a-Si:H	14
CHAPITRE 2 - ÉTUDE SPECTRALE DU a-Si:H	15
2.1 Introduction	15
2.2 Identification des bandes présentes dans le a-Si:H .	16
2.2.1 Bandes de l'hydrogène	16

	<u>PAGE</u>
2.2.2 Bandes dues aux contaminants et impuretés ...	21
2.3 Paramètres influençant la quantité des divers types de sites	23
2.4 Intensité des bandes d'absorption	24
2.5 Conclusion	28
CHAPITRE 3 - L'EFFET STAEBLER-WRONSKI	29
3.1 Introduction	29
3.2 Observations expérimentales	31
3.2.1 Conductivité	31
3.2.2 Énergie d'activation	33
3.2.3 Photoconductivité en fonction de l'intensité lumineuse	35
3.2.4 Résonance paramagnétique électronique	35
3.2.5 Photoluminescence	40
3.2.6 Techniques optiques	44
3.2.7 Spectroscopie infra-rouge	45
3.2.8 Résumé des observations expérimentales importantes	48
3.3 Modèles microscopiques de l'effet S-W	50
3.3.1 Introduction	50
3.3.2 Modèle de "brisure de liens"	51
3.3.1.1 Exposition du modèle	51

	<u>PAGE</u>
3.3.1.2 Faiblesses du modèle	57
3.3.1.3 Conséquences sur le spectre infra-rouge	58
3.3.2 Modèle de conversion de défauts existants ...	59
3.3.2.1 Énergie de corrélation	60
3.3.2.2 Description du modèle	61
3.3.2.3 Faiblesses du modèle	68
3.3.2.4 Conséquences sur le spectre infra-rouge	69
3.3.3 Modèle lié aux impuretés	70
3.4 Récapitulation	72

CHAPITRE 4 - SPECTROSCOPIE PHOTOACOUSTIQUE

A TRANSFORMÉE DE FOURIER	76
4.1 Introduction et historique	76
4.2 Description générale de l'effet photoacoustique	77
4.3 Modèle quantitatif général	81
4.4 Comportement du signal photoacoustique	87
4.5 Spectroscopie à transformée de Fourier	91
4.5.1 Principes fondamentaux	92
4.5.2 Fréquence de modulation	95
4.6 Séparation du signal surface-volume	96

	<u>PAGE</u>
CHAPITRE 5 - RÉSULTATS ET DISCUSSION	98
5.1 Montage	98
5.1.1 Cellule photoacoustique	98
5.1.2 Spectromètres	100
5.1.3 Amplification	101
5.1.4 Illuminateurs	102
5.2 Fabrication des échantillons	103
5.3 Étude de surface	104
5.4 Spectres par transmission	106
5.4.1 Description générale des spectres	106
5.4.2 Évaluation du coefficient β	109
5.4.3 Déconvolution	112
5.4.4 Évolution des spectres de a-Si:H en transmission	117
5.5 Spectres photoacoustiques - Spectromètre NICOLET ..	121
5.5.1 Spectres de référence	121
5.5.2 Spectres du a-Si:H	123
5.6 Spectres photoacoustiques - Spectromètre BOMEM	129
 CONCLUSION	 135
 BIBLIOGRAPHIE	 137

LISTE DES FIGURES

<u>FIGURE</u>	<u>PAGE</u>
1.1 Densité d'état du silicium amorphe hydrogéné	11
1.2 Origine de la formation de la densité d'état	12
2.1 Modes de vibration des sites Si-H _n	18
2.2 Spectres typiques du silicium amorphe hydrogéné	19
2.3 Spectres du silicium amorphe hydrogéné contenant de l'oxygène	22
3.1 Effet de l'illumination sur la conductivité	32
3.2 Conductivité dans le noir versus 1/T	34
3.3 Densité de spin électroniques vs température de recuit et temps de recuit	39
3.4 Variation du spectre de photoluminescence suite à l'illumination	42
3.5 Signal de RPE induit et de photoluminescence induit versus température de recuit	43
3.6 Processus de stabilisation du lien brisé	53
3.7 Processus microscopique de l'effet Staebler-Wronski	55
3.8 Densité d'état pour U _{eff} > 0	62
3.9 Densité d'état pour U _{eff} < 0	62
3.10 Variation possible de la densité d'état	66
3.11 Énergie totale versus configuration des sites	67

<u>FIGURE</u>	<u>PAGE</u>
3.12 Densité de spin vs concentration en impuretés	71
4.1 Schéma général d'une cellule photoacoustique	79
4.2 Coupe d'une cellule photoacoustique	81
4.3 Six cas particuliers étudiés par Rosencwaig et Gersho	86
4.4 Schéma d'un interféromètre de Michelson	92
5.1 Coupe de la cellule photoacoustique utilisée	99
5.2 Surface des échantillons étudiées par microscopie à balayage	105
5.3 Spectre par transmission du substrat de silicium cristallin	107
5.4 Spectre par transmission du silicium amorphe hydrogéné sur substrat de silicium cristallin	108
5.5 Évaluation du coefficient d'absorption optique	111
5.6 Déconvolution visuelle de la bande allongement Si-H	113
5.7 Déconvolutions numériques	115
5.8 Spectres bruts par transmission de silicium amorphe hydrogéné à différents stades d'illumination	119
5.9 Différence des spectres de la figure 5.8	119
5.10 Spectre photoacoustique de poudre noire (NICOLET)	122
5.11 Spectres photoacoustiques de a-Si:H déposé sur silicium cristallin (NICOLET)	124

<u>FIGURE</u>	<u>PAGE</u>
5.12 Spectres photoacoustiques de a-Si:H déposé sur substrat de verre (NICOLET)	128
5.13 Spectres photoacoustiques de poudre noire pour différentes vitesses de miroir (BOMEM)	131
5.14 Spectre photoacoustique de a-Si:H déposé sur substrat de verre	133

LISTE DES TABLEAUX

<u>TABLEAU</u>	<u>PAGE</u>
2.1 Attribution des fréquences aux modes de vibration de sites Si-H _n	19
2.2 Attribution des fréquences pour les modes de vibration du a-Si:H:O	22
4.1 Paramètres thermiques des échantillons	88
5.1 Paramètres de déposition des échantillons	103

INTRODUCTION

Le silicium amorphe hydrogéné est un matériau d'avenir en ce qui concerne son utilisation comme cellule solaire peu coûteuse. Un phénomène réversible, induit par illumination intense, a été découvert dans ce matériau en 1977 par Staebler et Wronski. Cet effet, qui porte maintenant leurs noms, se traduit entre autres par une diminution importante de la conductivité et de la photoconductivité.

De nombreuses autres observations expérimentales réversibles caractérisent l'effet Staebler-Wronski, citons les variations dans le spectre de photoluminescence ou une augmentation du signal de résonance paramagnétique électronique. L'effet d'une illumination sur le spectre infra-rouge du silicium amorphe hydrogéné demeure controversé. En effet, certains auteurs ont observé d'importantes variations de l'absorption alors que d'autres n'ont rien décelé.

Un modèle intéressant décrivant l'effet Staebler-Wronski suggère un mécanisme de brisure de liens Si-Si dans le matériau, avec éventuellement implication d'atomes d'hydrogène pour la stabilisation du lien brisé. La spectroscopie infra-rouge permet de détecter des changements dans la concentration et dans l'environnement électronique des liens Si-H présents dans le silicium amorphe hydrogéné. Un changement dans le spectre infra-rouge suite à une illumination pourrait se révéler un outil d'étude important pour l'élaboration ou la confirmation de modèles théoriques décrivant cet effet.

Ce travail a pour but de clarifier cet aspect de l'effet Staebler-Wronski. Nous utiliserons la spectroscopie à transformée de Fourier en transmission et la spectroscopie photoacoustique pour vérifier si cet effet induit des variations du coefficient d'absorption optique dans l'infra-rouge. Ceci pourrait apporter une lumière nouvelle sur les divers modèles proposés décrivant l'effet Staebler-Wronski.

Le chapitre premier présente une description sommaire du silicium amorphe hydrogéné, et le chapitre suivant propose une étude spectrale (dans l'infra-rouge) de ce matériau. Le troisième chapitre est consacré à une description des observations expérimentales liées à l'effet Staebler-Wronski et présente ensuite divers modèles exposés dans la littérature, en rapport avec ces observations. Le chapitre suivant aborde les particularités de la spectroscopie photoacoustique et de la spectroscopie à transformée de Fourier, ainsi que les possibilités et limitations de ces techniques face au silicium amorphe hydrogéné.

Le dernier chapitre présente les manipulations expérimentales effectuées et l'interprétation des résultats obtenus en rapport aux théories présentées aux chapitres précédents.

CHAPITRE I - LE SILICIUM AMORPHE HYDROGÉNÉ

1.1 Introduction

Le silicium amorphe hydrogéné ($a\text{-Si:H}$) est un matériau relativement nouveau qui semble prometteur pour les applications énergétiques (cellules solaires) et en micro-électronique. Ce matériau amorphe permet de fabriquer des dispositifs à un coût relativement peu élevé par rapport au silicium cristallin.

Cependant si ses propriétés électroniques sont assez bien connues, de nombreux aspects théoriques décrivant ce matériau restent à découvrir. En effet la structure de bande, les mécanismes de dopage et de nombreux autres points demeurent obscurs ou reposent sur des modèles incomplets. C'est pourquoi de nombreux travaux de recherche ont été entrepris ces dernières années pour mieux caractériser le silicium amorphe hydrogéné.

Nous allons décrire sommairement dans les pages qui suivent les principales caractéristiques du silicium amorphe hydrogéné. Les notions générales présentées au cours de ce chapitre seront nécessaires à la compréhension des modèles théoriques de l'effet Staebler-Wronski (chap. 3) et de la présentation des résultats (chap. 5). Nous allons présenter un modèle général de solide amorphe covalent, introduire la notion de lien pendant et présenter la structure de bande particulière et complexe du silicium amorphe hydrogéné (qui sera noté

dorénavant a-Si:H, le "a" indiquant la nature amorphe du matériau).

1.2 Structure cristalline et structure amorphe

On sait que la structure cristalline idéale est caractérisée par le fait qu'un atome ou un groupe d'atomes se répète périodiquement et infiniment dans l'espace.

Les atomes ou les motifs emplissent l'espace selon un des réseaux de Bravais, et un cristal possède ainsi ce que l'on appelle l'ordre à longue portée. Chaque point du réseau de Bravais est indiscernable d'un autre dans un cristal idéal. Cette périodicité permet de définir les notions de maille élémentaire, de réseau réciproque et de zones de Brillouin.

La périodicité du réseau cristallin permet également l'utilisation du théorème de Bloch, spécifiant les états propres de l'Hamiltonien du réseau et de décrire de nombreux comportements et propriétés des matériaux cristallins (en particulier la structure de bande). Dans le cas des cristaux, on peut se servir du vecteur d'onde k comme d'un nombre quantique qui caractérise la symétrie de translation du potentiel périodique dans le réseau cristallin¹.

De plus il faut mentionner que dans un cristal les états électroniques sont "délocalisés", c'est-à-dire que la fonction d'onde d'un électron peut s'écrire:

$$\Psi(k,r) = u(k,r) \exp(ik \cdot r)$$

$u(k,r)$ étant une fonction possédant la périodicité du réseau. On peut donc écrire $u(k,r) = u(k,r + r_i)$, où r_i est un vecteur élémentaire de translation entre les points de réseau. La fonction s'étend ainsi sur l'ensemble du cristal².

Les matériaux amorphes, eux, ne possèdent pas d'ordre à longue portée, donc ne remplissent pas régulièrement l'espace. Il n'est dans ce cas plus possible d'utiliser les notions de maille élémentaire, de zones de Brillouin et le vecteur d'onde k n'est plus valable pour caractériser la fonction d'onde d'un électron dans ces matériaux. Par conséquent, le théorème de Bloch ne s'applique pas non plus.

Ceci complique grandement l'élaboration de modèles et de théories décrivant les comportements des matériaux amorphes.

Cependant, bien que les matériaux amorphes ne possèdent pas la périodicité des réseaux cristallins, ils n'ont pas pour autant une structure totalement aléatoire. Il est en effet possible d'utiliser la notion d'ordre à courte portée, car dans ces matériaux il existe un fort degré de corrélation locale³. En effet, dans un solide amorphe covalent les atomes plus proches voisins d'un atome donné occupent des positions semblables à ceux d'un autre atome.

Cet ordre à courte portée est dû à l'existence de liens chimiques entre les atomes, et à cause des variations limitées des longueurs et des angles entre ceux-ci.

Rappelons que dans le silicium cristallin, les atomes de silicium sont tétravalents (hybridation sp^3) et sont liés entre eux par

des liaisons covalentes.

Les modèles de structure amorphe se basent sur la caractérisation de l'ordre à courte portée dans le but d'élaborer des prédictions et de décrire formellement des comportements. Ils ont pour but de simuler la structure amorphe, et non de la décrire exactement. L'ordre à courte portée décrit un arrangement local moyen autour d'un atome donné. Il tient compte du nombre de voisins immédiats, de leur distances moyennes par rapport à l'atome de référence et de la distribution angulaire moyenne entre les liens².

1.3 Le réseau aléatoire continu

Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire la structure des matériaux amorphes covalents est le réseau aléatoire continu.

La structure idéale du silicium amorphe construite selon un réseau aléatoire continu est caractérisée par³:

- 1) Un nombre de coordination égal à quatre (l'hybridation sp^3 est maintenue)
- 2) Une longueur de liens constante
- 3) Pas de liens pendants
- 4) Variations d'angle entre les liens
- 5) Pas d'ordre à longue portée.

Dans le cas des solides covalents, l'ordre à courte portée est semblable à celui des cristaux correspondants, la distribution des angles autour de la valeur de l'angle exact entre les liens est responsable de la perte de l'ordre à longue portée.

Pour permettre une minimisation des contraintes dans le réseau, on a ensuite élaboré des modèles permettant de légères fluctuations de la longueur des liens. Typiquement l'énergie potentielle interne du silicium amorphe est minimisée pour une variation d'angle moyenne de 7° et une variation moyenne de la longueur des liens d'environ 1% autour des valeurs cristallines³.

Cependant la structure du silicium amorphe est fortement contrainte, de sorte que de nombreux défauts sont présents dans la réalité. Un de ceux-ci est le lien pendant. Un lien pendant est simplement un lien brisé ou insatisfait dans un solide covalent. Donc un atome de silicium ayant trois liens au lieu de quatre aura un lien pendant. Un lien pendant contient habituellement un seul électron et est électriquement neutre, cependant il peut agir comme un donneur ou un accepteur d'électrons s'il ne contient pas d'électrons (ou deux trous) ou s'il en contient deux, respectivement².

Ce type de défaut permet de réduire les contraintes structurales. Le a-Si non-hydrogéné donne lieu à un signal de résonance paramagnétique électronique de l'ordre de $5 \cdot 10^{19}$ spins/cm³; un lien pendant neutre étant associé à chaque spin⁴. Cependant ces défauts créent des états de défaut dans la bande interdite qui réduisent considérablement les performances électroniques de ce matériau.

L'incorporation d'atomes d'hydrogène lors de la fabrication a pour effet d'abaisser considérablement la concentration des liens pendants sans pour autant augmenter les contraintes dans la structure du matériau. En éliminant l'orbitale vide d'un lien pendant à l'aide d'un atome d'hydrogène, on améliore ainsi les propriétés électroniques du silicium amorphe, puisque ce lien Si-H rend également passif l'état localisé dans la bande interdite.

Il est avantageux d'utiliser l'hydrogène pour diminuer le nombre de liens pendants. En effet, nous verrons que l'utilisation du silane (SiH_4) permet de fabriquer sur de grandes surfaces des couches minces de a-Si:H de bonne qualité et de façon simple.

1.4 Fabrication des échantillons

Les échantillons de a-Si:H utilisés dans cette étude ont été fabriqués par la méthode de décomposition de silane (SiH_4) par décharge lumineuse. Nous présentons sommairement la technique de préparation des couches minces, ainsi que quelques facteurs influençant ces propriétés.

La production d'un plasma dans un gaz à basse pression (en l'occurrence le SiH_4) induit une décomposition chimique du gaz, produisant une couche solide sur le substrat². Le plasma est produit par l'application d'un champ radio-fréquentiel. Le gaz d'électrons chauds décompose le silane SiH_4 en diverses espèces dont certaines d'entre

elles adhéreront au substrat formant ainsi la couche de a-Si:H.

Les propriétés d'un échantillon donné dépendent d'un grand nombre de paramètres de déposition, dont entre autres² :

- Pression et température du gaz
- Température du substrat
- Puissance du champ radio-fréquence
- Rapport des concentrations du gaz réactif (SiH_4) et du gaz porteur (Ar)
- Géométrie de la chambre, etc.

Les paramètres de fabrication de nos échantillons seront présentés au chapitre de présentation des résultats.

Deux types de substrats ont été utilisés pour les expériences: un substrat de silicium cristallin pour les mesures en transmission et de spectroscopie photoacoustique, et un substrat en verre (lamelles de microscope) pour des spectres photoacoustiques.

1.5 Propriétés électroniques et structure de bande

Il est important de définir ici quelques termes propres à la structure de bande des matériaux amorphes et de décrire brièvement la structure de bande du a-Si:H. Ces notions serviront lors de la

présentation des divers modèles théoriques de l'effet Staebler-Wronski.

On sait, par plusieurs expériences, qu'il existe une bande interdite dans le a-Si:H qui sépare une bande de conduction vide d'une bande de valence remplie. Cette bande interdite est de grandeur similaire à celle du silicium cristallin⁵.

La densité d'état par unité de volume $[g(E)]$ demeure une quantité fondamentale et importante pour caractériser le a-Si:H.

On a défini une valeur particulière de $g(E)$ que l'on a appelé g_c ⁶. Lorsque $g(E)$ est supérieur à g_c , les états associés à cette énergie sont étendus (ou délocalisés).

Les états pour lesquels $g(E) < g_c$ sont localisés dans l'espace, ces états sont entre autres causés par des angles non-optimaux entre les liens.

Ces états localisés sont appelés les queues de bande, et les énergies pour lesquelles $g(E) = g_c$ sont appelées limites de mobilité (mobility edge). La séparation entre les deux arêtes de mobilité est définie comme étant la bande interdite⁶. La figure 1.1 présente la structure de bande générale du a-Si:H.

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour caractériser la densité d'états dans le a-Si:H. Une revue de ces modèles, même sommaire, dépasse le cadre de ce mémoire. Ces modèles sont en effet relativement complexes et la plupart demeurent controversés.

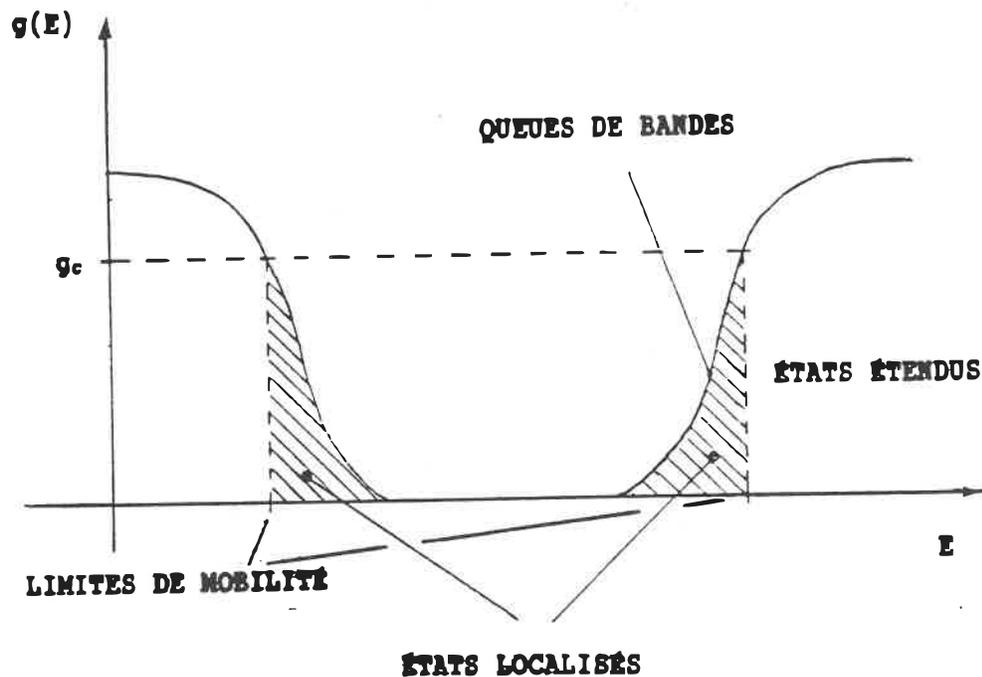


Figure 1.1 - Représentation typique de la fonction de densité d'états pour un matériau amorphe

On peut cependant exposer le modèle sommaire donné par Elliott, présenté à la figure 1.2². Les atomes libres de silicium ayant une configuration atomique s^2p^2 vont s'hybrider pour donner quatre orbitales sp^3 . En se liant à d'autres Si, on obtient des orbitales moléculaires sp^3 pouvant donner lieu à des orbitales moléculaires

liantes (σ) ou anti-liantes (σ^*). En rapprochant les atomes, les interactions de l'état solide élargissent ces états moléculaires pour donner deux larges bandes (de conduction et de valence) séparées par une bande interdite. Des états de défauts peuvent cependant peupler la bande interdite; la figure b) montre en effet des liens pendants sur la structure de bande.

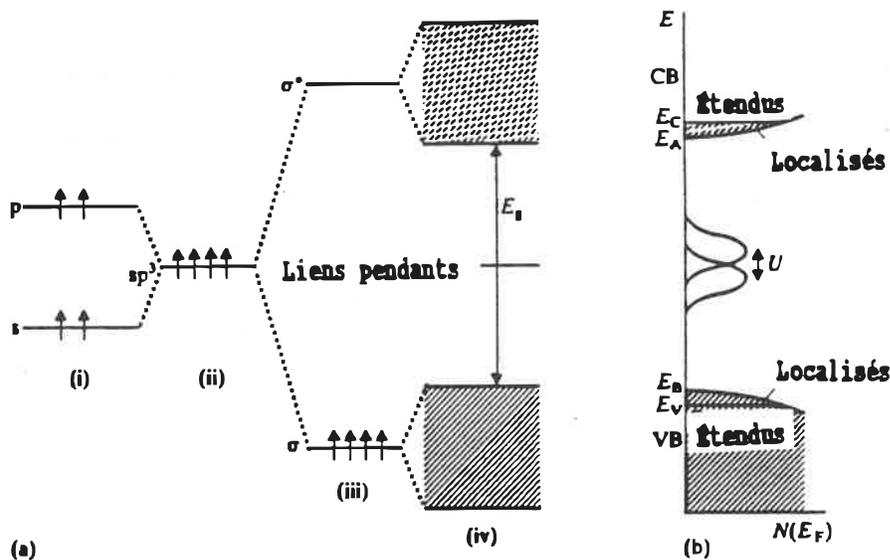


Figure 1.2 - a) Représentation schématique de l'origine des bandes de valence et de conduction pour le silicium; b) Densité d'états correspondante, avec une bande due aux liens pendants².

Le lien pendant est un défaut courant du a-Si:H. On verra plus loin qu'il joue un rôle important dans l'effet Staebler-Wronski. Un lien pendant neutre est une orbitale non-liante (i.e. un lien non satisfait) contenant un électron, introduisant des états électroniques de défaut se situant près du milieu de la bande interdite (en négligeant les relaxations atomiques). Lorsque le lien pendant contient deux électrons (il devient chargé négativement), l'énergie des états se déplace d'une quantité égale au coût en énergie nécessaire pour placer l'électron supplémentaire dans l'orbitale du lien pendant neutre. On appelle cette valeur l'énergie de corrélation que l'on désigne par U . La valeur de U est toujours positive pour un lien pendant neutre et est causé par la répulsion électrostatique entre deux électrons. Cependant, s'il y a des relaxations atomiques structurales autour d'un lien pendant contenant deux électrons, le coût en énergie pour placer un électron dans une orbitale de lien pendant neutre peut être considérablement diminué. On emploie alors l'énergie de corrélation effective, U_{eff} pour tenir compte du coût énergétique pour produire un lien pendant chargé négativement⁷. On reviendra plus loin au lien pendant et à l'énergie de corrélation.

1.6 Utilisations du a-Si:H

Le silicium amorphe hydrogéné est prometteur pour les applications de production d'énergie électrique à partir de lumière. Bien que les cellules solaires fabriquées avec du silicium cristallin soient plus efficaces que celles de a-Si:H, le faible coût de production des cellules de a-Si:H constitue un avantage majeur. Cependant des problèmes liés à la stabilité de l'efficacité de conversion lumière-électricité (effet Staebler-Wronski) et de reproductibilité restent encore à être résolus avant une utilisation massive de ce matériau.

On croit également pouvoir utiliser le a-Si:H comme remplaçant le silicium cristallin pour plusieurs applications: photorécepteurs, transistors à effet de champ, médium d'enregistrement optique.

On retrouve déjà des cellules de a-Si:H dans plusieurs appareils: calculatrices, panneaux solaires pour maisons, chauffe-eau, etc..

CHAPITRE II - ÉTUDE SPECTRALE DU SILICIUM AMORPHE HYDROGÉNÉ

2.1 Introduction

Le présent travail ayant pour but d'étudier les conséquences de l'effet Staebler-Wronski sur le spectre infra-rouge du a-Si:H, ce chapitre présente les principaux éléments de celui-ci, d'après des spectres obtenus par transmission. Nous allons définir les types de configurations que l'on peut retrouver dans le a-Si:H, les bandes spectrales qui y sont rattachées ainsi qu'une façon d'évaluer la densité de ces configurations.

Dans un matériau donné, l'absorption infra-rouge est causée par des modes de vibration d'atomes ou de groupes d'atomes. L'activité infra-rouge de ces modes de vibration est régie par des règles de sélection. Pour qu'un photon soit absorbé et donne lieu à une vibration donnée, un moment dipolaire doit être associé au lien chimique liant deux atomes.

Dans un solide amorphe, l'absence d'ordre à longue portée abroge quelques règles de sélection. On observe cependant des bandes d'absorption similaires à celles observées dans le cas cristallin⁰.

On peut tirer de nombreux renseignements de l'étude des bandes d'absorption infra-rouge dans le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). On peut obtenir entre autres des informations sur:

- 1) La structure et la symétrie locales de sites actifs

- 2) La nature et la force des liens entre les atomes des sites actifs
- 3) Les rapports massiques entre les atomes impliqués dans la vibration

On peut distinguer deux types de modes de vibration dans l'infra-rouge pour un solide amorphe:⁹

- Les modes "locaux", dont les fréquences des bandes sont plus élevées que celles des fréquences vibrationnelles du solide hôte. Sont compris dans cette catégorie les modes de valence longitudinale, de déformation (ciseaux) et de balancement. Nous étudierons principalement ce type de mode.
- Les modes de résonance et de bande interdite, à des fréquences plus basses, similaires aux bandes dues aux phonons dans le cas cristallin.

2.2 Identification des bandes présentes dans le a-Si:H

2.2.1 Bandes de l'hydrogène

Puisque les fréquences des bandes d'absorption infra-rouge sont déterminées par l'arrangement local des différents sites, il convient tout d'abord d'identifier les différents sites que l'on peut retrouver dans le a-Si:H.

Trois sites ont été clairement identifiés dans le a-Si:H¹⁰ :

- 1) Les sites Si-H
- 2) Les sites Si-H₂
- 3) Les sites Si-H₃

Un quatrième type de site fut proposé par Lucovsky et al.⁴, mais son existence demeure controversée¹² : il s'agit des chaînes de polysilane (SiH₂)_n.

Les différentes fréquences des bandes présentes dans le a-Si:H furent comparées aux spectres bien connus de différents gaz de silane (SiH₄, Si₂H₆, etc., ..). Le fait que les différents sites soient situés dans une matrice de a-Si induit des déplacements de fréquence des divers modes. En effet la fréquence de vibration d'un lien dépend du nombre et de la force des autres liens chimiques adjacents aux atomes vibrants.

Pour identifier les modes de vibration aux bandes observées dans les spectres de a-Si:H, Brodsky et al.¹⁰ procédèrent à une analyse spectroscopique qualitative en comparant celles-ci aux spectres des gaz de silane. Ils ont également comparé des spectres de a-Si:H et de a-Si:D pour observer les déplacements de fréquence causés par la masse plus grande du deutérium. Ils ont en outre remarqué que l'intensité relative des diverses bandes variaient beaucoup d'un échantillon à l'autre. On peut en conclure que la densité de chaque type de site dépend dans une forte mesure des conditions de préparation des échan-

tillons (puissance du générateur, température du substrat, etc.,)

Les différents types de vibrations locales des sites SiH_n sont illustrées à la figure 2.1. La figure suivante présente divers spectres de a-Si:H obtenus par Lucovsky et al.¹¹. On y retrouve les principaux éléments des spectres du a-Si:H. Le tableau 1 expose ensuite les fréquences et les attributions des divers modes de vibrations des sites Si-H_n ¹¹.

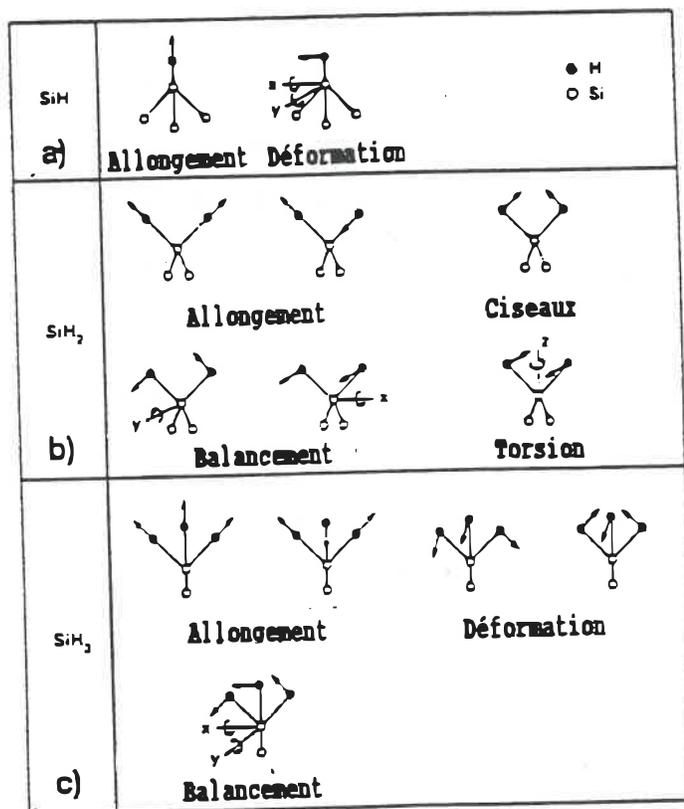


Figure 2.1 - Représentation des divers modes de vibration des sites Si-H_n

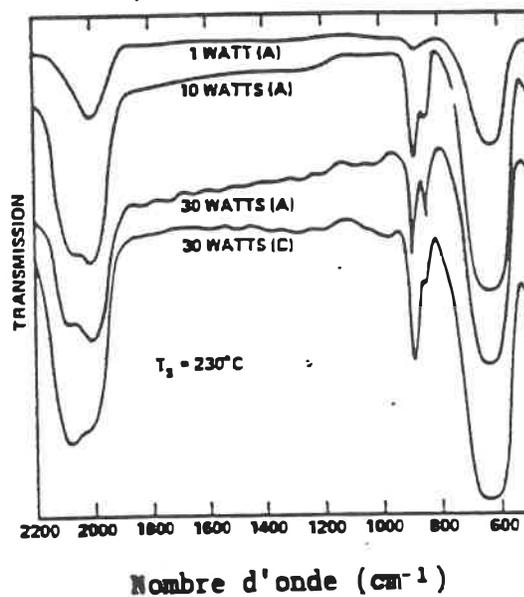


Figure 2.2 - Spectres divers échantillons de a-Si:H obtenus par spectroscopie en transmission (tirés de Lucovsky et al.¹¹)

Sites	Fréquence (cm ⁻¹)	Mode
SiH	2000	Allongement
	640	Déformation
SiH ₂	2090	Allongement
	890	Ciseaux
	820	Torsion
	640	Balancement
SiH ₃	2140	Allongement
	907	Déformation
	862	Déformation
	640	Balancement

Tableau 2.1 - Attribution des nombres d'onde aux divers modes de vibration des sites Si-H_n

Lucovsky et al.¹¹ et Lucovsky¹³ ont pour leur part utilisé une équation semi-empirique basée sur l'électronégativité des groupes attachés au site pour évaluer les fréquences de valence longitudinale (allongement) des sites SiH_n . Cette équation s'écrit:

$$(1) \quad \sigma_{\text{SiH}_n} = a_n \sum x_i(R_i) + b_n$$

avec a_n et b_n deux constantes déterminées empiriquement, et $x_i(R_i)$ électronégativité du groupe (radical) R_i .

Un autre modèle semi-empirique fut proposé par Sacher¹⁴ pour prédire les fréquences de valence longitudinale des sites SiH_n . Ce modèle est basé sur les constantes inductives de Hammett-Taft de divers substituants. Cette constante σ est la contribution inductive d'un radical donné sur l'atome de référence. Elle est calculée à partir de constantes d'équilibres, et tient compte du fait que la densité électronique autour d'un atome peut être influencée par l'hybridation orbitale. On évalue les fréquences de vibration des sites Si-H_n avec l'équation:

$$\sigma \pm 12,5 \text{ cm}^{-1} = 84,77 \sum \sigma_i + 2138$$

la sommation s'effectuant pour chaque lien de l'atome de silicium. En prenant des valeurs des σ_i dans la littérature, Sacher trouve:

$$\sigma_{\text{SiH}} = 2025 \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma_{\text{SiH}_2} = 2063 \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma_{\text{SiH}_3} = 2100 \text{ cm}^{-1}$$

Ces valeurs estimées sont légèrement en-deçà des fréquences expérimentalement évaluées par plusieurs auteurs^{9,10,11}, mais tendent à confirmer l'exactitude des attributions de mode aux bandes du a-Si:H.

2.2.2 Bandes d'absorption dues aux contaminants et impuretés

Les films de a-Si:H contiennent souvent de l'oxygène. Il est donc important de mentionner l'effet de l'oxygène (et d'autres impuretés) sur le spectre du a-Si:H de façon à analyser correctement nos spectres photoacoustiques et en transmission. Lucovsky¹⁵, Lucovsky et Pollard¹⁶ et Lucovsky et al.¹⁷ ont étudié des spectres de a-Si:H:O et ont par la suite associé les bandes observées à divers modes vibrationnels, à l'aide de simulation théorique.

Ces auteurs identifient quatre bandes liées à la présence d'oxygène dans leurs films. Ces bandes sont facilement identifiables sur la figure 2.3, tirée de la référence 17. Trois fréquences de ces bandes sont notées σ_i et sont présentées au tableau 2.2

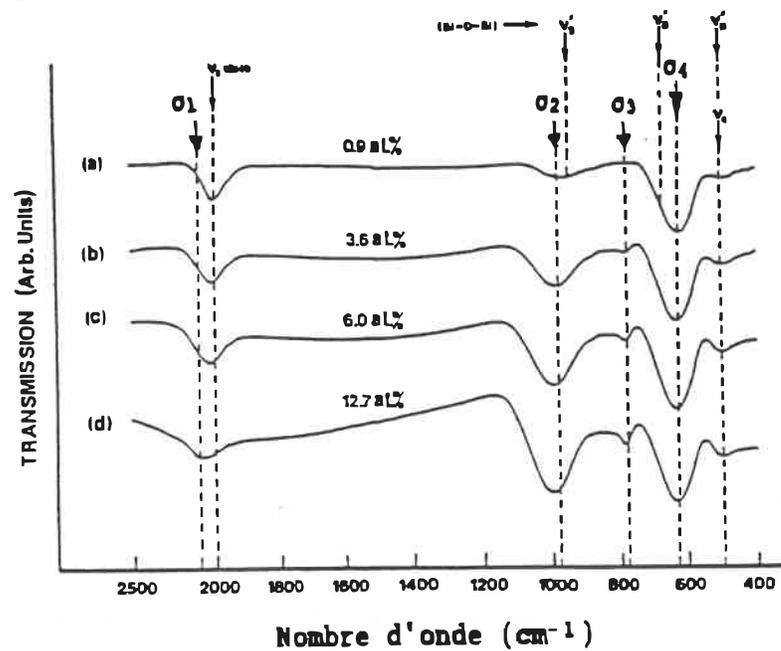


Figure 2.3 - Spectres de a-Si:H contenant diverses quantités d'oxygène, effectués par Lucovsky et al.¹⁷. Les flèches représentent les bandes associées à l'oxygène.

Fréquence	Mode	Site	σ
σ_1	Allongement Si-H	Si-H	2090
σ_2	Allongement	Si-O-Si	980
σ_3	Balancement	Si-H	780
σ_4	Balancement	Si-H	630

Tableau 2.2 - Attribution des fréquences aux modes représentés à la figure 2.3

La présence d'oxygène lié à un site Si-H a pour effet de déplacer la fréquence de valence longitudinale de ce site de 2000 cm^{-1} à 2090 cm^{-1} . Cette bande due à la présence d'oxygène se situe à la même fréquence que celle des sites SiH_2 . Il faudra donc vérifier la présence des autres bandes de l'oxygène avant de conclure que la présence d'un pic à cette fréquence est due à l'oxygène.

Le silicium cristallin, qui a servi de substrat pour nos échantillons, donne lieu quant à lui à d'important pics dus à l'oxygène interstitiel dans la matrice cristalline. Les deux principaux pics dus à l'oxygène dans le substrat sont situés à 1106 et 515 cm^{-1} (18). On devra tenir compte de ces bandes lors de l'analyse de nos spectres.

2.3 Paramètres influençant la quantité des divers types de sites

Cette section ainsi que la section suivante nous permettront de relier l'intensité des bandes d'absorption des spectres à la densité des sites présents dans les échantillons. On a vu qu'il y avait trois principaux sites possibles dans le a-Si:H : SiH , SiH_2 et SiH_3 . La première section traite brièvement de l'influence des paramètres de fabrication (température de substrat lors de la déposition, pression des gaz, etc.) sur la densité des sites présents dans l'échantillon.

La quantité des différents types de sites que l'on retrouve dans le a-Si:H dépend d'un grand nombre de facteurs et de paramètres de déposition. Il ne semble pas exister non plus de proportionnalité

directe entre les quantités et la concentration en hydrogène.

Brodsky et al.¹⁰ ont déjà remarqué que les échantillons produits par décharge luminescente à faible pression (0,1 T) et à température de substrat élevée (~ 250°C) favorisaient la formation de sites SiH au détriment des sites SiH₂ et SiH₃. Pour des températures de substrat plus faibles ou des pressions plus élevées, ils remarquèrent la présence de bandes caractéristiques aux sites SiH, SiH₂ et SiH₃.

Lucovsky et al.¹¹ ont confirmé de tels résultats. Ils ont cependant noté qu'une basse puissance dans le réacteur (env. 1 watt) favorisait les sites SiH. A des puissances plus élevées, on note une augmentation du nombre de sites SiH₂ et SiH₃ (voir figure 2.2).

En comparant ces faits aux paramètres de déposition des échantillons utilisés dans cette étude (voir chap. 5), on doit s'attendre à retrouver une prédominance des sites SiH dans ceux-ci. Ceci sera en effet confirmé plus loin par les spectres en transmission.

2.4 Intensité des bandes d'absorption

Cette partie montre la relation existant entre le nombre de liens Si-H_n dans le a-Si:H et l'absorption intégrée. La spectroscopie infra-rouge fournit ainsi un moyen de mesurer directement la densité des liens Si-H_n.

Nous allons suivre la démarche de Brodsky et al.¹⁰ et de Cardona¹⁹ pour trouver une expression liant l'intensité d'absorption

d'une bande au nombre de dipôles qui en sont la cause. On pourra se servir de cette expression pour évaluer d'après les spectres la densité des divers sites présents dans les échantillons. Nous donnons ici les grandes étapes du cheminement suivi par ces auteurs.

On donne d'abord la contribution d'un oscillateur (vibration Si-H de fréquence de résonance Ω_t) à la constante diélectrique:

$$\Delta \epsilon(\Omega) = \frac{4\pi N e_s^{*2} / \mu}{\Omega_t^2 - \Omega^2 - i\gamma\Omega} \quad (1)$$

avec N : nombre de liens vibrants par unité de volume
 γ : facteur de largeur de raie
 μ : masse réduite
 e_s^* : charge effective du mode de vibration dans le a-Si:H.
 Cette valeur est estimée de données infrarouges de plusieurs type de molécules de silane gazeux.

Or le coefficient d'absorption optique β est lié à la partie imaginaire de $\epsilon(\Omega)$ par:

$$\beta(\Omega) = \frac{\Omega}{cn(\Omega)} \text{Im} [\Delta \epsilon(\Omega)] \quad (2)$$

On peut alors écrire:

$$\int \Omega \text{Im} [\Delta \epsilon(\Omega)] d\Omega = cn \int \beta(\Omega) d\Omega \quad (3)$$

Avec c vitesse de la lumière et $n(\Omega)$ indice de réfraction.

En résolvant l'intégrale à gauche sur la bande d'intérêt on trouve:

$$N = \frac{nc\mu}{2\pi^2 e_s^{*2}} \int_{\Omega_t} \beta(\Omega) d\Omega \quad (4)$$

ou bien:

$$N = \frac{cn\Omega_t \mu}{2\pi^2 e_s^{*2}} \int \frac{\beta(\Omega)}{\Omega} d\Omega \quad (5)$$

avec β le coefficient d'absorption dû à $\Delta\epsilon$. On peut donc déterminer N à partir de l'absorption intégrée si e_s^* est connu. On se sert de données du silane pour évaluer ce dernier paramètre.

Brodsky et al.¹⁰ définissent également le paramètre de "force de bande d'absorption" ou force d'oscillateur:

$$\Gamma = \frac{1}{N} \int \frac{\beta}{\Omega} d\Omega = \frac{2\pi^2 e_s^{*2}}{cn\Omega_t \mu} \quad (6)$$

En se servant de l'équation (5) pour un gaz dilué on a:

$$e_g^{*2} = \frac{c\Omega_t}{2\pi^2 N_A} \frac{\Gamma}{z} \quad (7)$$

avec e_g^* : charge effective pour un lien dans un gaz
 N_A : nombre d'Avogadro
 z : nombre de liens significatifs par molécule

Pour évaluer e_s^* , on doit poser un modèle de champ local. Pour un milieu homogène on peut écrire:

$$e_s^* = \frac{1}{3} (\epsilon_m + 2)e_g^* \quad (8)$$

avec ϵ_m constante diélectrique du a-Si:H.

Cependant l'équation (8) n'est valable que pour des milieux homogènes, ce qui conviendrait peu au a-Si:H faiblement hydrogéné. On peut par contre s'en servir pour évaluer e_s^* lorsque la concentration en hydrogène est relativement forte.

Pour des concentrations en hydrogène faibles, Brodsky et al.¹⁰ suggèrent:

$$e_s^{*2} \approx \frac{9\epsilon_m^2}{(1 + 2\epsilon_m)^2} e_g^{*2} \quad (9)$$

En utilisant les équations 5, 6, 7 et 9 on trouve:

$$N = \frac{(1 + 2\epsilon_m)^2}{9\epsilon_m^2} \frac{N_A n}{(\Gamma/z)} \int \frac{\beta(\Omega)}{\Omega} d\Omega$$

ou, pour la bande de valence longitudinale:¹⁰

$$N_s = A \cdot 1,72 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2} \int \frac{\beta(\Omega)}{\Omega} d\Omega$$

avec $A = (1 + 2\epsilon_m)^2 \sqrt{\epsilon_m/9\epsilon_m^2}$

Nous allons porter notre attention principalement sur les bandes de valence longitudinale du a-Si:H situées aux environs de 2000 cm^{-1} pour observer des variations éventuelles d'intensité, de forme ou de position de celles-ci lors des processus d'illumination ou de recuit. Nous verrons plus loin que l'illumination du a-Si:H entraîne la création de nouveaux liens pendants, éventuellement par brisure de liens

Si-Si faibles.

Des calculs effectués par Sacher¹⁴, se servant du modèle de la constante inductive de Hammett-Taft, semblent indiquer qu'un lien pendant voisin d'un site SiH_n n'a pas d'influence sur sa fréquence de vibration de valence. Ainsi une structure $(\text{Si})_2\text{Si-H}$ aurait la même fréquence de vibration de valence longitudinale qu'une structure $(\text{Si})_3\text{Si-H}$ (2025 cm^{-1} dans les deux cas).

Il faut cependant mentionner que cette conclusion a été faite à partir de l'hypothèse qu'un lien pendant n'a pas d'effet inductif.

2.5 Conclusion

Ce chapitre a énoncé les principales caractéristiques du spectre infra-rouge du $\alpha\text{-Si:H}$. Ces informations permettront de vérifier la qualité de nos spectres et d'effectuer diverses analyses à partir des données infra-rouge obtenues (déconvolution, absorption intégrée, etc.).

CHAPITRE III - L'EFFET STAEBLER-WRONSKI

3.1 Introduction

Nous avons déjà mentionné que le silicium amorphe hydrogéné a suscité et suscite encore beaucoup d'intérêt à cause de son potentiel pour fabriquer des cellules solaires performantes et peu coûteuses. C'est pourquoi de nombreuses études cherchent à trouver les caractéristiques électriques et électroniques de ce matériau et à modéliser les phénomènes qui s'y produisent.

C'est en travaillant dans ce but qu'en 1977 Staebler et Wronski²⁰ découvrirent un effet réversible inédit causé par illumination d'un échantillon de a-Si:H fabriqué par décharge lumineuse. Ce phénomène devait par la suite être baptisé effet Staebler-Wronski (ou effet S-W). Ce chapitre traite dans un premier temps des observations expérimentales importantes liées à cet effet. Nous aborderons bien sûr les observations reliant l'effet Staebler-Wronski au spectre infra-rouge du a-Si:H, mais aussi les phénomènes importants sur lesquels sont basés les principaux modèles décrivant cet effet. Ces modèles seront exposés dans la seconde partie de ce chapitre, et nous tâcherons de déduire les implications de chacun de ces modèles sur le spectre infra-rouge.

L'effet S-W consiste principalement, tel qu'observé par Staebler et Wronski, en une baisse marquée de la conductivité dans le noir et

de la photoconductivité suite à une illumination intense des échantillons. Les conductivités reprennent leur valeur initiale après un recuit thermique de quelques heures, démontrant la réversibilité du phénomène.

Ce phénomène fut aussitôt attribué à la création de défauts métastables dans le a-Si:H par illumination²⁰. Ces défauts créés causent une augmentation de la densité d'état dans la bande de mobilité, comme le démontrèrent par la suite de nombreuses mesures²¹.

Outre ces effets sur la conductivité, Dersch et al.²² découvrirent que l'illumination du a-Si:H s'accompagne d'une augmentation du signal de résonance paramagnétique électronique attribuée aux liens pendants. Plusieurs modèles furent élaborés sur la base de nombreuses données recueillies par de multiples techniques: photoluminescence, spectroscopie infra-rouge, conductivité transitoire, effets de champ, etc...

Nous allons dans un premier temps passer en revue diverses observations expérimentales reliées à l'effet S-W, puis donner quelques modèles qui furent élaborés à la suite de ces observations.

3.2 Observations expérimentales

3.2.1 Conductivité

Les mesures de conductivité sont les plus simples à réaliser pour observer l'effet S-W. Elles permettent de déterminer s'il y a eu changement dans le comportement ou dans l'environnement des porteurs de charges.

On peut mesurer soit la photoconductivité (σ_p), soit la conductivité dans le noir (σ_n). Pour ce faire, on doit déposer des électrodes sur l'échantillon (souvent par évaporation) et s'assurer que les contacts soient ohmiques.

C'est en effectuant des mesures de conductivité que Staebler et Wronski^{20,23} mirent en évidence l'effet réversible qui porte maintenant leurs noms. Leurs échantillons étaient préparés par décharge lumineuse. Après une illumination d'environ quatre heures par une lampe au tungstène, ils ont remarqué que la photoconductivité avait diminué d'un facteur 8 et que la conductivité dans le noir avait diminué de près de quatre ordres de grandeur. Les nouvelles valeurs de conductivité demeuraient stables à température ambiante. La figure 3.1 illustre les résultats qu'ils ont obtenus pour un échantillon non dopé et un échantillon dopé au phosphore. On note l'importante diminution de la conductivité dans le noir et la diminution moins marquée de la photoconductivité.

Après un traitement de recuit ($T = 150^\circ \text{C}$), σ_n et σ_p reprennent

leur valeur initiale, démontrant que l'état illuminé (appelé état B) est en fait un état métastable. L'état initial (ou recuit) est par convention désigné état A.

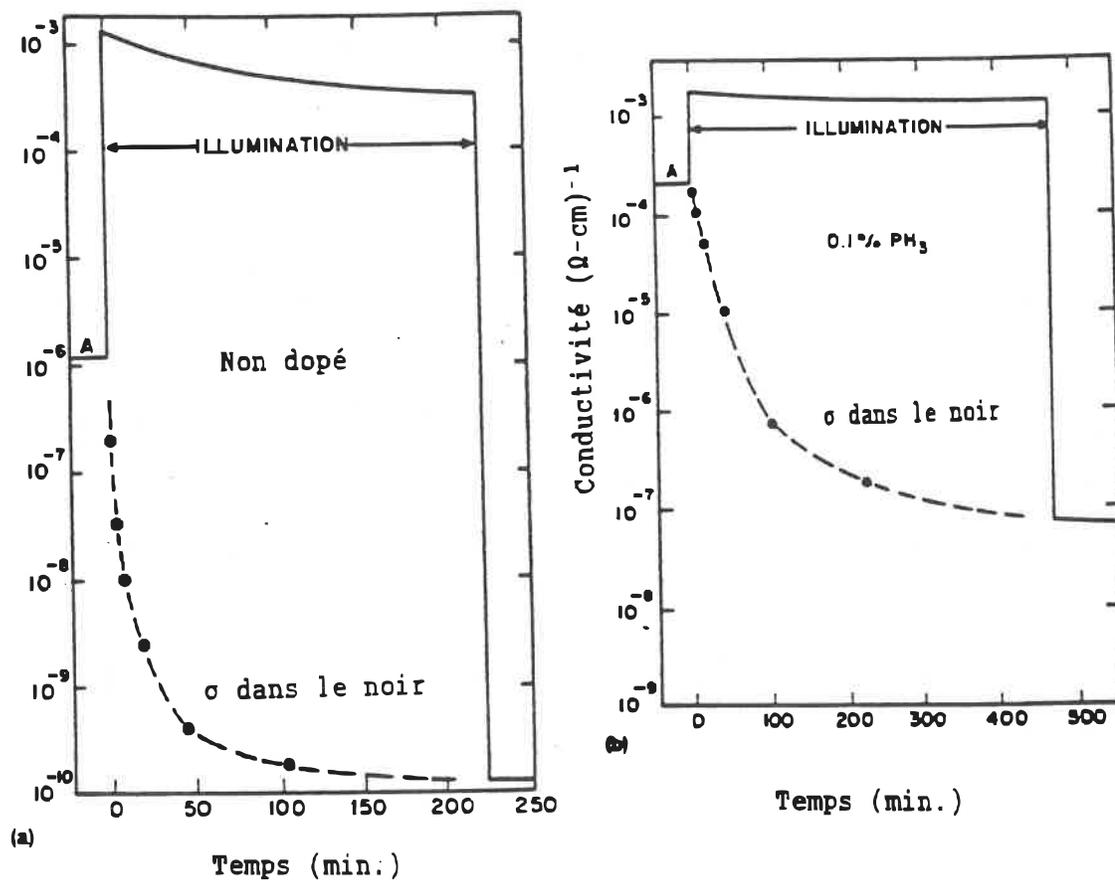


Figure 3.1 - Effets de l'illumination sur la conductivité et sur la photoconductivité tels qu'observés par Staebler et Wronski²⁰, pour un échantillon non-dopé (a) et dopé avec 0,1% de PH_3 (b).

3.2.2 Énergie d'activation

De nombreux auteurs ^{20,24-27} ont remarqué qu'en traçant le logarithme de σ_n en fonction de l'inverse de la température, on obtient une droite de pente E_a . Le comportement de la conductivité dans le noir par rapport à la température peut donc être exprimé par une équation du type:

$$\sigma_n = \sigma_0 \exp (E_a/kT)$$

La pente E_a est désignée énergie d'activation et prend pour le a-Si:H des valeurs situées en 0,2 eV et 0,9 eV selon les divers échantillons. Staebler et Wronski^{20,23} ainsi que d'autres auteurs^{27,28,29} ont observé que la pente E_a augmentait avec le temps d'illumination de l'échantillon. Typiquement, la variation de l'énergie d'activation se situe autour de -0,3 eV¹⁰ lorsque l'échantillon passe de l'état A à l'état B.

On a de plus remarqué que le préfacteur σ_0 dépendait également de l'énergie d'activation, obéissant ainsi à la loi empirique de Meyer-Neldel^{23,30} :

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp (E_a/kT_0)$$

avec σ_{00} et kT_0 constants

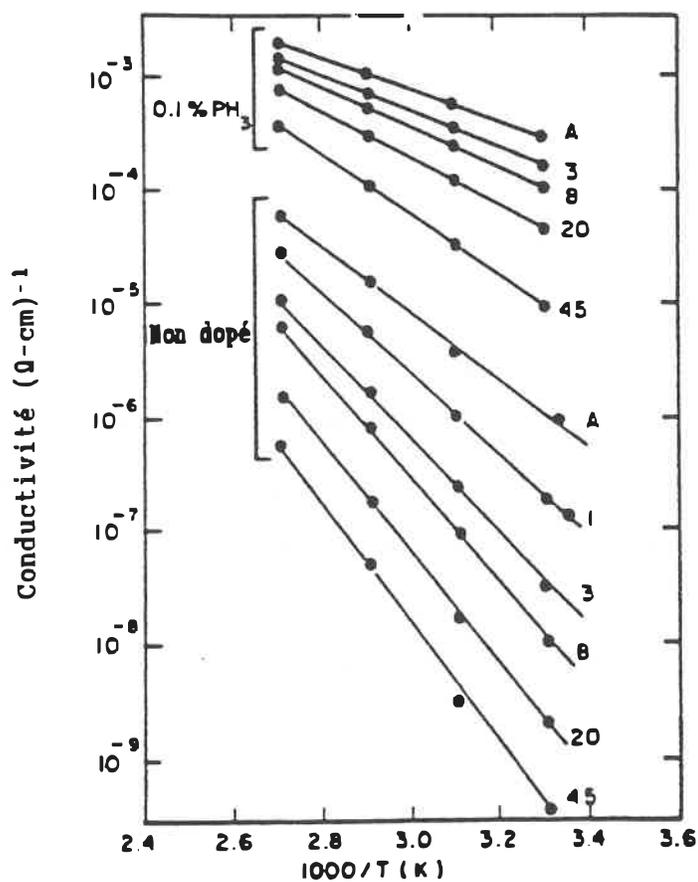


Figure 3.2 - Comportement de la conductivité dans le noir avec la température pour divers temps d'illumination. La pente des droites, E_a , varie avec le temps d'illumination (tiré de la ref. 23).

3.2.3 Photoconductivité en fonction de l'intensité lumineuse

La valeur de la photoconductivité du a-Si:H dépend de l'intensité de la lumière incidente, selon une loi géométrique de proportionnalité de la forme ^{20,23,30}

$$\sigma_{pc} = K I^\gamma$$

où K est une constante.

Staebler et Wronski^{20,23} et d'autres auteurs ont remarqué que le passage de l'état A à l'état B (création de défauts) s'accompagnait d'un changement de la valeur du facteur γ . Par exemple, Staebler et Wronski²⁰ ont mesuré $\gamma \approx 0,5$ pour l'état A et $\gamma \approx 0,89$ pour l'état B, et donc que ce facteur augmente considérablement après une illumination.

Il faut cependant mentionner que ce facteur γ semble varier considérablement d'un échantillon à l'autre ($0,4 < \gamma < 1,0$) et dépend probablement des conditions de préparation et de l'histoire des échantillons³¹.

3.2.4 Résonance paramagnétique électronique

Un grand pas dans la caractérisation de l'effet S-W allait être franchi lorsque Dersch et al.²² publièrent leurs résultats. Ils ont observé que l'illumination de a-Si:H causait une augmentation du signal de résonance paramagnétique électronique (RPE) attribué aux

liens pendants neutres. Ce signal de RPE reprenait sa valeur initiale après recuit thermique (à une température d'environ 220°C).

Ces résultats semblent donc indiquer que des liens pendants sont créés par illumination dans le a-Si:H et que ces liens sont reliés aux défauts responsables des changements de conductivité. En outre ces auteurs ont conclu, d'après la forme de leurs courbes, que les spins créés sont séparés par des distances d'au moins 10Å. Cependant, certains auteurs ont plutôt estimé cette distance à 5Å¹⁸.

Dersch et al.²² ont par la suite proposé un modèle selon lequel les liens pendants sont créés par des bris de liens Si-Si "faibles". Depuis la parution de cet article la RPE s'est révélée un outil puissant et répandu pour caractériser l'effet S-W, et de nombreux auteurs l'ont utilisé^{21, 32, 33, 34, .}

Stutzmann et al.²¹ ont effectué des mesures de RPE pour déterminer la cinétique de création des liens pendants. Ils ont trouvé expérimentalement une expression liant la densité des liens pendants neutres au temps d'illumination et à son intensité:

$$N_s = K t_{ill}^{1/3} I^{3/5}$$

avec t_{ill} : temps d'illumination

I : intensité lumineuse

N_s : densité de spins reliés aux liens pendants neutres

K : constante

Ces résultats expérimentaux s'accordent bien avec un modèle cinétique de création des liens pendants qu'ils ont développé. Selon ce modèle la relation entre N_s , t_{ill} et I s'écrit:

$$N_s = K t_{ill}^{1/3} I^{2/3}$$

Nous examinerons ce modèle plus en détail à la section 3.3.1

D'autres auteurs (Lee et al.³⁵) ont également observé:

$$N_s \approx t_{ill}^f$$

avec $f \approx 1/3$

Dans le cas de Lee et al.³⁵, on a observé une déviation à ce comportement aux plus faibles intensités.

En ce qui concerne le comportement de disparition des liens pendants avec le temps durant le recuit, les résultats expérimentaux peuvent être interprétés d'après deux modèles simples²¹. Si on dénote la densité des spins induits par l'illumination par N_{ind} , le premier modèle suppose que le taux de variation dN_{ind}/dt est proportionnel au nombre de défauts existants:

$$\frac{dN_{ind}(t)}{dt} = -\Gamma N_{ind}$$

Ce type de mécanisme est dit monomoléculaire et induit une décroissance exponentielle des liens pendants métastables:

$$N_{ind}(t) = N_{ind}(0)e^{-\Gamma t}$$

Un processus bimoléculaire peut aussi être envisagé, celui-ci est décrit par:

$$\frac{dN_{ind}(t)}{dt} = -\Gamma N_{ind}^2$$

$$\frac{1}{N_{ind}(t)} - \frac{1}{N_{ind}(0)} = \Gamma t$$

On peut supposer que dans les deux cas la constante Γ est activée thermiquement²¹:

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(-E_a/kT_{recuit})$$

La cinétique du processus de recuit a aussi été étudiée par RPE. Dersch et al.²² et Taylor et Ohlsen³⁴ ont observé que la décroissance du signal RPE avait lieu à des températures supérieures à 100°C, comme le montre la figure 3.3.

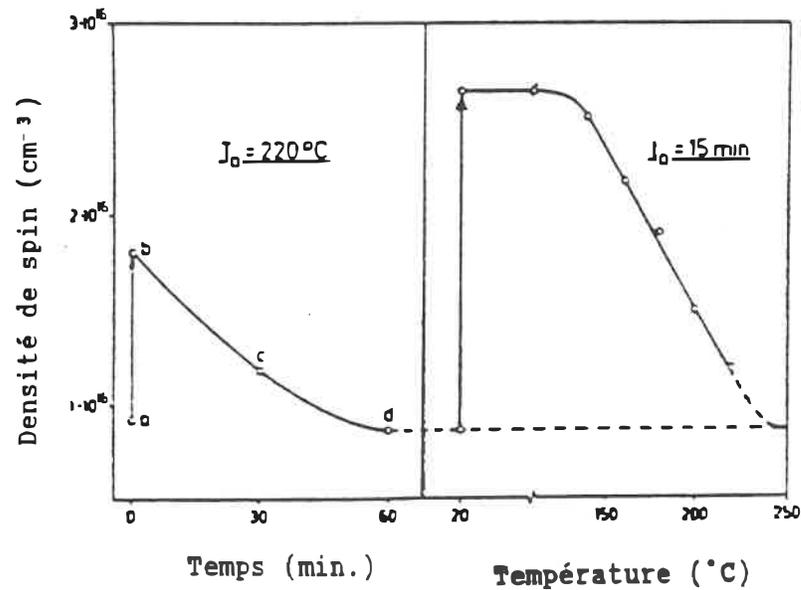


Figure 3.3 - Densité de spin par rapport : a) au temps de recuit, à température constante; b) à la température de recuit, pour un temps de 15 minutes (réf. 22).

Les données recueillies par Lee et al.^{35,36} ont mené ceux-ci à proposer un processus de recuit bimoléculaire du type:

$$\frac{(N_s(t))^{-1}}{N_0} = 1 + \gamma N_{ind}(0)t$$

avec $\gamma = \gamma_0 \exp(-E_a/kT)$, taux de décroissance.

et N_0 la densité maximale (après saturation) des spins métastables après illumination prolongée.

Des données semblables furent recueillies par Stutzmann et al.²¹, ils proposèrent cependant une cinétique monomoléculaire avec une distribution d'énergies d'activation:

$$\frac{dN_{ind}}{dt} = - \Gamma \int N_{ind} f(E) e^{-E/kT} dE$$

avec $f(E)$ la distribution des énergies d'activation.

Smith et Wagner²⁷ ont constaté que les deux cinétiques s'accordent aussi bien l'une que l'autre aux résultats expérimentaux.

3.2.5 Photoluminescence

La photoluminescence d'un semiconducteur est due à la recombinaison radiative d'un électron et d'un trou excités par des photons. La recombinaison radiative de porteurs excités entraîne la réémission d'un photon d'énergie donnée. On observe donc ces photons réémis suite à une illumination du semiconducteur. Cette technique permet d'étudier les états localisés dans la bande interdite d'un semiconducteur. On l'a donc utilisée pour vérifier si le passage de l'état A à l'état B induit des variations dans la bande interdite du a-Si:H.

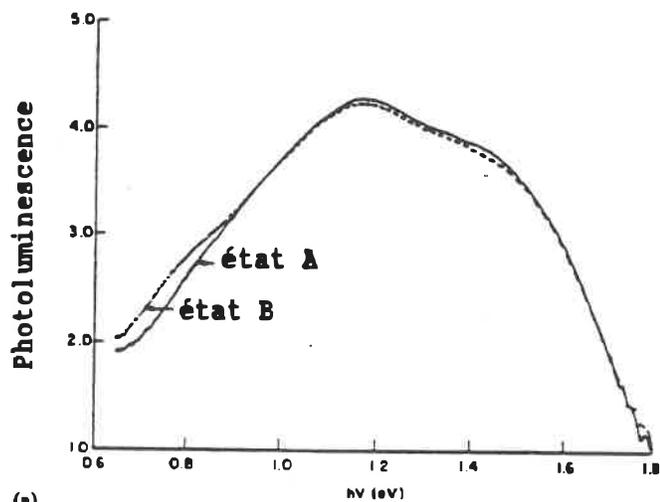
Morigaki et al.³⁹ ainsi que Pankove et Berkeyheiser⁴⁰ ont

observé des changements dans le spectre de photoluminescence du a-Si:H suite à une illumination intense.

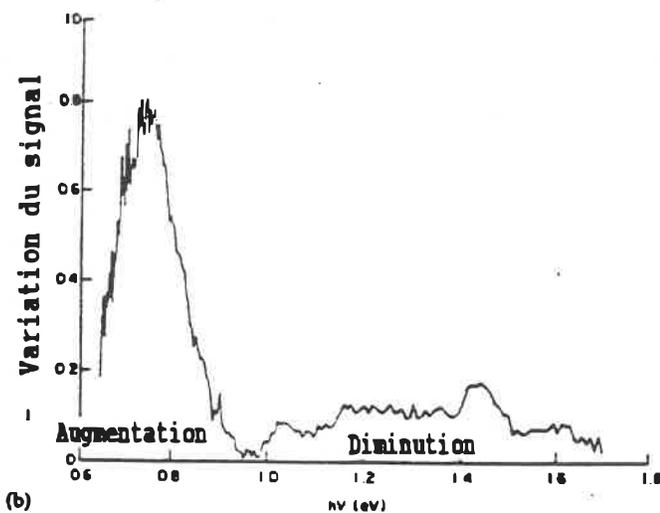
Morigaki et al.³⁹ ont observé une diminution de l'efficacité de luminescence de près de 40% pour des photons incidents ayant une énergie de 1,2 eV suite à une illumination laser de leur échantillon. A cette énergie de photon, Pankove et Berkeyheiser⁴⁰ ont observé une diminution de 10 à 20%. Ces derniers ont par ailleurs mesuré une augmentation de près de 100% de l'efficacité de luminescence à env. 0,8 eV. Dans les deux cas, le spectre de photoluminescence reprenait sa forme initiale après recuit thermique. Ces variations sont indiquées à la figure 3.4.

Ce phénomène métastable a aussi été observé après une irradiation avec un faisceau d'électrons ou avec un faisceau d'ions H⁺ ⁴¹.

Pankove et Berkeyheiser⁴⁰ et Morigaki et al.³⁹ proposent comme modèle, pour expliquer ce phénomène, la création de liens pendants par l'excitation optique. Ces liens pendants pourraient agir comme centres de recombinaisons non-radiatifs, faisant ainsi compétition aux processus de recombinaisons radiatives.



(a)



(b)

Figure 3.4 - a) Spectre de photoluminescence du a-Si:H avant et après illumination; b) Différence entre ces deux spectres (Ref. 41).

Taylor et Ohlsen³⁴ ont comparé le comportement des variations de signal RPE avec celles du signal de photoluminescence par rapport à la température de recuit. Ils ont noté un comportement avec cette

température illustré à la figure 3.5. On peut noter que le signal RPE et l'intensité de photoluminescence ont un comportement semblable avec la température de recuit. Il est donc possible selon ces auteurs que les variations du signal RPE et du spectre de photoluminescence aient une cause commune.

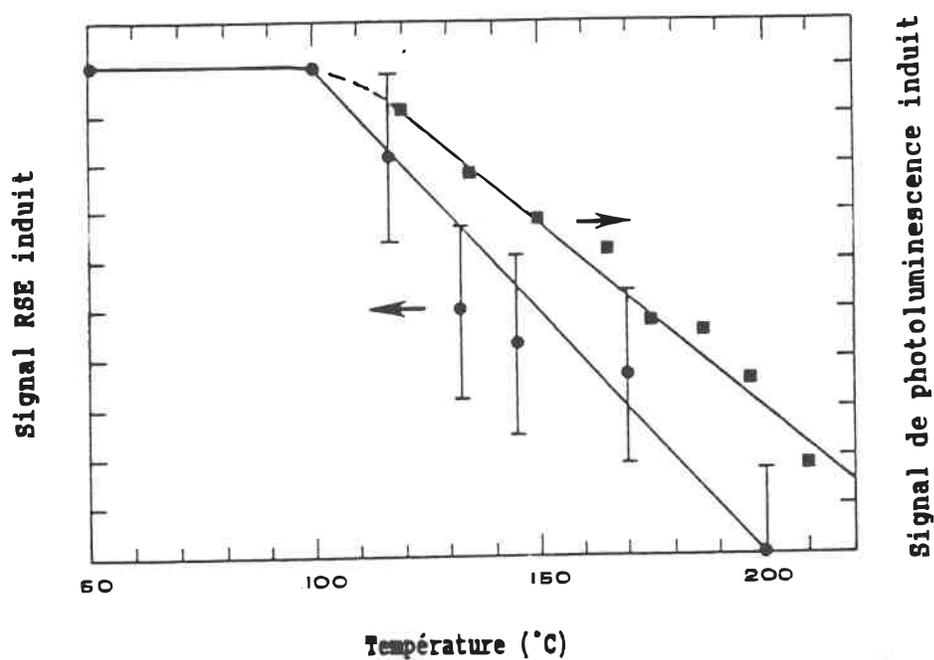


Figure 3.5 - Comparaison entre le comportement du signal RPE induit et le signal de photoluminescence induit par rapport à la température de recuit (tiré de 34).

3.2.6 Techniques optiques

De nombreuses techniques faisant appel à des photons comme sonde furent utilisées pour tenter de caractériser la densité d'état dans le a-Si:H, et pour vérifier comment l'illumination modifiait celle-ci.

On chercha entre autres à déterminer si l'effet S-W induit des changements sur le coefficient d'absorption optique β , et si oui, dans quel domaine de longueur d'onde.

Dans le domaine du visible, Staebler et Wronski²³ n'ont pas remarqué des changements notables du coefficient d'absorption optique β suite à une illumination prolongée.

Dans le domaine du proche infra-rouge (queue d'absorption), Skumanich et al.⁴² et Amer et al.⁴³ ont utilisé la spectroscopie photothermique pour observer une augmentation de β (environ d'un facteur 3) dans cette région, induite par illumination. Cette région correspond à des énergies de photon situées entre 0,6 eV ($\approx 4830\text{cm}^{-1}$) et 1,3 eV ($\sigma \approx 10480\text{cm}^{-1}$). Cette augmentation correspond à environ 10^{16} cm^{-3} défauts dans la bande interdite¹¹.

L'absorption dans cette région a été corrélée à la densité de spin due aux liens pendants neutres par Yamasaki et al., qui ont utilisé la spectroscopie photoacoustique avec des échantillons de a-Si:H⁴⁴⁻⁴⁶. Cette technique leur a permis de mesurer un coefficient d'absorption optique aussi faible que 1 cm^{-1} . Jackson et Amer⁴⁷ ont obtenu des résultats similaires par déflexion photothermique. On a dans les deux cas attribué cette augmentation de β à une augmentation

du nombre de liens pendants.

Han et al.⁴⁸ ont, quant à eux, observé une augmentation de la pente de la fonction d'absorption optique $\beta(\sigma)$ induite par illumination avec des photons d'énergie allant de 1,3 à 1,7 eV. Cette variation est réversible par recuit thermique. Dans cette région spectrale, l'absorption est attribuée aux transitions des porteurs de charge entre les queues de bande localisées et les états de bande étendus. Ils en concluent que l'effet S-W ne produit pas seulement des liens pendants, mais aussi augmente le désordre structural qui affecte les états de queue de bande.

3.2.7 Spectroscopie infra-rouge

Cette section traite des observations expérimentales reliant l'effet S-W à d'éventuelles variations dans le spectre infra-rouge du a-Si:H. Les divers résultats retrouvés dans la littérature sont assez contradictoires et un des buts de ce travail est de clarifier cet aspect.

Dans la région infra-rouge, Carlson et al.^{49,50} ont été les premiers à mentionner des changements en intensité des bandes d'absorption de Si-H_x suite à une illumination.

La bande de valence associées aux sites Si-H à 2000 cm⁻¹ semblait augmenter en intensité suite à une illumination prolongée, les variations observées étant de l'ordre de quelques pour-cent. Un trai-

tement de recuit de trente minutes à environ 200°C induisait un retour de l'intensité des bandes à des valeurs près de leur valeurs initiales.

Des changements irréversibles ont aussi été observés entre 1050 et 1200 cm^{-1} , cette région est celle des modes attribués à l'oxygène.

Les changements de l'absorption optique, s'ils sont attribués entièrement à des variations de concentration des liens Si-H, impliquent des changements de celle-ci de l'ordre de 1%. Ceci correspond à des variations de concentration de liens de l'ordre de 10^{19}cm^{-3} , alors que les mesures de RPE²² semblent indiquer que le changement dans la concentration des liens induit par illumination est de l'ordre de 10^{16}cm^{-3} seulement. Il est donc difficile d'associer directement ces variations d'intensité d'absorption à la densité des états métastables qui sont détectés par RPE.

Zhang et al.⁵¹ ont eux aussi observé des changements en intensité des modes d'absorption infra-rouge du Si-H (640 et 2000 cm^{-1}), suite à une illumination intense. Les augmentations d'intensité étaient beaucoup plus importantes que dans l'article précédent: ils ont mesuré des différences de l'ordre de 34%. Ces augmentations étaient réversibles après recuit. Ils ont attribué ces variations d'intensité substantielles à une augmentation de la densité des liens Si-H. Ils suggèrent que l'illumination crée des liens pendants (par bris de liens faibles Si-Si près des vides internes) et que ceux-ci forment des liens Si-H à partir d'atomes d'hydrogène non liés dans la matrice du a-Si:H (monohydrure), cet atome est inactif en infra-rouge

lorsque non-lié.

Suite à ces observations, Fritzsche et al.⁵² ont tenté, sans succès, de mesurer des variations d'intensité dans le spectre infrarouge. La sensibilité de leurs mesures fut évaluée entre 0,1 à 1%. Ils ont utilisé plusieurs types d'échantillons et chacun fut illuminé et recuit sous un flot d'azote sec. Ils n'ont détecté aucune variation d'absorption.

Ils font remarquer de plus que les deux articles de Carlson et al.^{49,50} montrent des variations d'absorption de signes opposés. Ils attribuent les variations observées par ces auteurs et par Zhang et al.⁵¹ à une contamination de leurs échantillons durant les manipulations expérimentales.

Finalement, Hong et Hwang^{53,54} font état de diminution de l'absorbance des modes de valence longitudinale des sites Si-H et Si-H₂ suite à une illumination prolongée. Les couches minces de a-Si:H utilisées étaient déposées par décharge lumineuse.

Les variations observées par ces auteurs semblaient dépendre des conditions de préparation et d'illumination. Les échantillons furent illuminés pendant quatre cents heures. La bande de valence du Si-H₂ semble avoir le même comportement que celle du Si-H (à 2000 cm⁻¹). L'illumination induit une diminution de même magnitude pour ces deux bandes. Le comportement de recouvrement par recuit semble être plus rapide pour les échantillons ayant subi une illumination à plus basse intensité lumineuse. Ils concluent que les variations dans le spectre sont causées par des brisures de liens Si-Si faibles.

Oguz et al.⁴¹ ont eux aussi noté des variations d'intensité d'absorption dans le spectre infra-rouge suite à un bombardement de leurs échantillons avec des ions He⁺, l'intensité des bandes à 2000 et 850 cm⁻¹ (associées aux sites Si-H) étaient considérablement augmentées suite au bombardement. Cet effet disparaît après un recuit à température relativement élevée, soit 320°C. Ces variations furent interprétées comme étant causées par des changements dans les forces d'oscillateur entre les atomes.

Schade et al.⁵⁵ ont observé des comportements similaires à ceux observés par Carlson et al. dans le spectre infra-rouge, suite à un bombardement électronique.

3.2.8 Résumé des observations expérimentales importantes

Voici en résumé quelques-uns des effets réversibles d'une illumination intense du a-Si:H:

- Baisse de la photoconductivité (par un facteur d'environ 8)
- Baisse importante de la conductivité dans le noir (par un facteur allant de 10³ à 10⁴)
- Augmentation du signal RPE attribué aux liens pendants.
- Photoluminescence:

diminution du pic à 1,2 eV

augmentation du pic à 0,8 eV

- Absorption β augmente pour des photons d'énergie $\approx 1,1$ eV
 - Spectre infra-rouge \rightarrow effet controversé
-
- La transition A \rightarrow B peut être induite par: des photons (d'énergie supérieure à 1,6 eV), par bombardement avec des e^- , des ions ou par injection de porteurs libres.
 - La transition B \rightarrow A est effectuée par recuit à des températures supérieures à 130°C.
 - Processus à énergie d'activation, variable (0.9 - 1,5 eV).
 - L'effet ne semble pas être induit par de la lumière infra-rouge.

3.3 Modèles microscopiques de l'effet S-W

3.3.1 Introduction

Suite aux nombreuses expériences qui ont été effectuées pour caractériser l'effet S-W, plusieurs modèles microscopiques ont été proposés.

Chacun de ces modèles a ses avantages et ses inconvénients, et aucun de ceux-ci ne s'est imposé de façon définitive. On peut cependant dire avec certitude que le phénomène est très complexe et passablement obscur.

On peut classer les divers modèles en trois grandes catégories:

- 1 - Le modèle dit de "brisure de liens", appuyé par Staebler et Wronski, Morigaki et al., Pankove et Berkeyheiser, Derch et al., Stutzmann et al. et plusieurs autres.
- 2 - Le modèle impliquant la présence de défauts possédant une énergie de corrélation effective négative mis de l'avant par Adler et par Wautelet et al.
- 3 - Les modèles liés aux impuretés (oxygène, azote, carbone) dans le silicium amorphe hydrogéné (dans ce modèle l'effet S-W ne serait pas intrinsèque au a-Si:H)(Crandall, Carlson et al.).

Nous allons exposer dans les pages qui suivent un résumé de ces différents modèles et établir les conséquences de chacun sur le spectre infra-rouge.

Bien que tous ces modèles impliquent différents mécanismes et des conclusions quantitatives différentes, la plupart des auteurs sont d'accord qualitativement sur le fait que l'illumination mène à la création de nouveaux états métastables dans la bande interdite de a-Si:H. Ces nouveaux états influenceraient les propriétés électroniques et optiques du matériau en diminuant la durée de vie des porteurs libres et en déplaçant le niveau de Fermi d'une manière réversible²¹.

3.3.2 Modèle de "Brisure de liens"

3.3.1.1 Exposition du modèle

L'augmentation du signal RPE dû aux liens pendants suite à une illumination, observée par Dersch et al.²², suggère fortement que l'illumination induit la création de nouveaux liens pendants dans le matériau.

Staebler et Wronski²³ font remarquer que la baisse de photoconductivité suggère que la lumière augmente soit la densité, soit la section efficace des centres de recombinaison. En effet, la photocon-

ductivité diminue lorsque la durée de vie des électrons libres diminue. Ces liens pendants produiraient de nouveaux états qui auraient pour effet de déplacer le niveau de Fermi hors des états étendus.

D'où proviennent ces nouveaux liens pendants? Il semble que la brisure de liens Si-H soit à exclure, pour plusieurs raisons exposées par Stutzmann et al.²¹. Entre autres, la brisure d'un lien Si-H nécessite une énergie de l'ordre de 3,5 eV, et l'effet S-W peut être causé par des photons possédant une énergie bien inférieure à 3 eV. De plus, aucun signal RPE dû à l'hydrogène atomique qui serait libéré s'il y avait brisure de liens Si-H, n'est détecté dans l'état B.

Si des liens pendants sont créés par brisure de liens, le mécanisme probable est une brisure de liens faibles Si-Si, créant deux liens pendants. On parle de liens faibles parce que l'énergie d'un lien Si-Si normal est de 2,2 eV⁵⁶, et l'effet S-W est observable pour des photons ayant une énergie de 1,4 eV. L'existence de ces liens faibles serait due au fait que de nombreuses contraintes existent dans le réseau du a-Si:H; et on estime la densité de tels liens faibles à environ 10^{18} cm^{-3} ⁽³⁸⁾. Cependant, le lien brisé se reformera si aucun mécanisme n'a lieu pour stabiliser les liens pendants.

Plusieurs auteurs mentionnent qu'il est probable que l'hydrogène joue un rôle important dans le mécanisme de l'effet S-W, puisque cet effet n'est pas observé dans les échantillons de silicium amorphe non-hydrogéné^{55,57,58}. Il semble de plus que l'effet soit plus prononcé pour les échantillons à forte concentration en hydrogène.

Eser⁵⁹ propose que la stabilisation des liens pendants créés a

lieu par simple relaxation structurale:

○ Si ---- Lien Si-Si faible
 • H

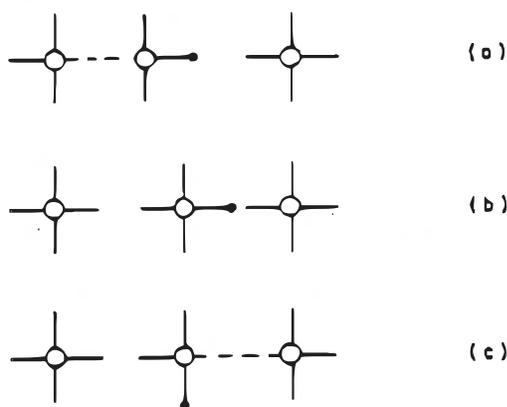


Figure 3.6 - Illustration du processus de stabilisation du lien Si-Si brisé suggéré par Eser⁵⁹.

A la dégradation photo-induite est associée une très faible énergie d'activation de l'ordre de 0,1 eV, et Eser suppose que la relaxation structurale est thermiquement activée avec une énergie de cet ordre de grandeur.

Pour leur part Dersch et al.²² ont conclu que l'absence de rétrécissement d'échange dans le spectre RPE implique que les spins photo-induits soient séparés par des distances d'au moins 10Å. Ils suggèrent qu'une fois le lien brisé, le réseau environnant relaxe suf-

fisamment pour éloigner les deux atomes de silicium précédemment liés entre eux. Puis la distance entre les liens pendants adjacents créés pourrait être encore augmentée par un mouvement des atomes d'hydrogène appartenant aux liens Si-H voisins. Ce mécanisme serait favorisé dans les endroits où l'hydrogène est plus concentré (interfaces, vides internes, etc.,).

Le modèle microscopique proposé par Stutzmann et al.^{21,38} suggère que plusieurs trous soient piégés par des liens Si-Si faibles. Le piégeage d'un trou affaiblirait davantage le lien Si-Si puisque ceci implique que l'orbitale liante perde un électron. De l'énergie vibrationnelle additionnelle provenant de phonons locaux pourrait être communiquée à ce lien faible. Cette énergie supplémentaire pourrait suffire, d'après ces auteurs, à briser le lien Si-Si et à ainsi créer deux liens pendants. Le processus de stabilisation nécessaire pour éviter que ces deux liens pendants ne se recombinent pourrait par exemple entraîner un atome d'hydrogène adjacent à s'insérer entre les deux atomes de silicium, comme le montre la figure 3.7. Ce processus, bien qu'hypothétique, permet d'expliquer pourquoi l'hydrogène semble essentiel au silicium amorphe pour que l'on puisse observer l'effet S-W.

Pour ces auteurs, l'absence de rétrécissement d'échange ne signifie pas nécessairement que les liens pendants produits sont séparés par plus de 10\AA , en mentionnant que l'interaction d'échange entre les paires de spin créées est trop faible pour produire un rétrécissement d'échange sur le spectre RPE total.

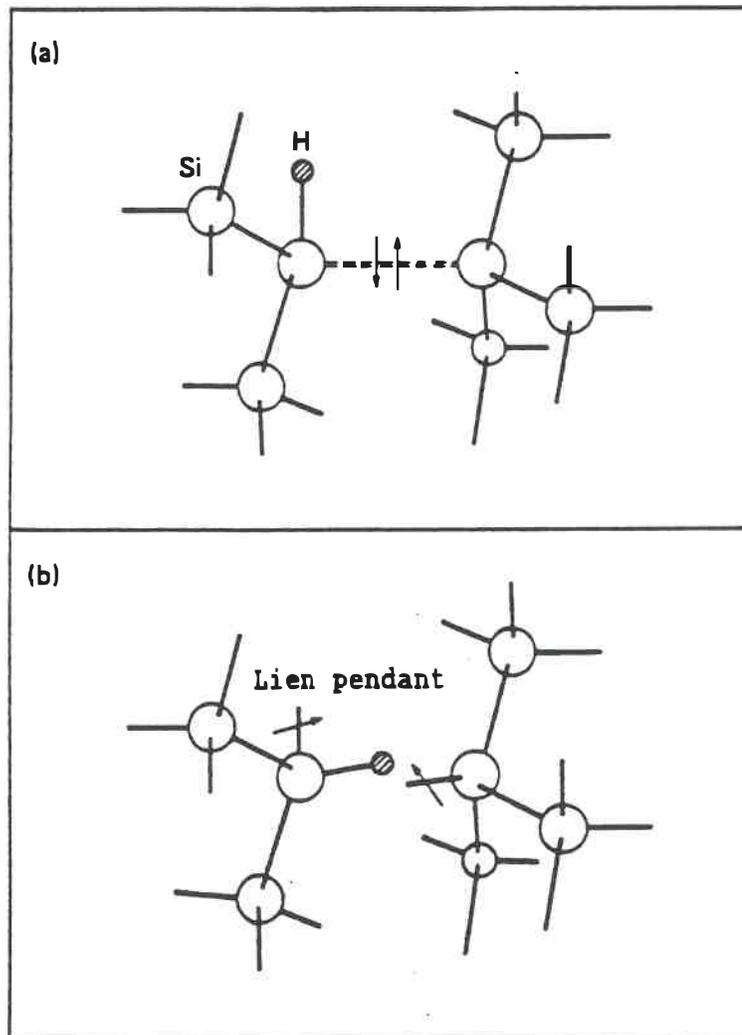


Figure 3.7 - Processus microscopique de l'effet S-W suggéré par Stutzmann et al.²¹ : a) Etat A ; b) Etat B (après illumination) liens pendants stabilisés par l'intercalage de l'atome d'hydrogène voisin.

Ce modèle s'appuie sur le comportement cinétique de création des

défauts. Stutzmann et al.²¹ ont en effet développé un modèle cinétique élaboré qui décrit le nombre de spins photo-induits en fonction de nombreux paramètres: épaisseur des échantillons, concentration des impuretés (N,O), temps et intensité d'illumination, temps et température de recuit, etc.

Ce modèle cinétique est basé sur des phénomènes de recombinaisons directes (de queue de bande à queue de bande) entre électrons et trous optiquement excités.

Pour des temps d'illumination suffisamment élevés, (~15 min. à 200 mW/cm²), on a vu précédemment que la densité des liens pendants obéit à une loi du type:

$$N_s = K I^{2/3} t_{ill}^{1/3}$$

avec I : Intensité d'illumination
 t_{ill} : Temps d'illumination
 N_s : Densité des liens pendants neutres
 K : Constante

D'autres auteurs (Mosley et al.^{60,61}; Robertson⁵⁶) avancent un processus de stabilisation du lien Si-Si brisé faisant appel à la formation d'un pont hydrogène de type Si-H-Si par diffusion d'atomes d'hydrogène liés au site de la brisure.

Dans la plupart des modèles microscopiques de brisure de liens, le mécanisme de recouvrement est relativement simple: l'énergie ther-

mique produite pendant le traitement de recuit permet à l'hydrogène stabilisateur de reprendre sa position initiale et favorise la re-création du lien Si-Si (soit dans l'état initial, soit selon une autre structure locale), qui conduit à l'état A, énergétiquement favorable.

3.3.1.2 Faiblesses du modèle

Quelques aspects expérimentaux ou théoriques demeurent difficilement justifiables avec ce modèle de brisure de liens Si-Si.

Ainsi Adler⁶² fait remarquer qu'il est difficile de concevoir qu'il peut y avoir création de deux liens pendants avec un photon d'énergie plus faible que 2 eV. Il faut en effet faire appel aux liens "faibles" et/ou à un apport d'énergie des phonons²¹ pour expliquer ceci.

Adler⁶² note également qu'il est peu probable qu'il y ait diffusion des atomes d'hydrogène telle que proposée par Dersch et al.²², (pour séparer les défauts d'une distance d'au moins 10Å), et qu'un tel processus est difficilement réversible.

De plus, Crandall⁶³ se questionne sur l'interprétation d'une augmentation du nombre de liens pendants et mentionne que les observations expérimentales menant à cette conclusion pourraient être causées par un déplacement du niveau de Fermi (effet local).

3.3.1.3 Conséquences sur le spectre infra-rouge

Bien qu'expérimentalement l'influence de l'effet S-W sur le spectre infra-rouge soit encore controversée, on peut discuter des effets éventuels d'un réarrangement local des liens sur les bandes d'absorption.

Nous avons déjà mentionné que Sacher¹⁴ a effectué des calculs qui semblent indiquer que le remplacement d'un lien Si-Si voisin d'un lien Si-H par un lien pendant, n'induirait pas de changements dans la fréquence de valence longitudinale du lien Si-H.

Cependant des changements d'intensité des bandes d'absorption peuvent être causés par deux phénomènes:

- 1 - Variation de la force d'oscillateur du lien
- 2 - Variation de la concentration des liens

Il semble que les forces d'oscillateur dépendent fortement de la distribution locale des charges. Schade⁵⁵ suggère que des variations d'intensité dans le spectre d'absorption pourraient être causées par un changement dans le champ local (produit soit par la diffusion d'hydrogène ou par la création de défauts) près d'un site actif en infra-rouge. Il suggère aussi qu'il puisse y avoir un changement de concentration de liens qui sont actifs en infra-rouge.

Plusieurs processus pourraient être présents, certains faisant concurrence à d'autres, ce qui créerait des effets compensatoires et qui pourrait justifier (partiellement) les résultats apparemment contradictoires obtenus jusqu'ici.

Oguz et al.⁴¹, qui ont observé de fortes variations de l'intensité des bandes d'absorption, suite à un bombardement avec des ions He⁺, ont conclu que ces variations étaient dues à des changements dans les forces d'oscillateur. Ces changements seraient induits par la création de défauts près des sites vibrationnels et il est possible qu'un phénomène similaire se produise par l'effet S-W.

3.3.2 Modèle de conversion de défauts existant avec U_{eff} négatif

Un autre modèle microscopique fut proposé par Adler^{62, 64, 65}. Dans ce modèle, aucun lien n'est brisé ou créé, seuls des défauts existants changent d'état de charge et d'hybridation.

Nous allons utiliser la notation proposée par Adler pour désigner un défaut dans le a-Si:H; la notation générale pour désigner l'état d'un site quelconque sera:

$$T_n^c$$

où T: atome tathogène (de valence 4, comme C, Si)

c: charge de l'atome ou du site

n: nombre de liens

ainsi un lien pendant neutre dans le a-Si:H sera dénoté par T_3^0

3.3.2.1 Énergie de corrélation

On sait que de fortes contraintes locales existent dans le a-Si:H. Ces contraintes causent des distorsions dans les angles entre les liens, mais aussi des défauts T_3 et T_2 , qui semblent être des défauts à basse énergie⁶².

On sait également que quand deux électrons pairés par le spin se trouvent dans le même état localisé, leur répulsion coulombienne ne peut être négligée et ils se déplacent d'une manière corrélée⁶⁴. Donc, on peut dire que les corrélations électroniques et le couplage électron-phonon est important pour les états de queue de bande dans le a-Si:H et aussi pour les états localisés causés par des défauts⁶⁴.

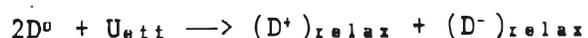
L'énergie de corrélation provient de la répulsion coulombienne entre deux électrons (spins anti-parallèles) dans le même état d'orbitale, lors de la réaction (ou D représente un site de lien pendant dans un semi-conducteur quelconque et U l'énergie requise pour que cette réaction ait lieu, cette énergie est appelée énergie de corrélation):



Cette énergie U est la conséquence de la répulsion électrostatique entre deux électrons (avec des spins anti-parallèles) présents dans le même état d'orbitale. Mais cette valeur d'énergie ne tient pas compte des relaxations atomiques qui peuvent survenir après la

réaction. Cette relaxation, qui implique des mouvements atomiques appréciables, est possible dans la réseau contraint du a-Si:H.

En tenant compte de ces relaxations autour des défauts chargés, la valeur U doit être rectifiée, on parle alors d'énergie de corrélation effective U_{eff} :



La relaxation a pour effet d'abaisser la valeur de U (i.e. la valeur de U_{eff} est plus faible que U). U_{eff} peut même théoriquement devenir inférieure à zéro, d'après Adler. Si U_{eff} est négatif, la paire D^+D^- est l'état d'énergie minimale, donc état favorisé.

Des estimés utilisant le modèle de liaisons fortes suggèrent que U_{eff} pourrait être négatif dans certains cas pour les centres T_3^0 dans le a-Si:H⁶⁶. Il est important de rappeler que seuls les liens pendants neutres T_3^0 sont détectés par RPE.

3.3.2.2 Description du modèle

La question fondamentale du modèle proposé par Adler est le signe de l'énergie de corrélation effective.

En effet si $U_{eff} > 0$, alors les centres T_3^0 sont stables et ils produiront deux bandes d'états dans la bande interdite de la densité d'état du a-Si:H comme illustré à la figure 3.8.

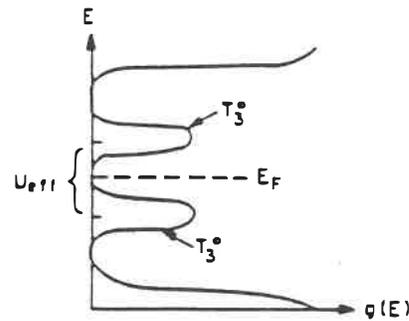


Figure 3.8 - Densité d'états suggérée par Adler⁶⁵ pour le a-Si:H avec des défauts liens pendants avec $U_{eff} > 0$.

Si au contraire U_{eff} est négatif, les centres $T_3^+ - T_3^-$ seront favorisés aux dépens des centres T_3^0 , donnant une densité d'états semblable à celle de la figure 3.9 :

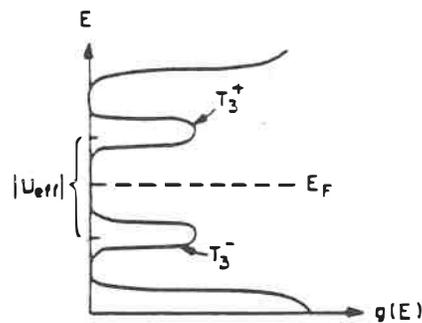


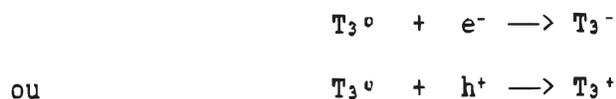
Figure 3.9 - Densité d'états pour le a-Si:H avec des défauts de liens pendants séparés caractérisés par $U_{eff} < 0$. Tiré de Adler⁶⁵.

Deux hypothèses sont à la base du modèle d'Adler⁶⁵:

- 1) L'énergie effective de corrélation (U_{eff}) est négative pour les défauts liens pendants (T_3), pourvu qu'il y ait relaxation atomique complète autour des centres T_3^+ et T_3^- .
- 2) Cependant la relaxation atomique complète est en certains endroits retardée, puisque le a-Si:H est inhomogène et sur-contraint par endroits. Ceci a pour conséquence qu'une quantité importante de centres T_3^0 sont aussi présents.

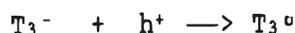
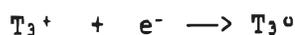
Les couches de a-Si:H sont inhomogènes. Il serait donc possible d'y retrouver simultanément deux types de défauts: des paires $T_3^+-T_3^-$ et des centres T_3^0 .

Lorsqu'on illumine le a-Si:H, il y a génération de porteurs libres en excès (électrons et trous). Un centre T_3^0 isolé agit comme un piège neutre conventionnel, c'est-à-dire qu'il peut piéger l'un ou l'autre de ces porteurs selon une des réactions:



Ces liens pendants isolés sont principalement situés dans des régions relativement contraintes, et ainsi les défauts T_3^+ ou T_3^- créés ont peu de chance d'induire des relaxations atomiques importantes. Les porteurs piégés demeurent hors d'équilibre et ainsi les centres T_3^0 isolés ne contribuent pas à l'effet S-W.

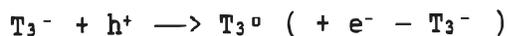
Les paires de défauts $T_3^+-T_3^-$ rapprochés dans l'espace représentent la majorité des états de défauts chargés dans la bande interdite. Ces paires agissent comme des pièges à électrons et à trous relativement peu profonds selon un processus



Ces pièges sont situés près des limites de mobilités de valence et de conduction (voir figure 3.10a), les porteurs piégés peuvent donc être libérés rapidement. Ce type de processus ne fournit pas de cause à l'effet S-W.

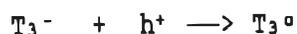
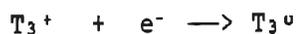
D'autre part les paires de défauts $T_3^--T_3^+$ qui sont éloignés dans l'espace possèdent des énergies plus près du centre de la bande interdite, ces défauts ne libèrent pas les porteurs piégés rapidement.

Si le lien pendant est un piège conventionnel dans le a-Si:H, les centres T_3^0 créés par le piégeage de porteurs libres par des paires de défauts $T_3^--T_3^+$ éloignés piègeront vraisemblablement le type de porteur de signe opposé et agiront ainsi comme un centre de recombinaison:



Cependant, il existe une autre possibilité d'après Adler, puisque des relaxations atomiques peuvent se produire dans les régions peu

contraintes, provoquant ainsi des changements de configuration des angles. Lorsque les réactions



se produisent pour des paires de défauts éloignés, l'angle entre les liens des sites T_3^- passe d'environ 120° (optimal) à $109,5^\circ$ et celui des sites T_3^+ passe d'environ 95° (optimal) à $109,5^\circ$ aussi. Ce changement de configuration aurait pour effet de rendre métastable les liens pendants neutres créés lors de la capture de porteurs.

Cette transition implique que les électrons piégés sont tombés sous le niveau de Fermi E_F et que les trous piégés sont déplacés au-dessus de E_F , c'est-à-dire qu'il y a eu recombinaison effective des porteurs. Adler schématise les conséquences de l'effet S-W sur la densité d'état $g(E)$ par les deux représentations exposées à la figure de la page suivante.

On remarque qu'il y a donc augmentation de la concentration des liens pendants neutres (T_3^0) suite à l'illumination, en accord avec les observations de l'augmentation du signal RPE.

L'état B n'est cependant pas à l'équilibre puisque l'on peut revenir à l'état initial par la réaction:



suivie par les relaxations atomiques appropriées. Adler suggère

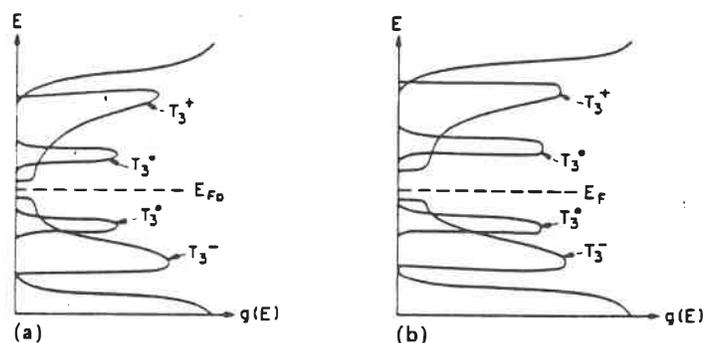


Figure 3.10 - Densité d'états du a-Si:H en supposant que $U_{\text{eff}} < 0$ avec possibilité de relaxation complète mais souvent retardée dans les régions contraintes. a) Etat A; b) Etat B.

que cette réaction doit cependant franchir une barrière de potentiel du type de celle illustrée à la figure suivante. Celle-ci donne l'énergie de deux sites en fonction de la configuration des angles entre les liens, situation illustrée par la figure 3.11.

Ce modèle a l'avantage d'expliquer naturellement plusieurs phénomènes liés à l'effet S-W et de ne pas nécessiter un processus de brisure de liens pour expliquer la création de nouveaux défauts.

Cependant l'observation d'une loi de cinétique bimoléculaire de création des liens pendants semble favoriser le modèle de brisure de liens⁶⁷. De plus, la question du signe de U_{eff} demeure controversée.

Plusieurs études expérimentales semblent indiquer que $U_{eff} > 0$ (plusieurs auteurs parlent de 0,4 eV)^{56,68}, bien que l'interprétation de ces données soit sujette à discussion.

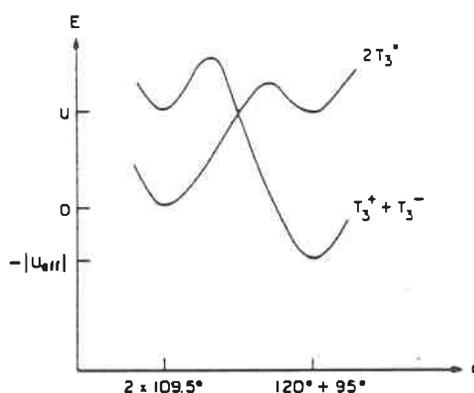


Figure 3.11 - Énergie totale versus q , fonction des deux angles entre les liens d'une paire de liens pendants. L'énergie est tracée pour les deux configurations de charges possibles, $2T_3^0$ et $T_3^+ - T_3^-$.

Un modèle semblable à celui présenté ci-haut fut proposé par Wautelet et al.⁷⁰. En effet, ils proposent un modèle pour lequel il y a transformation de défauts déjà existants pour expliquer les phénomènes liés à l'effet S-W. Leur modèle suppose qu'il existe deux configurations pour les sites à liens pendants neutres:

- 1) Ceux pour lesquels il y a une hybridation sp^3 (normale)
- 2) Une autre configuration pour laquelle l'hybridation est $sp^2 - p_x$.

Lors de l'illumination, un électron associé à un site sp^2-p_z localisé pourrait être délocalisé dans la bande de conduction. Il y aurait alors la possibilité pour ce site de subir un changement d'hybridation vers un état sp^3 .

Pour retourner à son état d'hybridation initial, il faudrait fournir de l'énergie thermique pour franchir la barrière d'énergie de hauteur E_a , énergie d'activation du processus de recuit.

3.3.2.3 Faiblesses du modèle

La principale faiblesse du modèle d'Adler est la question du signe de l'énergie de corrélation U_{eff} . On a mentionné ci-haut que plusieurs auteurs ont trouvé des indications que U_{eff} est positif, ce qui va à l'encontre du postulat de base de ce modèle.

Stutzmann et al.^{21,67} mentionnent également que le modèle d'Adler implique une cinétique de création de défauts monomoléculaire alors que leurs observations cadrent mieux avec une cinétique bimoléculaire.

Enfin Fritzsche^{67,69} mentionne quelques difficultés supplémentaires; entre autres le fait que la grande section efficace des centres à U_{eff} négatif devrait induire un taux de conversion très efficace, ce qui n'est pas le cas.

Il conclut cependant qu'il existe peut-être plusieurs mécanismes décrivant l'effet S-W⁶⁹.

3.3.2.4 Conséquences sur le spectre infra-rouge

Les divers articles appuyant ce modèle de conversion de défauts ne mentionnent pas les répercussions d'un tel phénomène sur le spectre infra-rouge du a-Si:H.

Nous croyons cependant pouvoir supposer qu'un changement de configuration d'un site T_3 peut induire une très légère variation de la fréquence d'absorption d'un lien Si-H lié au défaut. En effet une redistribution des charges électriques autour d'un atome de silicium influence certainement la fréquence de vibration du lien Si-H; bien que cet effet puisse être imperceptible. On doit donc s'attendre à ce que ces variations soient infimes et difficiles à observer, car une partie seulement des défauts T_3 qui changent de configuration auront un atome d'hydrogène lié à eux. Il est également possible que des déplacements de fréquence opposés s'annulent mutuellement et diminuent cet effet de déplacement.

3.3.3 Modèle lié aux impuretés

Ce modèle est supporté par Crandall^{63,71,72} et Carlson⁴⁹. Des mesures de spectroscopie transitoire des niveaux profonds, (STNP ou DLTS en anglais), effectuées par Crandall^{63,71,72}, indiquent la présence d'une distribution de pièges à diverses énergies pour les électrons et les trous dans le a-Si:H.

La capture d'un électron ou d'un trou par ces pièges semble être activée thermiquement⁷¹. D'autre part, la densité de ces pièges semble augmenter avec la concentration en oxygène. Ces défauts possèdent la propriété particulière que l'énergie de création des défauts est presque égale à celle de destruction.

Le modèle avancé par Crandall fut suggéré par Lucovsky⁷¹. En effet, un piège à électron pourrait consister en quatre atomes d'oxygène entourant un atome de silicium. Une barrière de potentiel pourrait donc être créée autour de l'atome de silicium, dû à la forte valeur d'électronégativité de l'oxygène.

Un électron piégé se trouverait donc fortement rattaché à l'atome de silicium. De la même façon, il faut fournir de l'énergie à l'électron pour qu'il puisse être piégé, ce qui explique les énergies comparables nécessaires pour créer et pour faire disparaître le défaut. Des pièges semblables pourraient aussi exister en remplaçant l'oxygène par l'azote.

Dans ce modèle, l'illumination (ou l'injection de courant) ne fait que fournir des électrons qui peuvent être piégés.

Cependant Tsai et al.^{73,74} et Stutzmann et al.²¹ ont réussi à préparer des échantillons de a-Si:H contenant très peu d'impuretés (40 ppm d'oxygène, 1 ppm d'azote) et ont remarqué que l'effet S-W était encore présent pour ces échantillons⁷³. De plus, ils ont observé que si la densité de spins augmentait avec la concentration en impuretés (O,N) au dessus de 10^{20} cm^{-3} ; celle-ci demeurait constante pour des concentrations plus faibles que 10^{20} cm^{-3} (voir figure 3.12 ci-bas). Il appert donc, d'après ces mesures, que l'effet S-W soit intrinsèque au a-Si:H, ce qui est en contradiction avec le modèle de Crandall. Celui-ci semble donc peu approprié pour rendre compte de l'ensemble des observations expérimentales concernant l'effet S-W.

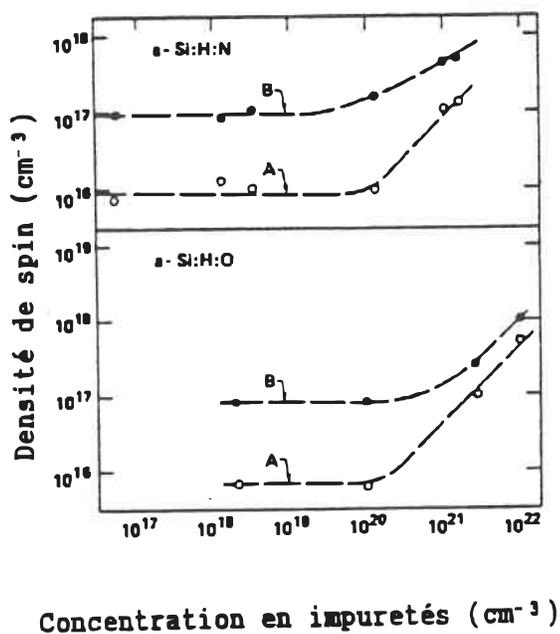


Figure 3.12 - Densité de spin pour l'état A et l'état B en fonction de la concentration en oxygène et en azote dans les échantillons²¹.

3.5 Récapitulation

Nous allons faire ici une brève récapitulation de ce qui a été dit au cours de ce chapitre.

Observations expérimentales

Suite à l'illumination on observe:

- Diminution de la conductivité et de la photoconductivité.
 - σ_p prop. à G^γ ($0,5 < \gamma < 0,9$).
- Augmentation du nombre de liens pendants.
- Variation du spectre de photoluminescence.
- Absorption optique:
 - Visible: pas d'effets
 - Proche I-R: faible augmentation dans la queue d'absorption (correspond à env. 10^{16} cm^{-3} défauts dans la bande interdite).
 - I-R: Observations contradictoires.

Conclusions générales

- Effet totalement réversible.
- L'effet S-W est un effet de volume et un processus auto-limité.
- La baisse de la conductivité est probablement causé par la création

de défauts dans la bande interdite. Ceux-ci abaissent la durée de vie des porteurs libres et réduisent ainsi la conductivité.

- Les défauts sont probablement des liens pendants.
- L'hydrogène est essentiel au processus.

Modèle de brisure de liens

Points forts

- Théorie de cinétique complète qui est en accord avec les observations expérimentales. Prédit une cinétique de création monomoléculaire.
- Explique bien le comportement de la densité des liens pendants par rapport à l'intensité et le temps d'illumination, la température de recuit, etc.,.
- Mécanisme microscopique "plausible".
- En accord avec les variations de photoluminescence et d'absorption optique dans le proche infra-rouge.

Difficultés

- Nécessite la présence de "liens faibles".
- Certaines observations expérimentales suggèrent que les liens pendants créés sont séparés par plus de 5\AA , ce qui impliquerait un processus de diffusion des défauts.

Modèle de conversion de défauts

Points forts

- Explique bien la fait que l'effet S-W est fort pour des couches à concentration élevée en hydrogène (facilite les changements d'angle).
- S'accorde bien avec les observations expérimentales qui suggèrent que les défauts soient séparés par plus de 5Å.

Difficultés

- Le signe de U_{eff} est encore sujet à controverse.
- Le changement de configuration difficile dans un réseau tétravalent.
- Ne prédit pas la cinétique observée.
- En désaccord avec les résultats expérimentaux sur le dopage.

Modèle lié aux impuretés

Points forts

- En accord avec certaines observations qui suggèrent que les pièges impliqués sont des pièges à électrons et que les processus de capture et d'émission ont des énergies d'activation semblables.
- Peut expliquer comment quelques échantillons de a-Si:H piègent une

charge nette positive après une illumination prolongé.

Difficulté

- Incompatible avec les observations faites pour des échantillons à faible concentration en impureté (oxygène, azote). L'effet S-W semble être intrinsèque au a-Si:H.

CHAPITRE IV - SPECTROSCOPIE PHOTOACOUSTIQUE A TRANSFORMÉE DE FOURIER

4.1 Introduction et historique

La spectroscopie photoacoustique est une technique spectroscopique qui a connu un essor important au cours de la dernière décennie. Nous l'avons utilisé avec le silicium amorphe hydrogéné dans le but d'observer les conséquences de l'effet S-W sur son spectre photoacoustique. Ce chapitre a pour but de décrire sommairement cette technique spectroscopique, ses bases théoriques ainsi que les conséquences de son utilisation avec un spectromètre à transformée de Fourier.

La spectroscopie photoacoustique repose sur la production d'ondes sonores lorsqu'une lumière modulée est absorbée par un corps quelconque. La lumière absorbée par le corps produit une onde thermique qui à son tour donne naissance à une onde acoustique par un phénomène de dilatation thermique. Ce phénomène fut observé pour la première fois par A.G. Bell en 1870⁷⁵, mais les moyens techniques de l'époque n'en permettait pas l'utilisation comme méthode de mesure quantitative.

Avec l'avènement des lasers et de circuits électroniques sophistiqués, la photoacoustique (et d'autres techniques voisines) est devenue une méthode de spectroscopie sensible, attrayante pour les nombreux cas où la spectroscopie traditionnelle par transmission ne s'applique pas.

Les bases théoriques de la spectroscopie photoacoustique appliquée aux solides furent posées par Rosencwaig et Gersho⁷⁵ dans un article présentant un modèle théorique pour décrire l'effet photoacoustique appliqué aux corps solides.

Un autre modèle plus complet fut par la suite proposé par McDonald et Westel⁷⁶ (appelé modèle du piston-composite). Ce modèle tient compte des effets de la dilatation thermique de l'échantillon et de perte d'énergie thermique due à la fenêtre de la cellule. Nous verrons plus loin les détails de ces modèles.

L'utilisation de la photoacoustique avec un spectromètre à transformée de Fourier fut initialement proposée par Busse et Bullmer⁷⁷. Rockley⁷⁸ utilisa ces techniques pour l'étude de solides. L'avantage de la spectroscopie à transformée de Fourier sur la spectroscopie à réseau dispersif est d'augmenter le flux incident (avantage multiplex : toutes les fréquences frappent l'échantillon en même temps) et l'augmentation du rapport signal/bruit. Ces avantages sont particulièrement importants dans le domaine de l'infra-rouge où les sources sont peu intenses.

4.2 Description générale de l'effet photoacoustique

La cellule photoacoustique utilisée pour l'étude de corps solides est généralement formée d'une enceinte fermée, d'une fenêtre, d'un porte-échantillon et d'un microphone. L'échantillon est éclairé par

un faisceau lumineux modulé en amplitude. La figure 4.1 schématise les éléments essentiels d'une cellule photoacoustique.

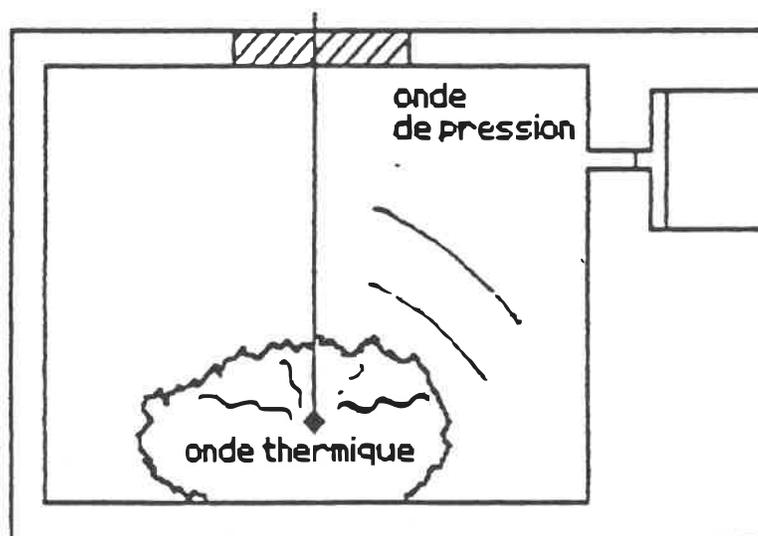


Figure 4.1 - Schéma général d'une cellule photoacoustique.

Lorsque le faisceau lumineux frappe l'échantillon, une partie de la lumière est réfléchie, le reste de l'énergie lumineuse est absorbée par le solide. Cette absorption est suivie de divers processus de relaxation : réémission de photons, réaction chimique, désexcitation non-radiative, etc. Dans ce dernier cas (celui qui nous intéresse),

il y a échauffement du corps et production d'une "onde thermique" dans celui-ci. Une partie de cette onde se propage à la surface, et transmet la chaleur au gaz. La chaleur transmise au gaz provoque la dilatation thermique de celui-ci, produisant ainsi une onde de pression possédant la même fréquence que celle modulant le faisceau. C'est cette onde de pression (ou onde acoustique) qu'enregistre le microphone.

L'amplitude du signal acoustique enregistré dépend d'un grand nombre de facteurs : la quantité de lumière absorbée par l'échantillon à la longueur d'onde donnée, les coefficients de diffusion thermique du gaz et du solide, la fréquence de modulation du faisceau, la pression du gaz, etc.. Il est donc nécessaire de construire un modèle qui tienne compte de tous ces facteurs pour pouvoir effectuer des mesures quantitatives sur les spectres. Il faudra aussi tenir compte de l'atténuation de l'onde thermique dans le solide, de la dilatation thermique de celui-ci, de l'absorption de chaleur par la fenêtre, les parois, etc..

Le signal enregistré par le microphone provient de deux sources : la diffusion de la chaleur entre la surface de l'échantillon et le gaz (dilatation thermique du gaz) et la dilatation thermique de l'échantillon qui produit également une onde de pression dans le gaz. Cette dernière source est cependant négligeable dans le cas des solides⁷⁶.

Nous pouvons dégager quelques avantages importants de la spectroscopie photoacoustique par rapport à la spectroscopie de transmis-

sion classique.

Premièrement, seule l'énergie absorbée contribue au signal photoacoustique. Ainsi, contrairement à la spectroscopie par transmission, si aucune énergie n'est absorbée par l'échantillon, aucun signal (hormis le bruit) ne sera capté par le microphone. Cette propriété particulière fait de la spectroscopie photoacoustique une méthode dite de zéro.

De plus, on ne rencontre pas en spectroscopie photoacoustique de difficultés dues à la diffusion de la lumière. En spectroscopie par transmission on doit souvent préparer les échantillons pour éviter ces problèmes.

Enfin, la spectroscopie photoacoustique permet l'étude de corps opaques, chose impossible par la spectroscopie par transmission. En effet la lumière pénètre peu profondément dans les corps ayant une faible longueur d'absorption optique μ_a (ou d'une façon équivalente s'il a une forte valeur de son coefficient d'absorption optique β , puisque $\mu_a = 1/\beta$). Si le corps à étudier est beaucoup plus épais que μ_a il est impossible d'obtenir son spectre en transmission; on peut alors faire appel à la spectroscopie photoacoustique qui elle permet d'enregistrer les spectres de tels corps.

4.3 Modèle quantitatif général

Nous allons revoir brièvement un modèle général de l'effet photoacoustique appliqué aux solides, modèle ayant été proposé par Rosencwaig et Gersho⁷⁵ (que nous appellerons dorénavant modèle RG).

Considérons d'abord la cellule cylindrique suivante:

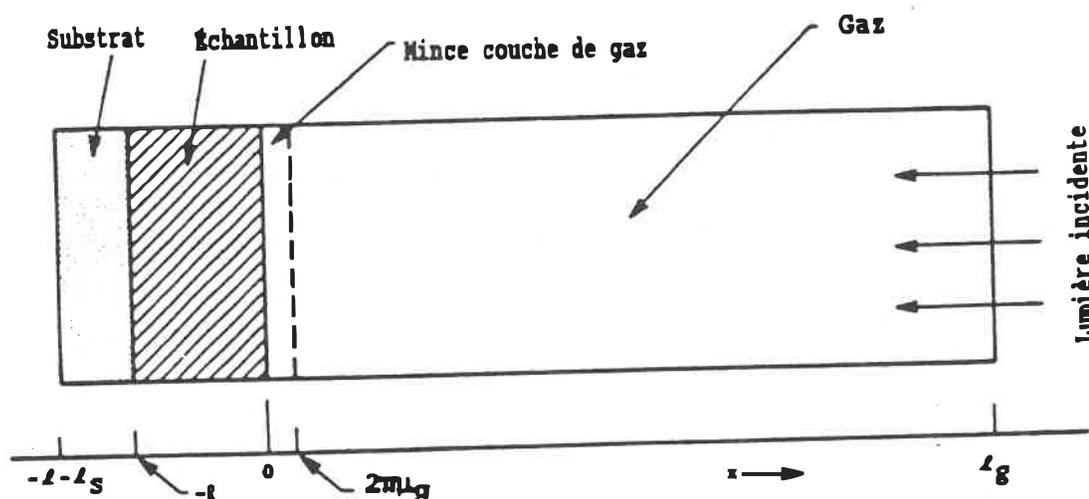


Figure 4.2 - Coupe d'une cellule avec la notation utilisée dans le calcul.

où l'intensité de la lumière incidente (de nombre d'onde σ) s'écrit:

$$(1) \quad I = \frac{I_0}{2} (1 + \cos \Omega t)$$

La fréquence de modulation de I est ainsi Ω .

Si β est le coefficient d'absorption optique du solide (en cm^{-1}) pour la nombre d'onde σ , la densité de chaleur produite à une profondeur x est donnée par:

$$(2) \quad H = \beta \frac{I_0}{2} e^{\beta x} (1 + \cos \Omega t) \quad (x < 0)$$

On définit les paramètres suivants (notation de RG):

k_j : conductivité thermique du milieu j ($\text{cal/cm}\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{C}$)

ρ_j : densité du milieu j (g/cm^3)

C_j : chaleur spécifique ($\text{cal/g}\cdot^\circ\text{C}$)

α_j : $k_j/\rho_j C_j$: diffusivité thermique (cm^2/s)

a_j : $\sqrt{\Omega/2\alpha_j}$: coefficient de diffusion thermique (cm^{-1})

μ_j : $1/a_j$: Longueur de diffusion thermique (cm)

Ici j peut prendre les indices valeurs s (substrat) e (échantillon) ou g (gaz).

L'équation différentielle de diffusion thermique dans le solide (où la source de chaleur est donnée par (2)) s'écrit:

$$(3) \quad \frac{\delta^2 \phi}{\delta x^2} = \frac{\delta \phi}{\alpha_s \delta t} - A e^{-\beta x} (1 + e^{i \Omega t})$$

pour $-l \leq x \leq 0$

avec $A = \beta I_0 / 2k_s$

et ϕ étant la température

Les équations de diffusion de chaleur pour le substrat et le gaz sont données respectivement par:

$$(4) \quad \frac{\delta^2 \phi}{\delta x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\delta \phi}{\delta t} \quad -l-l_s \leq x \leq -l$$

$$(5) \quad \frac{\delta^2 \phi}{\delta x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\delta \phi}{\delta t} \quad 0 \leq x \leq l_g$$

En appliquant des conditions de continuité aux frontières, on peut résoudre ces équations et trouver la distribution de température dans la cellule. Pour alléger la notation, définissons les variables suivantes:

$$s = \frac{k_s a_s}{k_e a_e}$$

$$g = \frac{k_g a_g}{k_e a_e}$$

$$r = (1-i)\beta/2a_e$$

$$\sigma_j = (1+i)a_j$$

$$\theta = \theta_1 + i\theta_2$$

Où θ représente l'amplitude complexe de la température à

l'interface solide-gaz (en $x=0$). En résolvant les équations différentielles en se servant des conditions aux frontières, il vient:

$$(6) \quad \theta = \frac{\beta I_0 [(r-1)(s+1)\exp(\sigma_0 \ell) - (r+1)(s-1)\exp(-\sigma_0 \ell) + 2(s-r)e^{-\beta \ell}]}{2k_g(\beta^2 - \sigma_0^2) [(g+1)(s+1)\exp(\sigma_0 \ell) - (g-1)(s-1)\exp(-\sigma_0 \ell)]}$$

La composante périodique de la variation de température dans le gaz s'écrit (partie réelle):

$$T_{a.c.}(x,t) = \exp(-a_g x) [\theta_1 \cos(\Omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\Omega t - a_g x)]$$

On peut mentionner que cette variation de température est rapidement atténuée. En effet, à une distance de $2\pi/a_g$ de la surface du solide la température ne varie pratiquement plus. Pour l'air, cette distance est de l'ordre de 1 mm lorsque la fréquence de modulation du faisceau lumineux est de 100 Hz. La variation de température dans cette mince couche de gaz donnera lieu à une série de dilatations-contractions périodiques. La mince couche de gaz agira ainsi comme un piston acoustique sur le reste de la colonne de gaz. On peut estimer le déplacement du piston à l'aide de la loi des gaz parfaits, et calculer la variation de pression supposant que la colonne de gaz se comporte adiabatiquement. On arrive finalement à la variation de pression dans le temps, donnée par:

$$(7) \quad P(t) = Q_1 \cos(\Omega t - \pi/4) - Q_2 \sin(\Omega t - \pi/4)$$

avec

$$(8) \quad Q = Q_1 + iQ_2 = \frac{q P_0 \theta}{\sqrt{2} \rho_g a_g T_0}$$

P_0, T_0 pression et température ambiantes,

θ étant donné par l'équation (6).

L'expression (7) est complexe et peu claire. En effet le signal photoacoustique n'a pas une relation de simple proportionnalité avec le coefficient β . On peut cependant remarquer que le signal est proportionnel à la pression atmosphérique P_0 et inversement proportionnel à la température ambiante T_0 . De plus l'intensité de l'onde de pression dépend de la puissance lumineuse totale absorbée. On aura donc intérêt à utiliser des sources lumineuses intenses de façon à augmenter la valeur du signal. On peut ajouter enfin que le signal photoacoustique est inversement proportionnel au volume de la cellule et qu'il est proportionnel à la longueur de diffusion thermique dans le gaz. On aura donc intérêt à utiliser une cellule ayant un faible volume remplie avec un gaz possédant une conductivité thermique élevée (l'hélium est un candidat idéal pour la photoacoustique).

Rosencwaig et Gersho ont présenté six conditions expérimentales pour lesquelles on pouvait simplifier grandement l'expression du signal, selon les propriétés thermiques et optiques du solide étudié. La figure 4.3 schématise les six cas étudiés par ces auteurs.

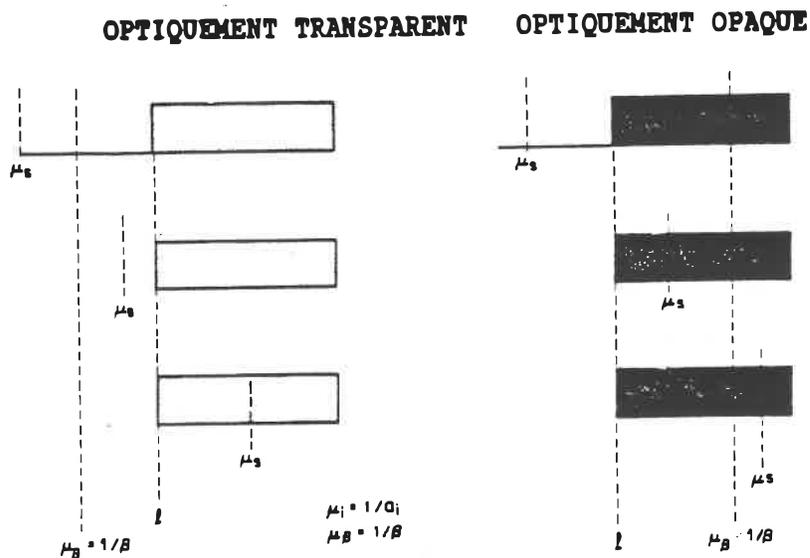


Figure 4.3 - Les six cas étudiés par Rosencwaig et Gersho pour diverses propriétés optiques et thermiques (μ_B et μ_s) des échantillons⁷⁵.

Ces six cas décrivent assez bien un vaste ensemble de conditions expérimentales. Nous verrons plus loin auquel de ces cas correspondent nos échantillons.

Les approximations utilisées par Rosencwaig et Gersho lors du développement de leur modèle ne peuvent cependant pas être valides pour quelques situations. McDonald et Westel ont plus tard complété ce modèle de façon à le rendre plus général⁷⁶. Leur modèle est appelé "piston composite" puisqu'il tient compte de l'onde acoustique générée par la dilatation thermique de l'échantillon. Dans notre cas, l'échantillon étant solide, l'effet de cette dilatation est négligeable sur le signal total. De plus, lorsque le solide est thermiquement

mince, le modèle de McDonald-Westel se ramène à celui de Rosencwaig et Gersho, or toutes les couches de a-Si:H étudiées dans ce travail sont thermiquement minces, comme on le verra plus loin.

En outre des calculs effectués par McDonald et Westel pour une cellule cylindrique et à trois dimensions montrent que le traitement unidimensionnel de Rosencwaig et Gersho est valide⁸⁰.

Nous allons par conséquent utiliser le modèle RG pour décrire le comportement du signal photoacoustique de nos échantillons.

4.4 Comportement du signal photoacoustique

Nous présentons les différentes propriétés des milieux étudiés et les paramètres de la cellule utilisée pour déterminer le comportement du signal photoacoustique.

a) Paramètres géométriques

Voici les paramètres géométriques importants pour les échantillons (se rapporter à la figure 4.2 pour les symboles):

$$l \sim 2,6 \mu\text{m} \text{ (mesuré avec le Dektak)} = 2,6 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

(l est semblable pour les deux substrats verre et c-Si)

$$L_g \sim 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ cm}$$

1_b $\approx 5,5 \cdot 10^{-2}$ cm pour le substrat de c-Si

$\approx 0,15$ cm pour le substrat de verre

b) Paramètres thermiques:

Matériau	k (W/cm ² K)	ρ (g/cm ³)	C _p (J/g ² K)	α (cm ² /s)
a-Si	0,03	2,33	0,70	0,018
c-Si	1,45	2,32	0,70	0,9
Hélium	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	5,21	1,72
Verre	0,01	2,60	0,67	$6 \cdot 10^{-3}$

Tableau 4.1 - Paramètres thermiques des échantillons

c) Paramètres optiques

Pour déterminer si notre échantillon est optiquement mince ou épais, on doit évaluer le coefficient d'absorption optique maximal sur la bande d'absorption d'intérêt.

La bande située à 2000 cm⁻¹ du a-Si:H sera celle étudiée puisque cette bande est celle des liens Si-H et est assez intense dans nos échantillons. Brodsky¹⁰ évalue la valeur du coefficient d'absorption maximal dans cette région spectrale, pour des échantillons similaires aux nôtres, à environ 2000 cm⁻¹. Nos mesures en transmission avec le

spectromètre à transformée de Fourier BOMEM DA3 donnent un β de l'ordre de 1300 cm^{-1} . On peut donc conclure que le paramètre de longueur d'absorption optique $\mu_B (=1/\beta)$ est certainement toujours plus grand que $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. Puisque $\mu_B \ll \ell$, l'échantillon étudié est alors dit "optiquement transparent".

De plus, la longueur de diffusion thermique du a-Si:H (μ_e) varie entre $9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ et $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ pour les fréquences de modulation utilisées. Attendu que $\mu_e \ll \ell$, on dit que l'échantillon est "thermiquement mince". Notre situation correspond donc au cas b) de la figure 4.3 des approximations de Rosencwaig et Gersho.

Dans ces conditions, nous pouvons poser quelques approximations qui permettront de simplifier la relation (6). L'expression de θ étant ainsi simplifiée, il sera plus facile d'interpréter physiquement le comportement du signal photoacoustique.

Rosencwaig et Gersho font les approximations suivantes:

$$e^{-\beta l} \approx 1 - \beta l$$

$$\exp(\pm \sigma_e l) \approx 1 \pm \sigma_e l$$

$$g \pm 1 \approx \pm 1$$

En appliquant ces simplifications à (6), il vient:

$$(9) \quad Q \approx \frac{(1-j)\beta \ell (\mu_{B \text{ ub}}) \gamma P_0 I_0}{2a_g (k_{B \text{ ub}}) 2\sqrt{2} \ell_g T_0}$$

Comme on l'a vu précédemment (équ. (7)) la variable Q détermine complètement l'onde de pression P , signal enregistré par le microphone. Il ressort de cette équation que le signal photoacoustique est directement proportionnel au coefficient d'absorption optique β et à l'épaisseur l de l'échantillon. Il est également inversement proportionnel à la fréquence de modulation Ω de la lumière et dépend des propriétés thermiques du substrat. En principe la phase du signal photoacoustique est constante et égale à $-\pi/2$.

Cependant une des approximations utilisées par Rosencwaig et Gersho n'est plus valable lorsque l'absorption optique devient élevée. En effet, si $\beta = 2000 \text{ cm}^{-1}$, on ne peut plus affirmer que $e^{-\beta l}$ est égal à $1 - \beta l$ (erreur d'environ 20%).

Si le coefficient d'absorption β devient important, le solide n'est plus optiquement transparent et nous nous trouvons dans un cas intermédiaire. Le signal photoacoustique n'est alors plus simplement proportionnel à β et on doit s'attendre à des variations de phase du signal photoacoustique.

Mandelis et al.¹¹ ont en effet calculé que la phase dépend de $\beta(\sigma)$ lorsque β n'est ni faible ni élevé. Dans certains cas le coefficient β des échantillons sera suffisamment élevé pour qu'il devienne nécessaire de le traiter comme cas intermédiaire.

Notons que lorsque β est très élevé et que la longueur de diffusion thermique de l'échantillon est plus élevée que μ_{β} , on observe un phénomène de "saturation photoacoustique", c'est-à-dire que l'intensité du signal photoacoustique ne dépend pas du coefficient β .

On verra plus loin que l'on peut se servir de matériaux possédant de telles caractéristiques comme spectres de référence, puisqu'on verra que le signal photoacoustique donné pour un tel est proportionnel au spectre de la source. La poudre de noir de carbone donne de très bons résultats comme corps noir pour obtenir des spectres de référence.

4.5 Spectroscopie à transformée de Fourier

La spectroscopie à transformée de Fourier est une technique spectroscopique interférométrique qui possède de nombreux avantages sur les spectromètres à disperser. Elle utilise un interféromètre de Michelson et permet l'étude complète et simultanée de l'ensemble de la bande spectrale étudiée.

Puisque le détecteur enregistre le signal de l'ensemble des fréquences du spectre, (et non celui d'une petite plage spectrale), le rapport signal sur bruit s'en trouve grandement augmenté par rapport aux systèmes dispersifs. On note aussi une augmentation du flux incident sur le détecteur pour la spectroscopie à transformée de Fourier. Ces avantages sont très importants pour les études en infra-rouge où les sources sont généralement peu intenses.

Les considérations qui suivent ont pour but de présenter les principes fondamentaux de la spectroscopie à transformée de Fourier et de montrer comment celle-ci se couple à la photoacoustique.

4.5.1 Principes fondamentaux

L'interféromètre de Michelson est constitué d'un miroir fixe, d'un miroir mobile et d'une séparatrice (voir figure 4.4).

Le miroir mobile se déplace à vitesse constante, et le détecteur enregistre l'intensité du signal en fonction de la position x du miroir. Cette fonction est appelée interférogramme. En effectuant la

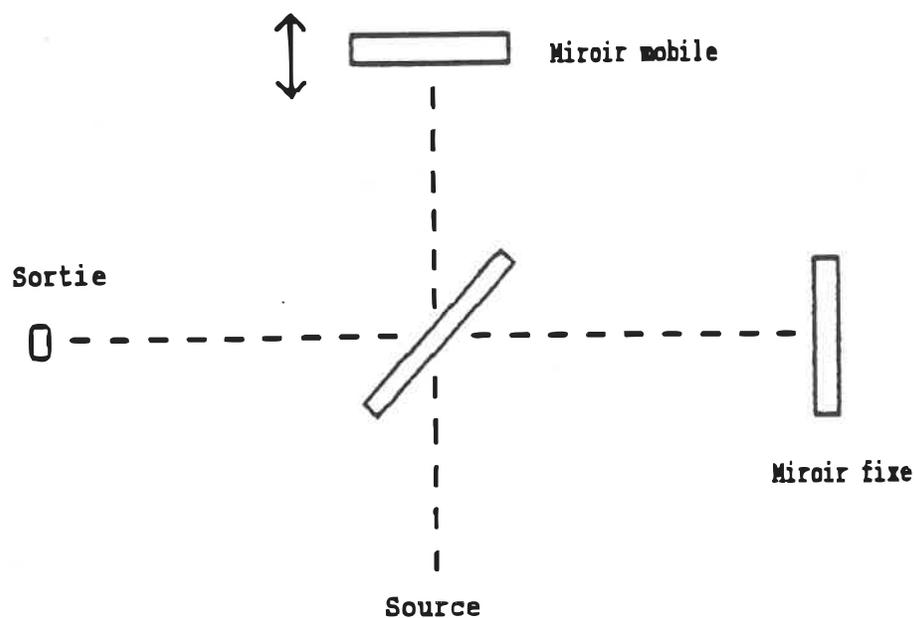


Figure 4.4 - Schéma d'un interféromètre de Michelson

transformée de Fourier de l'interférogramme, on obtient l'intensité de l'énergie transmise (ou absorbée, dans le cas de la photoacoustique)

en fonction de la fréquence. Par conséquent si $I(x)$ est un interférogamme quelconque, le spectre $S(\sigma)$ associé à celui-ci se calcule par:

$$S(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(2\pi\sigma x) dx$$

En réalité on effectue un traitement mathématique plus complexe sur $I(x)$ (apodisation, fonction d'échantillonnage), mais il n'est pas nécessaire de voir en détail ces opérations pour l'interprétation des résultats.

La résolution du spectre est liée entre autre à la distance totale de balayage du miroir. Pendant le balayage, le signal est enregistré à intervalles fixes (donnés par une source de référence laser). Pour améliorer le rapport signal/bruit, il est recommandé d'effectuer un certain nombre de balayages, chaque interférogamme étant co-additionné aux autres. En effectuant un grand nombre de balayages, on réduit le bruit de fond aléatoire par rapport au signal.

La lumière issue de l'interféromètre est modulée à une fréquence qui dépend de la vitesse de balayage du miroir et de la longueur d'onde de la lumière, selon la relation^{79, 82}:

$$f = 2\sigma v$$

f étant la fréquence de modulation (Hz)

v la vitesse du miroir (cm/sec)

et σ le nombre d'onde de la lumière incidente (cm⁻¹)

C'est cette modulation intrinsèque à l'interféromètre Michelson qui permet l'utilisation de la photoacoustique. En effet, le faisceau d'analyse doit être modulé pour que l'effet photoacoustique puisse être observé.

Cependant l'intensité du signal photoacoustique dépend de la fréquence de modulation du faisceau d'analyse et donc du nombre d'ondes σ de la lumière incidente. De plus, la longueur de diffusion thermique μ dépend elle aussi de la fréquence de modulation (μ est proportionnelle à $1/\sqrt{\Omega}$). La profondeur d'analyse sera donc plus grande pour les nombres d'ondes faibles.

De plus un spectre photoacoustique brut obtenu à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier sera dépendant du spectre de la source. Pour obtenir un spectre indépendant de la source, on doit normaliser celui-ci par un spectre de référence proportionnel à celui de la source. On a vu précédemment que la poudre de noir de carbone permet d'obtenir un tel spectre de référence photoacoustique. On peut donc normaliser un spectre quelconque en le divisant par un spectre de poudre noire.

En outre, des calculs utilisant le modèle RG montrent qu'un spectre de référence pris à l'aide d'une poudre noire est inversement proportionnel à la fréquence de modulation Ω . Si l'échantillon est réellement optiquement transparent et thermiquement mince, en divisant le spectre brut de l'échantillon par un spectre de poudre noire, on devrait obtenir un spectre directement proportionnel à βl , donc au coefficient d'absorption optique. En effet dans un tel cas le spectre

photoacoustique dépend de βl au lieu de $\beta \mu_s$, puisque l'onde thermique traverse complètement l'échantillon ($l \gg \mu_s$).

4.5.2 Fréquence de modulation

On a vu précédemment que le signal photoacoustique est inversement proportionnel à la fréquence de modulation du faisceau. Ainsi plus la fréquence de modulation augmente, plus l'amplitude du signal photoacoustique diminue.

Or la fréquence de modulation, lorsque l'on utilise la spectroscopie à transformée de Fourier, est fonction de la vitesse de déplacement du miroir selon la relation : $f = 2\nu$.

On a donc intérêt à utiliser les basses fréquences de modulation, (i.e. basses vitesses de déplacement du miroir), pour augmenter la puissance du signal photoacoustique. Les fréquences minimales sont ainsi limitées par la plus faible vitesse de déplacement du miroir offerte par le spectromètre. Nous reviendrons sur ces considérations au prochain chapitre lors de la description des conditions expérimentales.

4.6 Séparation surface-volume

Il a été démontré que la photoacoustique permet, dans certains cas, de distinguer l'absorption de surface de celle du volume de l'échantillon^{82,84,85}. Si ces techniques s'appliquent aux échantillons étudiés, il serait éventuellement possible de vérifier si des phénomènes de surface sont associés à l'effet S-W. Ce type de séparation permet également l'étude des surfaces et des molécules adsorbées sur celles-ci.

Dans une approche suggérée par Mongeau et al.⁸³, une expression du signal en phase et en quadrature par rapport à la lumière modulée est développée pour les échantillons thermiquement épais. En appelant le signal en phase et en quadrature INPHAS et INQUAD respectivement, ils trouvent:

$$\text{INPHAS} = \frac{C(1-\beta_s)\beta\mu}{(\beta\mu + 1)^2 + 1}$$

$$\text{INQUAD} = \frac{C[(\beta_s + (1-\beta_s)\beta\mu(1 + \beta\mu))]}{(\beta\mu + 1)^2 + 1}$$

avec β coefficient d'absorption optique (cm^{-1})

μ longueur de diffusion thermique (cm)

et β_s coefficient d'absorption de surface (sans dimension).

Si $\beta\mu$ est beaucoup plus faible que 1 ($\beta\mu \ll 1$), on peut obtenir le coefficient β_s en soustrayant simplement la composante INPHAS de la composante INQUAD.

Bordeleau et al.⁸⁴ ont appliqué avec succès cette méthode pour étudier l'eau adsorbée sur des échantillons polymériques. Bordeleau et al.⁸⁵ ont étudié de la même façon du nitrure de silicium amorphe hydrogéné.

Bien que nos couches de a-Si:H ne soient pas thermiquement épaisses, on peut considérer celles-ci comme étant une couche de surface sur substrat de silicium cristallin ou de verre. On pourrait donc éventuellement arriver à séparer le signal dû à l'échantillon de celui du substrat.

Cependant une telle séparation exige que l'on connaisse la phase réelle du signal photoacoustique, ce qui pose parfois des difficultés. Les informations que l'on pourrait tirer d'un tel calcul en rapport à notre étude ne justifient pas l'application d'un tel traitement.

CHAPITRE V - RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre expose les diverses manipulations expérimentales effectuées dans le cadre de cette étude. Suivent ensuite les résultats obtenus et leur interprétation en rapport avec les théories exposées au cours des précédents chapitres.

5.1 Montage

5.1.1 Cellule photoacoustique

La cellule photoacoustique utilisée a été développée à l'École Polytechnique de Montréal⁸⁶. C'est une cellule fermée hermétiquement qui a l'avantage de pouvoir être purgée. Elle offre ainsi la possibilité de remplacer l'air par de l'hélium à l'intérieur de la cellule. Ceci augmente d'un facteur d'environ 3 l'intensité du signal photoacoustique.

La cellule est montée sur un support qui atténue les vibrations. En effet les vibrations mécaniques contribuent fortement à augmenter le bruit de fond du signal photoacoustique. La fenêtre est en séléniure de zinc et transparente sur l'ensemble de la région spectrale étudiée. Le microphone est polarisé par une pile de 9 volts.

Le faisceau infra-rouge est concentré sur l'échantillon par un miroir parabolique hors-axe. La concentration du faisceau est nécessaire pour limiter les pertes thermiques dues aux parois. La figure 5.1 présente une coupe de la cellule photoacoustique utilisée.

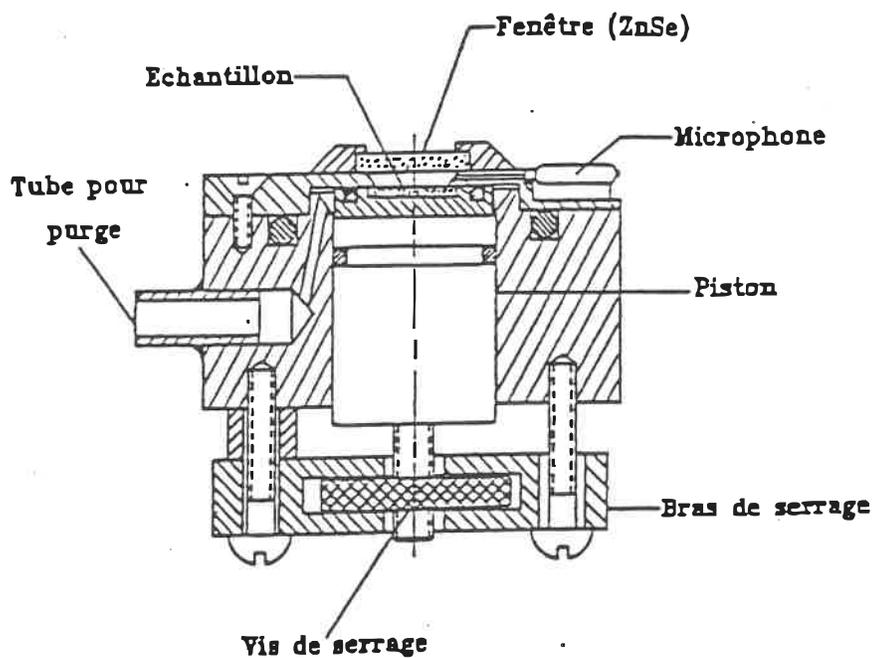


Figure 5.1 - Représentation de la cellule photoacoustique utilisée.

5.1.2 Spectromètres

Nous avons utilisé deux modèles de spectromètres à transformée de Fourier pour nos mesures.

Le spectromètre NICOLET SX-170 était déjà adapté pour la spectroscopie photoacoustique. Un algorithme de traitement des données a été mis au point par Choquet⁷⁹. Quelques modifications au programme FORTRAN original ont été effectuées puisque celui-ci était conçu pour les échantillons thermiquement épais. Il traitait les spectres comportant au moins une bande de saturation photoacoustique, ce qui n'est pas le cas de nos échantillons.

Il a été mentionné au chapitre précédent que la vitesse de balayage du miroir mobile est importante pour régler la fréquence de modulation minimale du faisceau infra-rouge. Ce spectromètre offre une valeur minimale de vitesse de déplacement de miroir de 0,14 cm/sec. Il fonctionne normalement en mode purgé, le gaz utilisé pour purger le spectromètre est de l'azote sec. Ceci permet de réduire les fortes bandes d'absorption infra-rouge du gaz carbonique et de la vapeur d'eau présents dans l'air ambiant. La résolution des spectres photoacoustiques est évaluée à environ $8 \text{ cm}^{-1(79)}$.

Le spectromètre BOMEM DA3 fut utilisé pour les spectres en transmission et pour des spectres photoacoustiques. Ces derniers n'ont pas été traités avec l'algorithme utilisé avec le NICOLET, ils demeurent donc incorrects au niveau des rapports entre les intensités

des bandes d'absorption sans le traitement adéquat de la phase. Cependant nous avons évalué que les informations fournies par les spectres en amplitude étaient suffisantes pour cette étude.

Ce spectromètre offre un vaste choix de vitesses de déplacement de miroir, la vitesse optimale pour nos mesures s'est avérée être de 0,05 cm/sec. En plus du mode purgé, le BOMEM DA3 permet de faire le vide dans le chambre à échantillon pour éliminer presque totalement les bandes d'absorption de la vapeur d'eau et du CO₂ de l'air ambiant.

5.1.3 Amplification

L'onde acoustique générée par nos échantillons étant relativement faible, il est nécessaire d'amplifier le signal du microphone. Pour les spectres effectués avec le spectromètre NICOLET SX-170, un amplificateur externe (Ortec Brookdeal ac Amplifier 9454) fut utilisé. Une amplification de 80 dB s'avéra nécessaire.

Avec le spectromètre BOMEM DA3, un circuit de préamplification spécialement adapté à notre cellule amplifiait le signal du microphone. La cellule couplée au BOMEM fut testée avec des échantillons de chrysotile, pour lesquels le signal photoacoustique généré est relativement fort.

5.1.4 Illuminateurs

L'effet S-W étant induit par illumination intense, il a fallu utiliser des sources lumineuses suffisamment puissantes pour permettre la transition. Deux types d'illuminateurs furent utilisés lors de cette étude.

Les premières illuminations furent effectuées avec une lampe au tungstène d'une puissance de 300 watts. L'intensité lumineuse fournie par cet illuminateur, mesurée à l'aide d'un bolomètre est d'environ 240 mW/cm².

La plupart des illuminations furent cependant effectuées avec un simulateur solaire de marque ORIEL (Model 81110) fournissant une lumière calibrée AM1 (simulant la lumière solaire au niveau de la mer). (soleil au zénith)

Les traitements de recuit ont été effectués dans un four sous vide partiel pour limiter l'oxydation et la diffusion d'impuretés dans les échantillons. Les températures de recuit variaient entre 150° et 200° C, valeurs suggérées dans la littérature.

5.2 Fabrication des échantillons

Les échantillons de a-Si:H furent produits au laboratoire de physique de l'état solide de l'école Polytechnique par décharge lumineuse dans un gaz de silane. Deux types de substrat ont été utilisés : silicium cristallin et lamelles de verre. Ces substrats possèdent des propriétés optiques et thermiques fort différentes. Les paramètres de dépositions sont exposés au tableau 5.1. L'épaisseur des échantillons fut déterminée par un appareil à pointe DEKTAK.

Substrat	T _{substrat} (°C)	Puissance (W)	Épaisseur (μm)	Pression (torr)
c-Si	300	10	≈ 2,6	0,2
Verre	250	100	≈ 2,8	0,1

Tableau 5.1 - Paramètres de déposition des échantillons.

5.3 Étude de surface

Quelques photographies des surfaces des échantillons furent prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Comme on peut le constater par la figure 5.2, de nombreux défauts de surface sont présents, principalement sous forme d'irrégularités (trous, bosses, poussières, aspérités, etc.). Ces photographies ne semblent pas indiquer la présence de structure colonnaire. La rugosité de ces films tend à augmenter la puissance du signal photoacoustique, comme le mentionne Vidrine⁰⁷. En effet, ces défauts de surface favorisent la diffusion de la lumière, donc réduisent la profondeur de pénétration de celle-ci. Ce phénomène a ainsi tendance à diminuer la quantité de lumière incidente réfléchie et à augmenter le nombre de sources de chaleur en surface.

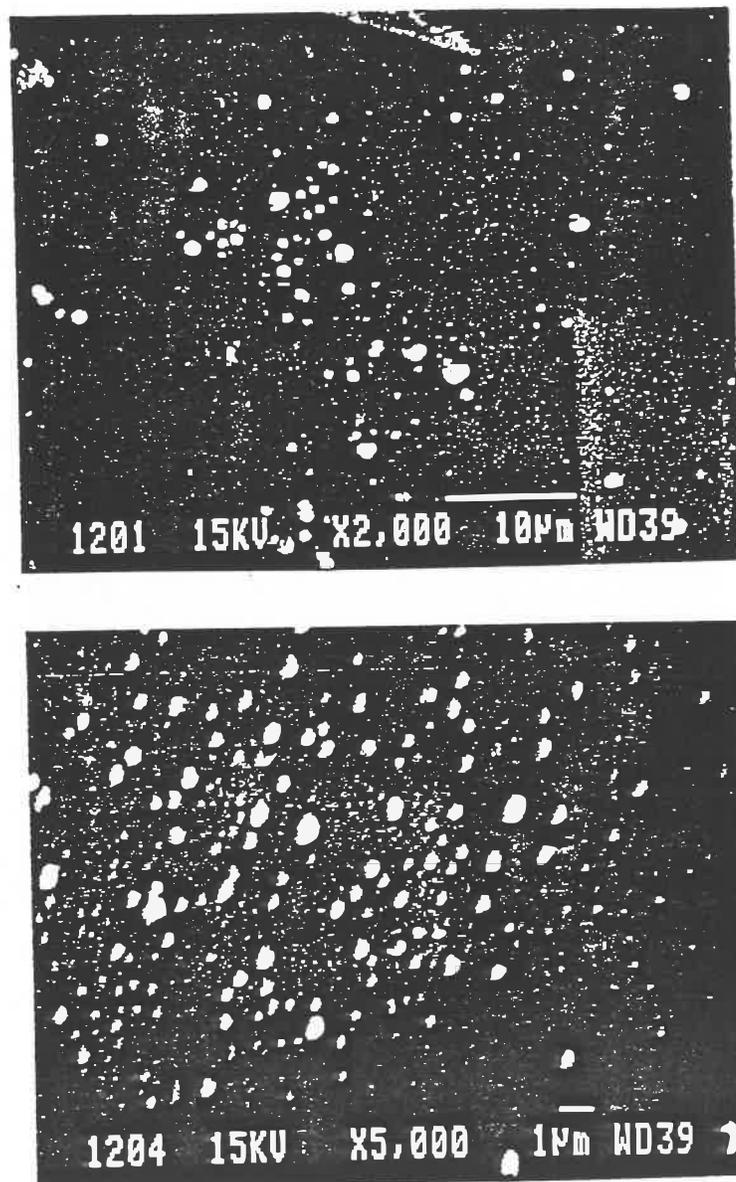


Figure 5.2 - Surfaces d'un des échantillons de a-Si:H déposé sur silicium cristallin. Photographies effectuées par microscope à balayage.

5.4 Spectres par transmission

Cette partie traite des spectres de a-Si:H effectués par transmission, ainsi que des conclusions importantes que l'on peut en tirer.

5.4.1 Description générale des spectres

Les échantillons étudiés par transmission sont tous déposés sur un substrat de silicium cristallin. Le substrat de verre est en effet opaque sur une partie de la région spectrale étudiée.

La résolution utilisée est de 4 cm^{-1} , dans le but d'éviter les franges d'interférence causées par des réflexions multiples dans le substrat⁸⁸.

Nous avons effectué plusieurs spectres du substrat de silicium cristallin utilisé comme support pour nos échantillons. Ceux-ci permettront d'isoler les bandes du a-Si:H par simple soustraction de spectres. On remarque en observant la figure 5.3 l'absence de bande aux nombres d'onde plus élevés que 1200 cm^{-1} , de même qu'une diminution régulière de l'absorbance avec les nombres d'onde croissants dans cette région spectrale. Cette diminution régulière est due au phénomène de diffusion de la lumière dans l'échantillon. La loi de diffusion stipule en effet que théoriquement la diffusion totale est inversement proportionnelle à la quatrième puissance de la longueur d'onde⁹⁰.

On peut noter également la présence d'un important pic aux environs de 1110 cm^{-1} . Celui-ci est attribué à l'oxygène interstitiel dans la matrice cristalline, situé à 1106 cm^{-1} (10). Une structure importante entre 600 et 620 cm^{-1} est aussi présente, celle-ci est attribuée aux phonons dans le silicium cristallin(10).

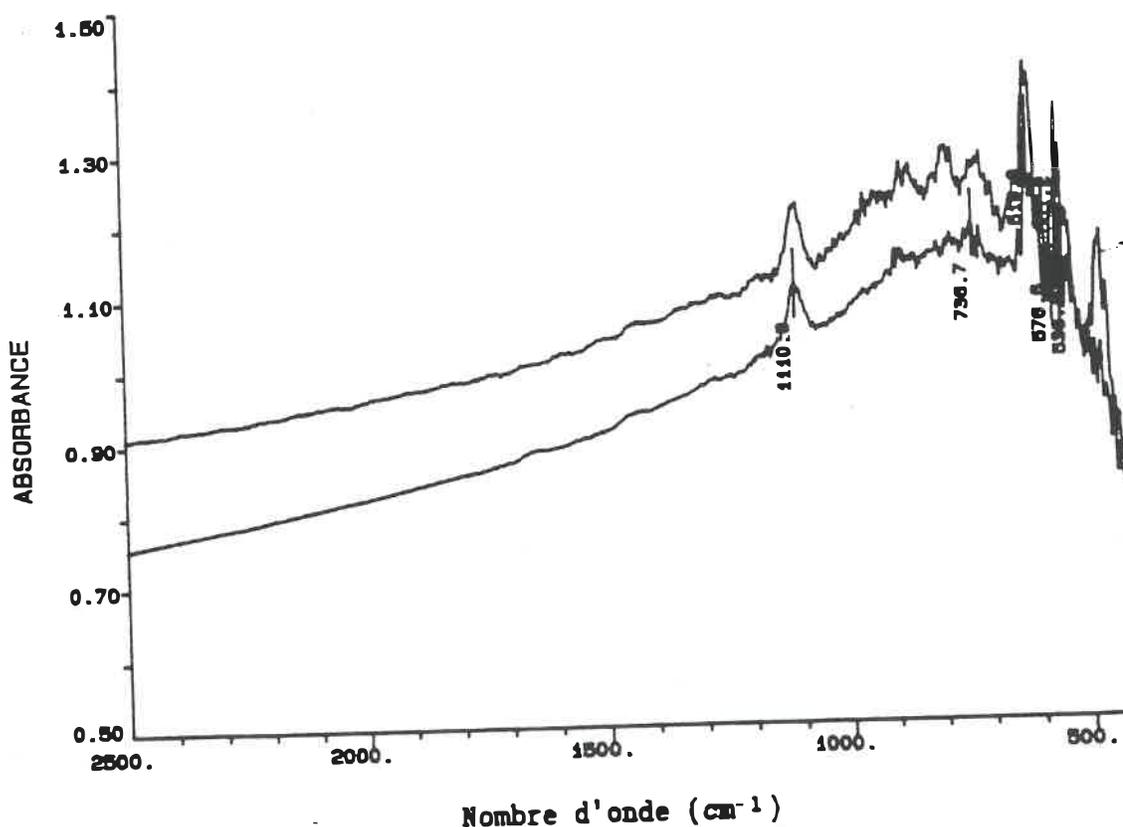


Figure 5.3 - Spectres en transmission de substrats de silicium cristallin.

La figure suivante montre un spectre de a-Si:H typique sur substrat de silicium cristallin effectué à l'aide du BOMEM DA3. Les spectres de a-Si:H sont dominés par deux bandes importantes (en plus des structures du substrat), comme on peut le constater à la figure 5.4. Une bande relativement étendue et régulière se retrouve près de 2015 cm^{-1} , elle est attribuée aux modes de valence longitudinale des sites Si-H_r.

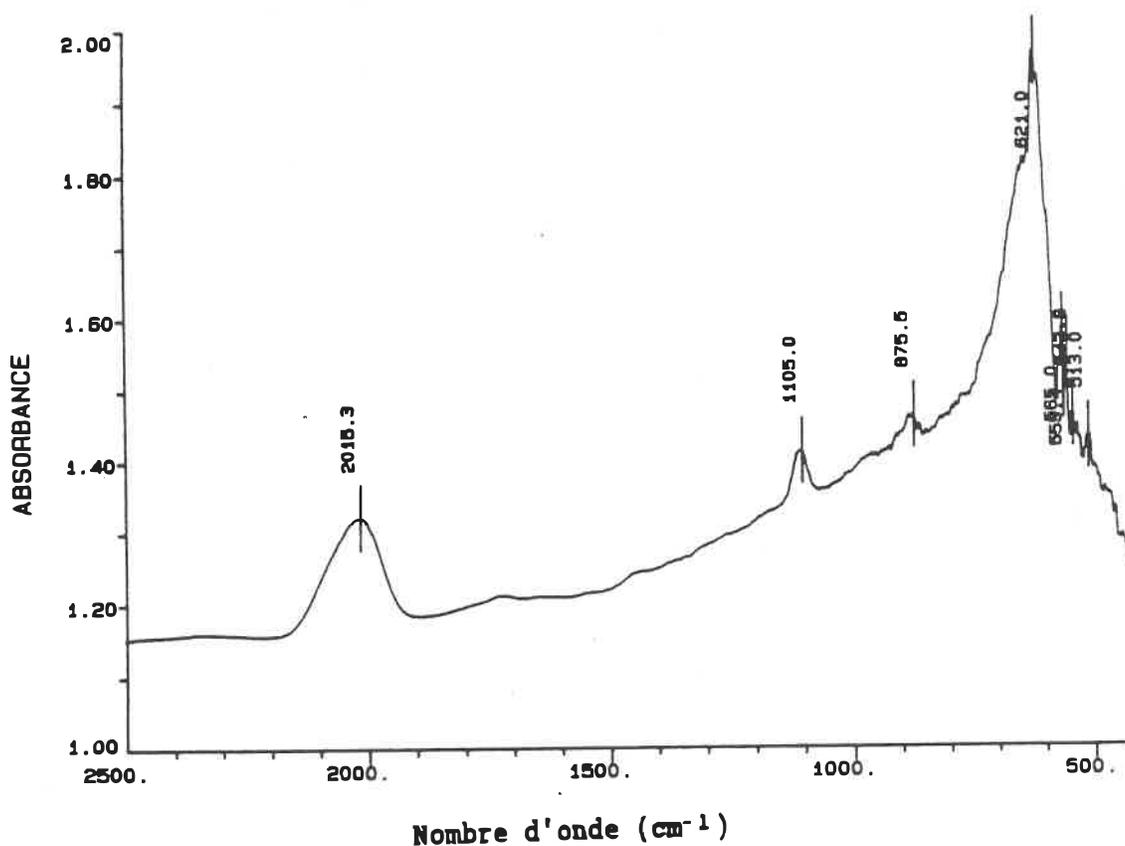


Figure 5.4 - Spectre en transmission du a-Si:H déposé sur substrat de silicium cristallin.

On note également une structure relativement intense aux environs de 620 cm^{-1} , nous attribuons cette structure à une combinaison des pics de balancement Si-H (640 cm^{-1}) et de phonons du substrat de c-Si ($\approx 607 \text{ cm}^{-1}$). On peut remarquer aussi la présence de deux pics (à 1105 et 875 cm^{-1}) causés par le substrat de c-Si.

5.4.2 Évaluation du coefficient β

La valeur réelle de l'absorption optique a été évaluée dans le but de déterminer si l'échantillon est optiquement opaque ou transparent (ou s'il se situe dans un cas intermédiaire). On pourra également comparer les valeurs obtenues avec celles de la littérature et aussi évaluer la concentration des sites Si-H_n.

Nous nous sommes servis d'un calcul relativement simple pour évaluer la valeur du coefficient d'absorption optique β . Nous avons en effet utilisé la loi de Beer-Lambert en ne tenant pas compte des réflexions aux interfaces. Cette loi donne l'expression de l'intensité de la lumière transmise en fonction de β et de l'épaisseur d de l'échantillon:

$$T = T_{ref} e^{-\beta d}$$

T_{ref} étant le spectre de la source.

Or les spectres mesurés contiennent deux contributions. Si on dénote β_s et β_e les coefficients d'absorption optique du substrat et de l'échantillon respectivement, on peut évaluer un spectre brut par l'expression:

$$T_{ech+sub} = T_{ref} \exp(-(\beta_e d_e + \beta_s d_s))$$

Si on veut isoler β_e , on doit effectuer un spectre du substrat, qui s'écrit

$$T_{sub} = T_{ref} \exp(-\beta_s d_s)$$

On isole donc β_e par les opérations suivantes:

$$(1) \quad -\ln \left| \frac{T_{ech+sub}}{T_{ref}} \right| + \ln \left| \frac{T_{sub}}{T_{ref}} \right| = \beta_e d_e$$

Le spectre résultant doit être ensuite corrigé par modification de la ligne de base, de façon à éliminer les effets de la diffusion. En effet le spectre obtenu par les opérations (1) montre une ligne de base (ou ligne de fond) non nulle hors des bandes d'absorption du a-Si:H. Or le coefficient d'absorption optique du a-Si:H hors des bandes d'absorption varie entre 0,2 et 2 cm^{-1} d'après Masson⁸. On doit donc corriger légèrement la ligne de base de façon à obtenir une

faible valeur de β hors des bandes d'absorption connues.

Connaissant l'épaisseur des échantillons, on peut ensuite évaluer les valeurs de la fonction $\beta_{\nu}(\sigma)$ à l'aide du spectre corrigé. Cette valeur n'est qu'un estimé, on devrait s'attendre à une valeur réelle un peu plus faible si on tient compte de la réflexion. La figure 5.5 présente une telle estimation du coefficient d'absorption.

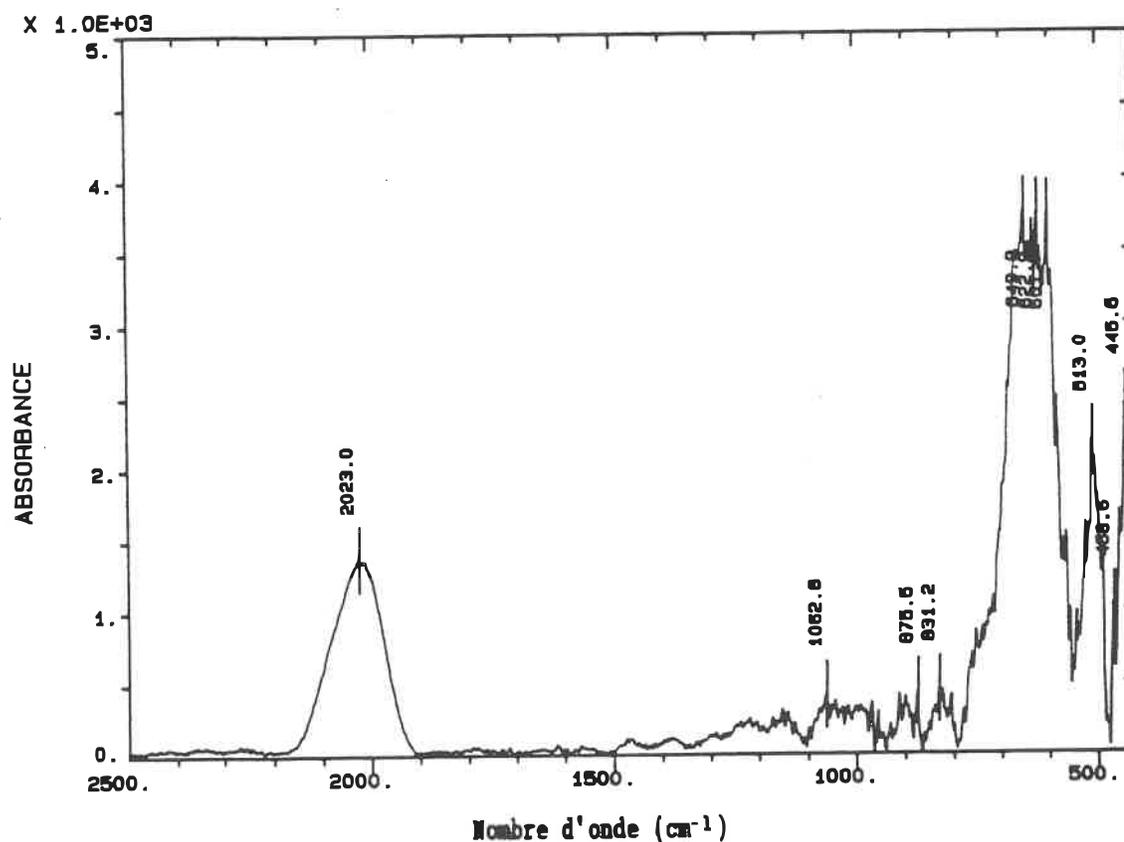


Figure 5.5 - Spectre de a-Si:H après correction de la ligne de base et de l'effet du substrat.

En connaissant la valeur réelle de la fonction $\beta(\sigma)$ on peut effectuer une déconvolution qui permet d'évaluer la densité N_s de liens Si-H selon la méthode présentée à la section 2.4.

5.4.3 Déconvolution

Dans le but de caractériser les types de sites présents dans nos échantillons ainsi que leur proportions relatives, on a procédé à une déconvolution de la bande de valence longitudinale des sites Si-H_x, située à 2000 cm⁻¹. Deux méthodes furent utilisées pour déconvoluer cette bande.

Une première méthode emploie une technique graphique ⁸⁹. La méthode graphique utilise l'hypothèse que chaque bande est symétrique et que la ligne de fond est linéaire et parallèle à l'axe des nombres d'onde. Cette méthode est simple et basée sur la symétrisation graduelle de chacune des bandes. La figure 5.6 présente le résultat d'une telle déconvolution.

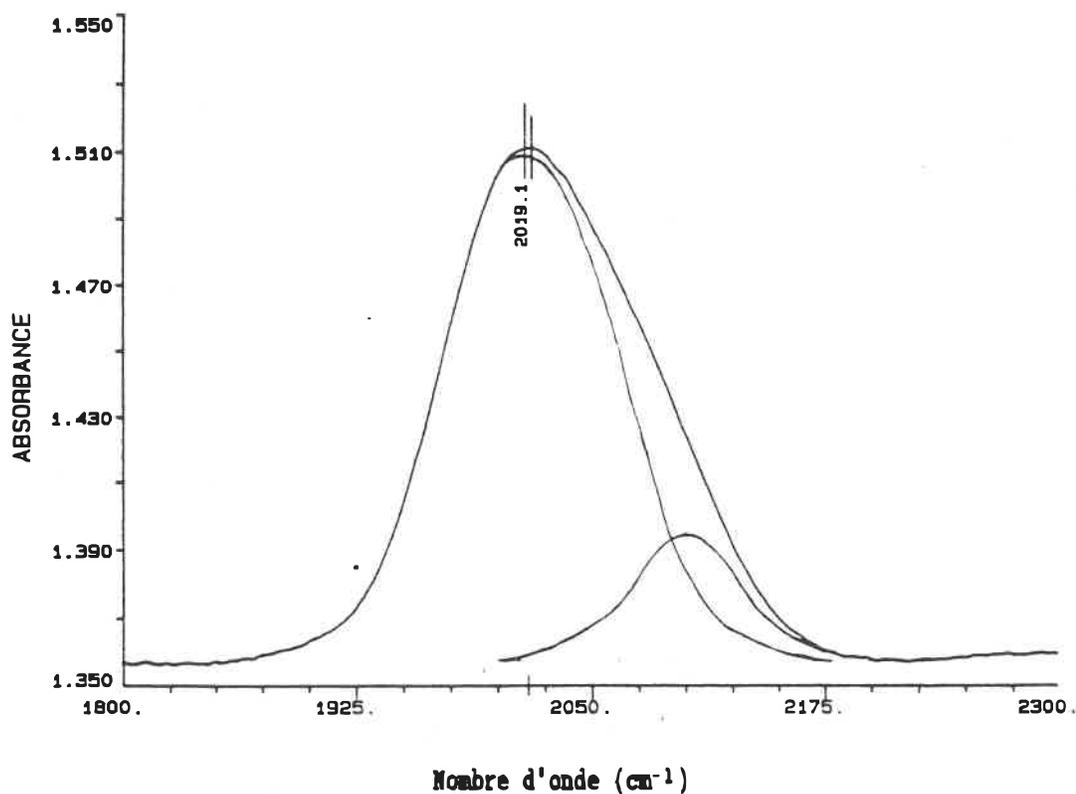


Figure 5.6 - Déconvolution de la bande de valence longitudinale par méthode graphique (visuelle).

On remarque que cette déconvolution décompose la bande Si-H_n des échantillons en une importante bande située à 2015 cm⁻¹ et en une autre bande située à 2100 cm⁻¹. L'aire sous chaque bande donne la proportion des sites correspondants par rapport à l'ensemble de tous

les sites Si-H_n . Une estimation des aires sous les bandes mène à la conclusion que 85% des sites Si-H_n sont constitués de liens Si-H et que les 15% restants sont des sites Si-H_2 et Si-H_3 . Ces proportions sont en accord avec les observations de Brodsky et al.¹⁰ selon lesquelles les échantillons produits à température élevée et à basse pression ont une majorité des sites Si-H_n sous forme de liens Si-H .

La seconde méthode de déconvolution consiste à générer une bande gaussienne aux environs de 2000 cm^{-1} et à optimiser les paramètres de celle-ci (largeur à mi-hauteur, intensité, etc.,) de façon à ce que la différence entre la bande expérimentale et la gaussienne générée donne une courbe résiduelle approchant une autre gaussienne centrée aux environs de 2090 cm^{-1} , valeur correspondant à celle des sites Si-H_2 . Cette seconde méthode n'est efficace que si on connaît d'avance la position des bandes présentes. La figure 5.7 présente deux déconvolutions effectuées par la méthode d'ajustement de courbes gaussiennes.

La première montre la déconvolution de la bande principale en une bande située à 2015 cm^{-1} (donc légèrement supérieure à la valeur théorique de 2000 cm^{-1}) et une autre située à 2090 cm^{-1} .

Cette déconvolution donne un résultat semblable à celui de la déconvolution visuelle (voir fig. 5.6). En calculant l'aire sous chaque bande on en déduit après cette opération qu'environ 75% des sites Si-H_n sont des liens Si-H et que les 25% restants sont constitués de sites Si-H_2 et Si-H_3 .

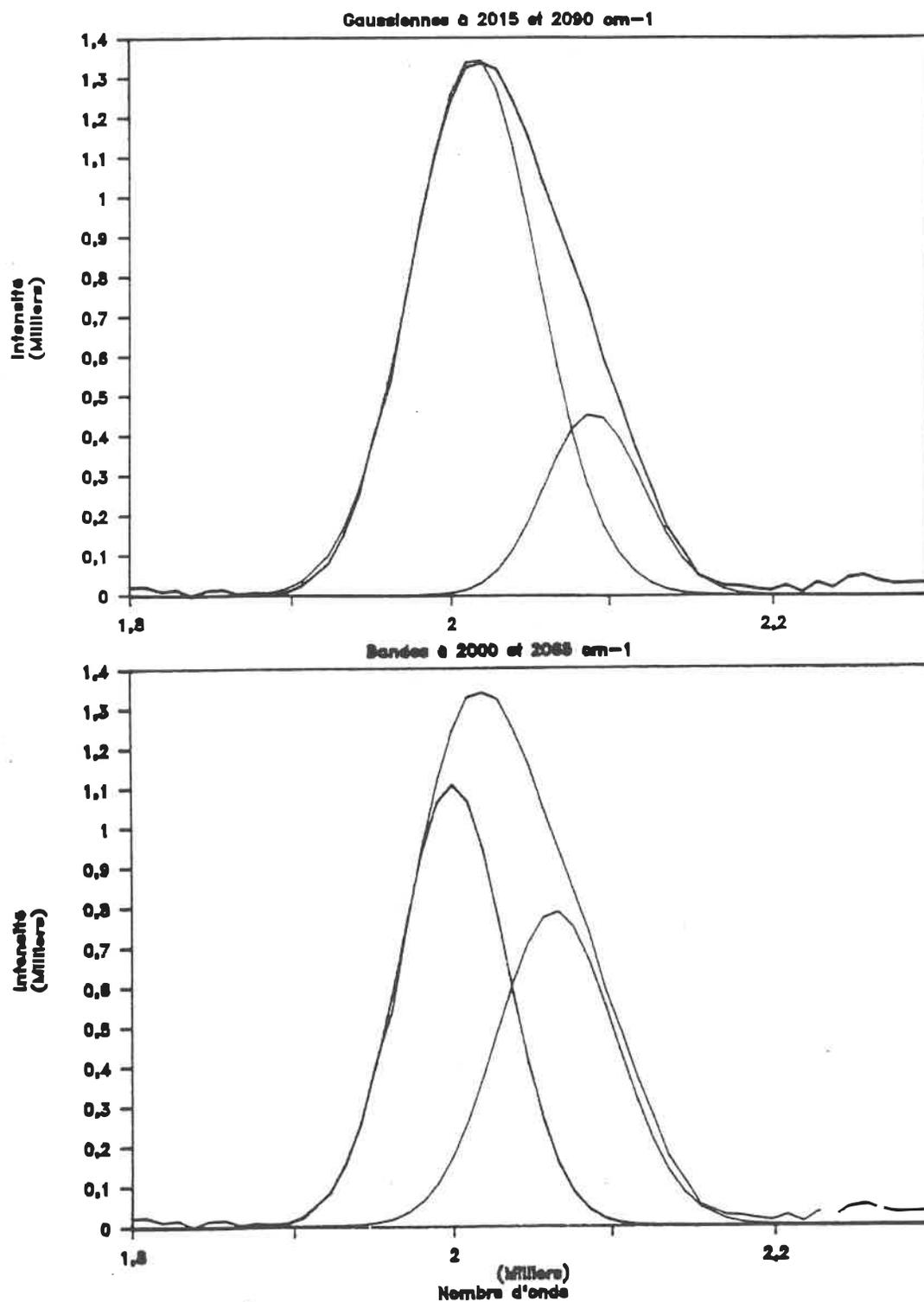


Figure 5.7 - Deux déconvolutions effectuées par ajustement de gaussiennes. a) 2015 et 2090 cm^{-1} et b) 2000 et 2065 cm^{-1} .

La seconde figure montre la déconvolution en une bande située à 2000 cm^{-1} (position théorique exacte pour les sites Si-H) et l'autre bande est située aux environs de 2065 cm^{-1} . Cette position est inférieure à la valeur théorique de 2090 cm^{-1} attribuée aux sites Si-H₂.

Dans ce cas la proportion de liens Si-H est évaluée à 60% et ainsi 40% des sites Si-H_n seraient des sites Si-H₂ et Si-H₃.

Dans tous les cas il nous a été impossible de bien ajuster deux bandes gaussiennes à 2000 et 2090 cm^{-1} , positions attendues pour les bandes de Si-H et Si-H₂.

Cependant on peut conclure que la déconvolution visuelle et la première déconvolution par ajustement de gaussienne offrent une bonne idée de la répartition des sites présents dans nos échantillons. En effet en comparant les paramètres de déposition de nos échantillons avec ceux d'échantillons semblables étudiés dans la littérature, on doit s'attendre à une nette prédominance des sites Si-H par rapport aux autres sites¹⁰ (voir section 2.3).

Le léger décalage observé de la bande Si-H (située aux environs de 2010 cm^{-1} au lieu de 2000 cm^{-1}) peut être causé par le processus de soustraction de la ligne de base.

Maintenant que l'on a effectué la déconvolution, on peut également se servir du calcul effectué en section 2.4 pour évaluer la densité du nombre de liens Si-H en utilisant l'absorption intégrée de la bande Si-H déconvoluée. Nous avons utilisé les résultats de la première déconvolution par ajustement de gaussienne pour les raisons que

l'on vient d'énumérer.

On a vu que N_s est proportionnel à l'absorption intégrée. On peut évaluer d'après Brodsky et al.¹⁰ la permittivité diélectrique de nos échantillons à environ 8. On trouve ainsi:

$$N_s = 1,66 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

Cette valeur est légèrement inférieure à celle trouvée par Brodsky et al. pour un échantillon (éch. #76)¹⁰ semblable aux nôtres (ils calculent $2,3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). Ceci correspond à une concentration en hydrogène située entre 14 et 24 % atomique.

5.4.4 Évolution des spectres du a-Si:H en transmission

Nous avons tenté de déterminer si l'illumination des échantillons de a-Si:H induisait des changements dans le spectre infra-rouge. La démarche expérimentale fut la suivante : un spectre était pris après recuit de l'échantillon. Le nombre d'interférogrammes coadditionnés était fixé à 2000, nombre suffisant pour assurer un bon rapport signal/bruit, et la résolution à 4 cm^{-1} . En conservant l'échantillon dans le porte-échantillon, on illuminait celui-ci pour une période de 30 minutes, puis on reprenait un autre spectre dans les mêmes conditions. On a ainsi illuminé les échantillons sur des périodes allant jusqu'à 30 heures.

Chaque spectre brut était ensuite normalisé par rapport au spectre initial de l'échantillon recuit, de façon à éliminer les effets

dûs aux fluctuations d'intensité de la source. Cette mesure s'avéra nécessaire puisque les fluctuations d'intensité (qui pouvait atteindre 4%) introduisaient des variations dans les spectres proportionnelles à l'intensité du spectre, donc donnaient faussement l'impression que les bandes d'absorption variaient avec l'illumination.

La figure 5.8 montre deux spectres bruts à deux étapes du processus d'illumination. La figure suivante montre l'effet de la normalisation sur la différence entre le deux spectres précédents.

Le processus de normalisation s'est effectué en multipliant le spectre brut à normaliser par une constante (près de 1) de façon à ce que l'intensité maximale de celui-ci soit égale à l'intensité du spectre de référence (état A).

Suite à cette normalisation, on a soustrait des spectres résultants le spectre brut de l'échantillon recuit. On obtient ainsi la variation de l'absorption entre deux spectres.

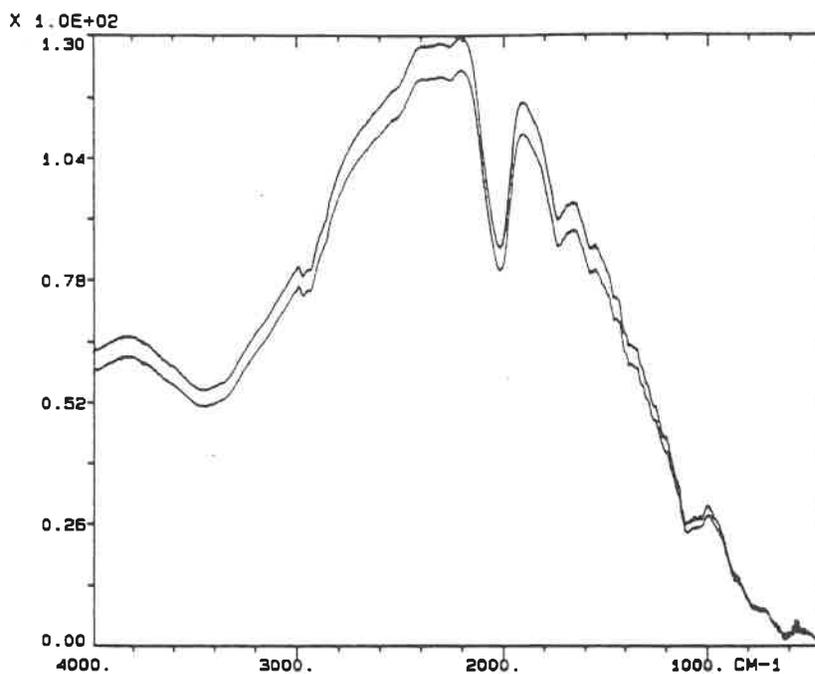


Figure 5.8 - Spectres brut de a-Si:H en transmission.
a) recuit ; b) après 20 heures d'illumination.

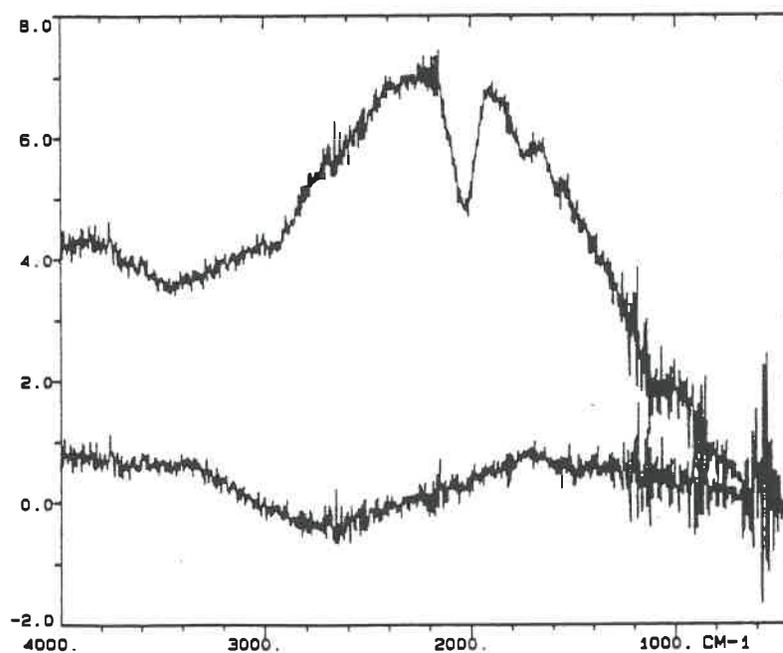


Figure 5.9 - Soustraction des spectres de la fig. 5.8.
a) sans normalisation ; b) soustraction après normalisation.

La fonction résultante d'un tel traitement présentait de faibles valeurs comparé aux spectres bruts. S'il y a variation de la fonction $\beta(\sigma)$ au cours du processus d'illumination, on doit s'attendre à observer sur le spectre de soustraction une bande reflétant ces changements. Or de tels changements significatifs dans l'intensité ou la forme de la bande d'absorption du Si-H_x à 2000 cm⁻¹ n'ont pas été décelés. S'il y a changement du coefficient β induit par l'illumination, il est du même ordre de grandeur que le bruit présent dans les soustractions de spectre. Ceci implique que les variations éventuelles du coefficient d'absorption β sont bien inférieures à 0,1%, soit des valeurs beaucoup plus faibles que celles suggérées par certains auteurs (Carlson et al.^{49,50}, Zhang et al.⁵¹).

La bande de balancement du Si-H (à 640 cm⁻¹) ne semble pas non plus montrer d'évolution, bien que la faible intensité de la source dans cette région spectrale ne permette pas de tirer de conclusion nette. En effet lorsque l'intensité de la source diminue, le niveau de bruit dans la soustraction des spectres augmente.

Ces résultats permettent de tirer la conclusion importante que les changements du coefficient β dans l'infra-rouge sont très faibles, s'il y en a. On obtient donc des résultats confirmant ceux de Fritzsche⁵² qui n'avait pas observé de variations dans le spectre infra-rouge du a-Si:H suite à une illumination intense.

5.5 Spectres photoacoustiques - Spectromètre NICOLET

La spectroscopie en transmission n'ayant montré aucune variation du spectre d'absorption du a-Si:H suite à une illumination, on doit s'attendre à un résultat semblable en photoacoustique, bien que cette technique puisse dans certains cas s'avérer plus sensible que la spectroscopie conventionnelle.

Deux modèles de spectromètres ont été utilisés avec la méthode photoacoustique. Les résultats obtenus avec chacun seront traités séparément.

Les premiers spectres photoacoustiques ont été effectués à l'aide du spectromètre NICOLET SX-170. On sait que celui-ci peut traiter des spectres photoacoustiques (pour des échantillons thermiquement épais) à l'aide d'un programme FORTRAN mis au point par Choquet⁷⁹.

5.5.1 Spectres de référence

Plusieurs spectres de référence furent d'abord obtenus à l'aide de diverses substances absorbantes. Une peinture de graphite a d'abord été utilisée comme matériau absorbant pour obtenir un spectre de référence. Les spectres obtenus avec cette peinture étaient sem-

blables au spectre de la source. Nous avons par après utilisé comme corps de référence une fine poudre de noir de carbone tassée. L'intensité obtenue à l'aide de ce matériau est beaucoup plus élevée qu'avec la peinture, en raison de sa nature poudreuse. Un spectre photoacoustique type de poudre noire est présenté à la figure 5.10.

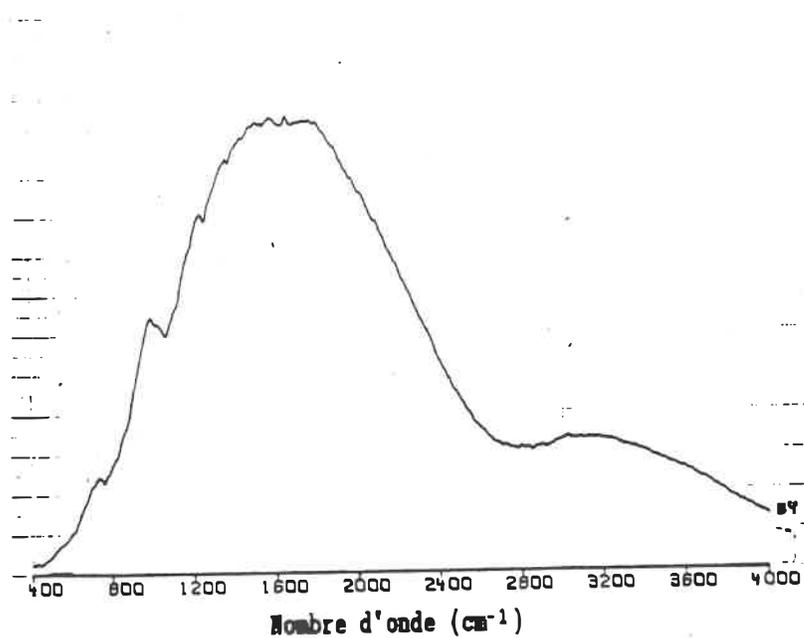


Figure 5.10 - Spectre photoacoustique de poudre noire (NICOLET).

Ce spectre de référence est essentiel pour normaliser les spectres de l'échantillon par rapport au spectre de la source infra-rouge. En effet sans normalisation l'intensité du signal à une longueur d'onde donnée dépend de l'intensité de la source. Il suffit donc de diviser le spectre brut par le spectre de poudre noire pour obtenir un spectre proportionnel à l'absorption.

5.5.2 Spectres du a-Si:H

Un grand nombre de spectres photoacoustiques ont été effectués. Plusieurs échantillons différents ont été utilisés, et chacun a subi un ou plusieurs cycles illumination-recuit. Les interférogrammes obtenus pour les échantillons déposés sur silicium cristallin étaient très peu intenses et assez bruités, et ce malgré une préamplification considérable de 80 dB et un facteur de gain interne supplémentaire égal à 4. Il a donc fallu utiliser un grand nombre de balayage (2000) de façon à augmenter le plus possible le rapport signal/bruit. Un nombre plus élevé de balayage ne s'est pas avéré avantageux en raison de l'allongement du temps de prise du spectre. Un spectre photoacoustique avec 2000 balayages prend environ 1 1/2 heure, et un temps plus long a tendance à favoriser les échanges gazeux entre la cellule et l'extérieur.

La figure 5.11 montre deux spectres photoacoustiques typiques de a-Si:H déposé sur silicium cristallin, obtenus à l'aide du NICOLET.

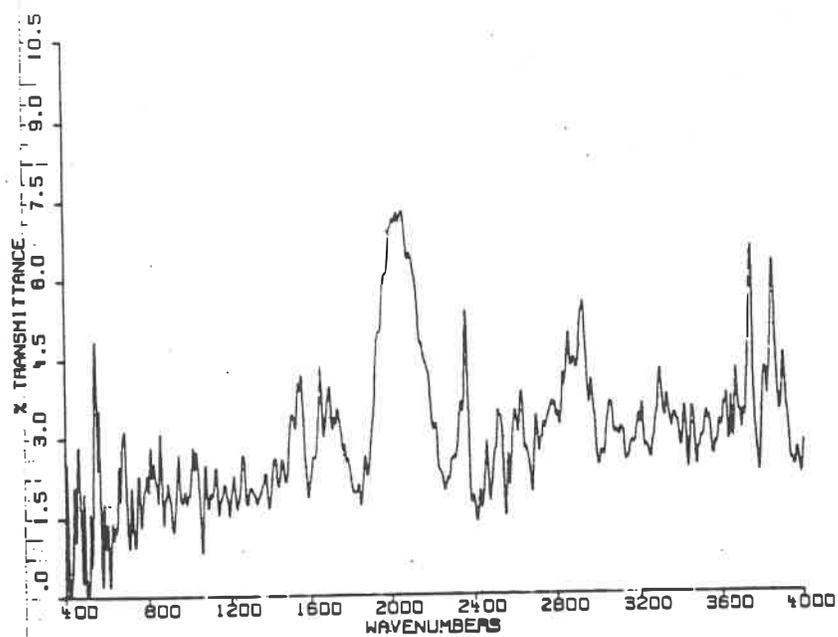
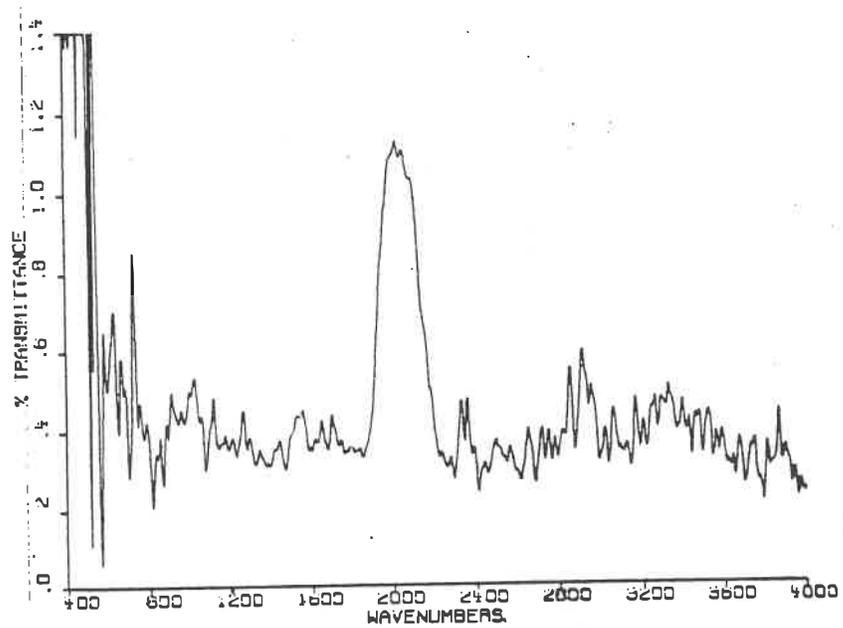


Figure 5.11 - Deux spectres photoacoustiques du a-Si:H déposé sur substrat de silicium cristallin (NICOLET).

Ces spectres sont préalablement divisés par le spectre de référence de poudre de noir de carbone, qui tient compte de l'intensité variable de la source. La vitesse minimale de déplacement du miroir disponible avec ce spectromètre, 0,14 cm/s, a été celle utilisée lors de tous nos spectres avec le NICOLET. En minimisant ainsi cette vitesse on augmente l'amplitude du signal, comme on l'a vu au chapitre précédent.

On peut remarquer d'abord que les spectres sont passablement bruités. Ce bruit de fond provient entre autres des ondes acoustiques parasites.

On voit que la bande dominante des spectres photoacoustiques du a-Si:H est la bande de valence longitudinale des sites Si-H_n, située aux environs de 2000 cm⁻¹. Sa forme et son intensité varient d'un spectre à l'autre, selon les conditions expérimentales. Sa largeur à mi-hauteur est également plus grande que celle mesurée sur les spectres en transmission. En effet la largeur à mi-hauteur de cette bande en transmission est d'environ 130 cm⁻¹ et en photoacoustique elle est d'environ 210 cm⁻¹. Ceci reflète la plus faible résolution des spectres photoacoustiques.

On note également sur la spectre b) la présence d'autres structures qui revenaient fréquemment sur les spectres. Les structures au voisinage de 1600 cm⁻¹ et de 3800 cm⁻¹ sont dues à la vapeur d'eau présente en trace dans la cellule. Le double pic à 2350 cm⁻¹ est celui caractéristique du CO₂. L'hélium étant un gaz possédant une grande diffusivité, les échanges gazeux entre la cellule et l'air

ambient n'ont pu être évités lors du transport entre le lieu de pompage (Polytechnique) et le lieu de la prise du spectre (Institut de Génie des Matériaux). Ceci explique la présence de vapeur d'eau et de CO_2 dans la cellule malgré l'étape de pompage et de remplissage de la cellule avec de l'hélium. L'étape de transport prenait environ 2 heures.

Pour les nombres d'onde inférieurs à 800 cm^{-1} la structure est variable et incertaine d'un spectre à l'autre. Cette instabilité provient de la faible intensité de la source dans cette région spectrale.

En ce qui concerne la bande à 2000 cm^{-1} , c'est la valeur très faible du signal photoacoustique qui semble induire ses variations en intensité. De nombreuses précautions ont pourtant été prises pour s'assurer que d'un spectre à l'autre les conditions expérimentales soient semblables. Nous nous sommes entre autres assuré que d'une expérience à l'autre les pressions d'hélium étaient similaires, que l'amplificateur fournissait un signal stable, que les flux d'azote étaient semblables. Les vibrations mécaniques ont été atténuées le plus possible par un système de coussin d'air placé sous la cellule. La position de la cellule dans le spectromètre a également été optimisé à chaque séance.

Malgré ces dispositions nous avons constaté que les spectres photoacoustiques effectués pour un échantillon donné (sans modification ou illumination) montraient des variations de forme et d'intensité (parfois près de 35%) de la bande de valence longitudinale Si-H_x ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$).

Après plusieurs cycles illumination-recuit, nous avons remarqué que l'évolution de la bande à 2000 cm^{-1} était irrégulière et non-reproductible d'un cycle à l'autre.

Des spectres avec les échantillons déposés sur substrat de verre ont également été effectués pour vérifier si les spectres photoacoustiques de tels échantillons se comportait de façon plus stable. La figure 5.12 montre trois spectres photoacoustiques de a-Si:H déposé sur verre pris avec le NICOLET.

Le signal mesuré est ici considérablement plus fort, ceci étant causé par la forte absorption optique du verre pour les nombres d'onde inférieurs à 1800 cm^{-1} . Malgré le fait que l'intensité globale des interférogrammes soit plus élevée pour ces échantillons, l'intensité des bandes d'absorption des sites Si-H_x montrent encore des signes d'instabilité. Les trois spectres de la figure précédente ont été effectués un à la suite de l'autre, pour un même échantillon. On peut remarquer que la bande à 2000 cm^{-1} n'a pas la même intensité d'un spectre à l'autre. Les conditions expérimentales étant les mêmes pour tous les spectres, on peut exclure les variables telles que température ambiante, variation de la pression atmosphérique ou position de la cellule comme étant la cause des variations d'intensité entre les spectres.

Il est également impossible d'établir une corrélation entre l'intensité des bandes Si-H_x et celles dues au verre, au CO₂ ou à la vapeur d'eau. Ces instabilités peuvent être causées, par exemple, par des variations du niveau de bruit ambiant, par des micro-fuites entre

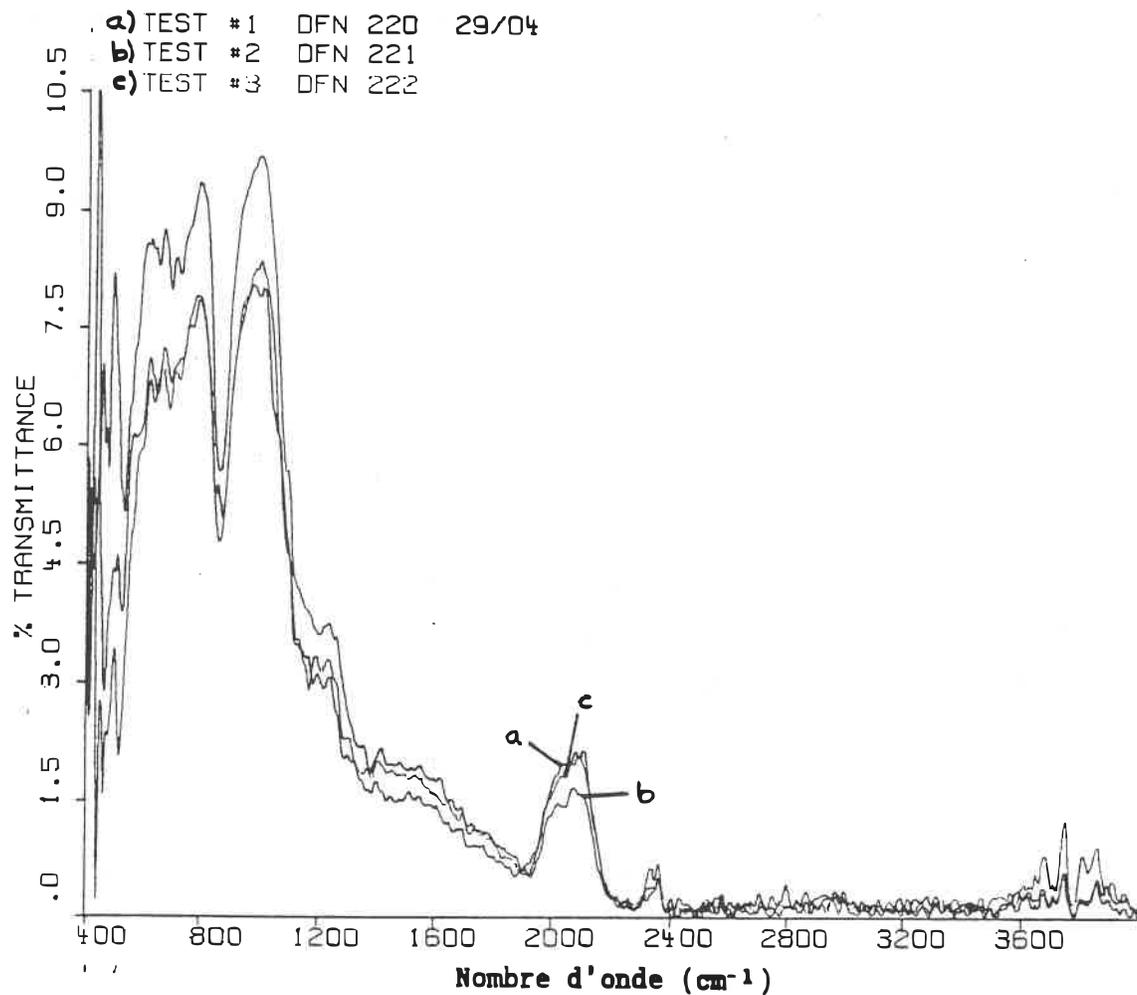


Figure 5.12 - Trois spectres photoacoustiques consécutifs de a-Si:H déposé sur substrat de verre (NICOLET).

la cellule et l'atmosphère, par des instabilités du préamplificateur utilisé à la limite de sa capacité d'amplification (80 dB) ou alors

par déplacement des maxima des interférogrammes d'un balayage à l'autre. Toujours est-il que ce problème fut persistant malgré les précautions mentionnées précédemment.

Il devient difficile avec de telles données de tirer des conclusions valables sur d'éventuelles faibles variations d'intensité des bandes d'absorption du a-Si:H. De plus le rapport signal sur bruit est beaucoup plus élevé que pour les spectres par transmission.

5.6 Spectres photoacoustiques - Spectromètre BOMEM

Un nouveau modèle de cellule photoacoustique fut utilisé pour effectuer les spectres à l'aide du spectromètre BOMEM DA3. Cette cellule a été conçue pour être plus étanche que celle utilisée avec le NICOLET, de façon à pouvoir opérer en mode évacué (sous vide partiel). De plus un circuit préamplificateur adapté à notre cellule par la compagnie BOMEM élimine la nécessité de faire appel à un amplificateur externe. Cependant ce système n'offre pour l'instant que la possibilité de prendre des spectres photoacoustiques en amplitude seulement, le logiciel n'ayant pu être modifié pour calculer la phase réelle et effectuer les corrections aux spectres. Nous ne pourrions donc faire une analyse quantitative précise sur ces spectres.

Le matériau employé pour les spectres de référence fut encore une fois la poudre de noir de carbone. Les spectres de référence photoacoustiques correspondaient bien aux spectres de la source effectués

en transmission.

Les différentes vitesses de déplacement du miroir ont été testées avec la poudre noire. On a vu au chapitre précédent que l'amplitude du signal photoacoustique augmente lorsque la fréquence de modulation de la lumière diminue et que cette fréquence est proportionnelle à la vitesse de déplacement du miroir mobile. Nous avons vérifié ceci expérimentalement avec la poudre noire pour diverses vitesses de miroir. Le résultat est présenté à la figure 5.13.

Les paramètres expérimentaux pour la prise de spectres de a-Si:H furent choisis, à l'aide d'essais et comparaisons, de façon à optimiser l'intensité du signal et sa stabilité. Les paramètres expérimentaux typiques d'un spectre sont donnés ci-dessous :

Nombre de balayages :	100
Vitesse de balayage :	0,05 cm/sec.
Résolution :	8 cm ⁻¹
Pression d'hélium :	env. 770 torrs
Mode d'opération :	évacué

Le nombre de balayage a été fixé à 100 puisque le fait d'augmenter ce nombre ne semblait pas diminuer significativement le rapport signal/bruit. De plus nous croyons que le signal avait tendance à diminuer en intensité avec le temps. En effet les échanges gazeux entre l'hélium de la cellule et le vide de l'enceinte de spectromètre sont inévitables et le signal a donc tendance à diminuer à

mesure que la pression dans la cellule diminue.

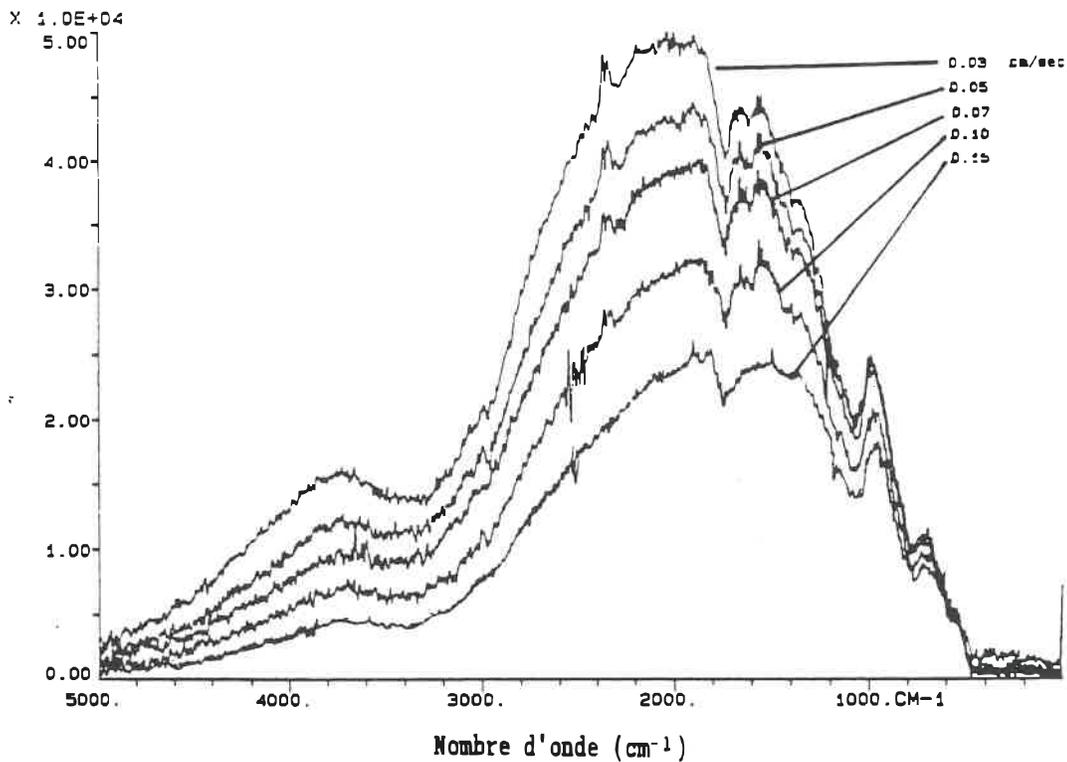


Figure 5.13 - Spectres photoacoustiques de poudre noire pour différentes vitesses de miroir (BOMEM).

La vitesse du miroir choisie; 0,05 cm/sec., a été préférée à des vitesses plus faibles. Bien que des vitesses réduites donnent théoriquement un signal plus fort, les instabilités de l'alignement du miroir et l'allongement du temps de prise du spectre désavantagèrent les vitesses plus faibles. Cette vitesse de miroir correspond à des fréquences de modulation situées entre 40 et 400 Hertz pour l'ensemble du domaine spectral étudié (400-4000 cm^{-1}).

Les échantillons de poudre noire et d'amiante ont donné des spectres photoacoustiques de bonne qualité, en raison de la nature poudreuse ou fibreuse de ces échantillons et de leur fort coefficient d'absorption optique.

Les échantillons de a-Si:H n'offrent malheureusement pas ces caractéristiques et l'interprétation des spectres n'en est que plus difficile. La figure 5.14 montre un spectre de a-Si:H déposé sur substrat de verre, après lissage du spectre. Celui-ci possédait en effet un rapport signal sur bruit relativement faible. On peut remarquer les mêmes éléments que sur les spectres photoacoustiques pris avec le NICOLET, c'est-à-dire les bandes du verre aux basses valeurs de σ , superposées aux bandes du a-Si:H.

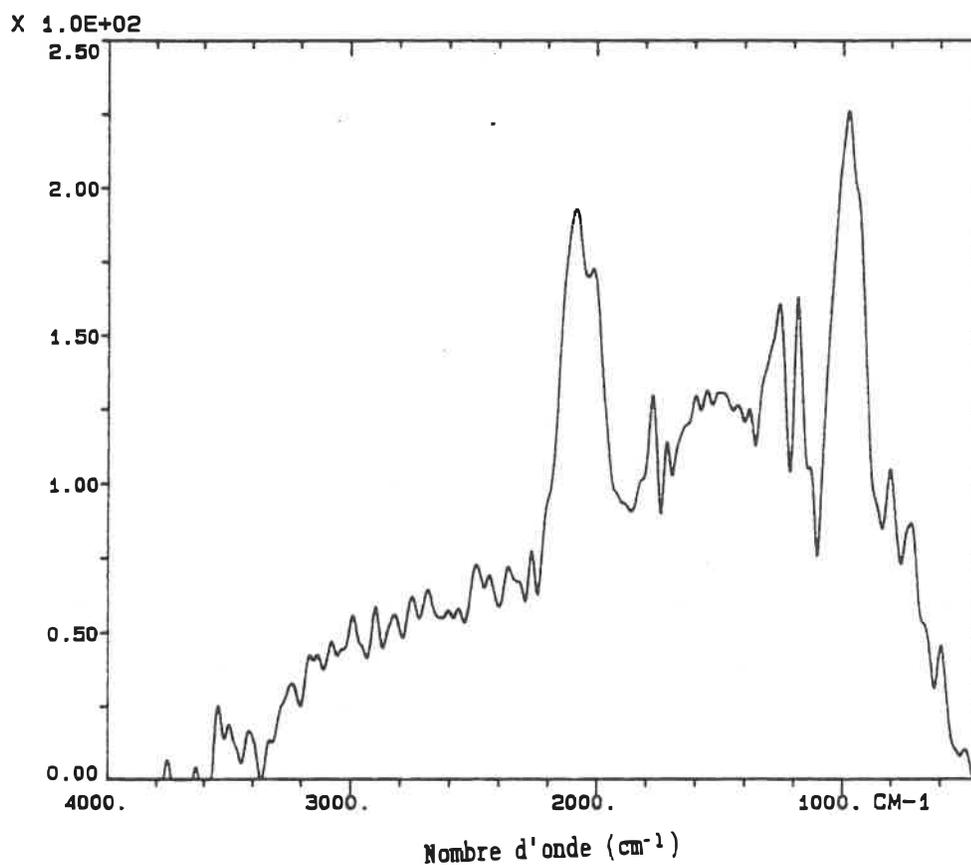


Figure 5.14 - Spectre photoacoustique de a-Si:H déposé sur substrat de verre.

Dans ce cas aussi les facteurs extérieurs pouvant influencer l'intensité des spectres photoacoustiques étaient autant que possible contrôlés et constants d'un spectre à l'autre. Ainsi la position de la cellule, la pression d'hélium et le temps de purge furent soigneusement contrôlés de façon à ce que ceux-ci influencent le moins possible les spectres.

Une fois encore, malgré ces précautions, la stabilité de l'intensité d'absorption des spectres ne fut pas celle souhaitée. Ceci ne nous permet pas de tirer de conclusion valable sur des variations éventuelles du coefficient β causées par illumination intense. Le rapport signal/bruit très faible des spectres du a-Si:H (de l'ordre de 2 seulement) explique en partie cette instabilité.

Ce faible rapport signal/bruit est dû à la faible intensité du signal photoacoustique généré par la couche mince par rapport au bruit ambiant et aux vibrations causées par la pompe mécanique. La faiblesse du signal photoacoustique créé est due à la faible valeur du coefficient d'absorption mais aussi et surtout à la faible épaisseur des échantillons, puisque la puissance de l'onde sonore dépend du produit βl .

Les spectres photoacoustiques n'ont pas apporté d'éléments nouveaux par rapport à ce que la spectroscopie par transmission nous permet de conclure. Les couches minces de a-Si:H sont des matériaux difficiles à étudier avec la méthode photoacoustique. Il serait possible d'obtenir de meilleurs résultats si une source infra-rouge beaucoup plus puissante était disponible. On pourrait également augmenter l'amplitude du signal en augmentant l'épaisseur des échantillons, mais il est douteux qu'une telle mesure se révèle suffisante pour compenser complètement la faiblesse du signal.

CONCLUSION

D'après ce qui précède, les spectres infra-rouge en transmission et par photoacoustique du a-Si:H ne montrent aucune variation suite à une illumination intense. Les spectres en transmission sont les plus stables et les moins bruités. La spectroscopie photoacoustique à transformée de Fourier se révèle peu efficace pour étudier les couches minces de a-Si:H.

Les spectres en transmission nous permettent de conclure que des changements éventuels de l'intensité d'absorption sont inférieurs à 0,1%; niveau de bruit après la soustraction des spectres. Ceci tend à confirmer les résultats de Fritzsche⁵² qui n'a également pas observé de variations notables dans le spectre infra-rouge du a-Si:H suite à une illumination. Les spectres en transmission nous ont néanmoins permis de caractériser les échantillons utilisés (coefficient d'absorption optique, déconvolution).

La photoacoustique s'est révélée moins efficace que la spectroscopie en transmission pour l'étude du a-Si:H en partie à cause de la faible épaisseur des couches minces et de leur faible absorption. Ceci combiné au fait de ne disposer que d'une source infra-rouge peu intense a entraîné la très faible intensité du signal photoacoustique généré. De plus l'instabilité de cette intensité rend difficile l'interprétation des données recueillies. Enfin des difficultés expérimentales (bruits acoustiques extérieurs, échanges gazeux entre

la cellule et l'atmosphère, etc.) ont également contribué à la piètre qualité des spectres photoacoustiques.

On peut conclure que s'il y a variation de l'absorption optique du a-Si:H dans l'infra-rouge suite à une illumination intense; cette variation doit être très faible et difficile à observer, en transmission comme par photoacoustique.

Il est en outre difficile de tirer une conclusion en faveur de l'un ou de l'autre des modèles de l'effet Staebler-Wronski présentés au chapitre trois, puisque l'absence de variation n'invalide pas un modèle plus qu'un autre.

BIBLIOGRAPHIE

1. N. Ashcroft et D. Mermin. Solid state physics. Philadelphie, Saunders college, p. 139, (1976).
2. S. Elliott. Physics of amorphous materials. New York, Longman, pp. 11, 174, 249, (1984).
3. R. Zallen. The physics of amorphous solids. New York, Wiley, pp. 12, 67, (1983).
4. M. Brodsky. Chapitre 1. Dans Amorphous semiconductors, éd. M. Brodsky, Berlin, Springer-Verlag (1979).
5. D. Allan et J. Joannopoulos. "Electronic and vibrationnal properties". Dans The physics of hydrogenated amorphous silicon, éd. J. Joannopoulos et G. Lucovsky, Berlin, Springer-Verlag (1981).
6. D. Adler et F. Shapiro. "Effective correlation energy of the dangling bond in amorphous silicon", Physica B 117, p. 932 (1983).

7. D. Adler. "Defects in amorphous semiconductors", J. Non-crystalline Solids 35-36, p. 819 (1980).
8. D. Masson. Etude spectrale de silicium amorphe hydrogene par spectroscopie FTIR (Thèse de maîtrise). Montréal, Ecole Polytechnique, (1985).
9. G. Lucovsky et W. Pollard. "Vibrational properties of amorphous alloys". Dans Amorphous semiconductors, éd. M. Brodsky, Berlin, Springer-Verlag (1979).
10. M. Brodsky, M. Cardona et J. Cuomo. "Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering", Phys. Rev. B 16, p. 3556 (1977).
11. G. Lucovsky, R. Nemanich et J. Knights. "Structural interpretation of the vibrational spectra of a-Si:H alloys", Phys. Rev. B 19, p. 2064 (1979).
12. E. Sacher. "Infrared investigations of hydrogenated amorphous silicon : 2. The existence of polysilane, $(\text{SiH}_2)_n$ ", Phil. Mag. B 51, p. 295 (1985).
13. G. Lucovsky. "Vibrational spectroscopy of hydrogenated amorphous silicon alloys", Solar Cells 2, p. 431 (1980).

14. E. Sacher. "Infrared investigations of hydrogenated amorphous silicon : 1. Inductive spectral shifts as predicted from monomer data", Phil. Mag. B 51, p. 295 (1985).
15. G. Lucovsky. "A structural interpretation of the infrared absorption spectra of a-Si:H:O alloys", Sol. En. Mat. 8, p. 165 (1982).
16. G. Lucovsky et W. Pollard. "Vibrational spectra of defects and alloy atom complexes in amorphous silicon films", Physica B 117-118, p. 865 (1983).
17. G. Lucovsky, J. Yang, S. Chao, J. Tyler et W. Czubytyj. "Oxygen-bonding environments in glow-discharge deposited amorphous silicon hydrogen alloy films", Phys. Rev. B 28, p. 3225 (1983).
18. A. Oates et M. Stavola. "Infrared spectrum of oxygen in silicon", J. Appl. Phys. 61, p. 3114 (1987).
19. M. Cardonna. "Vibrational spectra of hydrogen in silicon and germanium", Phys. Stat. Sol. 118, p. 463 (1983).
20. D. Staebler et C. Wronski. "Reversible conductivity changes in discharge produced amorphous Si", Appl. Phys. Lett. 31, p. 292 (1977).

21. M. Stutzmann, W. Jackson et C. Tsai. "Light-induced metastable defects in a-Si:H : A systematic study", Phys. Rev. B 32, p. 23 (1985).
22. H. Dersch, J. Stuke et J. Beichler. "Light-induced dangling bonds in a-Si:H", Appl. Phys. Lett. 38, p. 456 (1981).
23. D. Staebler et C. Wronski. "Optically induced conductivity changes in discharge produced a-Si:H", J. Appl. Phys. 51, p. 3262 (1980).
24. H. Dersch, L. Schweitzer et J. Stuke. "Recombination processes in a-Si:H : Spin-dependent photoconductivity", Phys. Rev. B 28, p. 4678 (1983).
25. J. Jang et C. Lee. "Temperature dependent light-induced conductivity changes in a-Si:H", J. Appl. Phys. 54, p. 3943 (1983).
26. J. Shirafuji, K. Shirakawa et S. Nagata. "Dangling bond creation in a-Si:H by light-soaking", Jap. J. Appl. Phys. 25, p. L634 (1986).

27. Z. Smith et W. Wagner. "Intrinsic dangling bond density in a-Si:H", Phys. Rev. B 32, p. 5510 (1985).
28. J. Bullo, M. Galin, M. Gauthier, B. Bourdon et Y. Catherine. "Photo-induced changes in the coefficient of the temperature dependence of the Fermi level in GD a-Si", J. Phys. 43, p. 1419 (1982).
29. O. Panwar, P. Dixit, R. Bhattacharyya et V. Shah. "Light-induced conductivity changes in a-Si:H films prepared in cascade glow discharge reactors", Thin Solid Films 135, p. 165 (1986).
30. D. Carlson et C. Wronski. "Amorphous silicon solar cells Chap. 10". Dans Amorphous semiconductors, éd. M. Brodsky, New York, Springer-Verlag (1979).
31. W. Jackson et M. Thompson. "The effects of band bending on the photoconductivity in a-Si:H", Physica B 117-118, p. 883 (1983).
32. M. Kumeda, H. Yokomichi, A. Morimoto et T. Shimizu. "Light-induced effects and their annealing behavior in a-Si:H", Jap. J. Appl. Phys. 25, p. L654 (1986).

33. K. Morigaki et M. Yoshida. "Gap states in a-Si:H : the origins of the light-induced ESR and the low energy luminescence", Phil. Mag. B 52, p. 289 (1985).
34. P. Taylor et W. Ohlsen. "Optical instabilities and localized electronic states in hydrogenated amorphous silicon", Solar Cells 9, p. 113 (1983).
35. C. Lee, W. Ohlsen, P. Taylor, H. Ullal et G. Ceasar. "Dependence of the metastable optically-induced ESR in a-Si:H on temperature and power". Dans Optical effects in amorphous semiconductors, éd. P. Taylor et S. Bishop, New York, AIP Press (1984).
36. C. Lee, W. Ohlsen, P. Taylor, H. Ullal et G. Ceasar. "Kinetics of the metastable optically induced ESR in a-Si:H", Phys. Rev. B 31, p. 100 (1985).
37. M. Stutzmann, W. Jackson et C. Tsai. "Light-induced metastable defects in a-Si:H", J. Non-crystalline Solids 77-78, p. 363 (1985).
38. M. Stutzmann, W. Jackson et C. Tsai. "Annealing of metastable defects in a-Si:H", Phys. Rev. B 34, p. 63 (1986).

39. K. Morigaki, I. Hirabayashi, M. Nakayama, S. Nitta et K. Shimakawa. "Fatigue effect in luminescence of glow discharge a-Si at low temperature", Sol. St. Comm. 33, p. 851 (1980).
40. J. Pankove et J. Berkeyheiser. "Light-induced radiative recombination centers in a-Si:H", Appl. Phys. Lett. 37, p. 705 (1980).
41. S. Oguz, D. Anderson, W. Paul et H. Stein. "Reversible changes in the oscillator strengths of Si-H vibrations in a-Si:H induced by He⁺ ion bombardment", Phys. Rev. B 22, p. 880 (1980).
42. A. Skumanich, N. Amer et W. Jackson. "Effects of dopants and defects on light-induced metastable states in a-Si:H", Phys. Rev. B 31, p. 2263 (1985).
43. N. Amer, A. Skumanich et W. Jackson. "The contribution of the SWE to gap-state absorption in a-Si:H", Physica B 117-118, p. 897 (1983).
44. S. Yamasaki, N. Hata, T. Yoshida, H. Oheda, A. Matsuda, H. Okushi et K. Tanaka. "Annealing studies on low optical absorption of GD a-Si:H using photoacoustic spectroscopy", Journal de Physique, Colloque C4, Supplement no 10 42, pp. C4-297 (1981).

45. S. Yamasaki, H. Okishi, A. Matsuda, H. Oheda, N. Hata et K. Tanaka. "Determination of the optical constants of thin films using photoacoustic spectroscopy", Jap. J. Appl. Phys. 20, p. L665 (1981).
46. S. Yamasaki, H. Oheda, A. Matsuda, H. Okushi et K. Tanaka. "Gap-state profiles of a-Si:H deduced from below-gap optical absorption", Jap. J. Appl. Phys. 21, p. L539 (1982).
47. W. Jackson et N. Amer. "Direct measurement of gap-state absorption in a-Si:H by photothermal deflection spectroscopy", Phys. Rev. B 25, p. 5559 (1982).
48. D. Han, C. Qui et W. Wu. "Photo-induced reversible change of topological disorder in a-Si:H", Phil. Mag. B 54, p. L9 (1986).
49. D. Carlson. "Effects of prolonged illumination of the properties of a-Si:H", Sol. En. Mat. 8, p. 129 (1982).
50. D. Carlson, A. Moore, D. Szostack, B. Goldstein, R. Smith, P. Zanzucchi et W. Frenchu. "Light-induced effects in amorphous material and devices", Solar Cells 9, p. 19 (1983).

51. P. Zhang, C. Tan, Q. Zhu et S. Peng. "Light-induced optical absorption changes in sputtered hydrogenated amorphous silicon", *J. Non-crystalline Solids* 59-60, p. 417 (1983).
52. H. Fritzsche, J. Kakalios et D. Bernstein. "Search for reversible light-induced changes in the Si-H absorption bands of a-Si:H". Dans *Optical Effects in Amorphous Semiconductors*, éd. P. Taylor et S. Bishop, New York, AIP Press (1984).
53. C. Hong et H. Hwang. "Evidence of light-induced bond breaking in a-Si:H", *Appl. Phys. Lett.* 49, p. 645 (1986).
54. C. Hong et H. Hwang. "Reversible structural changes in discharge produced a-Si", *J. Appl. Phys.* 61, p. 4593 (1987).
55. P. Schade. Chapitre 11; Dans *Semiconductors and semi-metals*, éd. J. Pankove, Orlando, Academic Press (1984).
56. J. Robertson. "Theory of defects in amorphous semiconductors", *J. Non-crystalline Solids* 77-78, p. 37 (1985).
57. H. Fritzsche. "Review of metastable defects in a-Si:H". Dans *Optical effects in amorphous semiconductors*, éd. P. Taylor et S. Bishop, New York, AIP Press (1984).

58. M. Stutzmann, W. Jackson, A. Smith et R. Thompson. "Light-induced metastable defects in amorphous silicon: The role of hydrogen", Appl. Phys. Lett. 48, p. 62 (1986).
59. E. Eser. "Light-induced degradation and thermal recovery of the photoconductivity in a-Si:H", J. Appl. Phys. 59, p. 3508 (1986).
60. L. Mosley, M. Paesler et I. Shimizu. "Microscopic model of the SWE in intrinsic a-Si:H", Phil. Mag. B 51, p. L27 (1985).
61. L. Mosley, M. Paesler et I. Shimizu. "Microscopic model of the SWE", J. Non-crystalline Solids 77-78, p. 389 (1985).
62. D. Adler. "Defects in amorphous chalcogenides and silicon", J. Phys. 42, pp. C4-3 (1981).
63. R. Crandall. "Stebler-Wronski effect in a-Si:H". Dans Tetrahedrally bonded amorphous semiconductors, éd. D. Adler et H. Fritzsche, New York, Plenum Press (1985).
64. D. Adler. "Electronic correlations and transient effects in disordered systems", Sol. En. Mat. 8, p. 53 (1982).
65. D. Adler. "Origin of the photo-induced changes in a-Si:H", Solar Cells 9, p. 133 (1983).

66. D. Adler et F. Shapiro. "Effective correlation energy of the dangling bond in amorphous silicon", *Physica B* 117, p. 932 (1983).
67. H. Fritzsche. "Metastable defects in a-Si:H". Dans *AIP Conference proceedings Stability of amorphous silicon alloy material and devices*, éd. B. Stafford et E. Sabisky, New York, AIP (1987).
68. D. Adler. "Optical determination of the effective correlation energy of the dangling bond in a-Si:H". Dans *Optical effects in semiconductors AIP Proc. # 120*, éd. P.C. Taylor et S.G. Bishop, New York, AIP Press (1984).
69. H. Fritzsche. "Review of metastable defects in a-Si:H". Dans *Optical effects in amorphous semiconductors*, éd. P. Taylor et S. Bishop, New York, AIP Press (1984).
70. M. Wautelet, R. Andrew, M. Faily-Lovato et L. Laude. "Laser induced metastable states in amorphous semiconductors", *Journal de Physique, Colloque C4, Supplement no 10* 42, pp. C4-395 (1981).
71. R. Crandall. "Deep electron traps in a-Si:H", *Phys. Rev. B* 24, p. 7457 (1981).

72. R. Crandall. "Electronic properties of a-Si:H from measurements on devices", J. Phys. 42, pp. C4-413 (1981).
73. C. Tsai, J. Knights et M. Thompson. "'Clean' a-Si:H prepared in a UHV system", J. Non-crystalline Solids 66, p. 45 (1984).
74. C. Tsai, M. Stutzmann et W. Jackson. "The SWE in undoped a-Si:H: Its intrinsic nature and the influence of impurities". Dans Optical effects in amorphous semiconductors, éd. P. Taylor et S. Bishop, New York, AIP Press (1984).
75. A. Rosencwaig et A. Gersho. "Theory of the photoacoustic effect with solids", J. Appl. Phys. 47, p. 64 (1976).
76. F. McDonald et G. Westel. "Generalized theory of the photoacoustic effect", J. Appl. Phys. 49, p. 2313 (1978).
77. G. Busse et B. Bullmer. "Use of optoacoustic effect for rapid scan Fourier spectroscopy", Infrared physics 18, p. 631 (1978).
78. M. Rockley. "Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy of polystyrene films", Chemical Physics Letters 68, p. 455 (1979).

79. M. Choquet. Spectroscopie photoacoustique à transformée de Fourier : Nouvelle méthode d'analyse (thèse de maîtrise). Montréal, Ecole Polytechnique, (1985).
80. F. McDonald. "Three dimensionnal heat flow in the photoacoustic effect", Appl. Phys. Lett. 36, p. 123 (1980).
81. A. Mandelis, Y. Teng et B. Royce. "Phase measurements in the frequency domain photoacoustic spectroscopy of solids", J. Appl. Phys. 50, p. 7138 (1979).
82. B. Royce, Y. Teng et J. Enns. "Fourier tranform infrared photoacoustic spectroscopy of solids". Dans IEEE Ultrasonics Symposium, (1980).
83. B. Mongeau, G. Rousset et L. Bertrand. "Separation of surface and volume absorption in photothermal spectroscopy", Can. J. Phys. 64, p. 1056 (1986).
84. A. Bordeleau, G. Rousset et L. Bertrand. "Water detection in polymer dielectrics using photoacoustic spectroscopy", Can. J. Phys. 64, p. 1093 (1986).

85. A. Bordeleau, L. Bertrand et E. Sacher. "Photoacoustic infrared identification of N-Hn vibrations in hydrogenated amorphous silicon nitride", *Spectrochimica Acta* 43A, p. 1189 (1987).
86. G. Rousset, J. Monchalain et L. Bertrand. "Infrared photoacoustic spectrometer and data analysis for heterogenous or liquid samples", *Journal de Physique, Colloque C6, Supplement au no 10* 44, pp. C6-165 (1983).
87. D. Vidrine. "Photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy of solid samples", *Appl. Spect.* 34, p. 314 (1980).
88. M. Mehicic, M. Hazle, J. Mooney et J. Grasselli. "The routine use of FT-IR and Raman spectroscopy for solving non-routine problems in an industrial laboratory". Dans *Chemical, biological and industrial applications of infra spectroscopy*, éd. J. Durig, New York, Wiley (1985).
89. M. Horak et A. Vitek. Interpretation and processing of vibrational spectra. Toronto, Wiley-Interscience, p. 154, (1978).
90. M. Born et E. Wolf. Principles of optics. Oxford, Pergamon Press, p 661 et suiv., (1964).

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL



3 9334 00259867 8