

UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

THESE

Présentée par

Raymond N'guessan KRE

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE PARIS VI

spécialité : Physique des Solides

Sujet:

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE
ELECTRONIQUE DU SILICIUM AMORPHE PUR ET DU
SILICIUM AMORPHE HYDROGENE

Soutenu le 14 décembre 1993 devant le jury composé de:

Mme M.L. THEYE	Président
M. J. DIXMIER	Rapporteur
M. K. ZELLAMA	Rapporteur
M. J. LIVAGE	Examineur
M. C. SEBENNE	"
M. P. A. THOMAS	"

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) et toute ma reconnaissance va à Monsieur Claude SEBENNE qui m'a accepté dans ce laboratoire.

Je tiens à remercier Monsieur Pierre André THOMAS qui m'a initié à la physique des semiconducteurs amorphes et qui a dirigé ce travail et dont les avis et les critiques scientifiques m'ont permis d'avancer à chaque étape de cette étude.

Je tiens également à remercier Madame Marie-Luce THEYE pour les mesures d'optiques et de PDS qu'elle nous a permis d'effectuer dans son laboratoire et pour les échanges très enrichissants que j'ai pu avoir avec elle sur l'exploitation de ces mesures et la physique du silicium amorphe.

Je remercie très sincèrement Messieurs Jean DIXMIER et Kacem ZELLAMA qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail ainsi que Monsieur Jacques LIVAGE qui a accepté d'être membre du jury de soutenance.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Claude JULIEN pour les mesures d'infrarouge sur les échantillons de a-Si:H préparés au laboratoire ainsi qu'à Monsieur Yahya BOUNOUH pour les mesures de PDS sur les échantillons qui ont été étudiés.

Je remercie l'équipe de l'atelier de mécanique pour l'aide qu'elle m'a apportée dans la réalisation de certaines pièces.

Enfin tous mes remerciements vont vers tous ceux qui travaillent au laboratoire pour leur bienveillance à mon égard.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : ASPECTS GENERAUX DU SILICIUM AMORPHE	5
1 Le silicium amorphe pur	5
1.1 Structure atomique et défauts	5
1.1.1 Rappels sur la structure cristalline	5
1.1.2 Etat amorphe	5
1.2 Structure électronique	8
1.2.1 Structure électronique et désordre	8
1.2.2 Etats électroniques liés aux défauts de structure	12
1.2.3 Modèles de densité d'états du silicium amorphe pur	13
2 Le silicium amorphe hydrogéné	16
2.1 Rôle de l'hydrogène	16
2.2 Densité d'états électroniques	17
2.3 Variation du gap optique avec le désordre (Modèle de Cody)	18
2.4 Modèles de formation des défauts	20
2.4.1 Modèle de Stutzmann	20
2.4.2 Modèles d'équilibre thermique	22
CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES DE DEPOT ET DE CARACTERISATION	25
1 Préparation des couches	25
1.1 a-Si	26
1.2 a-Si:H	27
2 Absorption optique et densité d'états	31
2.1 La constante diélectrique complexe	31
2.2 Partie imaginaire de la constante diélectrique	32
2.2.1 Cas du semiconducteur cristallin	32
2.2.2 Cas du semiconducteur amorphe	33
2.3 Analyse du spectre d'absorption de a-Si:H	35
2.3.1 Zone de forte absorption (A)	36

2.3.2	Zone d'absorption exponentielle (B)	38
2.3.3	Zone de faible absorption (C)	39
3	Méthodes expérimentales	41
3.1	Mesures de transmission et de réflexion	42
3.2	La Spectroscopie de Déflexion Photothermique (PDS)	45
3.2.1	Principe de la méthode	45
3.2.2	Détermination du coefficient d'absorption optique	46
3.3	Caractérisation de la liaison Si-H par spectroscopie infrarouge	48
3.3.1	Rappels sur les différentes configurations de la liaison Si-H	48
3.3.2	Résultats expérimentaux et discussion	52
3.4	La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	61

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION SUR a-Si PUR 63

Introduction	63
1 Spectres d'absorption	63
2 Discussion	63
2.2	Modèle de densité d'états 65
2.1	Le gap optique 71
2.2	Densité d'états de défauts associés aux queues de bande 74
2.3	Variation du gap optique et avec le seuil d'Urbach 75
2.4	Densité d'états associés aux défauts de structure 78
2.5	Relation entre la densité de spins et le seuil d'Urbach 82
Conclusion	84

CHAPITRE IV : SILICIUM AMORPHE HYDROGENE 87

Introduction	87
1 Spectres d'absorption	87
2 Discussion	87
2.1	Le gap optique 89
2.2	La largeur de la queue d'Urbach 90
2.3	Densité d'états profonds 93
2.4	Variation du gap optique et avec le seuil d'Urbach 95
2.5	Relation entre la densité de spins et le seuil d'Urbach 98

CONCLUSION GENERALE	101
ANNEXE I : DETERMINATION DE L'INDICE DE REFRACTION, DE L'EPAISSEUR ET DU COEFFICIENT D'ABSORPTION	105
1 Région de faibles absorptions	106
2 Région de fortes absorptions	109
3 Calcul du coefficient d'absorption	109
ANNEXE II : ABSORPTION INFRAROUGE	110
1 Détermination du coefficient d'absorption	110
2 Détermination de la concentration d'hydrogène	111
REFERENCES	115

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La nature des états électroniques dans la bande interdite est un sujet important dans les matériaux amorphes tels que le silicium amorphe pur (a-Si) et le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). L'une des raisons de l'étude de la densité d'états électroniques vient du fait que les propriétés électroniques de a-Si:H sont utilisées dans la conversion de l'énergie solaire et dans plusieurs dispositifs électroniques. Notre compréhension des limitations dans la réalisation des applications, passe par la compréhension des effets induits par le désordre structural, et par l'action de l'hydrogène sur les états localisés du gap.

Cette étude porte sur deux types de matériau obtenus au laboratoire: le silicium amorphe pur et le silicium amorphe hydrogéné.

Le silicium amorphe pur contient un grand nombre de liaisons pendantes, de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} spins cm^{-3} (Thomas et al. 1978). Ces défauts se manifestent comme des pièges dans le gap de mobilité mais la position en énergie des états correspondant à ces défauts reste inconnue. Les queues d'états localisés près des bandes de valence et de conduction jouent également un rôle important dans les processus de recombinaison. La forte concentration de ces états localisés empêche l'utilisation de ce matériau en microélectronique. Son étude permet la compréhension de l'influence du désordre structural sur les propriétés électroniques. L'état du désordre structural dans ces couches est obtenu par recuit à différente température en ultra-vide.

L'incorporation de l'hydrogène permet de compenser les liaisons pendantes. Mais l'influence de l'hydrogène sur les propriétés électroniques est un sujet qui demeure toujours d'actualité. Les films de a-Si:H que nous avons utilisés ont été obtenus à partir d'une technique permettant d'incorporer l'hydrogène pendant la croissance du film. Ceci permet de faire varier la concentration d'hydrogène dans les couches sans faire de l'exodiffusion.

Dans ce travail nous essayons d'obtenir une image de la densité d'états à partir des mesures de transmission optique et de PDS dans les films de a-Si et de a-Si:H. Dans le cas de a-Si le coefficient d'absorption est calculé et comparé au spectre expérimental. Différentes approches sont examinées tant sur la densité d'états que sur la dépendance en énergie des éléments de matrice. Dans le cas de a-Si:H, l'exploitation des spectres a été faite à l'aide des méthodes classiques. La variation du gap optique et de la largeur du seuil d'Urbach est discutée suivant le modèle de Cody. Rappelons brièvement ce modèle: Cody et al. (1981, 1984) ont proposé que les propriétés optiques du seuil d'absorption des films a-Si:H pour lesquels la température de mesure et de recuit ont été variées, soient contrôlées par le désordre du réseau. En utilisant l'idée d'une équivalence entre le désordre thermique et le désordre structural, ces auteurs ont expliqué la relation linéaire entre le gap optique et la largeur du seuil exponentiel d'Urbach.

Des études faites ultérieurement sur des échantillons préparés par décomposition du silane, ont permis d'obtenir des résultats qui sont partiellement en accord avec le modèle de Cody. Moustakas et al. (1984) ont conclu qu'en plus du désordre structural et thermique, le désordre de composition est aussi important dans la détermination des propriétés optiques dans les alliages de a-Si:H.

La corrélation entre la densité de défauts et la largeur du seuil d'Urbach nous permettra de tester le modèle de Stutzmann pour nos échantillons. Ce modèle est basé sur la conversion des liaisons faibles en liaisons pendantes.

Le premier chapitre présente brièvement les propriétés générales de a-Si pur et de a-Si:H concernant la structure atomique, les défauts de structure et les modèles de densité d'états.

Le second chapitre est consacré à la méthode de préparation des couches en ultra-vide, aux notions théoriques nécessaires à l'analyse des propriétés optiques des semiconducteurs amorphes et aux méthodes de caractérisation expérimentales (mesures de transmission, PDS, infrarouge, RPE) ainsi qu'à la présentation des résultats de spectroscopie infrarouge dans nos échantillons de a-Si:H.

Le troisième chapitre est consacré à l'analyse et à la discussion des résultats obtenus pour a-Si pur tandis que le quatrième chapitre est consacré aux résultats optiques et à la discussion pour a-Si:H.

Enfin deux annexes ont été consacrées au calcul des constantes optiques et de l'épaisseur à partir des mesures de transmission et du coefficient d'absorption obtenu à partir des mesures d'infrarouge.

CHAPITRE I

ASPECTS GENERAUX DU SILICIUM AMORPHE

CHAPITRE I

ASPECTS GENERAUX DU SILICIUM AMORPHE

1 Le silicium amorphe pur

1.1 Structure atomique et défauts

1.1.1 Rappels sur la structure cristalline

Avant de rappeler la structure atomique du silicium amorphe, il convient de rappeler brièvement celle du silicium cristallin. Le silicium cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type diamant (figure 1.1). Chaque atome possède quatre plus proches voisins. La liaison Si-Si de type covalente, a une énergie de 2,5 eV et une longueur de 2,35 Å. La structure tétraédrique est imposée par une hybridation sp^3 des orbitales atomiques de chaque atome et l'angle entre deux liaisons est de $109,5^\circ$.

L'orientation relative de deux tétraèdres le long d'une liaison Si-Si est connue sous le nom d'angle diédral Φ . La position dite éclipsée correspond à $\Phi = 0^\circ$ tandis que celle dite enchevêtrée correspond à $\Phi = 60^\circ$. Dans la structure diamant, tous les angles diédraux sont en position enchevêtrée tandis que dans la structure wurtzite, (autre état dans lequel peut cristalliser le silicium) on retrouve la position éclipsée et la position enchevêtrée respectivement en proportion 1/3 et 2/3. Les deux structures (diamant et wurtzite) possèdent des anneaux à six atomes.

1.1.2 Etat amorphe

Dans les semiconducteurs amorphes tétracoordonnés, il y a perte de l'ordre à grande distance mais l'arrangement structural de base reste le tétraèdre comme dans le cristal. L'analyse comparée des fonctions de distribution radiale (FDR) du silicium amorphe et du silicium cristallin (Moss et Graczyk, 1970), permet de caractériser les

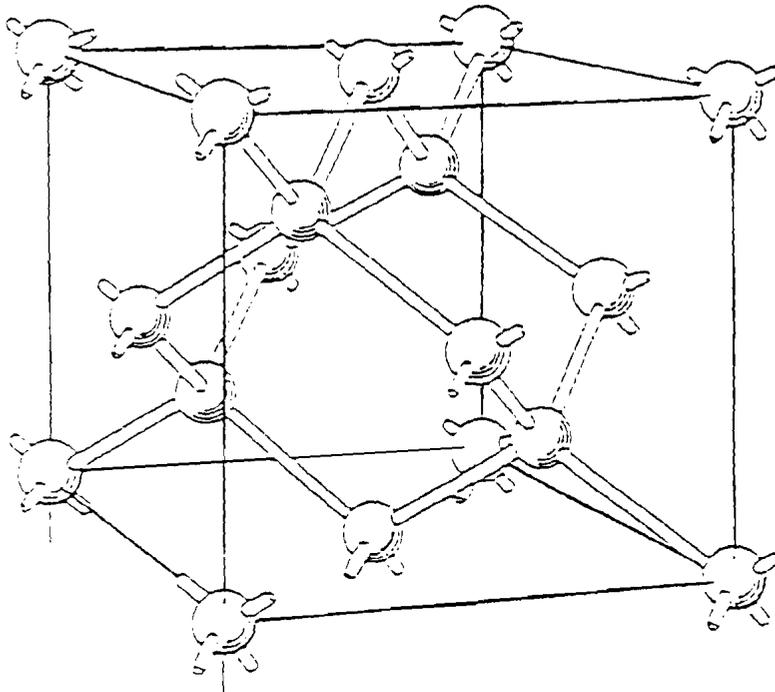


Figure 1.1 Structure atomique du silicium cristallin

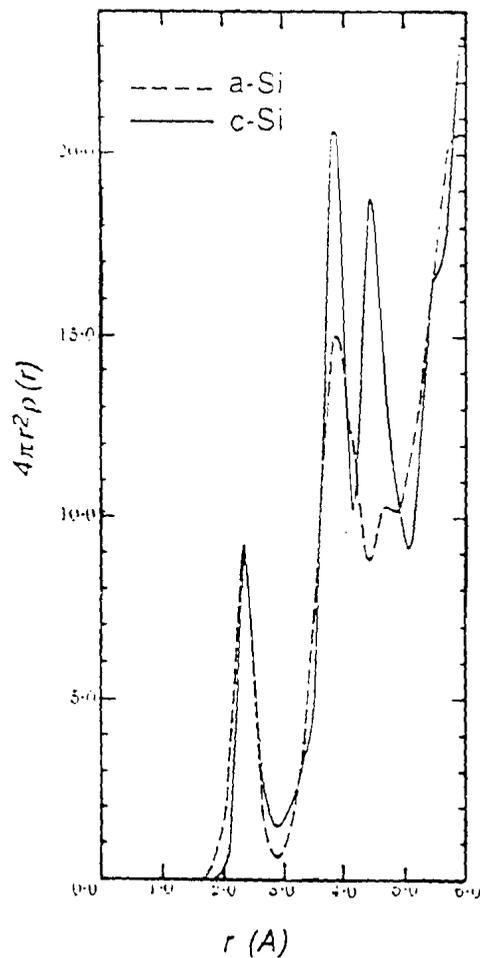


Figure 1.2 Fonction de distribution radiale du silicium amorphe et du silicium cristallin (Moss et Graczyk, 1970).

positions des atomes et la coordinence dans l'état amorphe (figure 1.2): la position et l'aire du premier pic du silicium amorphe sont sensiblement les mêmes que celles du cristal indiquant que l'arrangement tétraédrique est préservé. La position du second pic (3,8 Å), caractéristiques des seconds voisins, est également très voisine de celle du cristal. Son élargissement indique cependant une distorsion des angles de liaisons de l'ordre de 10° par rapport à l'angle du tétraèdre régulier (Moss et Graczyk, 1970). La variation des longueurs de liaisons reste faible et est de l'ordre de 1%. L'absence du troisième pic indique la perte de l'ordre à grande distance.

Nous pouvons distinguer dans les matériaux amorphes:

- Le désordre topologique introduit des anneaux à nombre impair d'atomes et se traduit par la perte de l'ordre à grande distance.
- Le désordre quantitatif qui accompagne le désordre topologique, est lié aux fluctuations des angles et des longueurs de liaisons.
- Le désordre diédral concerne l'arrangement des tétraèdres dans l'espace et représente la distribution des angles diédraux.
- Le désordre de composition se rencontre dans les composés ou alliages et se traduit par des fluctuations de la composition des espèces chimiques.

Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire la structure atomique du silicium ou du germanium amorphe. L'un des tout premiers est celui de Grigorivici et Manaila (1968). Ce modèle consiste en un mélange d'"amorphon" et de structure diamant dont la FDR s'approche assez bien des résultats expérimentaux. L'"amorphon" est constitué d'anneaux de cinq atomes dont les angles diédraux sont en position éclipsée. Ce modèle fut abandonné car les angles et les longueurs de liaisons sont respectivement sous-estimés et surestimés.

Le modèle du réseau aléatoire continu (Continuous Random Network: CRN) initialement proposé par Zachariasen pour SiO₂ (1932) fut repris par Polk et Boudreaux (1973) pour le silicium amorphe. Ce modèle donne une fonction de distribution radiale voisine de celle déterminée expérimentalement. Dans ce modèle, toutes les liaisons sont satisfaites avec une distorsion des angles de liaisons, une faible variation des longueurs

de liaisons et une distribution continue d'angles diédraux. D'autres modèles furent également proposés. Citons par exemple celui de Chaudari et al. (1972) qui suppose que la structure amorphe est constituée par des cristaux de très petites tailles. Cependant la fonction de distribution radiale obtenue à partir de ce modèle ne rend pas compte des résultats obtenus expérimentalement pour la même fonction de distribution radiale.

En réalité, le silicium et le germanium à l'état amorphe ne peuvent pas avoir une structure homogène où toutes les liaisons sont satisfaites. En effet les contraintes générées par la construction du réseau à partir du modèle CRN aléatoire, sont réduites de façon discontinue par la présence de liaisons pendantes (liaisons brisées), des liaisons "longues" (liaisons faibles) qui produisent des états localisés dans la bande. L'étude faite sur la structure, (Moss et Graczyk, 1970; Bean et Poate, 1980) montre l'existence de défauts tels que les pores (microcavités) qui entraînent une baisse de la densité atomique de l'ordre de 10 à 15% par rapport à celle des matériaux cristallins correspondants. Des études effectuées à l'aide des techniques telles que la microscopie électronique à balayage (Barna et al, 1977) et la diffraction des rayons X à faibles angles (Cargill, 1972) ont confirmé la présence des pores dans le silicium et le germanium amorphe pur.

L'influence du désordre structural et des défauts sur les états électroniques est examinée dans le paragraphe suivant.

1.2 Structure électronique

1.2.1 Structure électronique et désordre

Dans le silicium cristallin, la présence d'une périodicité atomique permet d'appliquer le théorème de Bloch pour caractériser les fonctions d'onde électroniques qui sont étendues à travers tout le cristal. Dans l'état amorphe, l'absence d'ordre à grande distance ne permet plus de décrire les fonctions d'onde comme des ondes de Bloch et par conséquent une description de la structure de bandes, de la forme $E(\mathbf{k})$ n'est plus

possible. Par contre, la densité d'états $N(E)$ qui représente le nombre d'états par unité de volume et par unité d'énergie est définie et peut être utilisée comme dans le cristal.

L'effet du désordre sur les états électroniques a été traité pour la première fois par Anderson (1958) qui donne quantitativement un critère sur la localisation de ces états. Le modèle utilisé par Anderson, est constitué par des puits de potentiel périodiques de profondeur variable, qui représentent les sites atomiques (figure 1.3b). Dans le cristal, l'arrangement périodique de puits de potentiel identiques conduit à l'existence d'une bande d'énergie de largeur B (figure 1.3a). Anderson considère l'existence d'un potentiel perturbateur sur chaque site atomique. Il en résulte alors une distribution de profondeur de puits dont la largeur est notée W (figure 1.3b). Anderson a montré que si le rapport W/B est supérieur à une valeur critique, alors tous les états électroniques deviennent localisés.

La notion de localisation des états électroniques par le désordre a été reprise par Mott (1970). En tenant compte des travaux d'Anderson, cet auteur a montré que la présence du désordre n'entraîne pas la localisation de tous les états des bandes de valence et de conduction mais que les états localisés sont séparés des états étendus par les énergies E_V et E_C appelés seuils de mobilité respectivement des bandes de valence et de conduction dont l'énergie $E_C - E_V$ permet de définir le gap de mobilité (Mott et Davis, 1979). Les travaux théoriques de Singh (1981), ont montré que le désordre dû à la variation des angles diédraux a une influence importante sur les états situés au sommet de la bande de valence tandis que le désordre topologique agit principalement sur les états situés à l'intérieur de la bande de valence et sur les états du bas de la bande de conduction.

La forme exponentielle des queues d'états localisés des bandes de valence et de conduction rapportée dans la littérature, a été montrée théoriquement par Soukoulis et al., (1984). Tout d'abord, Halperin et Lax (1967) ont montré que l'existence des puits de potentiel de largeur a dans lesquels le minimum de l'énergie cinétique est proportionnelle à c/a^2 , entraîne une densité d'états $N(E)$ de la forme suivante:

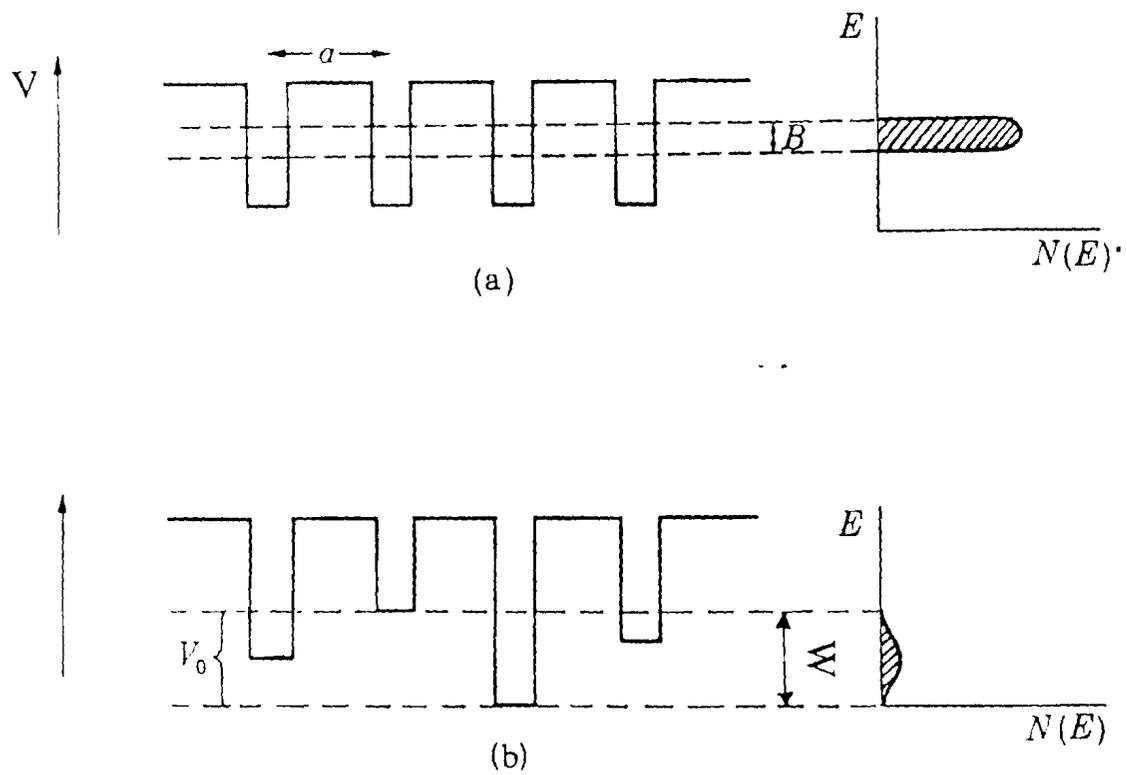


Figure 1.3 (a) Puits de potentiel dans le cristal et (b) Puits de potentiel dans l'amorphe selon le modèle d'Anderson.

$$N(E) \sim \exp[-\gamma |E|^{(2-d/2)}] \quad (1.1)$$

où γ est une constante et d la dimension de l'espace. L'énergie $|E|$ est mesurée à partir du bas de la bande de conduction. Dans l'espace à trois dimensions ($d=3$), $N(E)$ est en désaccord avec la forme exponentielle observée expérimentalement.

Soukoulis et al. modifient alors l'approche de Halperin et Lax en notant à partir des idées de localisation de Thouless (1977), que l'énergie de localisation en trois dimensions est donnée par:

$$\Delta E = Bg/a^3 N(E) \quad (1.2)$$

où $g \approx 1/\pi^3$ et $B = 2\pi^2 c \xi_0 N(E)$. ξ_0 est la valeur critique de la longueur de corrélation pour des fluctuations d'amplitude des états étendus. Ces auteurs montrent qu'en dimension trois ($d=3$), la densité d'états est précisément exponentielle, c'est à dire que $N(E)$ a la forme suivante :

$$N(E) \sim \exp[-(16c\xi_0/3\pi W^2 L^3) |E|] \quad (1.3)$$

où c est une constante qui dépend de la dimension de l'espace, L la longueur de corrélation des fluctuations du potentiel, et W^2 une grandeur liée au potentiel aléatoire. L'inverse de la pente dans l'expression (1.3) est donnée par:

$$E_0 = 3\pi W^2 L^3 / 16c\xi_0 \quad (1.4)$$

L'expression (1.4) montre clairement que E_0 dépend du désordre à travers le terme W^2 . Cette expression prévoit également que $E_0 \approx 10^{-2} W$. Un autre résultat important est la position de l'énergie E_1 (énergie en dessous de laquelle apparaît la variation exponentielle de la densité d'états localisés) par rapport à E_c . Soukoulis et al. montrent que $E_c - E_1$ est de

l'ordre de 10^{-1} W et le rapport $|E_1|/E_0 \approx 3,2-6,2$ en accord avec l'expérience (Cody, 1984).

1.2.2 Etats électroniques liés aux défauts de structure

Les liaisons brisées ou liaisons pendantes ("dangling bond") correspondent à des électrons dans les orbitales hybrides sp^3 qui n'ont pas contracté de liaison. Dans le silicium amorphe, la présence de ces électrons non appariés (spins), est mise en évidence par le signal de RPE, avec un facteur de Landé $g = 2.0055$ (Brodsky et al., 1969, 1970; Thomas et al., 1978). Les liaisons pendantes sont considérées comme étant situées sur les surfaces internes des pores ou des lacunes complexes (Brodsky et al., 1969) avec une densité de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} .

En évaporant du silicium sous incidence oblique, Thomas et Kaplan (1976) ont changé la porosité des films de a-Si mais la densité des spins reste pratiquement identique d'un film à l'autre. Comme cette procédure change l'aire des surfaces internes des pores dans les couches amorphes en changeant peu le nombre de spins, ces auteurs montrent qu'il n'existe pas une simple proportionnalité entre l'intensité du signal RPE et l'aire des surfaces internes. La densité de spins des échantillons de a-Si pur évaporés, recuits et mesurés en ultra-vide décroît régulièrement avec la température de recuit (Thomas et al., 1978) et devient nulle à la cristallisation contrairement aux premiers résultats de brodsky et al. (1969).

L'existence d'un autre type de défaut de coordination ("floating bond") a été proposé par Pantelides (1986-1988) pour expliquer une énergie de corrélation négative prédite par des calculs effectués par Bar-Yam et al. (1986) pour les films de a-Si et a-Si:H. Ce modèle est basé sur la mobilité des défauts et prévoit qu'un atome de Si peut former cinq liaisons avec cinq atomes plus proches voisins (centre T_5°). Selon son point de vue, l'existence des liaisons pendantes dans le réseau aléatoire continu décrivant la structure de a-Si, est suivie par la présence des "floating bond". Une liaison pendante (centre T_3°) peut migrer et se transformer continuellement en "floating bond" qui est

délocalisé sur cinq atomes voisins tandis qu'une liaison pendante est fortement localisée sur un seul atome. Il reste difficile de distinguer expérimentalement les "dangling bond" des "floating bond". Les résultats de mesures de RPE sur des films de a-Si:H, ont été expliqués par l'existence de ces deux types de défauts (Pantelides, 1986). Cependant des calculs théoriques plus récents effectués par Martin et Verges (1990) ont montré qu'il n'était pas possible de distinguer les floating bonds des dangling bonds sur la base des niveaux d'énergie qu'ils introduisent dans la bande interdite. Notre but n'est pas distinguer les "dangling bond" des "floating bond" à partir de nos mesures, mais les liaisons pendantes ("dangling bond") sont considérées comme étant les défauts de coordination les plus probables dans le silicium amorphe.

Dans les semiconducteurs amorphes, l'existence des liaisons pendantes se manifeste par l'apparition d'états profonds situés dans la bande interdite. Une liaison pendante peut contenir zéro, un ou deux électrons avec une charge positive, nulle ou négative. Les états correspondant, sont notés D^+ , D^0 ou D^- . Le niveau D^- est séparé du niveau D^0 par l'énergie de corrélation effective U (ou énergie de Hubbard). L'énergie supplémentaire qu'il faut fournir pour amener un second électron sur le site D^0 et former ainsi le niveau D^- , est une énergie de corrélation positive; c'est à dire que les états correspondant au niveau D^0 , sont situés en dessous des états correspondant au niveau D^- . Par contre, dans les composés chalcogénures où peu de centres paramagnétiques sont observés (Bishop et al., 1977), l'énergie de corrélation est négative. Le mécanisme proposé par Anderson (1958) est que deux électrons provenant de deux centres D^0 peuvent se mettre par paire pour créer deux centres chargés diamagnétiques D^+ et D^- .

1.2.3 Modèles de densité d'états du silicium amorphe pur

Plusieurs modèles sur la densité d'états dans le gap ont été proposés pour décrire la structure électronique dans a-Si pur à partir des travaux d'Anderson (1958) sur la localisation des états électroniques par le désordre. La figure 1.3 résume les aspects de ces modèles:

* Le modèle de Cohen et al. (1969) (modèle CFO) suppose que les fluctuations de potentiel dues au désordre sont assez importantes et introduisent alors des queues d'états localisés qui se recouvrent en fixant le niveau de Fermi au milieu du gap. Les seuils de mobilité séparent les états étendus des états localisés.

* Le modèle de Mott et Davis (1970) suppose également l'existence d'états localisés séparés des états étendus par les énergies E_v et E_c . Deux bandes d'états profonds situées vers le milieu du gap sont associées aux liaisons pendantes. Ce modèle établit alors une distinction entre les états dûs au désordre (queues d'états) et les états dûs aux défauts situés vers le milieu du gap qui peuvent être soit donneurs (E_γ) soit accepteurs (E_χ), c'est-à-dire simplement ou doublement occupés, et séparés par l'énergie de corrélation U (Mott, 1972).

Sur le plan expérimental, la distribution de la densité d'états dans le gap et du bord de la bande de valence dans le Si amorphe pur ou et le Ge amorphe a été l'objet de controverses. En effet, à partir des mesures de photoémission, Pierce et Spicer (1971) ont montré que la structure électronique ne présentait pas une queue d'états exponentielle tandis qu'auparavant Peterson et al. (1970) ont indiqué l'existence d'une queue d'états exponentielle de la bande de valence à partir des mesures de rendement de photoémission. L'existence d'une queue d'états a également été suggérée par Fischer et Erbudak (1971) en accord avec les travaux de Peterson et al. Des mesures d'effet de champ sur a-Si effectuées par Madan et al. (1976) montrent également une importante densité d'états à l'intérieur du gap.

Les mesures optiques effectuées sur a-Si pur (Brodsky et al., 1970) ont montré l'augmentation du gap optique et la diminution de l'indice de réfraction avec le recuit. Mais l'incertitude des mesures optiques à basse énergie ne permet pas de déduire la structure électronique. Le coefficient d'absorption optique obtenu à partir des mesures optiques et de PDS sur des films de a-Ge évaporés, après recuits (Theye et al., 1985) montre l'existence d'une queue d'absorption exponentielle et d'un épaulement à basse énergie.

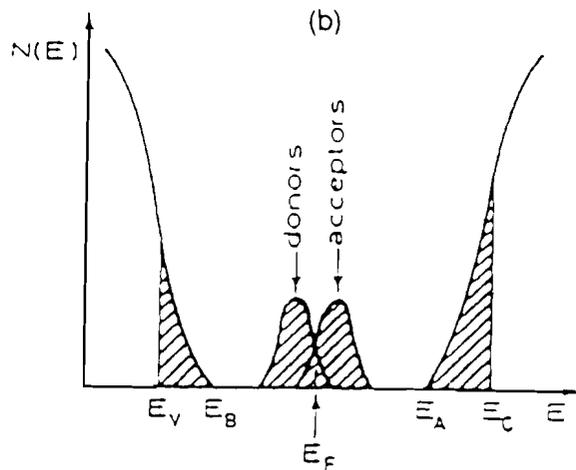
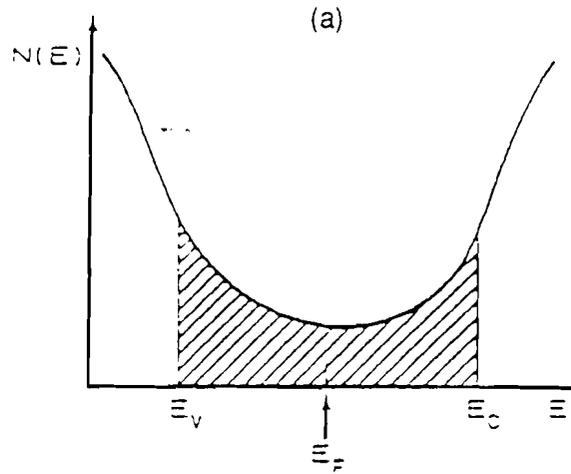


Figure 1.3 Modèles de densité d'états dans le gap des semiconducteurs amorphes:
 (a) modèle CFO (Cohen Fritzsche Ovshinsky)
 (b) modèle de Mott et Davis

2 Le silicium amorphe hydrogéné

2.1 Rôle de l'hydrogène

L'hydrogène introduit dans la couche pendant ou après dépôt, va se lier aux atomes de silicium et donner des états liants et antiliants respectivement dans les bandes de valence et de conduction. Une partie des liaisons pendantes sera "passivée" par l'hydrogène réduisant ainsi le signal RPE. La concentration des spins peut alors être réduite de 10^{19} cm^{-3} à environ 10^{15} à 10^{16} cm^{-3} . De nombreux travaux ont été effectués (Freeman et Paul, 1979; Cody, 1984; Bruyère et al., 1980) sur les changements dans la région du seuil d'absorption dans les films de a-Si:H. Les discussions ont porté sur le rôle de l'hydrogène dans ces changements. Ces études donnent généralement une corrélation du gap optique avec la concentration de l'hydrogène. Il a été établi (Bruyère et al., 1980) que l'hydrogène joue un double rôle: (1) l'effet d'alliage dû au remplacement des liaisons Si-Si (2,5 eV) par des liaisons Si-H (3,4 eV) plus fortes et (2) l'élimination ou à la reconstruction des faibles liaisons, permettant ainsi la relaxation du réseau. Ceci conduit à la réduction du désordre de la matrice. La relaxation du réseau qui résulte de la diminution des contraintes locales a été observée par Mosseri et al. (1979) en comparant les fonctions de distribution radiale de a-Si et de a-Si-H.

Les mesures de spectroscopie infrarouge révèlent la présence d'une bande d'absorption située à 2090 cm^{-1} généralement associée aux liaisons Si-H₂ dans les échantillons de a-Si:H préparés à basse température. La présence de cette bande indique également l'existence de microcavités (Jousse et al., 1985; Mahan et al., 1987; Danesh et al., 1990). La formation de ces complexes hydrogénés pourrait expliquer pourquoi la quantité d'hydrogène dans les couches dépasse considérablement la densité de spins présente dans a-Si pur. Il a été montré que la densité du matériau décroît avec la concentration de l'hydrogène (Freeman et Paul, 1979; Mahan et al., 1991). Knights et Lujan (1980) ont été les premiers à observer les structures colonnaires dans les échantillons de a-Si:H. Ces hétérogénéités sont généralement liées à des dépôts réalisés à

basse température de substrat. Elles sont la conséquence d'une croissance en amas de fortes densités séparés par des tissus connectifs de faibles densités, sièges de nombreux défauts.

Le rôle de l'hydrogène dans la matrice de a-Si est loin d'être complètement compris. Par exemple pour des films préparés par décomposition du silane, il a été montré que la dilution de l'hydrogène dans le plasma de SiH₄ entraîne une croissance cristalline plutôt qu'une croissance amorphe pour certaines température du substrat (Feng et al., 1992). Il a été établi la présence d'hydrogène moléculaire sous pression dans les microcavités (Boyce et Stutzmann, 1985; Chabal et Rakl, 1987). L'hydrogène introduit également des états anti-liants près du bas de la bande de conduction (Matsuda, 1983).

L'hydrogène joue un rôle important dans le mécanisme de la métastabilité des défauts photoinduite et thermique (Street et al 1987; 1988). En effet la dégradation des propriétés électroniques a été attribuée à la cassure de la liaison faible Si-Si (Stutzmann et al., 1985; Street et Winer, 1989).

2.2 Densité d'états électroniques

La distribution de la densité d'états dans le gap de a-Si:H non dopé a été beaucoup étudiée en utilisant plusieurs techniques: optique, spectroscopie de rendement de photoémission. La densité d'états obtenue par Winer et al. (1988) à l'aide de la spectroscopie de rendement de photoémission représentée sur la figure 1.5, s'étend sur près de 8 ordres de grandeur, est composée d'une bande de valence de forme linéaire observable entre 5,65 et 6,05 eV, d'une queue d'états de forme exponentielle avec une pente de 51 meV, et qui s'étend sur près de 2 ordres de grandeur et enfin d'une bande d'états centrée à 5 eV assimilée à une gaussienne présentant une largeur à mi-hauteur de 0,4 eV. La densité de défauts déterminée à partir de cette technique (environ $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) est plus élevée que celle déterminée par la PDS (environ 10^{16} cm^{-3}) pour des films de a-S:H non dopés préparés simultanément (Winer et Ley, 1987). Ceci indique que cette technique est sensible aussi bien aux états de volume qu'aux états de surface (Winer et

al., 1988). Une queue d'états de forme exponentielle de la bande de conduction a été rapportée par Winer et al., (1988) sur des échantillons de a-Si:H dopés au phosphore.

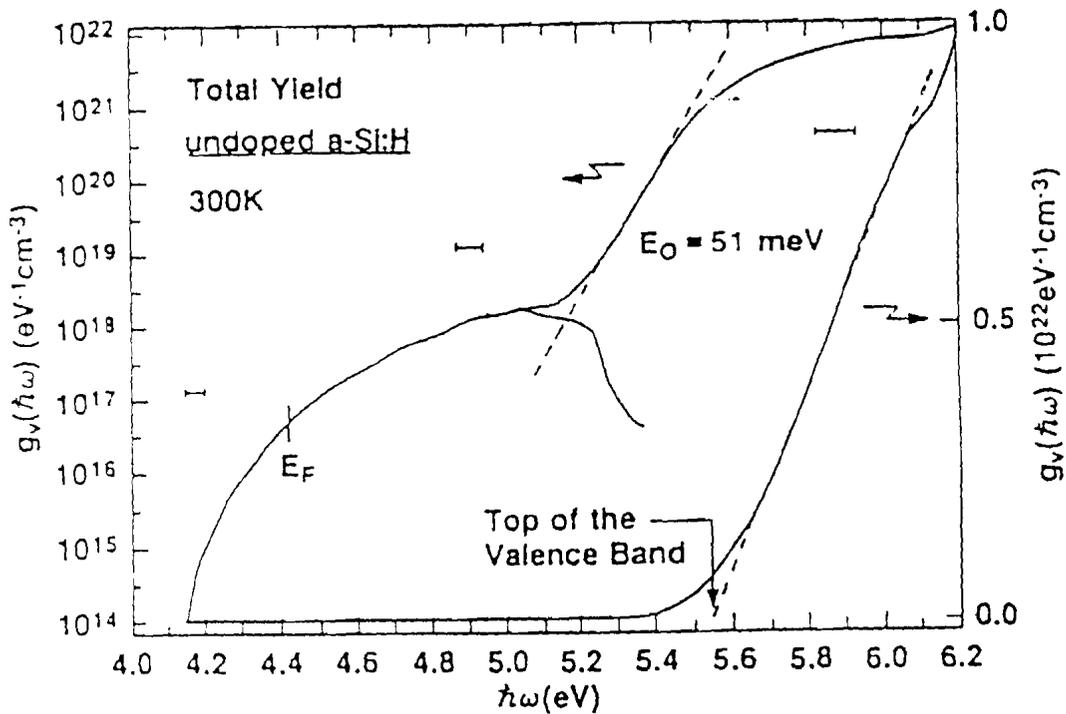


Figure 1.4 Densité d'états de a-Si:H à partir des mesures de rendement de photoémission (Winer et al., 1988 a)

A présent nous allons examiner les deux modèles qui nous serviront de base dans la discussion de nos résultats : (1) le modèle de Cody (1984) sur la variation du gap avec le désordre et (2) le modèle de Stutzmann (1989) sur la formation des défauts.

2.3 Variation du gap optique avec le désordre (Modèle de Cody)

Le modèle de Cody est basé sur la variation du gap optique avec le désordre qui est représenté par la largeur la queue d'Urbach. Rappelons que dans les semiconducteurs

cristallins, la largeur du seuil d'Urbach E_0 est proportionnelle à la moyenne thermique du carré de déplacement U des atomes par rapport à leur position d'origine (Tauc, 1976). Cette idée a été étendue au silicium amorphe hydrogéné par Cody et al. (1981, 1984) en incluant l'effet du désordre structural sur E_0 , afin d'expliquer la variation linéaire entre le gap optique E_g et la largeur du seuil d'Urbach E_0 dans les échantillons de a-Si:H. Ces auteurs suggèrent que la variation du gap optique est due à la "somme" du désordre structural et thermique et que l'hydrogène affecte le gap optique indirectement par son effet sur le désordre. Suivant Cody et al. (1981), la largeur de la queue d'Urbach $E_0(T,X)$ est reliée au désordre structural et au désordre thermique par la relation suivante:

$$E_0(T,X) = K (\langle U^2 \rangle_T + \langle U^2 \rangle_X) \quad (1.5)$$

Le terme $\langle U^2 \rangle_X$ est la contribution du désordre structural (ou désordre topologique) dont le paramètre $X = \langle U^2 \rangle_X / \langle U^2 \rangle_0$ caractérise le déplacement moyen des atomes par rapport à leur position initiale. Cody et al. ont étendu l'effet du désordre structural sur le gap optique E_g en posant:

$$E_g(T,X) = E_g(0,0) - D (\langle U^2 \rangle_T + \langle U^2 \rangle_X - \langle U^2 \rangle_0) \quad (1.6)$$

où $E_g(0,0)$ représente la limite supérieure du gap au zéro degré absolu. D est le potentiel de déformation pris au second ordre. En combinant les deux expressions (1.5) et (1.6), une relation linéaire entre E_g et E_0 est alors observée:

$$E_g(T,X) = E_g(0,0) - D \langle U^2 \rangle_0 - (D/K) E_0(T,X) \quad (1.7)$$

A partir des calculs théoriques, Abe et Toyozawa (1981) ont montré que la densité d'états et l'absorption optique dépendent du désordre. Les principaux résultats de leur travail sont: (1) la dépendance du seuil d'absorption avec le désordre dans la région d'Urbach et

dans la région de Tauc et (2) l'existence dans ces deux régions, d'un point dont l'énergie représente le gap optique au désordre nul.

Expérimentalement, Cody (1984) applique la relation (1.7) aux spectres d'absorption des échantillons de a-Si:H en supposant pour la détermination du gap optique, que les éléments de matrice dipolaires sont constants:

$$E_g(T,X) = 2,0 - 6,2 E_0(T,X) \quad (1.8)$$

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la variation du gap optique par rapport au désordre statique (les mesures étant effectuées à la température ambiante) dont nous avons fait varier le taux par recuit (cas des films de a-Si pur). Pour les échantillons de a-Si:H, la variation du taux du désordre structural est liée à la variation de la concentration de l'hydrogène dans les films.

2.4 Modèles de formation des défauts

Divers modèles sur la formation de défauts ont été proposés. Le modèle de Stutzmann (1989) et les modèles basés sur l'équilibre thermodynamique des défauts.

2.4.1 Modèle de Stutzmann

A partir d'une corrélation générale entre la densité d'états profonds et la pente de la queue exponentielle de la bande de valence, Stutzmann (1989) suggère la formation des liaisons brisées par cassure des liaisons faibles Si-Si. Cette conversion s'effectue par la capture et la recombinaison d'une paire électron-trou (Stutzmann 1988). L'idée de conversion des liaisons faibles en liaisons pendantes a été généralisée pour la formation des liaisons brisées pendant la formation des couches (Stutzmann, 1989). Dans ce modèle, les liaisons faibles sont représentées par la queue exponentielle de la bande de

valence. Ce modèle peut être appliqué pour expliquer la corrélation entre la densité de défauts et la largeur de la queue d'Urbach (figure 1.8).

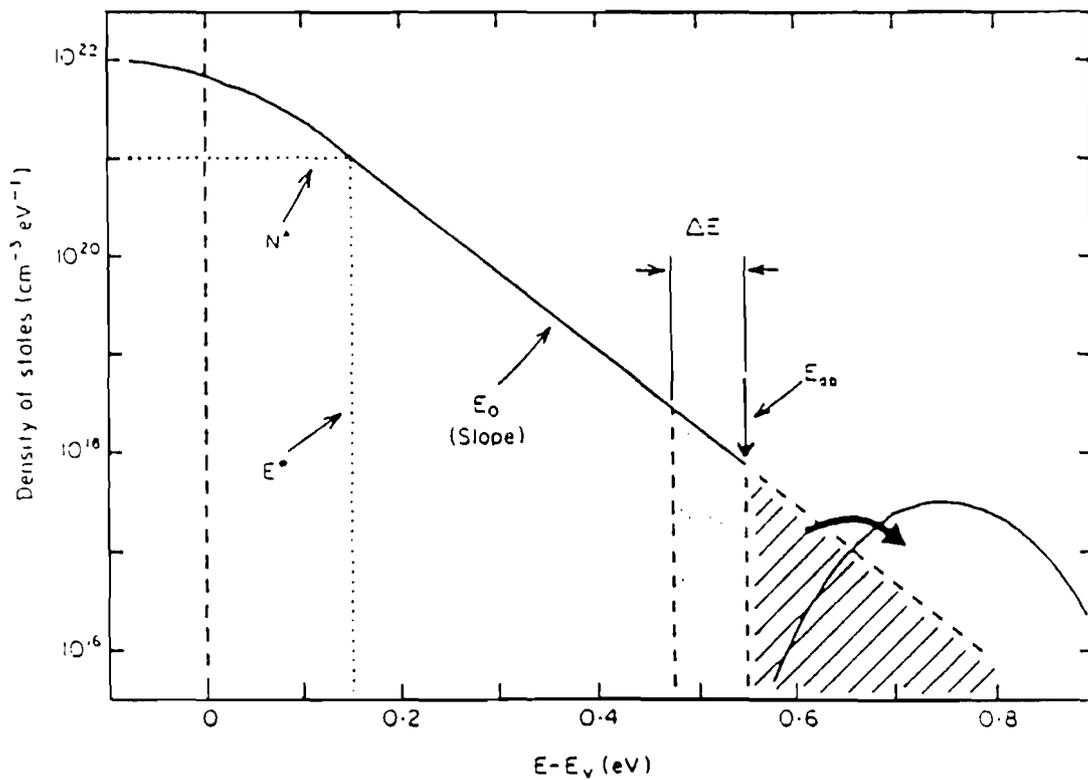


Figure 1.6 Modèle sur la conversion des liaisons faibles (queue exponentielle de la bande de valence) en liaisons brisées (états profonds dans le gap) (Stutzmann, 1989).

L'expression de la queue d'états est donnée par (Stutzmann, 1989) :

$$N(E) = N^* \exp [- (E - E^*) / E_0] \quad (1.9)$$

où E_0 est l'inverse de la pente de la queue d'états exponentielle de la bande de valence (ou de la queue exponentielle d'Urbach), $E^* = E_v + 0,15 \text{ eV}$ est l'énergie à partir de laquelle commence la décroissance de la queue d'états exponentielle. La densité d'états N^* est égale à $10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Le point essentiel du modèle est que, au delà de l'énergie E_{db} (énergie de seuil), toutes les liaisons faibles se dissocient pour donner des liaisons pendantes dont la densité est obtenue à l'aide de l'expression suivante (Stutzmann, 1989):

$$N_{db} = \int_{E_{db}} N(E) dE = N^* E_0 \exp[- (E_{db} - E^*) / E_0] \quad (1.10)$$

A partir d'une compilation des résultats obtenus pour la variation de la densité de spins en fonction de la largeur de la queue d'Urbach pour des films de a-Si:H dopés et non dopés, Stutzmann trouve que $E_{db} - E^* = 0,4 \text{ eV}$ ou $E_{db} - E_v = 0,55 \text{ eV}$ en ajustant les résultats à l'aide de l'expression (1.10).

2.4.2 Modèles de l'équilibre thermique

Des considérations d'équilibre thermique des défauts ont été appliquées au silicium amorphe hydrogéné. Il a été établi qu'il existe une température T^* en dessous de laquelle la structure atomique est gelée. Cette température T^* dépend de la température du substrat T_S et du type de dopage. Expérimentalement, il a été trouvé que T^* est de l'ordre de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ dans a-Si:H (Street et al., 1987a,b). La structure de a-Si:H peut adopter plusieurs configurations; ainsi, il a été supposé que dans un petit volume, la structure pourrait être déterminée par un minimum d'énergie libre. L'équilibre des défauts à la

température proche de celle de la croissance (200 à 300°C) est modélisé suivant cette approximation (Smith et Wagner, 1987). La base de ce modèle est que les caractéristiques principales de la densité d'états électroniques dans le gap de a-Si:H dopés ou non dopés, sont déterminées par l'équilibre thermique entre les états peu profonds (queues d'états, états introduits par les dopants) et les défauts profonds (liaisons pendantes). Smith et Wagner (1987) ont également proposé que les liaisons pendantes proviennent de la rupture des liaisons faibles Si-Si par recombinaison non radiative des paires électron-trou générées thermiquement à des températures de recuit (ou de dépôt) élevées. D'autres modèles sur l'équilibre thermique des défauts implique la mobilité de l'hydrogène. (Jackson et Kakalios, 1988).

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES DE DEPOT ET DE CARACTERISATION

-Les substrats de quartz Suprasil (I) de grande taille (25 x 7 x 0,5 mm³) pour les mesures de transmission et de réflexion, et de petite taille (10 x 7 x 0,5 mm³) les mesures de RPE. Ces substrats présentent une excellente qualité optique.

-Les substrats de silicium cristallin non-dopés et de forte résistivité pour les mesures de transmission infrarouge.

1.1 a-Si

Les films de a-Si pur que nous avons étudiés, sont d'abord déposés sur des substrats non chauffés. Ensuite les échantillons sont transférés dans un tube de quartz, où ils sont recuits à différentes températures entre 100 à 500° C pendant 2 heures (tableau 2.1). L'erreur absolue sur la valeur de la température pendant chaque opération de recuit est inférieure à 5 °C. Pendant l'opération de recuit, la pression du bâti est toujours maintenue dans la gamme de 10⁻¹⁰ Torr.

Echantillon n°	T _A (°C)	Epaisseur (μm)
1031	100	0,31
1033	200	0,44
1030	300	0,36
1035	400	0,43
1034	500	1,05
1032	500	0,45

Tableau 2.1 Epaisseur des échantillons de a-Si pur.

Nous avons choisi d'évaporer à des vitesses élevées (de l'ordre de 30 Å/s) afin de réduire également la contamination des couches par des impuretés résiduelles.

Après toutes ces opérations, les films de a-Si sont stockés dans un récipient contenant de l'azote gazeux afin d'éviter au maximum la contamination par l'air ambiant. L'épaisseur des films a été mesurée à l'aide de la technique de Tolanski. Par ailleurs, la méthode développée dans l'Annexe I, nous a permis également de déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction des films à partir des spectres de transmission. Nous avons trouvé un bon accord entre les deux méthodes sur la détermination de l'épaisseur.

1.2 a-Si:H

Il existe au laboratoire deux techniques permettant l'hydrogénation des films de a-Si, la post-hydrogénation qui consiste à faire diffuser de l'hydrogène atomique dans le film de a-Si déjà formé (Thomas et al., 1980) et l'hydrogénation au moment de la formation de la couche.

Nous nous intéresserons surtout à la seconde méthode car les échantillons que nous avons étudiés ont été obtenus à partir de cette dernière. Elle présente l'avantage d'obtenir des couches épaisses ($\geq 1\mu\text{m}$) et homogènes alors que la post-hydrogénation nécessite des films minces. La nécessité d'avoir des couches épaisses permet d'une part d'obtenir avec une meilleure précision les constantes optiques à partir des mesures de transmission et d'autre part d'avoir une bonne détermination de l'absorption à basse énergie par la PDS pour des échantillons de a-Si:H présentant moins de défauts profonds.

La technique d'hydrogénation que nous avons mise au point (Thomas et Kré, 1990) consiste à évaporer le silicium en présence de l'hydrogène atomique obtenu au moyen d'un plasma à l'intérieur d'un tube de verre pyrex dirigé vers le porte substrat (figure 2.1). La décharge se fait au moyen d'un générateur radio fréquence (RF) dont la fréquence est de 13,56 Mhz en utilisant un couplage capacitif. La puissance du générateur utilisée, lors du dépôt, est de 30 W.

De nombreux paramètres sont déterminants pour l'incorporation de l'hydrogène formant des liaisons avec la matrice du silicium: la pression d'hydrogène dans le tube à décharge que nous notons $P(H_2)$, le débit de l'hydrogène par l'ampoule, la pression dans le bâti $P(\text{bâti})$, la température du substrat T_s , la vitesse d'évaporation du silicium V_s et enfin la puissance électrique du générateur P_w . Plusieurs essais avec des tubes à décharge ayant des débits d'hydrogène différents ont été effectués dans le but d'optimiser l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice du silicium.

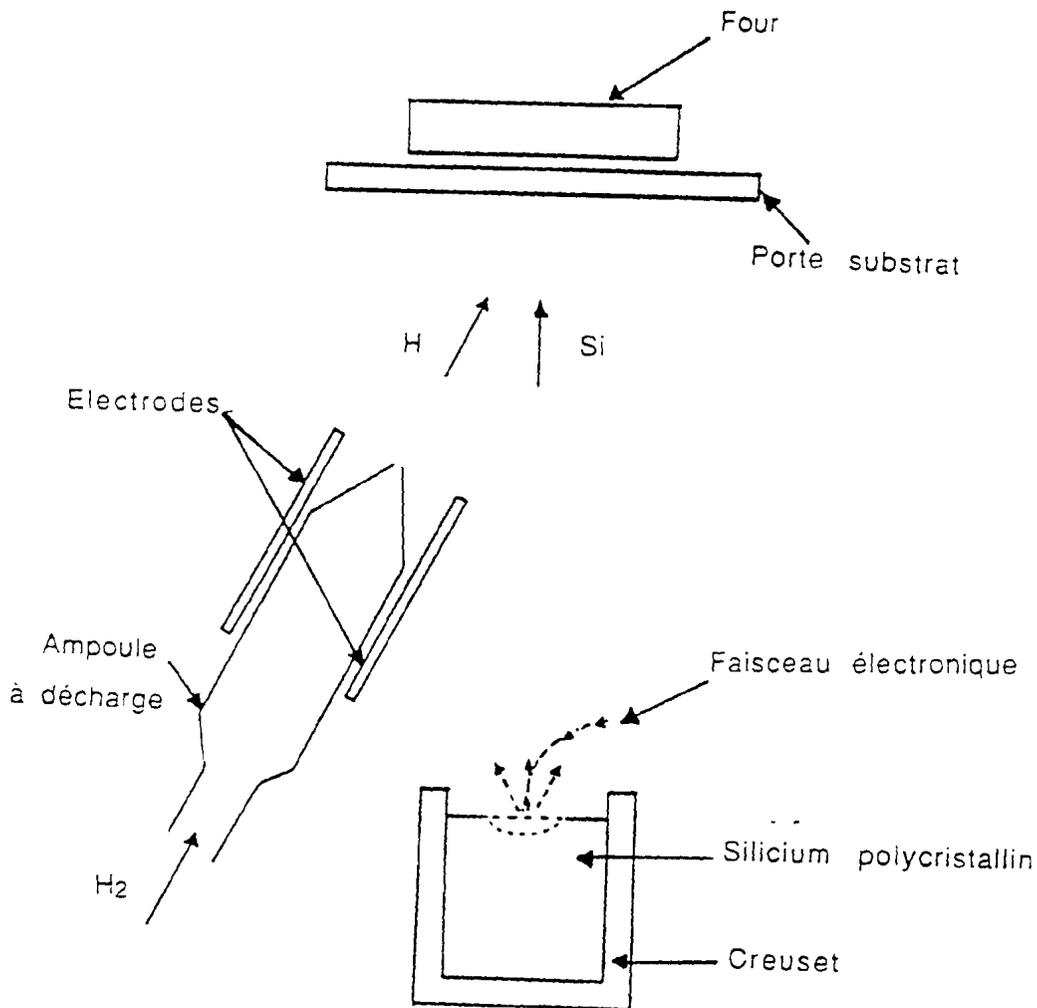


Figure 2.1 Schéma du dispositif d'hydrogénation.

Dans le cadre de cette première étude, nous avons choisi principalement de faire varier la pression de l'hydrogène $P(H_2)$ pour un débit d'hydrogène donné et de garder le plus possible les autres paramètres constants. Nous avons choisi une température du substrat voisine de 260 °C proche de celle permettant d'optimiser les propriétés des échantillons obtenus par décomposition du silane. Les paramètres de dépôt des films de a-Si:H déposés sur substrats de quartz sont indiqués dans le tableau 2.2.

Echantillon n°	$P(H_2)$ (Torr)	$P(\text{bâti})$ (10^{-5} Torr)	T_s (°C)	Epaisseur (μm)	V_s (Å/s)
1080	0	$5,1 \cdot 10^{-3}$	259	1,05	2,5
1061	0,6	0,35	257	0,62	3,8
1070	0,49	0,95	256	0,88	3,2
1071	0,79	1,45	258	1,12	3,9
1072	1,2	2,13	259	0,77	2,4
1082	2,4	4,73	262	1,73	1,9
1083	2,5	4,78	291	1,46	1,6

Tableau 2.2 Paramètres de dépôt des films de a-Si:H sur substrats de quartz.

Pour les mesures d'infrarouge, trois autres échantillons ont été préparés afin d'étudier les différentes configurations de la liaison Si-H et de déterminer la concentration d'hydrogène lié. Le tableau 2.3 présente les paramètres de dépôt de ces films. La détermination de l'épaisseur avec la méthode de Tolanski nécessite une marche assez nette entre la couche et le substrat. Pour cette série de films la marche est moins nette et les

valeurs de l'épaisseur sont par conséquent moins précises par rapport au cas de a-Si pur. L'erreur maximum sur les valeurs d'épaisseur est de l'ordre de 20%. Ceci implique évidemment une erreur similaire pour l'évaluation de la concentration de l'hydrogène.

Echantillon n°	P(H ₂) (Torr)	P(bâti) (10 ⁻⁵ Torr)	T _s (°C)	Epaisseur (µm)	V _s (Å s ⁻¹)
1090s	2,6	4,8	291	1,5	1,6
1091s	0,56	1,03	263	1	2,9
1094s	0,53	0,95	269	1,4	4,7

Tableau 2.3 Paramètres de dépôt des films de a-Si:H déposés sur substrats de silicium cristallin.

2 Absorption optique et densité d'états

2.1 La constante diélectrique complexe

La réponse linéaire d'un solide à une radiation électromagnétique de fréquence ω est déterminée par sa constante diélectrique complexe :

$$\vec{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (2.1)$$

ou par son indice de réfraction complexe :

$$\vec{n} = n + ik \quad (2.2)$$

n et k sont respectivement l'indice de réfraction et l'indice d'extinction et dépendent de la longueur d'onde du rayonnement incident. La relation $\vec{\epsilon} = \vec{n}^2$, permet d'exprimer ϵ_1 et ϵ_2 en fonction de n et k :

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.3a)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2.3b)$$

La partie réelle ϵ_1 est reliée à la polarisation du milieu tandis que la partie imaginaire ϵ_2 est reliée au coefficient d'absorption optique α par la relation suivante:

$$\alpha = 4\pi k/\lambda = (\omega/c) \epsilon_2 \quad (2.4)$$

où λ et c sont respectivement la longueur d'onde et la vitesse de la lumière.

Les valeurs de ϵ_1 et de ϵ_2 sont reliées par les relations de dispersion de Kramers-Kronig:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int \omega' \epsilon_2(\omega') / (\omega'^2 - \omega^2) d\omega' \quad (2.5)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -2/\pi P \int \epsilon_1(\omega')/(\omega'^2 - \omega^2) d\omega' \quad (2.6)$$

où P signifie la partie principale.

2.2 Partie imaginaire de la constante diélectrique

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique par un semiconducteur intrinsèque résulte des transitions électroniques entre les états initiaux pleins de la bande de valence et les états finaux de la bande de conduction. Dans l'approximation dipolaire à un électron, la partie imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique peut s'écrire:

$$\epsilon_2(\omega) = (2\pi e/m\omega)^2 \sum |P_{f,i}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.7)$$

où $P_{i,f}$ est l'élément de matrice lié à la probabilité de transition, et la somme est effectuée sur tous les états initiaux et finaux vides séparés par l'énergie $\hbar\omega$. E_i et E_f sont respectivement les énergies de ces états. La règle de conservation de l'énergie ($E_f - E_i = \hbar\omega$) est exprimée par la fonction δ .

2.2.1 Cas du semiconducteur cristallin

Dans le cristal, les fonctions d'ondes électroniques sont représentées par des fonctions de Bloch et la symétrie de translation du réseau conduit à la conservation du vecteur d'onde \mathbf{k} dans les transitions optiques. Ceci permet d'écrire ϵ_2 sous la forme suivante:

$$\epsilon_2(\omega) = 2(2\pi e/m\omega)^2 (2\pi)^{-1} \int |P_{vc}(\omega)|^2 \delta[E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega] d^3\mathbf{k} \quad (2.8)$$

Dans la plupart des cas, on suppose que les éléments de matrice varient faiblement avec le vecteur d'onde \mathbf{k} . L'intégrale dans l'expression (2.8) couvre toute la zone de Brillouin et s'écrit alors :

$$\epsilon_2(\omega) \sim 1/\omega^2 |P_{vc}(\omega)|^2 J_{vc}(\omega) \quad (2.9)$$

où $J_{vc}(\omega)$ est appelée la densité d'états associés des états initiaux et finaux séparés par l'énergie $\hbar\omega$. La partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ est donc proportionnelle à cette densité d'états associés modulée par le terme de l'élément de matrice à un facteur ω^{-2} près. La variation de $J_{vc}(\omega)$ en fonction de l'énergie $\hbar\omega$, présente des singularités (singularités de Van Hove) liées soit aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin ($\nabla_{\mathbf{k}}[E_v(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{k})] = 0$), soit à des régions où les bandes de valence et de conduction sont parallèles ($\nabla_{\mathbf{k}}E_v(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}}E_c(\mathbf{k}) \neq 0$).

2.2.2 Cas du semiconducteur amorphe

Dans l'état amorphe, l'absence de l'ordre à grande distance ne permet plus de définir un vecteur d'onde \mathbf{k} et par conséquent la règle de conservation du vecteur d'onde n'est donc pas nécessaire. Par contre la règle de conservation de l'énergie reste toujours valable. Les fonctions d'onde des états initiaux et finaux sont considérés comme des combinaisons linéaires des fonctions d'onde du cristal (Tauc et al., 1966; Hindley, 1970). Ce modèle dit des transitions non directes conduit à l'expression suivante:

$$\epsilon_2(\omega) \sim 1/\omega^2 |P_{vc}|^2 \int N_v(E) N_c(E+\hbar\omega) dE \quad (2.10)$$

La partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ représente alors une convolution des densités d'états initiaux $N_v(E)$ et finaux $N_c(E+\hbar\omega)$ séparés par l'énergie $\hbar\omega$ et modulés par la valeur moyenne au carré des éléments de matrice du moment $|P_{vc}|^2$.

Expérimentalement, le spectre de $\epsilon_2(\omega)$ pour le silicium cristallin présente deux pics désignés par E_1 et E_2 situés respectivement à 3,4 eV et 4,2 eV tandis que pour l'amorphe, un seul pic asymétrique dont le maximum se situe près de E_1 est observé (figure 2.2). L'énergie E_1 est attribuée aux transitions suivant l'axe [111] et correspond au gap direct tandis que l'énergie E_2 est attribuée aux transitions suivant l'axe [100].

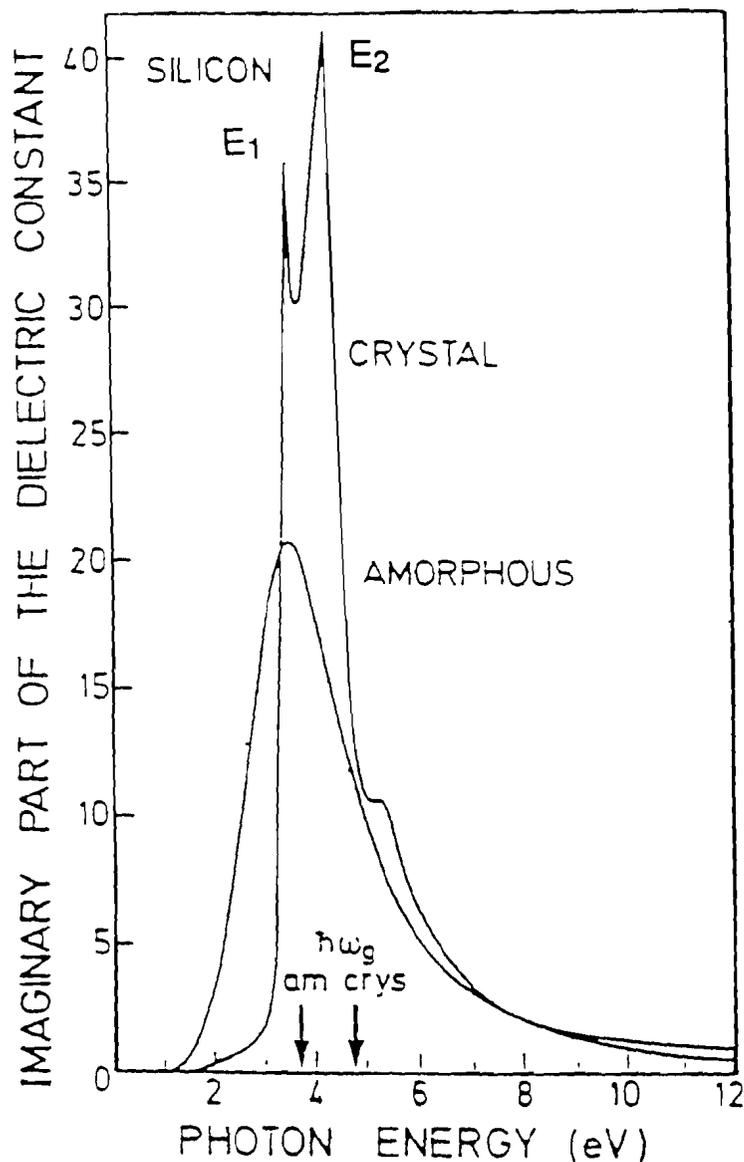


Figure 2.2 Partie imaginaire de la constante diélectrique du silicium cristallin et du silicium amorphe (Pierce et Spear, 1972).

2.3 Analyse du spectre d'absorption de a-Si:H

Ce paragraphe nous permet de décrire comment à partir d'un spectre d'absorption, il est possible d'avoir une image de la densité d'états du matériau. L'exemple d'un spectre typique de a-Si:H non-dopé présenté sur la figure 2.3, permet d'analyser les différentes transitions entre les états pleins et les états vides.

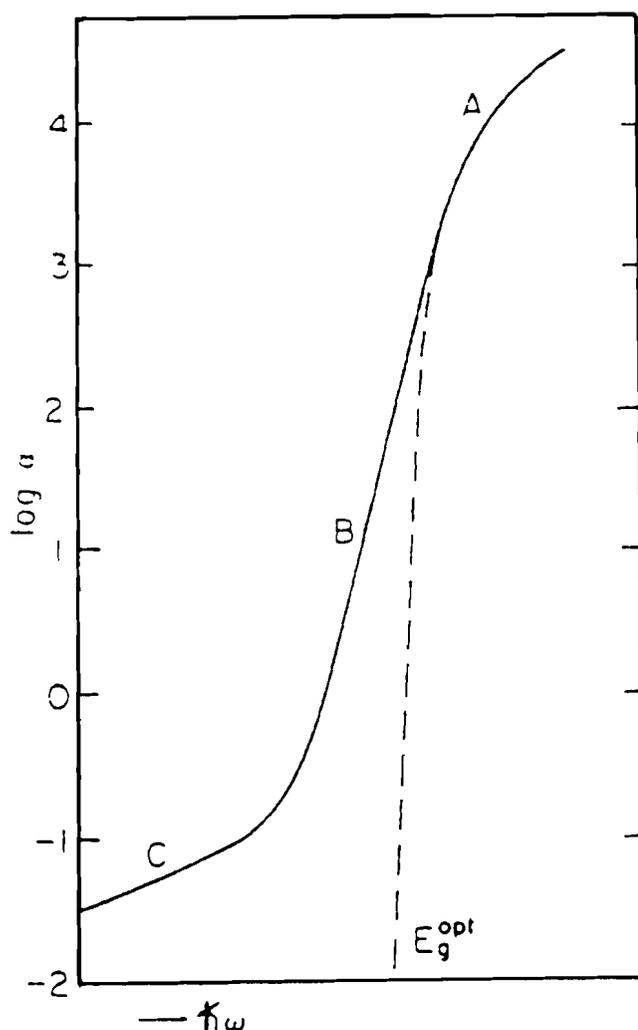


Figure 2.3 Allure typique du spectre d'absorption d'un film de silicium amorphe hydrogéné.

2.3.1 Zone de forte absorption (A)

Cette région correspond généralement aux transitions entre les états étendus des bandes de valence et de conduction. Il est généralement supposé que les densités d'états au delà des seuils de mobilité peuvent être représentées par des lois en puissances:

$$N_v(E) \propto (E_v - E)^p \quad (2.11a)$$

$$N_c(E) \propto (E - E_c)^q \quad (2.11b)$$

où E_v et E_c sont respectivement les énergies du sommet de la bande de valence et du bas de la bande de conduction si celles-ci n'étaient pas perturbées. Dans l'approximation des bandes paraboliques ($p = q = 1/2$) pour les éléments de matrice du moment constants, nous avons l'expression suivante (Tauc, 1966):

$$(\alpha \hbar \omega)^{1/2} \propto (\hbar \omega - E_g) \quad (2.12)$$

où α est le coefficient d'absorption et $E_g = E_c - E_v$ représente le gap optique. Il est déterminé par extrapolation de la courbe $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ en fonction de $\hbar \omega$.

Tout en conservant l'hypothèse des bandes paraboliques, Cody (1984) a considéré comme constants les éléments de matrice dipolaire $R^2(\hbar \omega)$ plutôt que les éléments de matrice du moment $P^2(\hbar \omega)$ avec $P^2(\hbar \omega) \propto \omega^2 R^2(\hbar \omega)$. Ceci permet également de donner une autre définition du gap optique en utilisant l'expression suivante:

$$(\alpha / \hbar \omega)^{1/2} \propto (\hbar \omega - E'_g) \quad (2.13)$$

La détermination des éléments de matrice a fait l'objet de quelques controverses. Il a été supposé que $P^2(\hbar \omega)$ est constant (hypothèse couramment utilisée pour évaluer le gap

optique). Ensuite Masche et Thomas (1970) et Paul et al (1973) ont suggéré que $P^2(\hbar\omega)$ est proportionnel à ω comme dans le cristal.

Des travaux plus récents pour les échantillons de a-Si:H ont été présentés par Jackson et al. (1985). La variation de $P^2(\hbar\omega)$ en fonction de $\hbar\omega$ obtenue par ces auteurs est présentée sur la figure 2.4. $P^2(\hbar\omega)$ commence par croître lorsque l'énergie décroît à partir de 6 eV avec une variation similaire à celle dans le cristal. Cette variation passe par un maximum dont l'énergie correspond approximativement à celle du gap direct de c-Si, puis décroît de façon monotone.

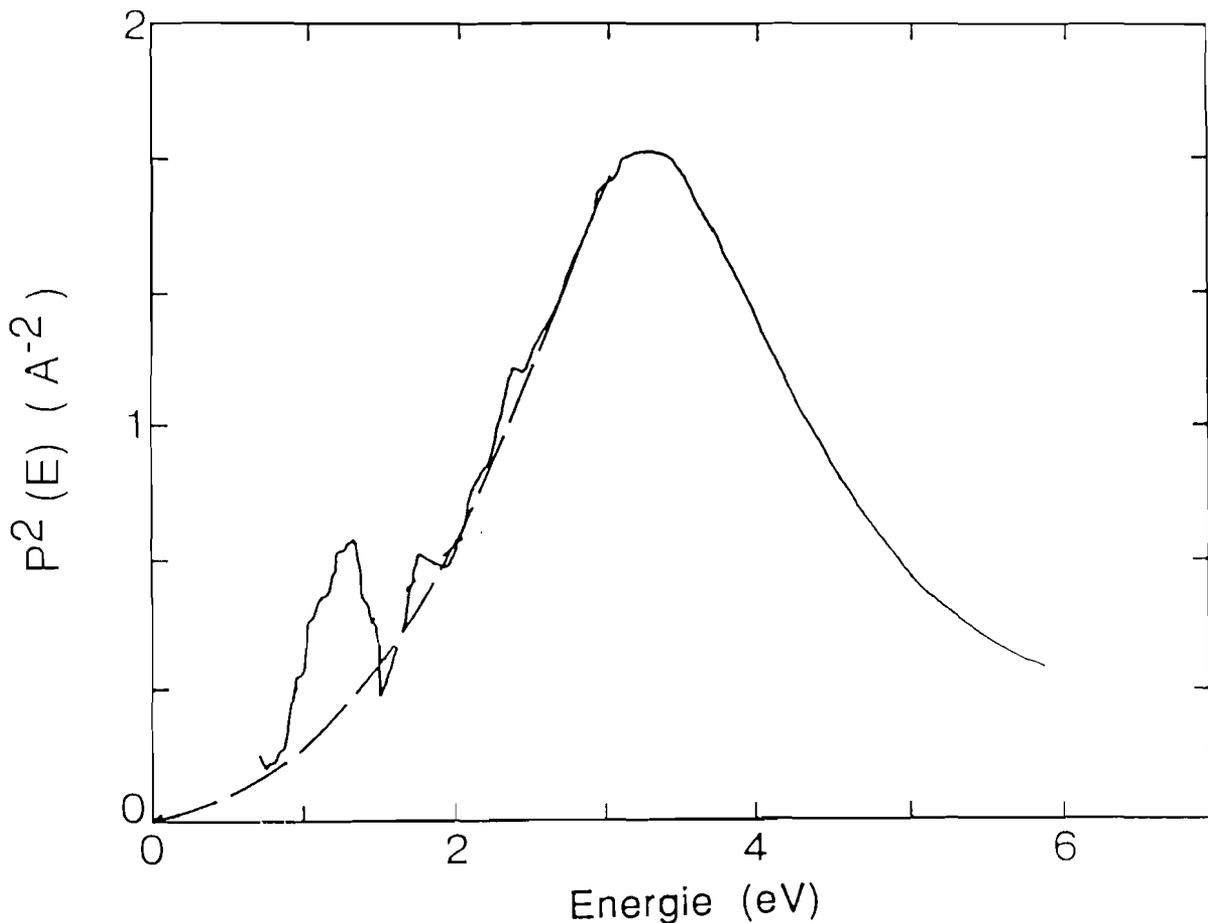


Figure 2.4 Variation de l'élément de matrice en fonction de l'énergie dans le silicium amorphe hydrogéné (Jackson et al., 1985).

La décroissance de $P^2(\hbar\omega)$ aux faibles énergies correspond au fait que les éléments de matrice dipolaires sont constants. Il faut signaler que ces éléments de matrice

restent les mêmes lorsqu'on passe des transitions entre états étendus dans les deux bandes à des transitions entre états étendus d'une bande et états localisés de l'autre bande. Dans la région de faibles énergies qui nous intéresse particulièrement, les résultats expérimentaux de $P^2(\hbar\omega)$ présentent des incertitudes. Cependant, sa décroissance dans la région des faibles énergies, indique que l'élément de matrice dipolaire demeure pratiquement constant.

L'approximation faite sur la forme des bandes n'est pas unique. En effet, Klazes et al. (1982) ont montré que l'hypothèse des bandes de valence et de conduction linéaires convient mieux pour la détermination du gap pour les échantillons de a-Si:H. Ceci montre que la valeur du gap dépend fortement du choix de la forme des densités d'états étendus et de l'hypothèse sur les éléments de matrice. De ce fait, nous porterons notre attention sur la variation du gap optique d'un échantillon l'autre en utilisant le même modèle.

2.3.2 Zone d'absorption exponentielle (B)

Pour des énergies inférieures au gap optique, l'absorption suit généralement une loi exponentielle (ou queue d'Urbach) de la forme:

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \exp(\hbar\omega/E_0) \quad (2.15)$$

où l'inverse de la pente, E_0 représente la largeur de la queue d'Urbach et dépend du désordre (Cody et al., 1981; Abe et Toyozawa, 1981). L'absorption optique est due aux transitions entre états étendus de la bande de valence (ou de conduction) et états localisés de la queue de bande de conduction (ou de valence). La forme exponentielle de $\alpha(\omega)$ vient du fait que la densité d'états localisés de la queue varie exponentiellement avec l'énergie (Winer et al., 1988). Il est montré que la queue de la bande de valence est plus étalée que celle de la bande de conduction (Tiedje et al., 1981). Ceci permet de considérer que la valeur de E_0 est égale à l'énergie caractéristique de la queue exponentielle de la bande de valence.

2.3.3 Zone de faible absorption (C)

Dans cette région, le spectre présente soit un épaulement, soit un plateau, suivant qu'il est déterminé par la CPM ou par la PDS. L'absorption optique est due aux transitions entre états localisés profonds en dessous du niveau de Fermi (ou au dessus du niveau de Fermi) et états étendus de la bande de conduction (ou de la bande de valence). Pour les mesures de PDS, les transitions entre états localisés à plus faible énergie, doivent être prises en compte.

Cette partie du spectre est particulièrement intéressante car elle permet la détermination de la densité de défauts et l'identification de ces défauts. La densité de défauts déduite de l'absorption est généralement comparée à la densité de spins obtenue par RPE. Nous allons dans ce qui suit présenter les méthodes communément utilisées pour déterminer la densité des défauts à partir de l'absorption.

La première méthode est celle de Jackson et Amer (1982). L'absorption due aux défauts $\alpha_d(\hbar\omega)$ est obtenue en soustrayant de l'absorption totale, l'absorption exponentielle d'Urbach en utilisant l'expression suivante:

$$\alpha_d(\hbar\omega) = \alpha(\hbar\omega) - \alpha_0 \exp(\hbar\omega/E_0) \quad (2.16)$$

La densité de défauts est calculée avec la correction du champ local. La procédure est analogue à celle utilisée pour l'analyse de l'absorption infrarouge liée aux modes de vibration des liaisons Si-H:

$$N_d = [(mcn)/(2\pi^2 e_d^2 h)] \int \alpha_d(\hbar\omega) d(\hbar\omega) \quad (2.17)$$

où m est la masse de l'électron, e_d la charge effective de l'électron, c la vitesse de la lumière et n l'indice de réfraction du milieu. Pour des échantillons de a-Si:H mesurés à l'aide de la PDS, Jackson et Amer (1982) trouve la relation suivante:

$$N_d = 7,9 \cdot 10^{15} \int \alpha_d(\hbar\omega) d(\hbar\omega) \quad (2.18)$$

Ces auteurs ont obtenu une corrélation entre la densité de défauts N_d et la densité de spins N_s . Bien que cette méthode soit actuellement critiquée (Li et Paul, 1991) parce que la règle des sommes ne peut pas être appliquée aux transitions optiques, la densité N_d est couramment déterminée en utilisant l'expression (2.18). Pour des mesures de CPM, Smith et al (1987) proposent une constante de proportionnalité de $1,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ déterminée à partir des résultats obtenus sur des échantillons de a-Si:H préparés par décomposition du silane. La corrélation entre N_d et N_s a permis de conclure que l'absorption dans cette région est due essentiellement à des liaisons pendantes neutres (D^0). Une étude similaire réalisée par Bustarret et al. (1985) sur des échantillons de a-Si:H préparés par pulvérisation cathodique montre que la densité de défauts N_d n'est pas corrélée à la densité de spins N_s . Ces auteurs ont conclu qu'il y aurait donc des défauts non paramagnétiques (liaisons pendantes chargées D^- , D^+ et liaisons faibles) qui participent à l'absorption optique.

La seconde méthode consiste à corréler la densité de spins avec le coefficient d'absorption à une énergie donnée (Pierz et al. 1991). Pour des échantillons de a-Si:H non dopés, l'absorption à 1,2 eV a été trouvée comme la mieux adaptée pour la calibration des défauts à partir des spectres de CPM (Wyrsh et al., 1991; Wang et al., 1991). Ces auteurs montrent que $\alpha_{\text{CPM}}(1,2 \text{ eV})$ égale à 1 cm^{-1} correspond à une densité de spins de $2,4 \text{ à } 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Par ailleurs, α_{PDS} déterminé sur le même échantillon est égal au double de α_{CPM} (Smith et al., 1987) à 1,2 eV. Ceci conduit alors à écrire que N_s est approximativement égal $(1,2 - 2,5) \cdot 10^{16} \alpha_{\text{PDS}}(1,2 \text{ eV})$. Cette méthode pourrait donner des résultats moins satisfaisants surtout dans les échantillons plus désordonnés où l'absorption due aux queues d'états n'est pas négligeable par rapport à l'absorption des états profonds à 1,2 eV. Cette procédure sera utilisée pour l'étude de nos échantillons de a-Si:H.

La dernière méthode communément appelée déconvolution tient compte de tout le spectre et permet de remonter à la distribution de la densité d'états. Deux techniques sont souvent utilisées: la première consiste à calculer le coefficient d'absorption optique à partir d'un modèle de densité d'états et de comparer celui-ci à l'absorption expérimentale (Wronski et al., 1982; Vanecek et al., 1983; Curtins, 1989). La seconde méthode souvent appliquée sur les spectres de photoconductivité ou de CPM, consiste soit à prendre la dérivée de $\alpha(h\nu)$ en supposant que la bande de conduction est une fonction marche (Pierz et al., 1985); soit à utiliser une procédure de déconvolution (Jensen, 1990) et PDS (Curtins, 1989). Cette méthode tient compte pour une énergie donnée, de l'absorption de tous les états électroniques et présente l'avantage de permettre d'obtenir directement la valeur du gap optique, les largeurs des queues d'états, la position et la densité des états profonds qui est déterminée par l'aire de la fonction représentant la distribution de ces états profonds. Nous avons adopté cette procédure pour l'étude de la structure électronique dans le silicium amorphe pur.

3 Méthodes expérimentales

Les mesures de transmission, de réflexion, de PDS et de RPE ont été utilisées dans le but d'obtenir une image de la densité d'états en utilisant les procédures décrites précédemment. La gamme d'énergie utilisée, est de 0,5 à 2,5 eV pour les mesures optiques et de PDS. Les mesures d'optique classique (transmission, de réflexion) et la PDS sont complémentaires pour l'obtention du spectre d'absorption. La PDS est une technique très sensible pour les faibles absorptions, mais reste moins précise pour les fortes absorptions pour des problèmes de saturation du signal, alors que les mesures optiques sont plus précises pour les fortes absorptions mais souvent moins précises pour les faibles absorptions. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux mesures des facteurs de transmission T pour la détermination des constantes optiques dans la région des faibles énergies et les mesures du facteur de réflexion R ont été utilisées pour vérifier l'exactitude des résultats obtenus. Les mesures de transmission, de réflexion et de

PDS ont été effectuées au Laboratoire d'Optique des Solides de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), à la température ambiante et à la pression atmosphérique.

Nous présentons dans la première partie les mesures de transmission et de réflexion, ainsi que les résultats sur l'indice de réfraction déduits de ces mesures. Ensuite nous présenterons en deuxième partie, la technique de PDS. La troisième partie concerne la technique et les résultats sur l'absorption infrarouge des films de a-Si:H et enfin la RPE fera l'objet de la dernière partie.

3.1 Mesures de transmission et de réflexion

Les mesures du facteur de transmission T sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau CARY 17D, couvrant un domaine spectral qui s'étend de 0,2 à 3 μm . L'échantillon est disposé de telle manière que le faisceau lumineux tombe perpendiculairement sur la surface de la couche. Un substrat nu identique est placé dans le compartiment de référence afin d'éliminer les effets dus à une absorption du substrat et de compenser toute défocalisation du faisceau. Les mesures de réflexion sont effectuées en incidence quasi-normale à l'aide d'un accessoire V-W qui permet d'obtenir en valeur absolue le carré du facteur de réflexion.

L'indice de réfraction est calculé dans la région de grande longueur d'onde à partir des franges d'interférence en nous servant des spectres de transmission. La méthode de calcul de l'indice, de l'épaisseur des films et du coefficient d'absorption, est présentée dans l'Annexe I. La figure 2.5(a) présente la variation de l'indice de réfraction n en fonction de l'énergie pour les films de a-Si pur. Nous avons également représenté sur la figure 2.5(b) l'indice de réfraction à la longueur d'onde de 2 μm en fonction de la température de recuit pour ces mêmes échantillons. Nous observons une décroissance de l'indice lorsque la température de recuit augmente. Ce comportement a été observé d'une part par Brodsky et al., (1970) sur des échantillons de a-Si et d'autre part par Paul et al., (1973) sur des films de a-Ge qui ont été obtenus à différentes températures de substrat.

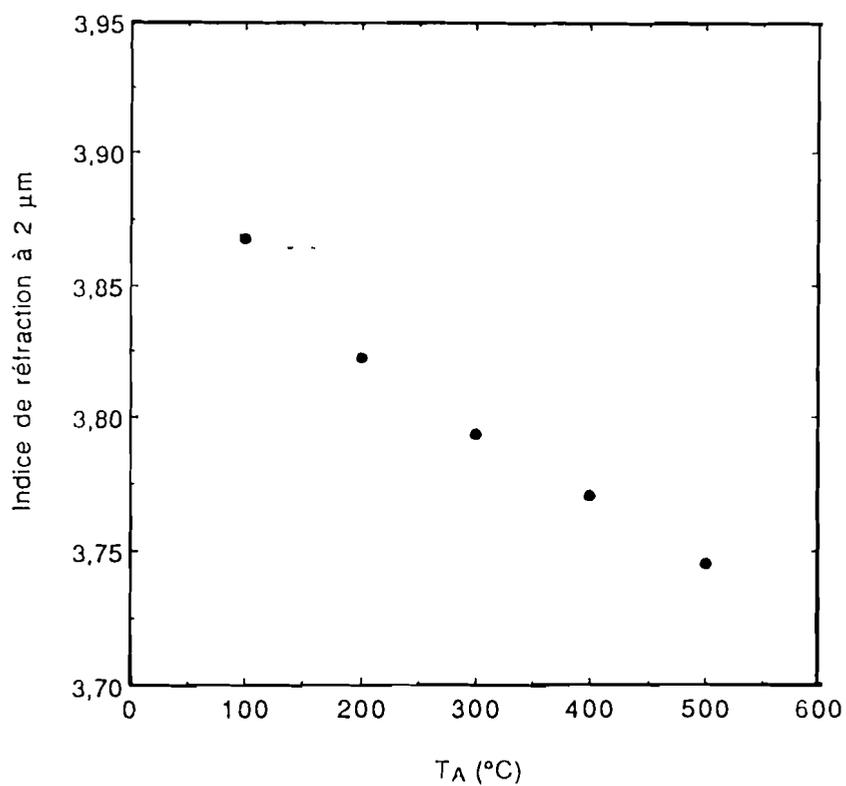
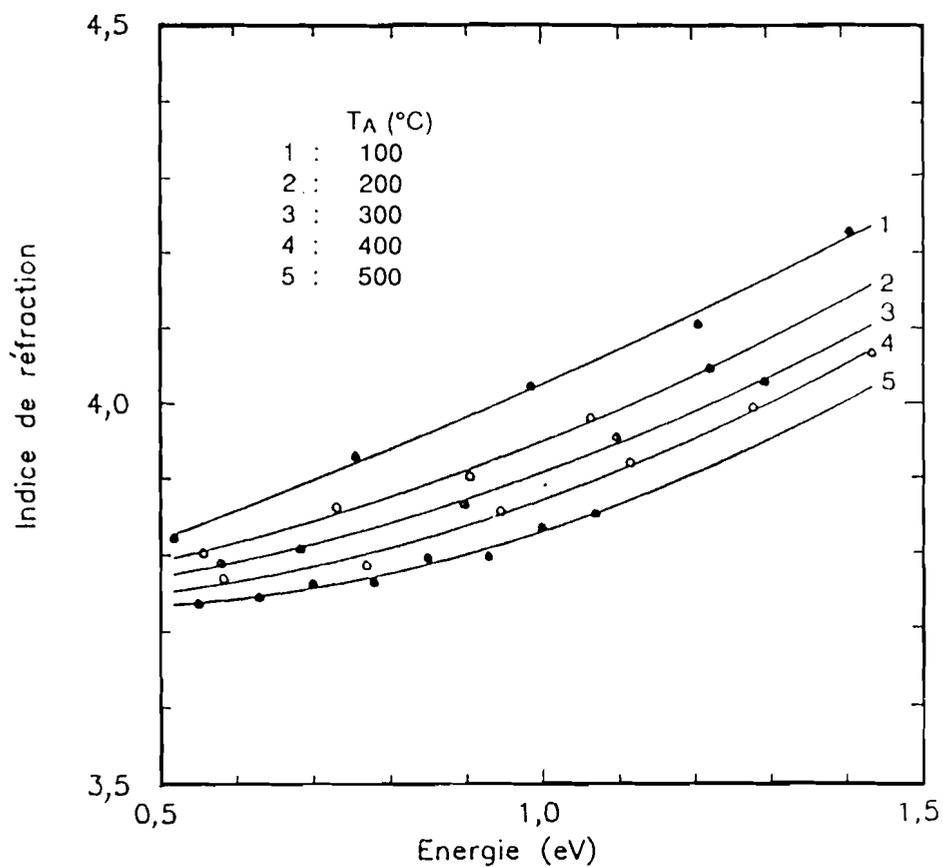


Figure 2.5 Variation de l'indice de réfraction des échantillons de a-Si
 (a) Indice de réfraction en fonction de l'énergie
 (b) Indice de réfraction à 2 μm en fonction de la température de recuit.

Paul et al., nous attribuons cette décroissance de l'indice à une augmentation de la densité atomique du matériau avec la température de recuit. Cette décroissance est également attribuée à la décroissance de la concentration des liaisons pendantes qui produisent un excès de polarisabilité dans a-Si (Mott et Davis, 1979).

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour trois échantillons dans la série des films hydrogénés est montrée dans la figure 2.6.

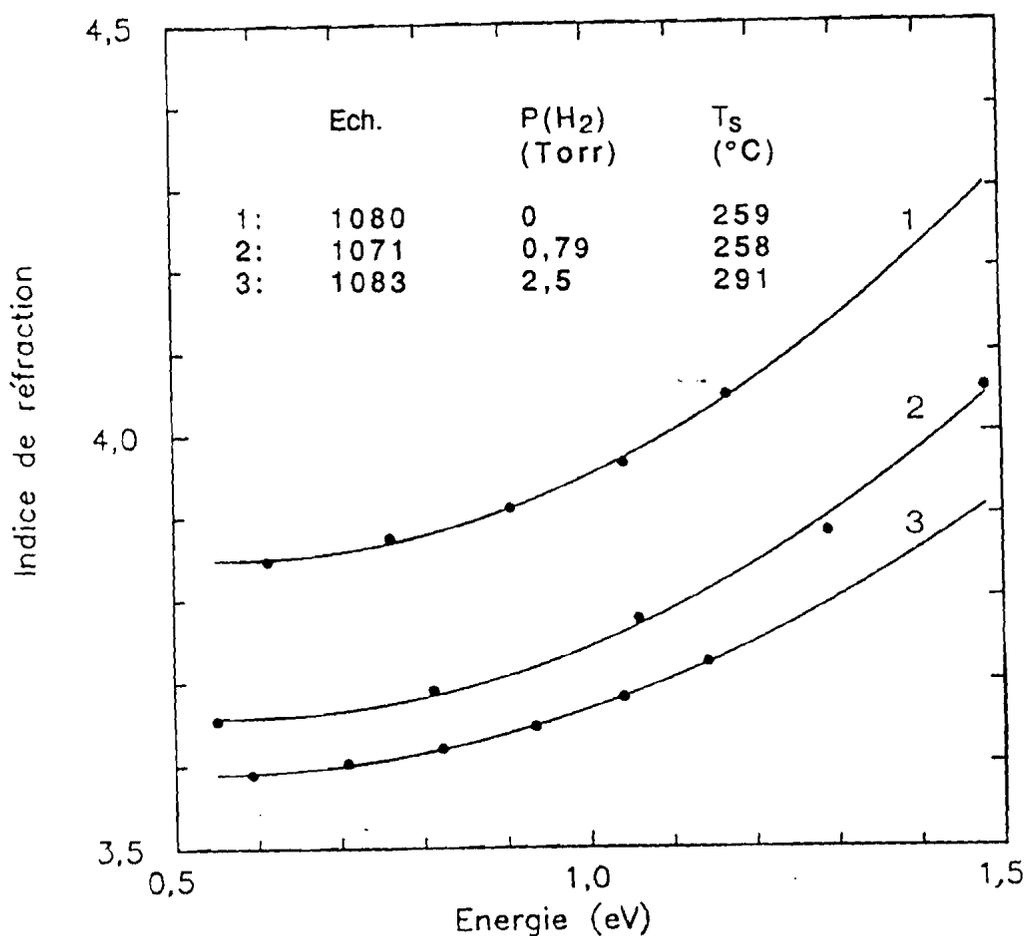


Figure 2.6 Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour trois films de la série des échantillons hydrogénés.

Les valeurs de n sont similaires à celles des échantillons de a-Si:H obtenus par décomposition du silane. Nous observons également une décroissance de l'indice mais cette fois avec l'augmentation de la concentration de l'hydrogène. Freeman et Paul (1979) ont montré que l'indice décroît avec la densité atomique pour des films de a-Si:H préparés par pulvérisation cathodique lorsque la concentration de l'hydrogène augmente.

La détermination du coefficient d'absorption dans la région des faibles absorptions à partir des mesures d'optique classique, n'est pas très précise en raison des inhomogénéités d'épaisseur, et de la diffusion de la lumière incidente. Nous avons donc effectué des mesures à l'aide de la technique de PDS. Elle a l'avantage d'être moins sensible à la diffusion de la lumière et des inhomogénéités de la surface des couches (Yasa et al., 1982).

3.2 La Spectroscopie de Déflexion Photothermique (Photothermal Deflexion Spectroscopy : PDS)

3.2.1 Principe de la méthode

Le schéma du montage est présenté dans la figure 2.7. La lumière incidente produite par une lampe quartz iode à incandescence d'une puissance de 250 W, passe à travers un monochromateur. Le faisceau incident est ensuite modulé en intensité à l'aide d'un "hacheur" réglé sur la fréquence de 13 Hz. Le faisceau est enfin focalisé sur l'échantillon qui est immergé dans du tétrachlorure de carbone (CCl_4) liquide. Le CCl_4 a la propriété d'avoir un gradient d'indice de réfraction élevé en fonction de la température ce qui permet la déflexion d'un faisceau laser dirigé tangentiellement à la surface de l'échantillon. L'amplitude et la phase de la déviation du faisceau laser He-Ne, sont déterminées à l'aide d'un détecteur de position relié à une détection synchrone.

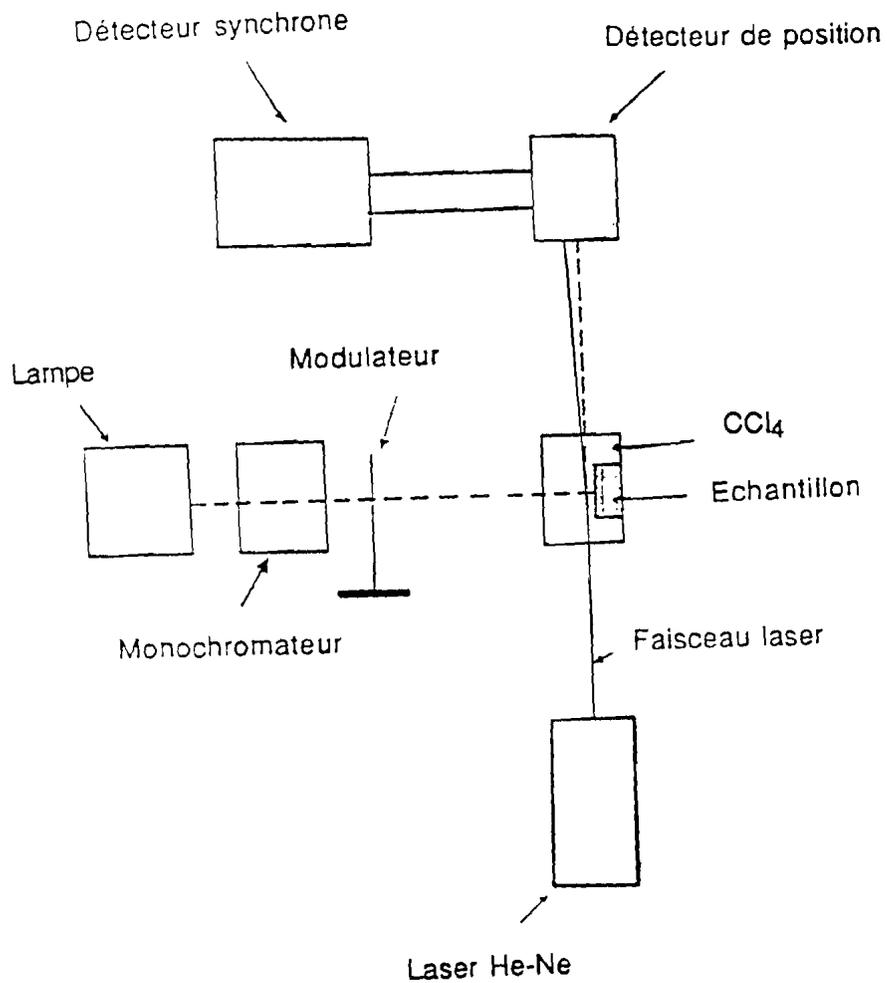


Figure 2.7 Schéma du dispositif expérimental de la PDS.

3.2.1 Détermination du coefficient d'absorption

Le signal $S(\hbar\omega)$ obtenu est proportionnel à l'absorbance $A(\hbar\omega)$ (Driss-Khodja et al., 1985):

$$S(\hbar\omega) = S_0 A(\hbar\omega) = S_0 [1 - [R(\hbar\omega) + T(\hbar\omega)]] \quad (2.19)$$

où $R(\hbar\omega)$ et $T(\hbar\omega)$ sont respectivement les coefficients de réflexion et de transmission de la couche. S_0 représente à un facteur près, la valeur du signal à la saturation. En effet à haute énergie l'échantillon devient opaque ($T \approx 0$) et le signal de PDS tend vers une valeur de saturation indépendamment de l'énergie: $S_{\text{sat}} = S_0 (1-R)$. Pour obtenir le coefficient d'absorption, le spectre de PDS est calibré par rapport au spectre d'absorptance $A(\hbar\omega)$ à partir des valeurs d'indice et de l'épaisseur déduites des mesures de transmission. dans la région correspondant à $\alpha = 10^3\text{-}10^4 \text{ cm}^{-1}$ (figure 2.8). On trace enfin la moyenne géométrique à partir des enveloppes supérieures et inférieures de l'absorption mesurée par PDS ensuite cette moyenne est digitalisée et ajustée à l'absorptance des mesures optiques.

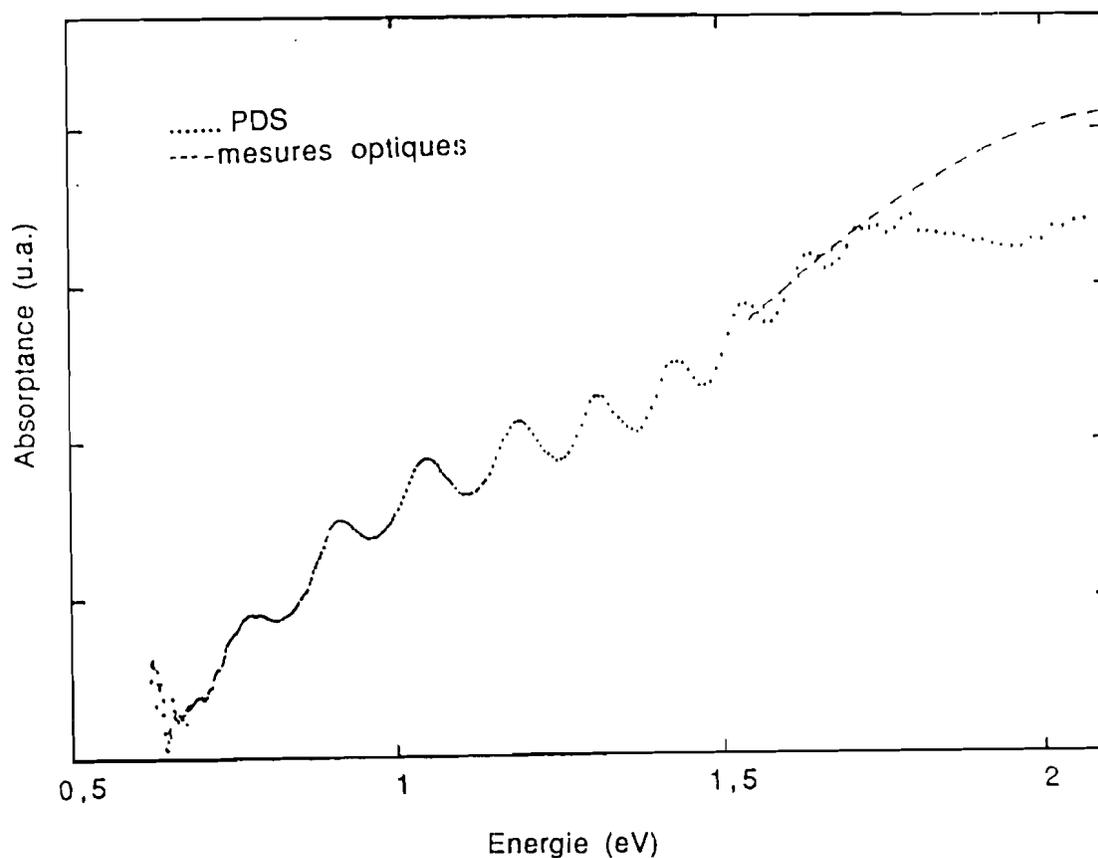


Figure 2.8 Exemple de calibration d'un spectre de PDS à l'aide des mesures optiques pour le film de a-Si recuit à 500 °C.

3.3 Caractérisation de la liaison Si-H par spectroscopie infrarouge

Nous avons effectué des mesures de spectroscopie infrarouge qui est largement utilisée actuellement pour déterminer la façon dont l'hydrogène est lié aux atomes de silicium et la concentration de l'hydrogène lié.

Les mesures de transmission infrarouge ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). Ces mesures sont réalisées à la température ambiante sous une incidence normale sur des échantillons assez épais ($d \geq 1 \mu\text{m}$) déposés sur des substrats de silicium cristallin intrinsèque d'épaisseur voisine de 0,5 mm polis sur les deux faces. L'appareil utilisé est un interféromètre à transformée de Fourier BRUKER IFS-113V. La gamme spectrale utilisée se situe entre 4000 cm^{-1} et 500 cm^{-1} , soit de 2,5 à 20 μm . La procédure de détermination du coefficient d'absorption à partir des spectres de transmission est présentée dans l'Annexe II.

Avant de présenter les résultats obtenus sur nos échantillons, il convient de rappeler les résultats des travaux effectués antérieurement pour la détermination des différentes configurations de la liaison Si-H. Ces configurations ont été identifiées à partir des spectres de vibration par comparaison avec les bandes d'absorption infrarouge de molécules contenant des groupements Si-H, Si-H₂ et Si-H₃ (SiH₄, Si₂H₆) (Brodsky et al., 1977; Freeman et Paul, 1978; Lucovsky et al., 1978; Cardona, 1983). Les résultats ont été confirmés en substituant le deutérium à l'hydrogène en vérifiant le déplacement des fréquences de vibration des modes dûs au changement de masse de l'atome incorporé.

3.3.1 Rappels sur les différentes configurations de la liaison Si-H

Les spectres de transmission infrarouge dépendent non seulement des méthodes de préparation, mais également pour une méthode donnée des conditions de dépôt. Par exemple, la figure 2.9 illustre l'influence de la puissance RF sur les spectres de

transmission des films de a-Si:H préparés par décomposition du silane sur des supports d'anode (A) ou des supports de cathode (C) (Lucovsky et al., 1979).

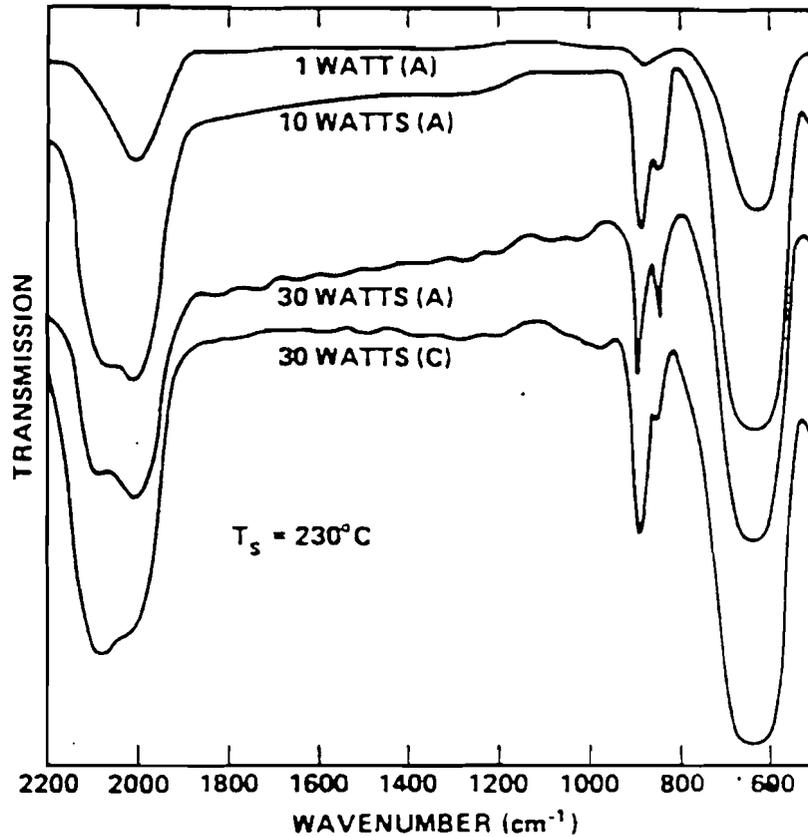


Figure 2.9 Influence de la puissance RF sur les spectres de transmission infrarouge d'un échantillon de a-Si:H préparés par décomposition du silane (Lucovsky et al., 1979).

A partir des mesures expérimentales et des travaux théoriques, des modes de vibration des groupes Si-H, Si-H₂ et Si-H₃ ainsi que les déplacements atomiques ont été mis en évidence (figure 2.10) (Lucovsky et al., 1979). Ces différents modes se caractérisent en général par leur fréquence de vibration des liaisons (figure 2.11). On

distingue principalement trois modes de vibration qui sont souvent observés sur les spectres infrarouge:

- * Les modes d'élongation (stretching) se situent entre 2000 et 2140 cm^{-1} .
- * Les modes de cisaillement (bending) sont observés entre 800 et 900 cm^{-1} (ces modes concernent les liaisons Si-H₂).
- * Les modes de balancement (wagging) sont observés vers 630 cm^{-1} .

Pour le groupement monohydrure Si-H, le mode d'élongation est situé vers 2000 cm^{-1} et un mode de balancement à 630 cm^{-1} .

Le groupement Si-H₂ présente un mode d'élongation (symétrique et antisymétrique) vers 2090 cm^{-1} , un mode de cisaillement entre 800 et 900 cm^{-1} et un mode de balancement vers 630 cm^{-1} .

La présence de chaînes de groupements (Si-H₂)_n et de groupements Si-H₃ est favorisée dans certaines conditions de préparation (surtout à basse température pour les échantillons obtenus par décomposition du silane (Lucovsky et al., 1979)). Pour les chaînes (Si-H₂)_n, cette présence se traduit par l'apparition d'une bande d'absorption vers 2100 cm^{-1} et surtout un doublet caractéristique, situé à 845 cm^{-1} et 890 cm^{-1} . Un mode de balancement est également observé à 630 cm^{-1} . Les modes d'élongation des groupements Si-H₃ sont situés autour de 2140 cm^{-1} .

Bien que le problème des structures observées sur les spectres infrarouge soit beaucoup étudié, l'identification des bandes d'absorption correspondant aux modes d'élongation a fait l'objet de nombreuses discussions. En effet ces modes sont sensibles à l'environnement aussi bien chimique que structural. S'il apparaît que la bande d'absorption centrée à 2000 cm^{-1} est associée aux groupements Si-H isolés, l'attribution des bandes d'absorption à 2090 et 2100 cm^{-1} est plus controversée. Le pic à 2090 cm^{-1} a été observé sur des spectres où aucun mode de cisaillement (bending) n'est observé (Shanks et al. 1980). Il a été conclu que dans ces films, le pic à 2090 cm^{-1} résulte des vibrations des unités de Si-H à la surface des pores (Shanks et al., 1980). L'idée de bande à 2090 associée à des atomes d'hydrogène à la surface des pores, ou plus généralement en interaction, a été avancée par plusieurs auteurs (Cardona 1983, Paul

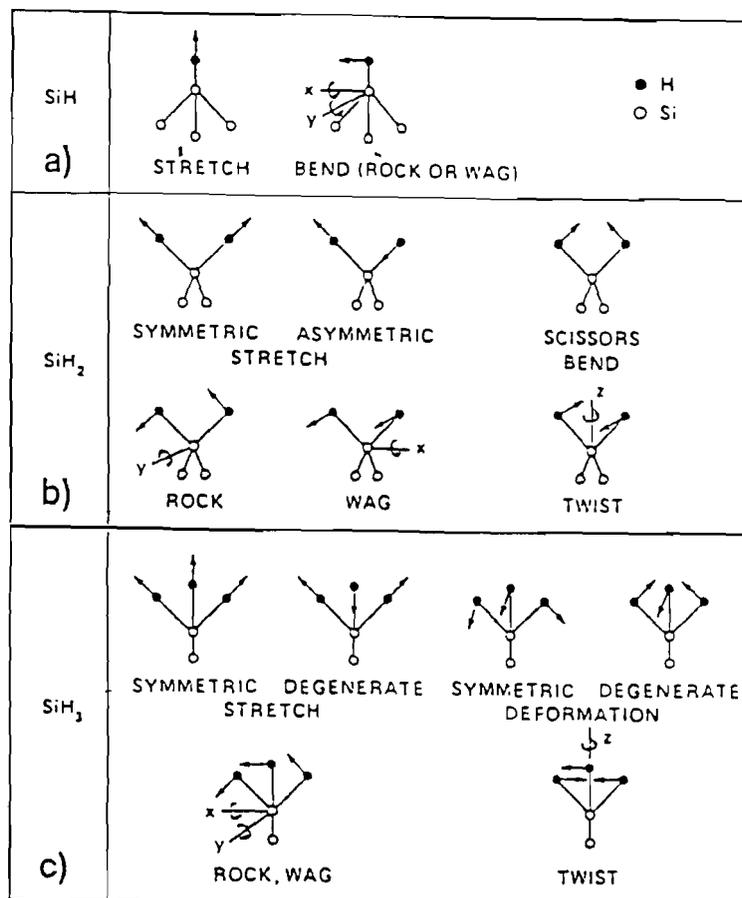


Figure 2.10 Différents modes de vibration des liaisons Si-H (Lucovsky et al, 1979).

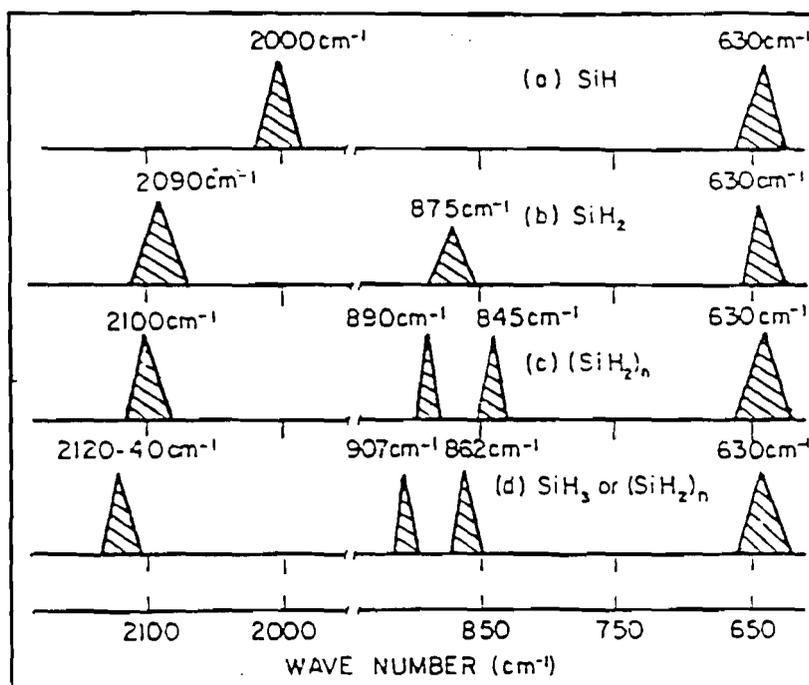


Figure 2.11 Fréquences correspondant aux différents modes de vibration des liaisons Si-H (Lucovsky et al, 1979).

1980, Wagner et Beyer 1983).

Divers modèles ont été proposés concernant la nature des liaisons Si-H dans a-Si:H. Les études de RMN effectuées par Gleason et al. (1987) ont mis en évidence la présence de deux phases concernant la nature des liaisons de l'hydrogène: l'hydrogène dispersé (ou isolé) et l'hydrogène en amas pouvant contenir cinq à sept atomes. D'autres auteurs ont aussi proposé le modèle à deux phases pour l'incorporation de l'hydrogène. Brodsky et al (1977) ont suggéré qu'il existe deux types de liaisons correspondant à l'hydrogène dispersé (Si-H) ou aux liaisons Si-H₂ et Si-H₃. Freeman et Paul (1978) ont proposé une structure contenant des grains (ou îlots) contenant des unités Si-H et entre ces grains, des tissus contenant des unités (Si-H₂)_n. Enfin Wagner et al. (1983) proposent un réseau du silicium amorphe contenant dans le volume des unités Si-H et à la surface interne des pores les deux unités Si-H et Si-H₂.

Il est à noter que deux effets permettent de déplacer les fréquences des modes d'élongation de Si-H:

1. Un effet dû à un atome étranger qui se lie au même atome de Si que l'atome d'hydrogène en modifiant la différence d'électronégativité-entre l'atome de silicium et les autres atomes avec lesquels il forme des liaisons (Lucovsky, 1979).

2. Un effet dû à la nature de l'environnement dans lequel le mode d'élongation s'effectue. Ce second effet a été traité par Shanks et al.(1980) et par Wagner et Beyer (1983) pour expliquer l'apparition du mode d'élongation des liaisons Si-H respectivement à 2000 cm⁻¹ et à 2100 cm⁻¹.

3.3.2 Résultats expérimentaux et discussion

Les trois spectres de transmission infrarouge des échantillons de a-Si:H que nous avons obtenus, ainsi que le spectre du substrat de silicium cristallin, sont présentés sur la figure 2.12. Qualitativement ces spectres sont semblables à ceux des échantillons de a-Si:H préparés par décomposition du silane ou par pulvérisation cathodique qui ont été

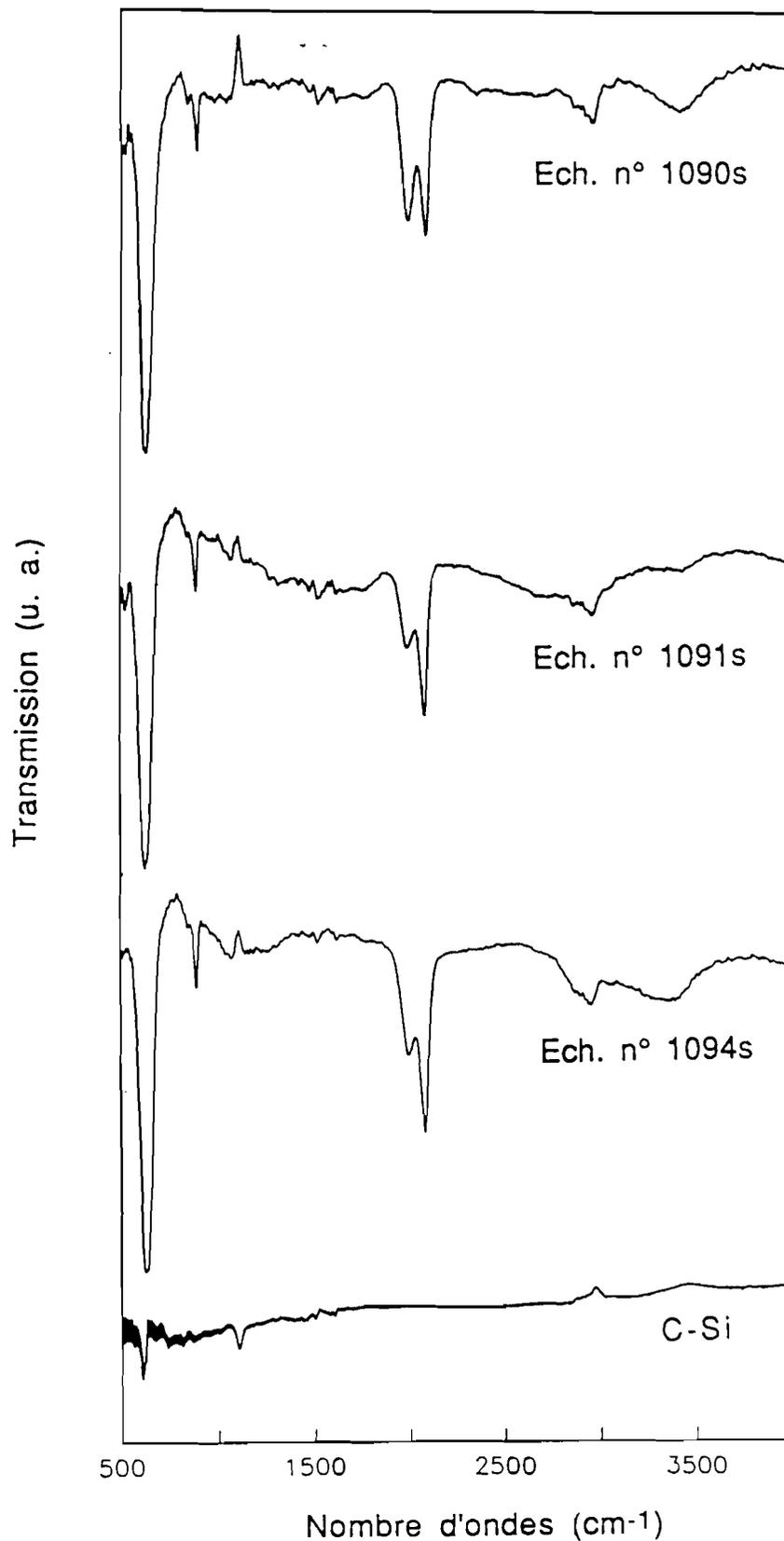


Figure 2.12 Spectres de transmission infrarouge des échantillons de a-Si:H obtenus par coévaporation avec de l'hydrogène atomique produit à l'aide d'un plasma RF et du substrat de silicium cristallin.

rapportés dans la littérature (exemple figure 2.19) en ce sens que les différents modes de vibration sont clairement observés sur nos spectres: une bande d'absorption centrée à environ à 640 cm^{-1} , deux bandes d'absorption entre 800 et 900 cm^{-1} et deux autres entre 2000 et 2100 cm^{-1} . Les bandes d'absorption à 2963 et 3420 cm^{-1} observées sur les spectres de a-Si:H sont probablement dues à la présence de la liaison O-H dans les films lorsque ceux-ci ont été mis à l'air. En effet, une étude effectuée par Imura et al. (1980) sur la contamination progressive à l'air d'échantillons de a-Si et a-Si:H préparés par pulvérisation cathodique sous forte pression d'Ar ($> 10^{-2}$ Torr), a montré une bande d'absorption vers 3400 cm^{-1} attribuée à la liaison O-H. Lucovsky et al. (1983) ont mis en évidence quatre bandes d'absorption centrées à 2090 , 980 , 780 , 500 cm^{-1} liées à la présence de l'oxygène dans les échantillons de a-Si:H:O préparés par décomposition de mélanges SiH_4 , H_2 , O_2 sous décharge lumineuse jusqu'à des concentrations d'oxygène de l'ordre de 15 at. %. Ces bandes d'absorption ne sont pas présentes sur nos spectres.

Le pic d'absorption à 610 cm^{-1} sur le spectre du cristal a été attribué à la présence de la liaison Si-C (Wacker - Chemitronic GmbH, 1977)

A partir des spectres de transmission, nous avons utilisé la méthode présentée dans l'Annexe II pour obtenir le coefficient d'absorption. Nous nous sommes intéressés principalement aux trois modes situés respectivement entre : 550 et 720 cm^{-1} (mode de balancement), 720 et 970 cm^{-1} (mode de cisaillement) et 1900 et 2200 cm^{-1} (mode d'élongation).

Mode de balancement:

Comme Brodsky et al. (1977), nous attribuons la bande d'absorption centrée à 640 cm^{-1} aux unités de liaisons (Si-H_n, avec n = 1,2,3) (figure 2.13). L'intégration de ce pic permet de déterminer la concentration totale de l'hydrogène lié dans les différentes couches, (Shanks et al., 1980):

$$C_H(\%) = (N_H/\rho) \times 100 \quad (2.20)$$

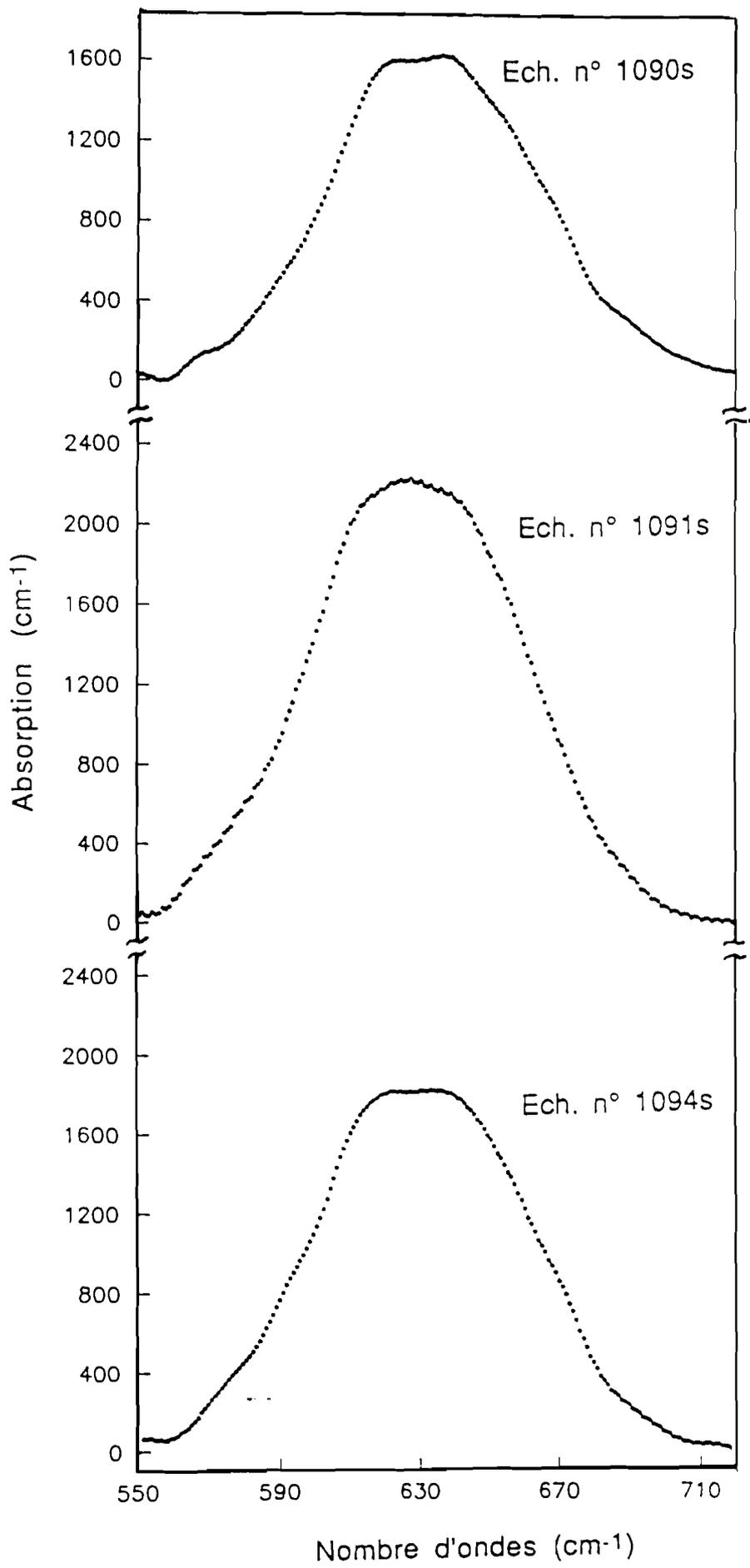


Figure 2.13 Spectres d'absorption infrarouge des échantillons de a-Si:H dans le domaine des basses fréquences (mode de balancement).

où ρ ($= 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) est la densité atomique du silicium cristallin. Le terme N_H est donné par la relation suivante:

$$N_H(\text{cm}^{-3}) = A_\omega I_\omega = A_\omega \int [\alpha(\omega)/\omega] d\omega \quad (2.21)$$

où $A_\omega = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ est le facteur de proportionnalité pour cette bande et $\alpha(\omega)$ est le coefficient d'absorption. Le facteur A_ω est obtenu par calibration de $N_H(\text{cm}^{-3})$ avec le contenu en hydrogène déduit de la méthode de réaction nucléaire (Shanks et al., 1980). Les valeurs de C_H de l'hydrogène lié dans les couches sont présentées dans le tableau 2.4. Compte tenu de l'erreur sur l'épaisseur, l'erreur relative sur C_H est estimée à 20%. On constate que la concentration d'hydrogène est presque identique dans les trois films.

Echantillon n°	C_H (%)	$P(H_2)$ (Torr)
1090S	6,2	2,6
1091S	8,7	0,56
1094S	7,2	0,53

Tableau 2.4 Concentration d'hydrogène dans les films de a-Si:H.

Modes d'élongation et de cisaillement:

Les spectres d'absorption correspondant aux modes d'élongation (stretching) et de cisaillement (bending) pour les trois échantillons sont présentés respectivement sur les figures 2.14 et 2.15. Les spectres sont décomposés à l'aide de fonctions gaussiennes, cette procédure a permis de mettre en évidence la présence de trois bandes d'absorption dans chacun des deux modes de vibration. Nous avons représenté dans le tableau 2.5 les

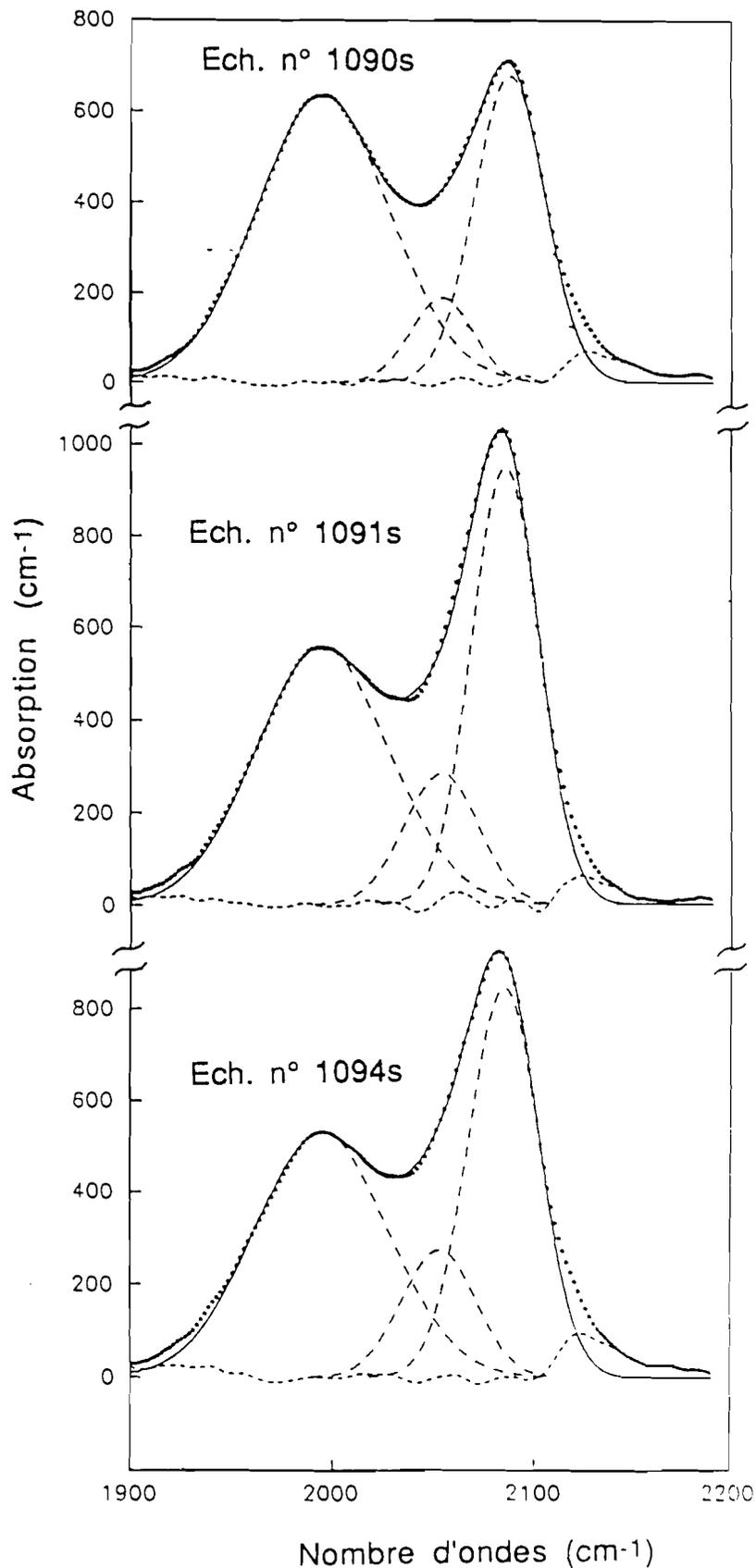


Figure 2.14 Spectres d'absorption infrarouge des échantillons de a-Si:H dans le domaine des hautes fréquences (mode d'élongation). Les points représentent les données expérimentales, les traits discontinus larges correspondent aux différentes bandes d'absorption. Le trait plein est la somme de toutes les contributions et le trait discontinu fin, la différence entre les données expérimentales (points) et le calcul (trait plein).

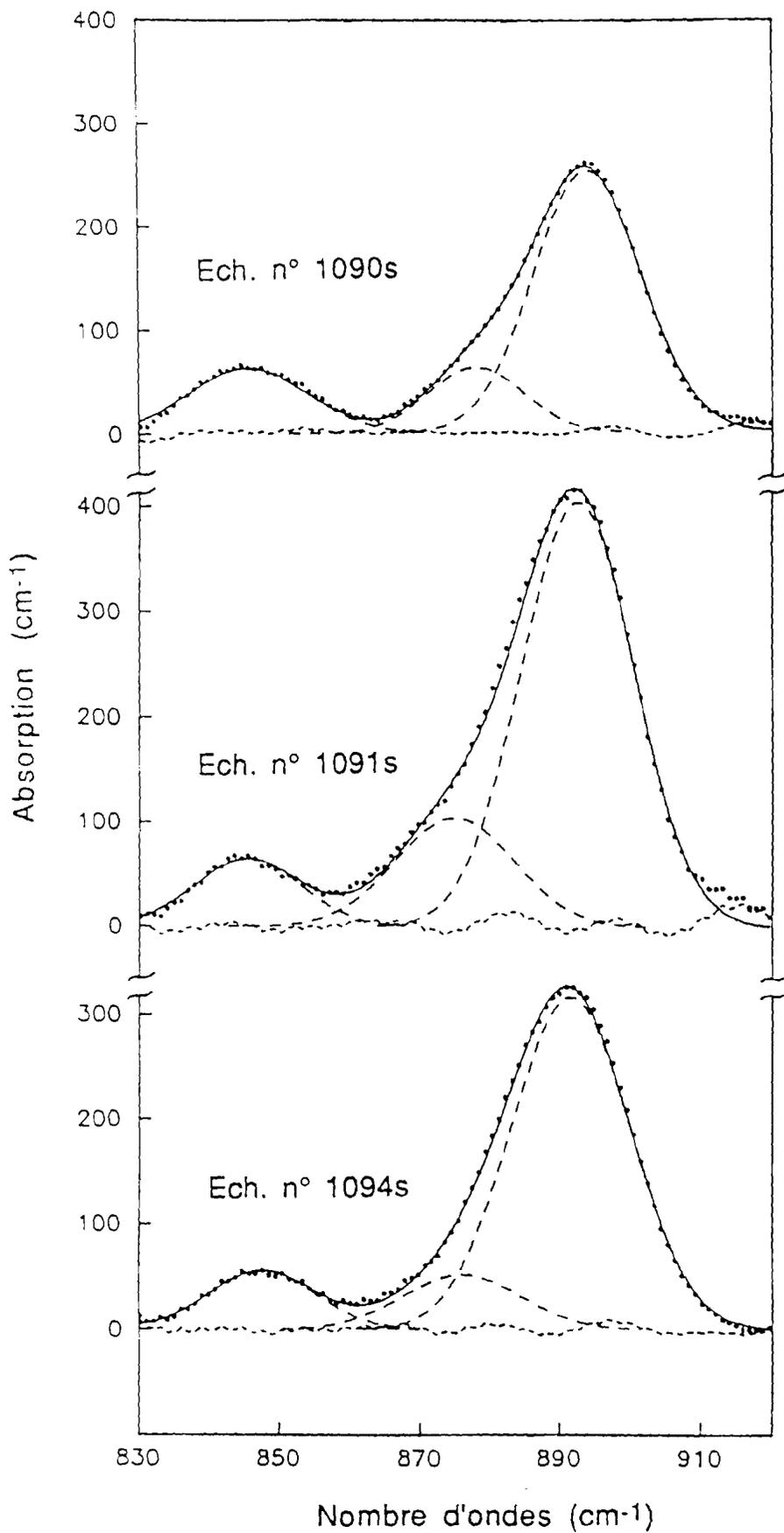


Figure 2.15 Spectres d'absorption infrarouge des échantillons de α -Si:H dans le domaine des fréquences intermédiaires(mode de cisaillement).

différentes fréquences de vibration et la nature des liaisons Si-H. La bande d'absorption centrée à 1995 cm^{-1} , est attribuée aux groupements Si-H isolés tandis que celle centrée à 2086 cm^{-1} est attribuée aux groupements Si-H₂. La présence des bandes d'absorption correspondant aux modes de cisaillement confirment bien l'existence des groupements Si-H₂ (Lucovsky et al. 1979, Pollard et al. 1982). Dellafera et al. (1982) ont également attribué la bande d'absorption centrée à 2086 cm^{-1} aux groupements Si-H₂ dans des échantillons de a-Si:H obtenus par évaporation du silicium en présence d'hydrogène moléculaire. Cependant nous n'excluons pas l'existence des liaisons Si-H en interaction à la surface des pores qui contribuent à l'absorption à 2086 cm^{-1} .

Fréquences (cm^{-1})	Attributions	Demi-largeur à mi hauteur (cm^{-1})
1995	Si-H	38,5
2053	Si-H	20
2086	Si-H ₂	20
2124	Si-H ₃	
846	Si-H ₂	9
876	Si-H ₂	9
893	Si-H ₂	9

Tableau 2.5 Fréquences de vibration des différentes liaisons Si-H dans les échantillons de a-Si-H.

La bande d'absorption observée dans nos couches à 2053 cm^{-1} est un résultat nouveau mais surprenant puisque cette bande n'a pas été rapportée dans des travaux antérieurs. Des essais ont été effectués décomposant les spectres avec deux gaussiennes, mais les résultats se sont avérés non satisfaisants. Wagner et Beyer (1983) et Shanks et al. (1980) ont traité l'effet causé par la nature de l'environnement sur la variation de la

fréquence du mode d'élongation de la liaison Si-H. Comme ces auteurs, nous suggérons que cette bande est due à la présence d'une fraction des liaisons Si-H en interaction à la surface des microcavités (Wagner et Beyer 1983; Shanks et al , 1980).

Par comparaison avec les résultats de Mui et Smith (1988) sur des échantillons de a-Si:H préparés par décomposition du silane, nous trouvons des demi-largeurs à mi-hauteur des pics dans nos échantillons inférieures à celles rapportées par ces auteurs qui donnent des valeurs de 80 à 100 cm^{-1} , de 30 à 35 et enfin de 60 à 120 cm^{-1} respectivement pour les modes d'élongation (stretching), de cisaillement (bending), et de balancement (wagging). Ceci pourrait supposer que l'interaction entre les différentes liaisons reste faible dans les films que nous avons préparés.

Cette caractérisation infrarouge montre bien la présence de l'hydrogène lié dans les films que nous avons obtenus. Les spectres d'infrarouge sont similaires à ceux des échantillons obtenus soit par décomposition du silane, soit par pulvérisation cathodique. Cependant la bande d'absorption centrée à 2053 cm^{-1} déduite de la procédure de décomposition, a été suggérée comme provenant des groupements Si-H situés sur la surface interne des pores. D'autres études sur l'absorption infrarouge des films obtenus par notre méthode d'hydrogénation sont nécessaires pour confirmer ce résultat. La diminution relative de la bande d'absorption centrée à 2086 cm^{-1} dans l'échantillon n° 1090S pourrait être due à l'effet de la température ($T_s=291^\circ\text{C}$).

D'autres mesures ultérieures seront effectuées sur ces échantillons et permettront de corréler les résultats d'infrarouge à ceux obtenus à partir des mesures optiques.

4 La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les mesures de RPE ont été effectuées au laboratoire de spectrochimie de l'Université Pierre et Marie Curie sur un appareil VARIAN. Les mesures sont faites à la température ambiante dans la bande X avec une fréquence de modulation de 100 KHz. La figure 2.17 montre la dérivée du signal d'un échantillon recuit à 500 °C avec les caractéristiques suivantes: l'amplitude pic à pic (Y'_m), la largeur pic à pic (ΔH_{pp}) et la forme du signal qui fluctue entre une Lorentzienne et une Gaussienne.

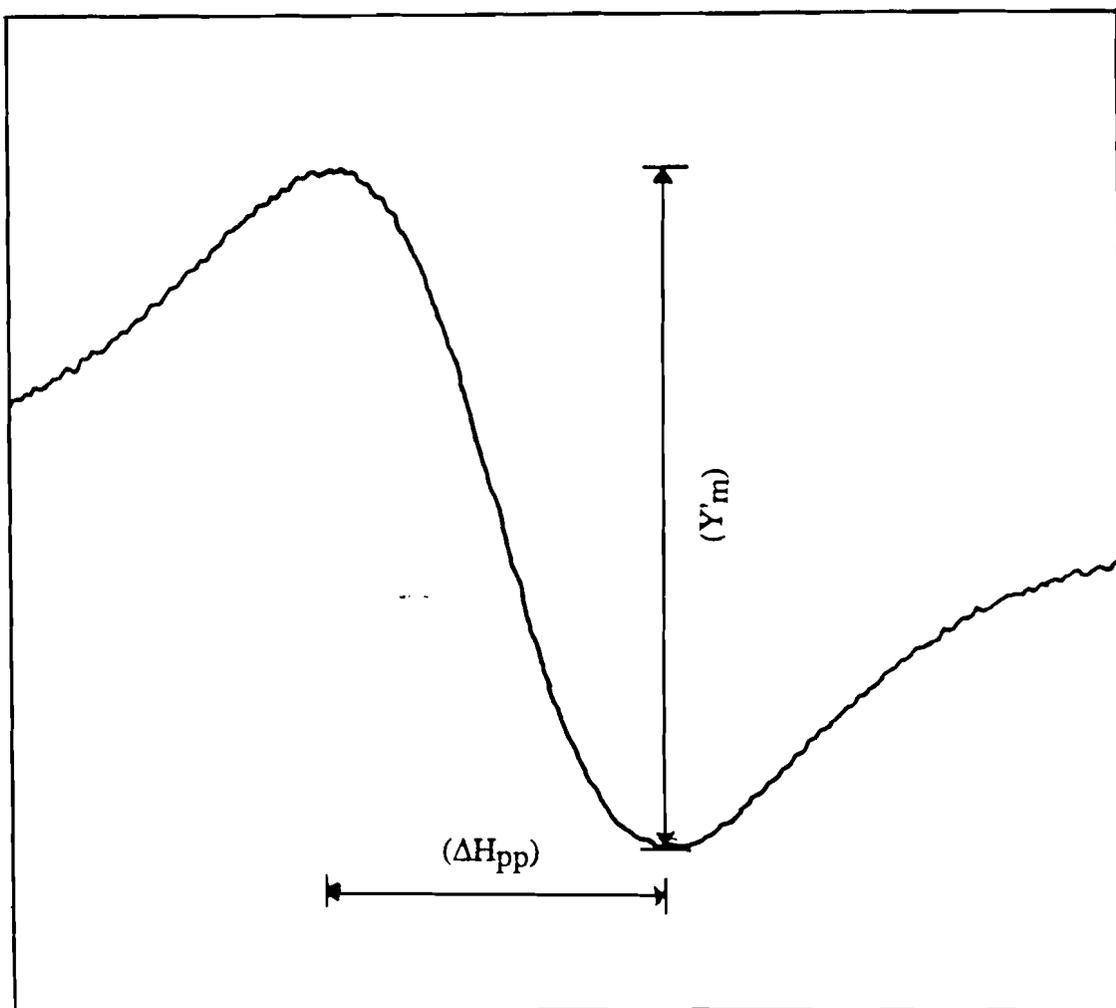


Figure 2.17 Spectre de RPE de l'échantillon de a-Si pur recuit à 500 °C.

Brodsky et al.(1969) ont montré que la forme des courbes évolue d'une Lorentzienne à une Gaussienne lorsque la concentration des spins diminue. Les variations de forme sont relativement peu importantes et les densités de spin sont déterminées sans tenir compte du facteur de forme. La densité de spins N_S est alors considérée comme étant proportionnelle à l'expression suivante :

$$[(\Delta H_{pp})^2 \times (Y'_m)] / (G \times S \times e_0) \quad (2.23)$$

où G est le gain de l'amplificateur, S la surface de l'échantillon et e_0 son épaisseur. L'erreur sur la mesure relative de N_S est de l'ordre de 5%. Une erreur supplémentaire est introduite si la forme du signal évolue.

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION SUR ^a-SI PUR

CHAPITRE III

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION SUR a-Si PUR

Introduction

Les mesures optiques sur a-Si sont analysées à partir d'un modèle de densité d'états électroniques. Ensuite les variations du gap optique et la largeur de la queue d'Urbach sont analysées suivant le modèle de Cody qui prévoit que la variation du gap optique est due principalement à la variation du désordre dans les films. Les variations de la densité des spins et de la queue exponentielle de la bande de valence feront l'objet d'une discussion selon le modèle de Stutzmann basé sur la conversion des liaisons faibles en liaisons pendantes.

1 Spectres d'absorption optique

Les spectres d'absorption obtenus à partir des mesures de transmission et de PDS, sur les films de a-Si pur sont présentés dans la figure 3.1. Nous avons représenté également deux spectres d'absorption d'un même échantillon de a-Si:H (Chahed et al., 1987) préparé par décomposition du silane (SiH_4) obtenus par PDS et CPM respectivement. Cet échantillon est relativement épais, ce qui permet de réduire l'absorption des états de surfaces et d'interfaces auxquels la PDS est sensible (Jackson et al., 1983, Smith et al., 1987). Le spectre d'absorption du film de a-Si recuit à 500 °C présente une forme analogue à celui du film de a-Si:H mesuré par la CPM. On distingue bien les trois parties précédemment décrites (zone de forte absorption (A), zone d'absorption exponentielle (B) et la zone de faible absorption (C)). La présence d'une absorption exponentielle d'Urbach et d'un épaulement à basse énergie sur des spectres de

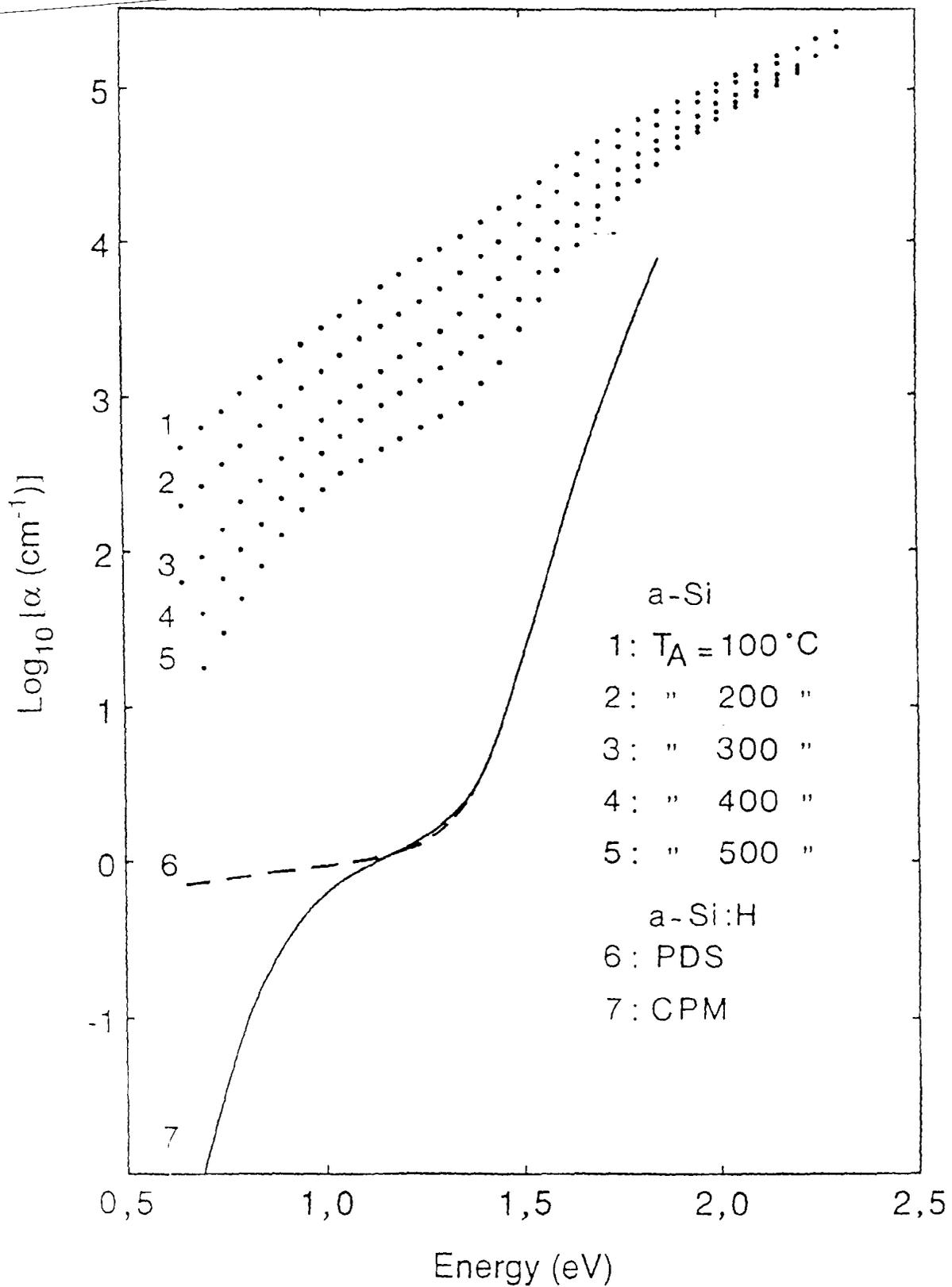


Figure 3.1 Spectres d'absorption optiques des échantillons de a-Si pur évaporés et recuits sous vide à différentes températures. Les spectres des échantillons hydrogénés (6,7) ont été représentés en vue d'une comparaison (Chahed et al., 1987).

PDS dans le germanium amorphe (a-Ge) a également été rapportée par Theye et al. (1985). Le déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies est associé à un élargissement du gap optique. La décroissance de l'absorption à basse énergie montre une diminution des états profonds. L'absorption à 1 eV est d'environ deux ordres de grandeur plus grande que celle de l'échantillon a-Si:H mesuré en PDS. Ceci traduit la présence d'une forte concentration d'états dans le gap du silicium amorphe.

Nous cherchons à obtenir une image de la densité d'états à partir du calcul du coefficient d'absorption. Le modèle de densité d'états utilisé pour ce calcul est présenté dans le paragraphe suivant.

2 Discussion

2.1 Modèle de densité d'états

Le modèle de densité d'états que nous avons utilisé, a été proposé par Thomas (1989) (figure 3.2). Ce modèle est presque identique à celui de a-Si:H qui est communément admis. Les états de la bande de conduction $N_C(E)$ sont composés d'une bande d'états étendus de forme parabolique et d'une queue d'états localisés de forme exponentielle dont l'inverse de la pente (ou la largeur) est notée E_{0BC} . Les états occupés $N_V(E)$ sont composés d'une bande d'états profonds distribués suivant une gaussienne située à l'intérieur de la bande interdite, d'une queue d'états localisés de forme exponentielle de largeur E_{0BV} et enfin d'une bande d'états étendus de forme linéaire. En effet, dans le silicium amorphe hydrogéné, une bande de valence de forme linéaire a été rapportée par Ley (1984) et par Winer et al. (1988) à partir des mesures de rendement de photoémission bien que pour déterminer le gap optique il soit souvent considéré que la bande de valence est parabolique. Dans le cas de notre travail, c'est le modèle avec une bande de valence linéaire qui permet de mieux ajuster les spectres d'absorption à haute énergie pour des éléments de matrice du moment constants. Nous avons supposé que la

largeur de la queue exponentielle de la bande de conduction est la moitié de celle de la bande de valence, comme il a été rapporté par Tiedje et al. (1981) dans le cas de a-Si:H.

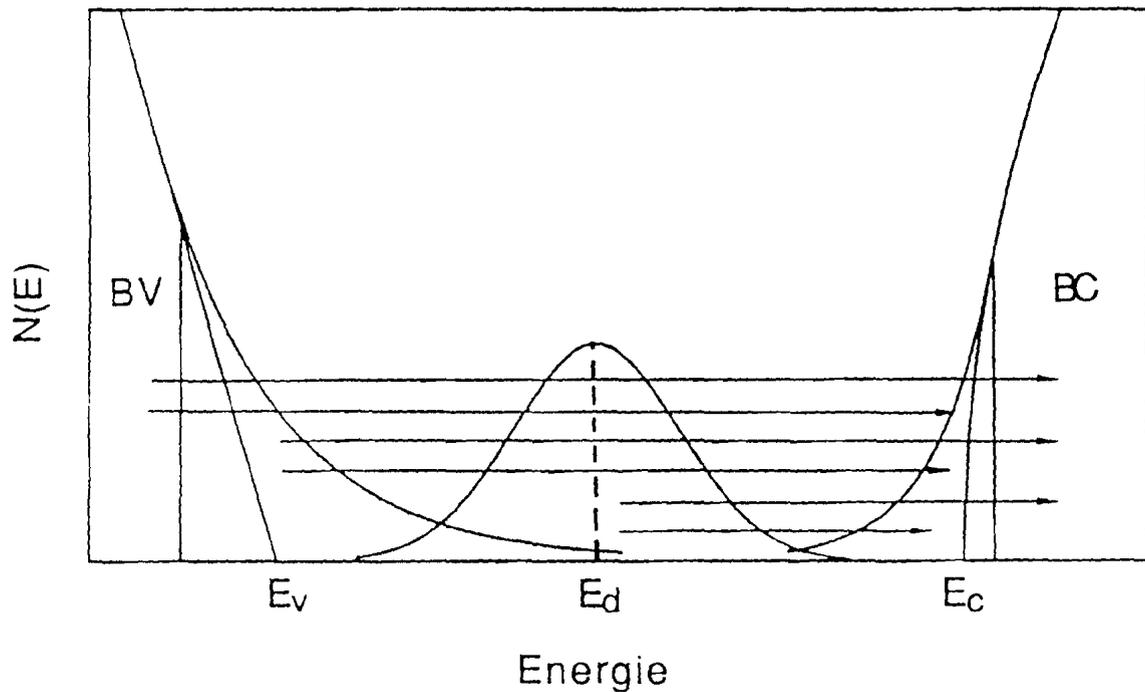


Figure 3.2 Schéma du modèle de densité d'états. Les transitions optiques prises en compte dans le calcul de l'absorption optique sont indiquées.

Nous avons pris en compte toutes les transitions possibles (figure 3.2) et considéré deux hypothèses pour la probabilité de transition: 1/ les éléments de matrice du moment $P^2(\hbar\omega)$ sont considérés comme constants pour le modèle avec la bande de valence linéaire et 2/ les éléments de matrice dipolaire $R^2(\hbar\omega)$ constants [$P^2(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega)^2$]. Dans le cas où la bande de valence est considérée comme parabolique, l'hypothèse des éléments de matrice constants sera utilisée pour l'étude de la variation du gap optique avec le désordre dans le modèle de Cody.

Le coefficient d'absorption $\alpha(\hbar\omega)$ est alors calculé à partir de l'expression suivante:

$$\alpha(\hbar\omega) = (K/\hbar\omega) P^2(\hbar\omega) \int N_V(E) N_C(E+\hbar\omega) d(E) \quad (3.1)$$

Le paramètre K dans l'expression (3.1) est un facteur de proportionnalité que l'on considère identique pour tous les échantillons.

Les résultats du calcul de $\alpha(\hbar\omega)$ à partir de l'expression (3.1) avec l'hypothèse des éléments de matrice du moment constants et de la bande de valence linéaire, sont présentés sur la figure 3.3. Nous pouvons remarquer que l'ajustement entre les spectres d'absorption calculés et mesurés est excellent. Les paramètres correspondant à cette distribution de ces densité d'états, sont indiqués dans le tableau 3.1.

T_A (°C)	E_g (eV)	W_d (eV)	Y_d ($\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$)	E_{0VB} (meV)	E_d-E_v (eV)
100	1,33	0,22	$7 \cdot 10^{19}$	169	0,37
200	1,35	0,22	$5 \cdot 10^{19}$	142	0,38
300	1,40	0,20	$3,7 \cdot 10^{19}$	122	0,41
400	1,43	0,19	$3 \cdot 10^{19}$	102	0,43
500	1,44	0,18	$2 \cdot 10^{19}$	77	0,44

Tableau 3.1 Paramètres d'ajustement des spectres d'absorption des échantillons de a-Si dans les hypothèses de $P^2(\hbar\omega) = \text{constant}$ et de la bande de valence linéaire.

T_A : Température de recuit, E_g : Gap optique, W_d : Demi-largeur à mi-hauteur de la densité d'états profonds, Y_d : Amplitude de la densité d'états profonds, E_{0VB} : Largeur de la queue exponentielle de la bande de valence, E_d-E_v : Position de la densité d'états profonds par rapport au sommet de la bande de valence.

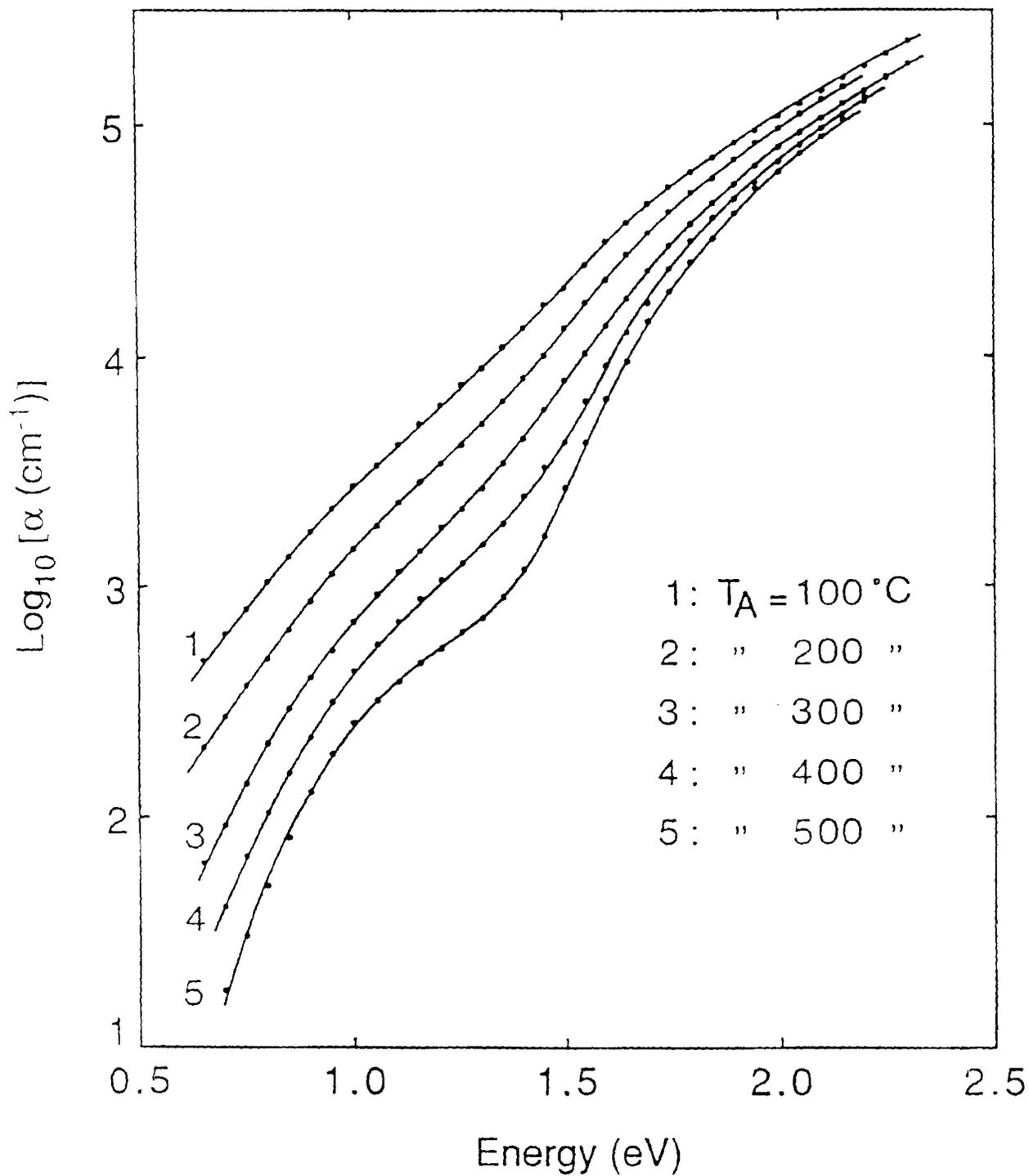


Figure 3.3 Spectres d'absorption calculés (traits pleins), comparés aux spectres expérimentaux (points) dans l'hypothèse des éléments de matrice du moment constants.

Nous avons représenté sur la figure 3.4, deux résultats de calcul effectués sur les spectres de deux échantillons recuits à 100 et 500 °C dans le cas où $P^2(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega)^2$ en supposant toujours que la bande de valence dans les états étendus est linéaire. Précisons que les mêmes calculs ont été effectués pour tous les échantillons.

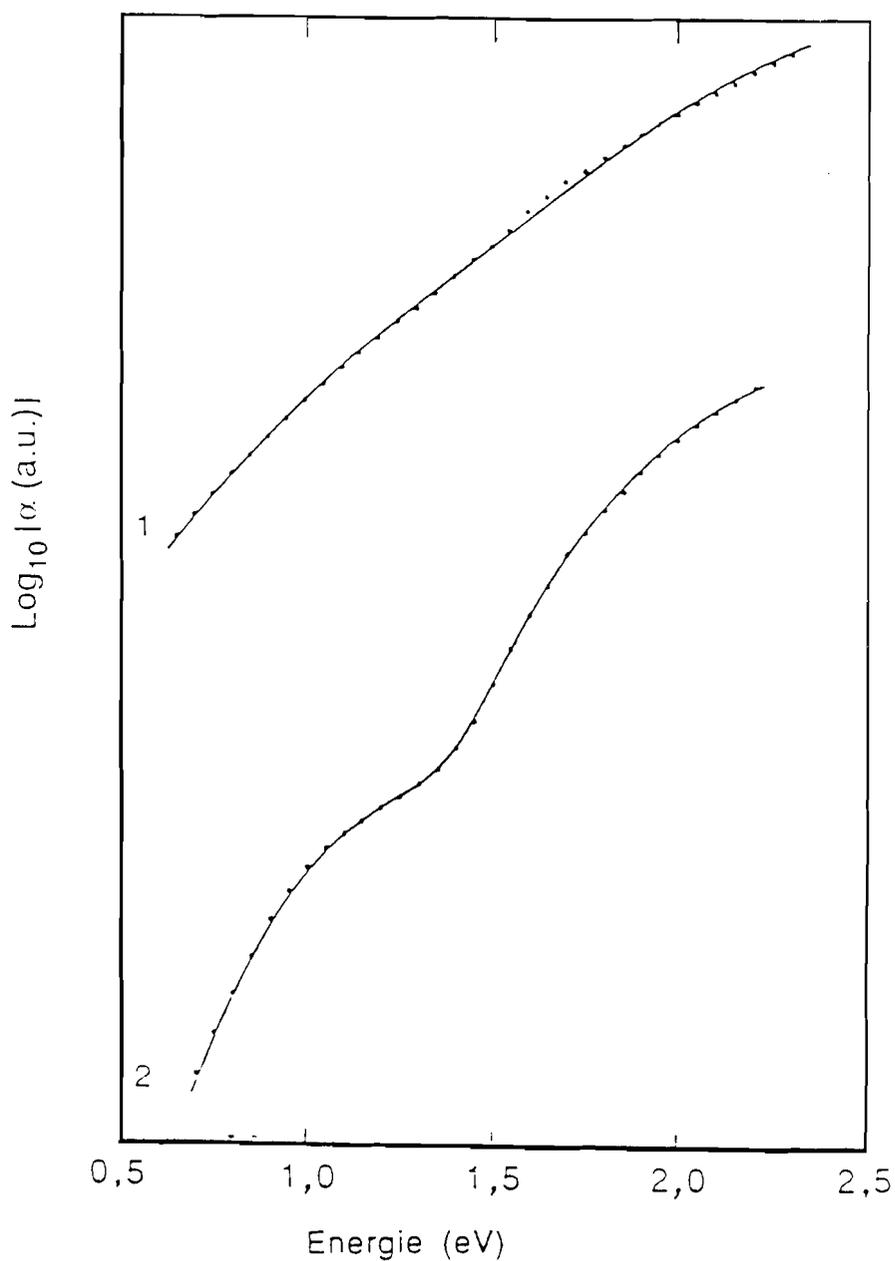


Figure 3.4 Spectres d'absorption calculés (traits pleins), comparés aux spectres expérimentaux (points) dans les hypothèses de $P^2(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega)^2$ et de la bande de valence linéaire pour les échantillons recuits à 100 et 500 °C.

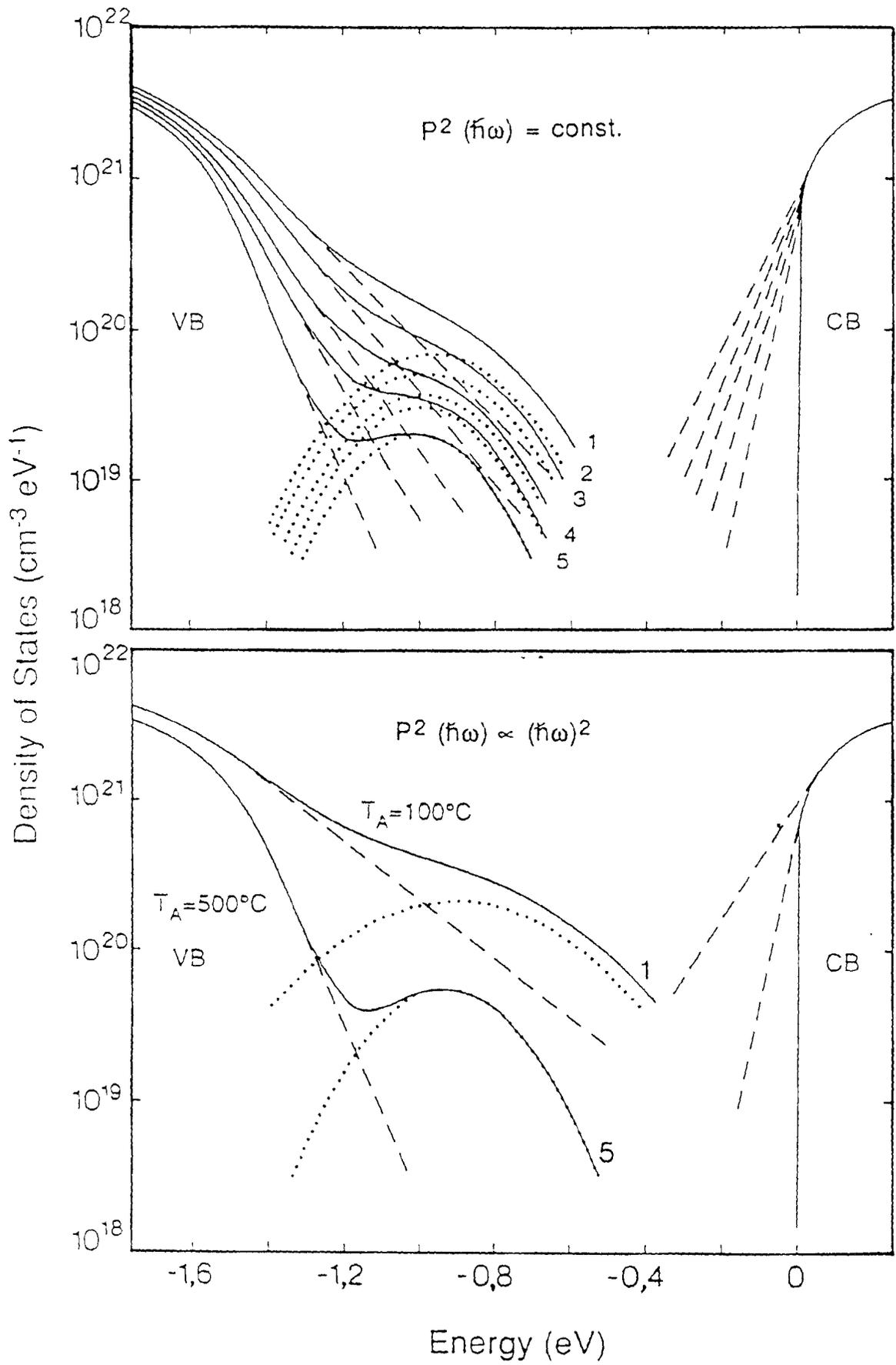


Figure 3.5 Densités d'états obtenues à partir du calcul de $\alpha(\hbar\omega)$ dans les hypothèses de $P^2(\hbar\omega) = \text{const.}$ et $P^2(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega)^2$.

Les densités d'états correspondant aux deux hypothèses sur $P^2(\hbar\omega)$ et pour la bande valence linéaire, sont présentées sur la figure 3.5. Nous constatons une diminution du gap optique en fonction de la température de recuit dans chaque hypothèse sur $P^2(\hbar\omega)$ et la variation relative de E_g entre les échantillons recuits à 100 °C et 500 °C demeure presque inchangée. Cependant les largeurs des queues d'états et la densité des états profonds ont des valeurs plus élevées lorsque $P^2(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega)^2$.

2.2 Le gap optique

Avant de discuter des valeurs du gap optique déduites de la méthode du calcul du coefficient d'absorption (relation 3.1), nous allons d'abord appliquer les procédures usuelles de détermination des valeurs du gap optique de Tauc et al. (1966). La détermination du gap optique de Tauc (1966) à partir des spectres d'absorption est effectuée en utilisant la relation suivante:

$$(\alpha\hbar\omega) = B (\hbar\omega - E_g)^2 \quad (3.2)$$

Rappelons que cette relation correspond aux hypothèses suivantes: la bande de valence et la bande de conduction sont de forme parabolique, et les éléments de matrice du moment constants. La figure 3.6 présente la variation de $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ en fonction de l'énergie de $\hbar\omega$ pour les cinq échantillons recuits. Le gap correspond à l'intersection de la partie linéaire des courbes avec l'axe des énergies. Cependant, pour les échantillons recuits à 100 et 200 °C, nous n'observons pas un comportement linéaire à haute énergie.

Pour les échantillons recuits à plus hautes températures (300, 400 et 500 °C), l'approximation linéaire de $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ en fonction de $\hbar\omega$ est assez bonne. La valeur $1,57 \pm 0,02$ eV obtenue pour le film recuit à 500 °C est en bon accord avec celle déterminée par Thomas et Flachet (1983) ($1,55 \pm 0,04$ eV) pour un échantillon de a-Si pur recuit également à 500 °C. La constante B qui représente la pente des droites est de l'ordre de $6,4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$. La valeur de B est également en bon accord avec celle déterminée

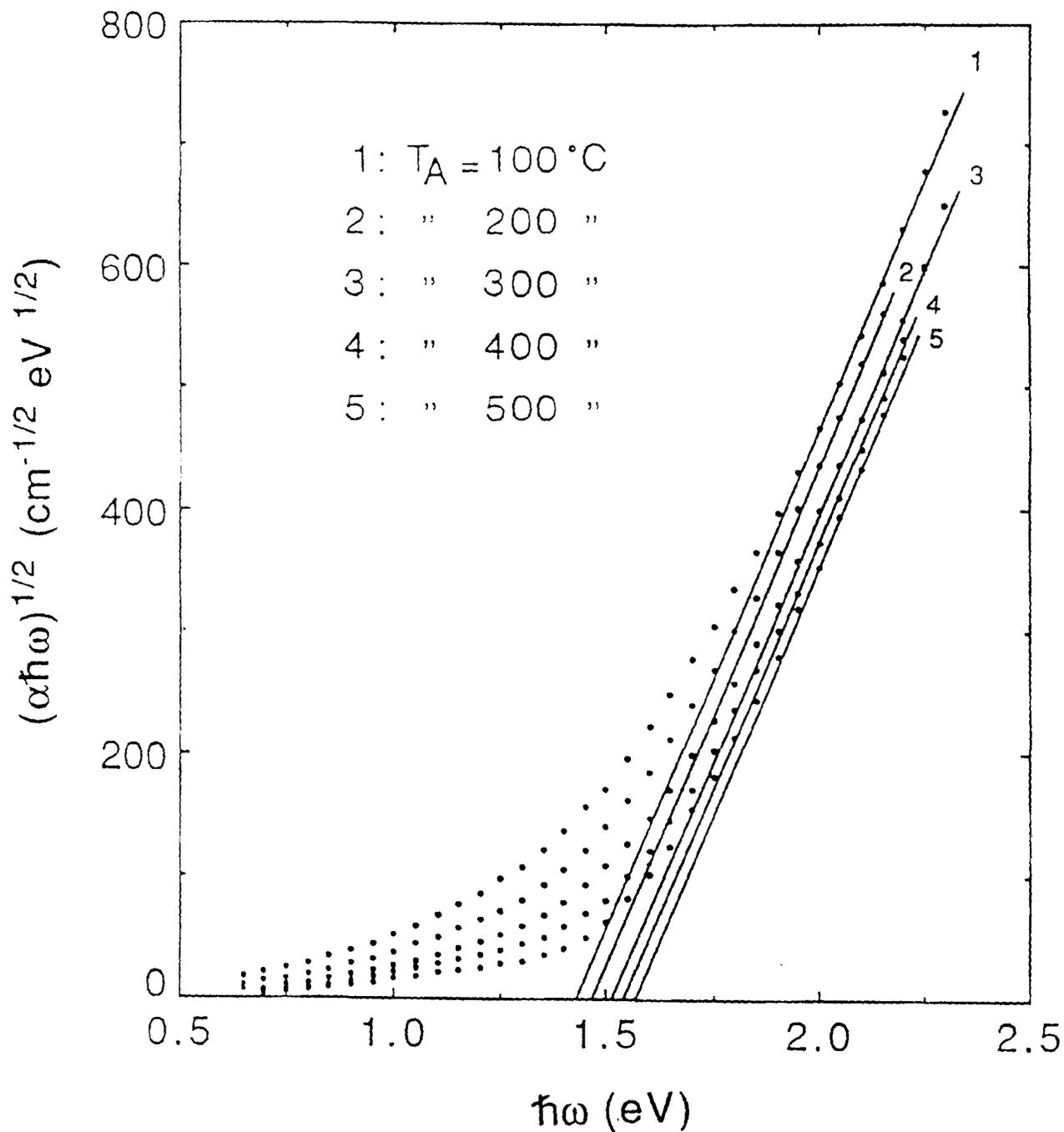


Figure 3.6 Variation de $(\alpha\hbar\omega)$ en fonction de $\hbar\omega$ pour la détermination du gap optique de Tauc dans les échantillons de a-Si dont les spectres d'absorption sont présentés sur la figure 3.1.

théoriquement par Tauc (1972).

Dans le cas de l'utilisation de la relation 3.1, et pour les éléments de matrice de moment constants, le modèle d'une densité d'états linéaire permet de mieux rendre bien compte l'absorption de tous les échantillons à haute énergie. Les résultats présentés dans le tableau 3.1 (colonne 2) montrent un élargissement du gap optique de 1,33 à 1,44 eV lorsque la température de recuit passe de 100 à 500 °C, ce qui représente une différence de 0,11 eV. Pour les éléments de matrice dipolaires constants, nous avons observé le même écart de 0,11 eV, cependant la valeur absolue du gap diminue d'environ de 0,1 eV dans chaque cas.

D'autre part, l'énergie correspondant à $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (E_{04}) est souvent utilisée pour évaluer le gap optique. La figure 3.7 montre la variation de E_{04} et celle des valeurs du gap optique déterminées par le calcul (relation 3.1), en fonction de la température de recuit.

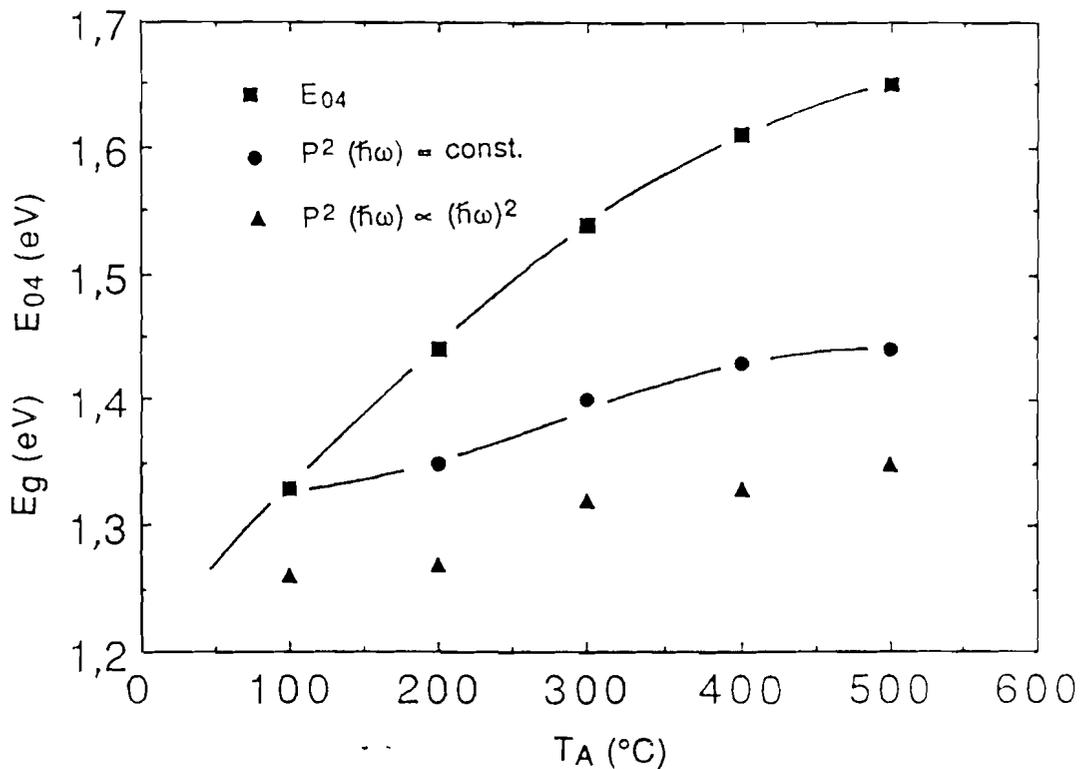


Figure 3.7 Variation du gap optique déduit du calcul (relation 3.1) et de E_{04} (énergie correspondant à $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$) en fonction de la température de recuit.

Nous constatons que les valeurs de E_{04} sont supérieures à celles de E_g déterminées par le calcul sauf pour l'échantillon recuit à 100 °C. Notamment pour l'échantillon recuit à 500 °C, la valeur de E_{04} est de 1,65 eV tandis que E_g est de 1,44 eV ($P^2(\hbar\omega) = \text{const.}$). L'écart de l'ordre de 0,3 eV ne paraît pas probable. Ceci montre que cette manière de considérer la variation du gap optique pour les échantillons de a-Si pur n'est pas appropriée à cause des contributions à l'absorption des états profonds qui sont très importantes dans ces échantillons.

2.3 Queues d'états de la bande de valence

La largeur de la queue exponentielle de la bande de valence diminue en fonction de la température de recuit.(figure 3.8). En d'autres termes, plus l'échantillon est désordonné, plus grande est la valeur de E_{0BV} .

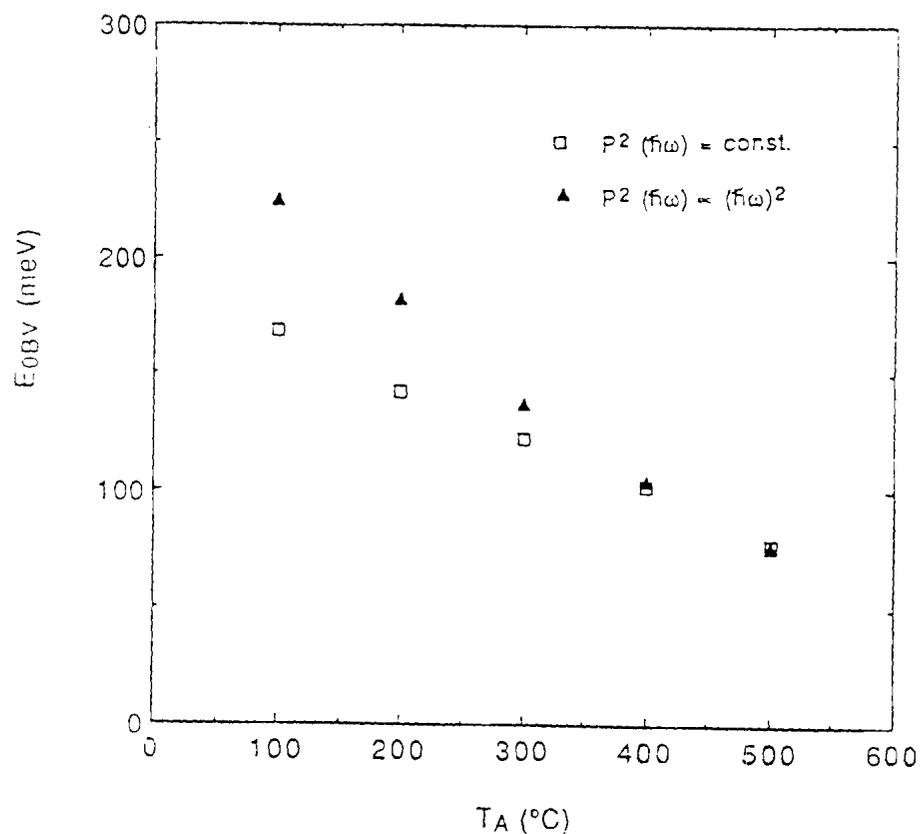


Figure 3.8 Variation de la largeur de la queue exponentielle de la bande de valence en fonction de la température de recuit.

On en déduit que la densité d'états localisés au voisinage du sommet de la bande de valence diminue avec le désordre structural. Ce résultat est consistant avec le modèle de calcul théorique d'Abe et Toyozawa (1981) qui montre que l'énergie caractéristique E_{0BV} de la queue exponentielle de la bande de valence augmente avec le désordre.

Quelle que soit l'hypothèse considérée pour la variation des éléments de matrice, la valeur de E_{0BV} est pratiquement constante pour l'échantillon recuit à 500 °C. Elle est d'environ 76 meV et elle vaut 100 meV pour l'échantillon recuit à 400 °C. Pour les films recuits à 100 et 200 °C, nous observons un écart entre les valeurs de E_{0BV} .

La densité d'états correspondant à l'énergie où la queue exponentielle et la bande de valence se raccordent est comprise entre $7 \cdot 10^{20}$ et $1,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ dans les deux hypothèses sur $P^2(\hbar\omega)$. Ces valeurs sont en bon accord avec celle rapportée par Winer et al. (1988) pour des échantillons de $\alpha\text{-Si:H}$.

2.4 Variation du gap optique avec le désordre

Pour étudier la relation entre le gap optique et le désordre dans le cadre du modèle de Cody (1984), nous avons procédé de la manière suivante: La contribution à l'absorption des états profonds $\alpha_{\text{gauss}}(\hbar\omega)$ a été soustraite du spectre expérimental $\alpha_{\text{exp}}(\hbar\omega)$. Les valeurs du gap optique E'_g et de la largeur du seuil d'Urbach E_{0sg} sont obtenues à partir du spectre de $\alpha_{sg}(\hbar\omega)$, avec $\alpha_{sg}(\hbar\omega) = [\alpha_{\text{exp}}(\hbar\omega) - \alpha_{\text{gauss}}(\hbar\omega)]$. Les valeurs de E'_g sont obtenues en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(\alpha_{sg}/\hbar\omega)^{1/2}$ en fonction de $\hbar\omega$, tandis que les valeurs de E_{0sg} sont déterminées par l'inverse de la pente sur la partie exponentielle de $\alpha_{sg}(\hbar\omega)$.

La figure 3.9 montre qu'il existe une variation linéaire entre le gap optique E'_g (de Cody) et la largeur de la queue d'Urbach définie par E_{0sg} . Nous obtenons la relation suivante entre E'_g et E_{0sg} :

$$E'_g \text{ (eV)} = 1,6 - 2,6 E_{0sg} \text{ (eV)} \quad (3.2)$$

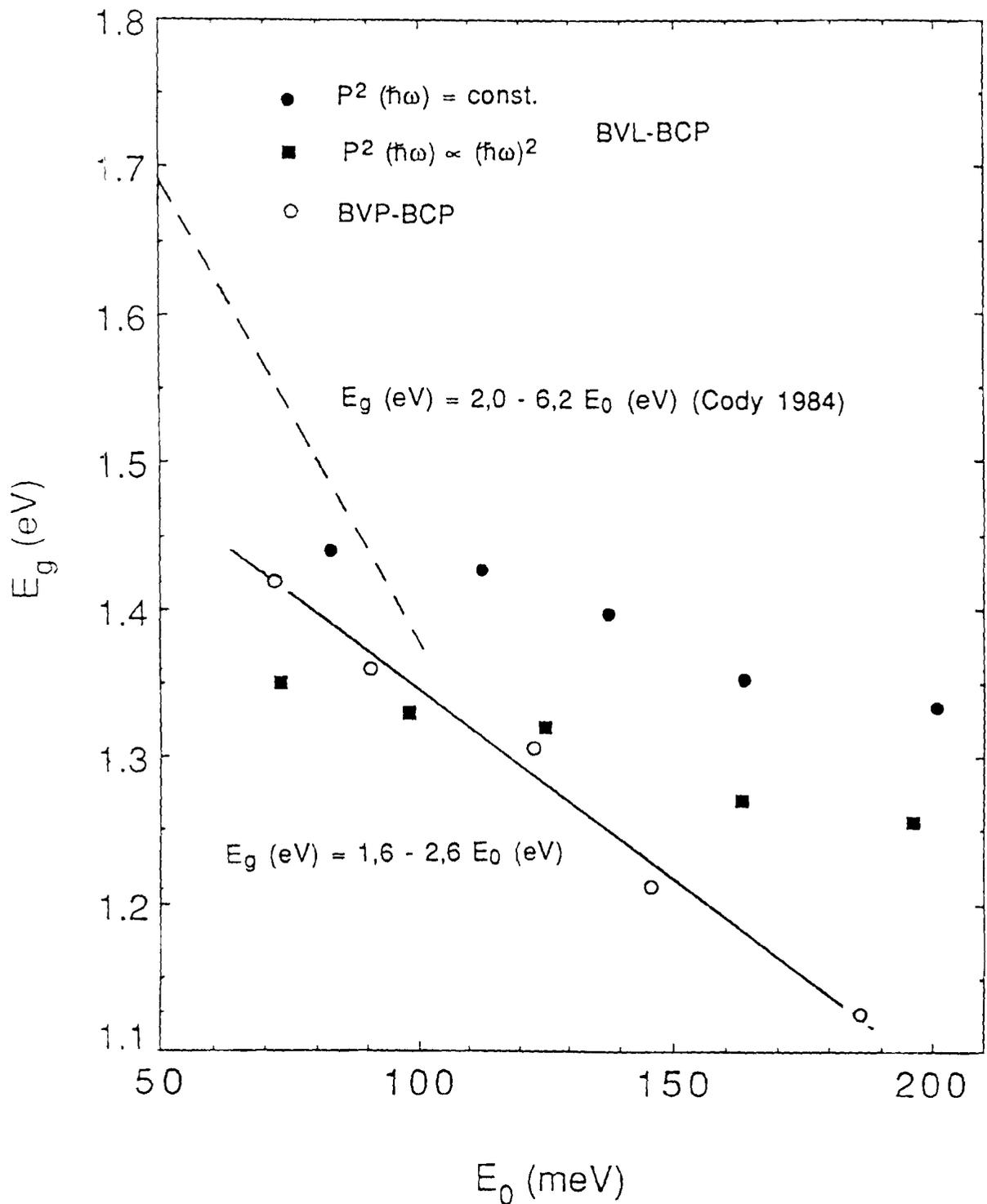


Figure 3.9 Variation du gap optique E_g en fonction de E_0 dans les échantillons de a-Si pur. Les symboles (■ et •) correspondent aux valeurs déterminées par le calcul de α tandis que le symbole (○) représente les valeurs déterminées sur les spectres de $\alpha_{sg}(\hbar\omega)$ après soustraction de la contribution de la densité d'états profonds (la gaussienne).

La valeur 1,6 eV correspond au gap optique lorsque le désordre structural est nul. La figure 3.10 montre également que le point "focus" de la région d'Urbach est à environ $\hbar\omega = 1,6$ eV. Cette valeur est inférieure à celle rapportée par Cody (1984) qui est de 2 eV pour des échantillons de a-Si:H. Le rapport $\Delta E'_g / \Delta E_{0sg}$ égal à 2,6 est également plus faible dans le cas de a-Si pur que dans le cas de a-Si:H (6,2). Ceci serait dû au fait que dans a-Si:H, l'augmentation du gap optique n'est pas seulement due à une réduction du désordre mais aussi à un effet d'alliage avec l'hydrogène (Bruyère et al., 1980).

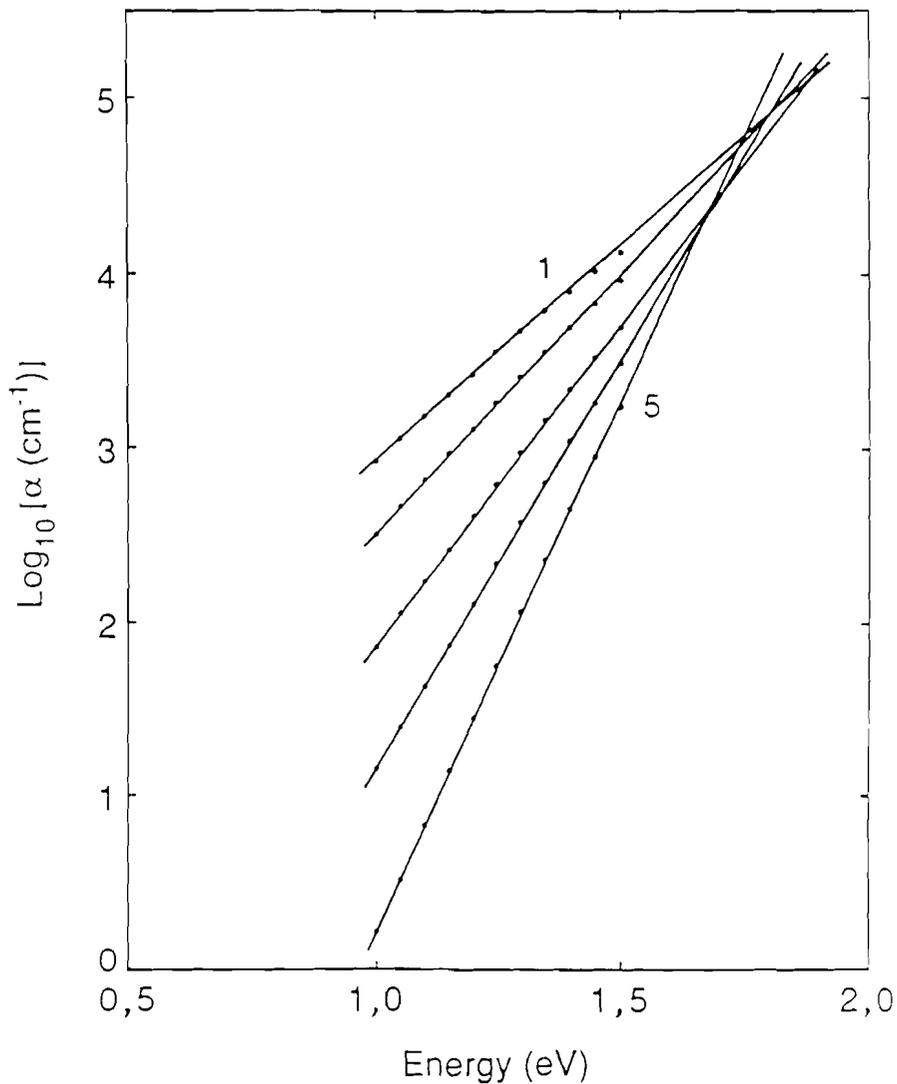


Figure 3.10 Seuil d'absorption des films de a-Si sans la contribution des états profonds dans l'hypothèse d'une bande de valence parabolique et de $P^2(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega)^2$.

Une diminution du gap optique avec le désordre pour des échantillons de a-Si obtenus par pulvérisation cathodique, a été également rapportée par Lannin et al. (1982). Ces auteurs ont trouvé qu'il existe une corrélation entre les valeurs du gap déduites des mesures optiques avec l'inverse de la largeur du pic Raman correspondant au mode TO sur des échantillons de a-Si obtenus par pulvérisation cathodique.

2.5 Densité d'états associés aux défauts de structure

Nous avons représenté sur la figure 3.11 la variation du nombre de défauts N_D en fonction de la densité de spins N_S pour les deux hypothèses faites sur $P^2(\hbar\omega)$. Les valeurs de N_D ont été déterminées à partir de l'aire des gaussiennes. On constate que ces valeurs de N_D sont du même ordre de grandeur dans les deux hypothèses de $P^2(\hbar\omega)$. La corrélation observée entre N_D et N_S montre que les défauts détectés optiquement sont principalement des centres paramagnétiques, c'est à dire des liaisons pendantes.

La position en énergie E_D de ces états profonds par rapport au bas de la bande de conduction E_C reste pratiquement constante pour tous les échantillons. Nous trouvons que $E_C - E_D$ est égale à $0,9 \pm 0,1$ eV. Cette valeur est en accord avec celles rapportées par Kocka (1987) et par Wronski et al. (1982) pour des échantillons de a-Si:H ($0,9 \pm 0,1$ eV). L'incertitude sur la position en énergie des états profonds dans les échantillons recuits à 100 et 200 °C conduit par conséquent une erreur sur la valeur de la densité d'états dans ces deux échantillons.

La demi-largeur à mi-hauteur de la gaussienne W_D qui définit la dispersion en énergie des états profonds, est présentée dans la figure 3.12. Nous constatons une augmentation de W_D avec le nombre de spins. L'extrapolation des valeurs de W_D pour de faibles valeurs de N_S donne une valeur moyenne de 0,15 eV. Cette valeur est en bon accord avec celles déterminées par divers auteurs pour les échantillons de a-Si:H.

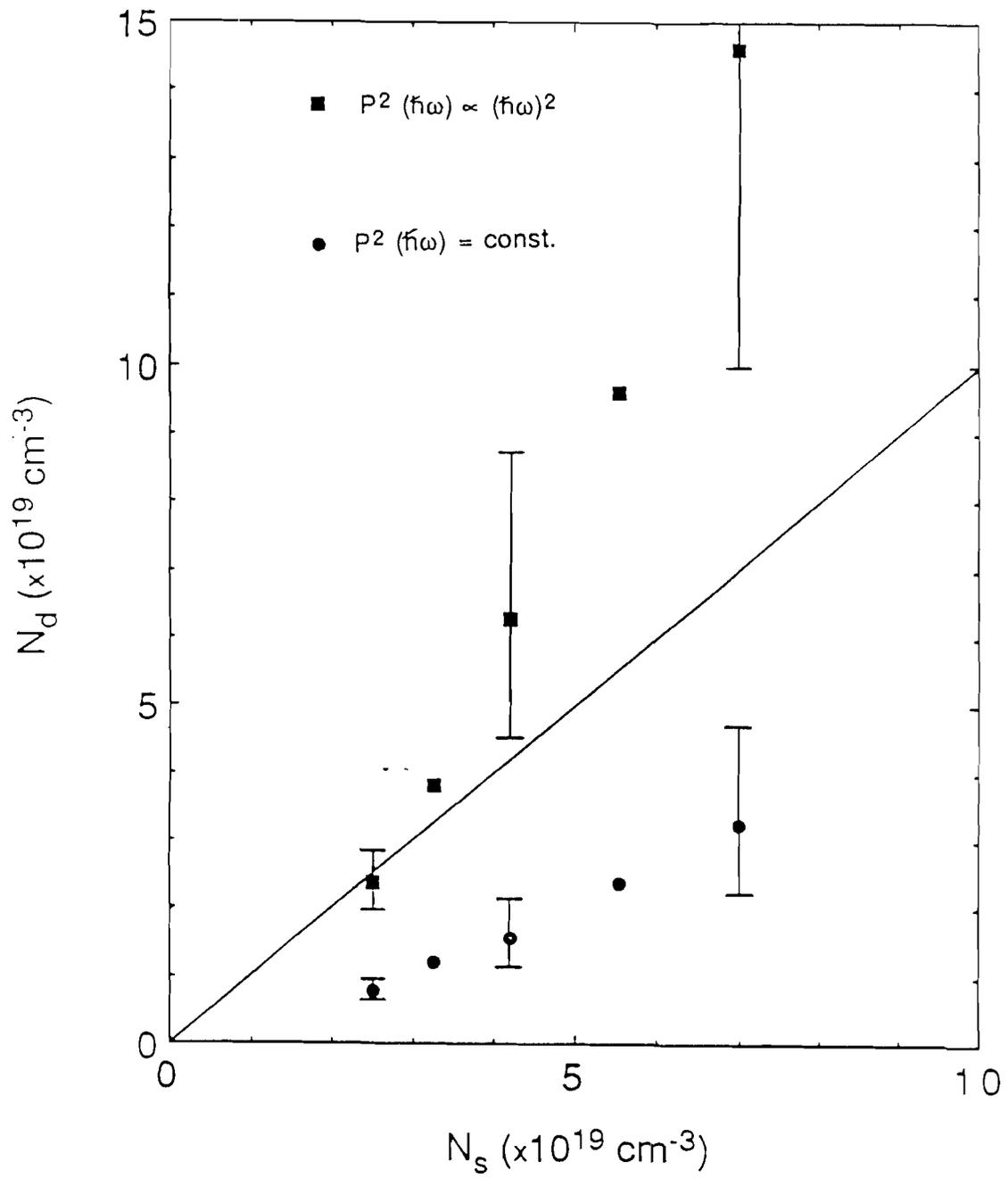


Figure 3.11 Variation du nombre de défauts déduits de l'absorption en fonction du nombre de spins.

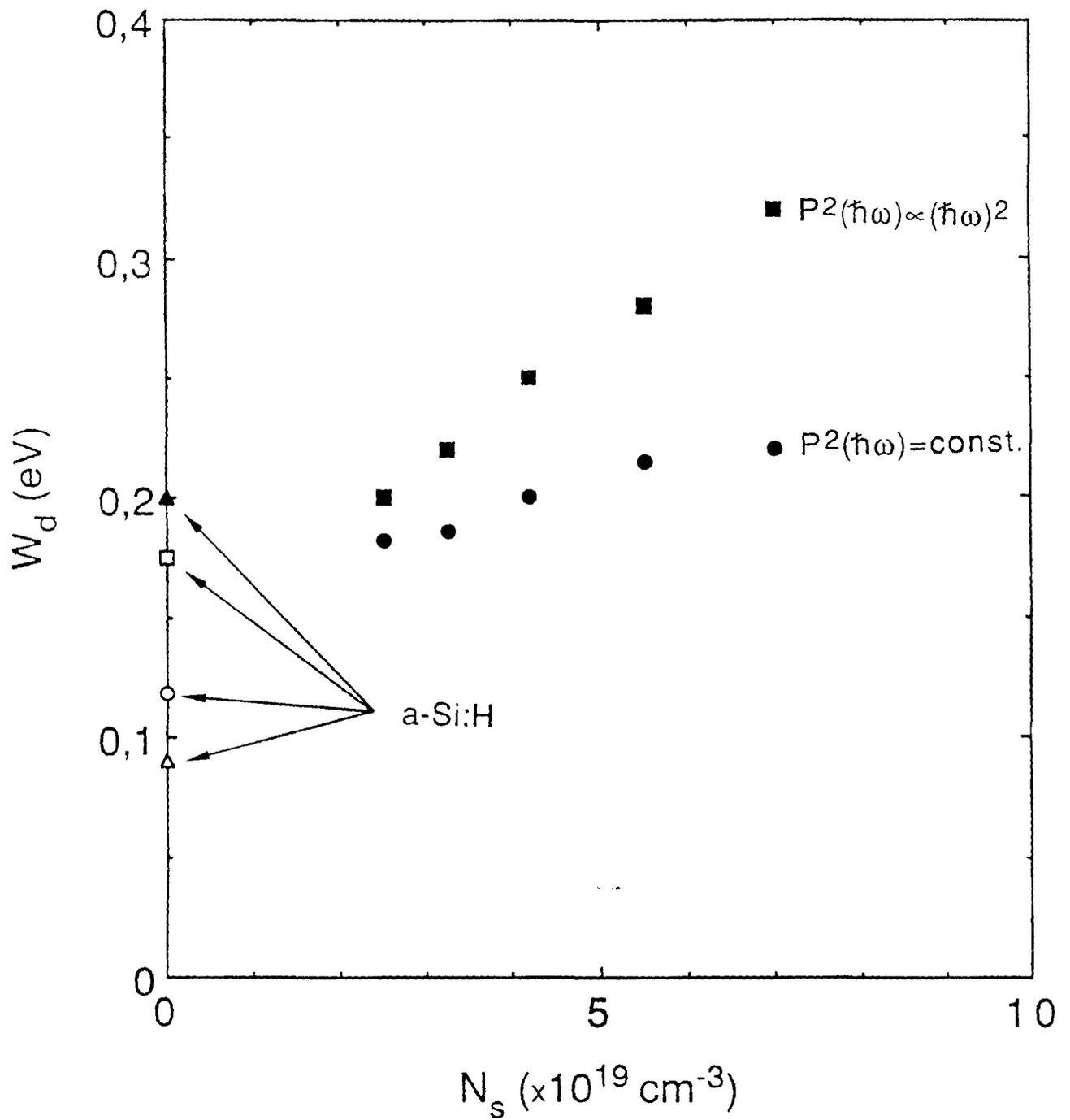


Figure 3.12 Variation de la demi-largeur à mi-hauteur (W_d) de la gaussienne en fonction du nombre de spins dans $a\text{-Si}$ et $a\text{-Si:H}$ (\blacktriangle Winer et Ley, 1987; \square Moddel et al., 1980; \circ Kuntz et Dziesiaty, 1991; \triangle Kocka, 1987).

Nous avons aussi examiné l'effet de la position du niveau de Fermi sur le coefficient d'absorption calculé. En effet, nous avons repris le calcul de α avec l'hypothèse $P^2(\hbar\omega) = \text{constant}$ pour l'échantillon recuit à 500°C, en tenant compte de la position du niveau de Fermi située à 0,72 eV (Thomas et Flachet, 1985) par rapport au seuil de mobilité de la bande de conduction. Nous avons supposé que l'énergie correspondant au point de raccord entre la queue exponentielle et la bande de conduction représente ce seuil de mobilité avec une densité d'états d'environ $10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Nous avons représenté sur la figure 3.13, le coefficient d'absorption calculé et la distribution de densité d'états correspondant. Les paramètres obtenus sont en bon accord avec ceux précédemment déterminés. On observe cependant un déplacement de la gaussienne de 0,05 eV vers la bande de conduction. L'écart entre le spectre d'absorption calculé et le spectre expérimentale à plus basse énergie, pourrait provenir des erreurs expérimentales. Nous pouvons par conséquent dire que le modèle de densité utilisé reste une bonne approximation.

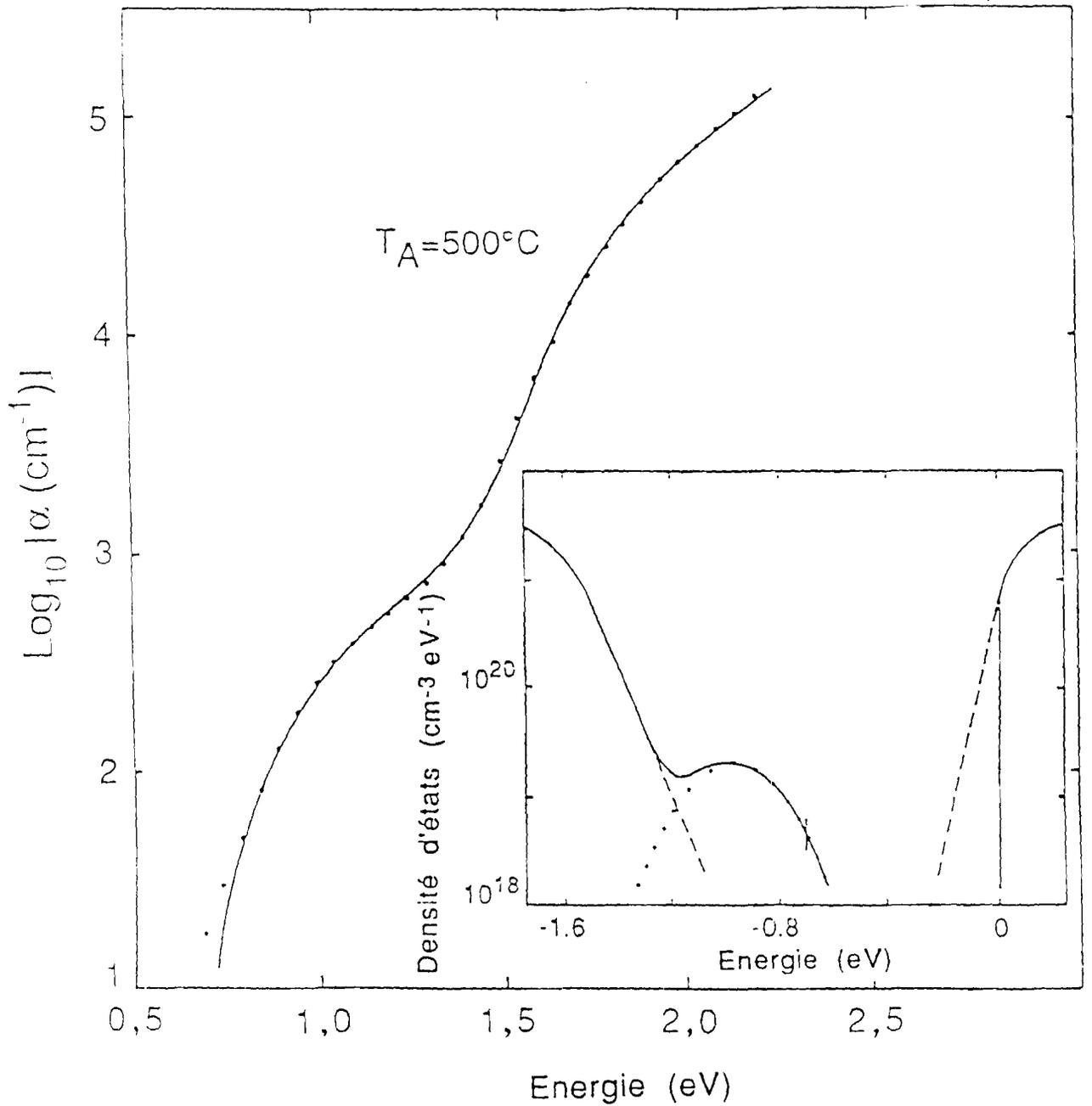


Figure 5.13 Résultat du calcul de α pour l'échantillon recuit à 500°C , dans l'hypothèse des éléments de matrice constants et du niveau de Fermi à $0,72 \text{ eV}$ en dessous du seuil de mobilité de la bande de conduction. La densité d'états correspondante est aussi représentée.

2.6 Relation entre la densité de spins et la largeur du seuil d'Urbach

Rappelons que le modèle de conversion des faibles liaisons en liaisons pendantes proposé par Stutzmann (1989) prévoit que la densité de défauts N_d est liée à la largeur de la queue d'Urbach (ou queue d'états de la bande de valence) E_0 par la relation suivante:

$$N_d \approx \int_{E_{db}} N(E) dE = N^* E_0 \exp[- (E_{db} - E^*) / E_0] \quad (3.3)$$

où $E^* = E_v + 0,15 \text{ eV}$ est l'énergie, à partir de laquelle l'exponentielle décroît avec une densité d'états $N^* = N(E^*) = 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Le point essentiel du modèle est que, au delà de l'énergie E_{db} , toutes les faibles liaisons se dissocient pour donner des liaisons pendantes.

La figure 3.14 montre la variation de la densité de spins N_s en fonction de la largeur de la queue exponentielle de la bande de valence dans l'approximation des éléments de matrice du moment constants et de la bande de valence linéaire.

Nous constatons que les résultats de a-Si se démarquent de ceux de a-Si:H. L'ajustement des résultats de a-Si permet de trouver $E_{db} - E^* \approx 0,12 \text{ eV}$ en utilisant $N^* = 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Cette valeur est très faible comparée à celle des échantillons hydrogénés qui, nous le rappelons, est de 0,4 eV (Stutzmann, 1989). Cette divergence entre ce modèle et les résultats de a-Si pourrait être expliquée en tenant compte de la façon dont les défauts sont distribués dans le réseau de a-Si. En effet dans le silicium amorphe pur, il existe des pores dont les surfaces contiennent des liaisons pendantes et également des liaisons reconstruites non paramagnétiques (Phillips 1979). Ces liaisons reconstruites sur la surface des pores produisent alors des états liants et antiliants près du seuil des bandes de valence et de conduction (Connell 1979). La faible variation de la densité de spins

indique que ces pores sont stables et sont faiblement affectés par l'état du désordre statique. La différence entre les résultats de a-Si et ceux de a-Si:H semble indiquer que l'effet de l'hydrogène est important dans le processus de conversion des liaisons faibles en liaisons pendantes, comme nous le verrons par la suite dans le cas des échantillons hydrogénés.

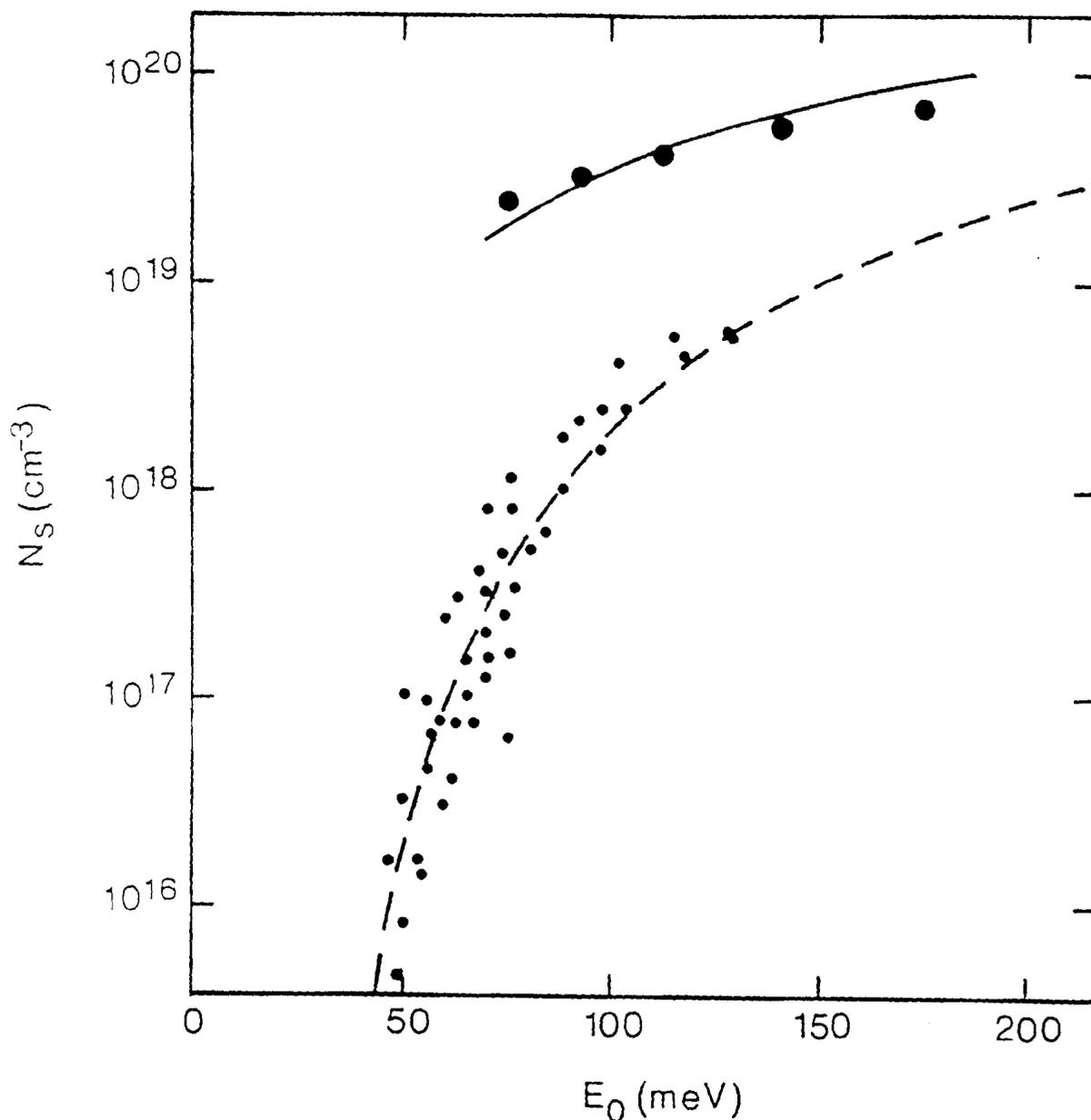


Figure 3.14 Variation du nombre de spins N_s en fonction de l'énergie caractéristique de la queue exponentielle de la bande de valence. Le symbole \bullet et la courbe en traits discontinus correspondent aux travaux de Stutzmann (1989).

Conclusion

Le modèle de densité d'états utilisé dans le cadre de ce travail bien que simple donne des résultats satisfaisants. Néanmoins la situation réelle peut être plus compliquée du fait de la présence des états provenant des liaisons reconstruites, de la présence éventuelle d'une bande de Hubbard supérieure et de la dépendance réelle en énergie des éléments de matrice.

Nous avons montré que la densité de défauts N_d déduite du calcul est en bon accord avec la densité de spins N_s , montrant ainsi que l'absorption à basse énergie est due aux liaisons pendantes dont l'énergie est située à 0,9 eV en dessous du bas de la bande de conduction comme dans le cas de a-Si:H (Kocka et al. ,1982). Par contre pour les échantillons les plus désordonnés, des états non paramagnétiques (provenant par exemple des liaisons reconstruites à la surface des microcavités) situés au voisinage du sommet de la bande de valence, pourraient contribuer également à l'absorption optique dans la région des faibles énergies. Les résultats obtenus montrent que le gap optique varie faiblement entre les échantillons recuits à 100 et 500 °C. Cette variation est de 0,1 eV. La variation entre la largeur de la queue d'Urbach et le gap optique E_g suggère que les deux paramètres sont contrôlés par le désordre (Cody, 1984).

Pour les films recuits à des températures suffisamment élevées, (400 et 500 °C) la réduction des états profonds laisse apparaître sans ambiguïté l'absorption exponentielle d'Urbach. La faible variation de la densité de spins en fonction de la largeur de la queue exponentielle d'Urbach, indiquent la stabilité des pores par rapport à l'état du désordre structural du réseau.

SILICIUM AMORPHE HYDROGENE

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV

SILICIUM AMORPHE HYDROGENE

Introduction

Ce chapitre concerne l'étude des propriétés optiques des films de a-Si:H obtenus au laboratoire à l'aide de la technique de préparation présentée au chapitre 2. A l'exception de l'échantillon de a-Si (n° 1080), le procédé de calcul utilisé dans le cadre de l'étude sur le silicium pur n'a pu être effectuée sur les spectres des échantillons hydrogénés en raison de l'absorption à basse énergie qui ne peut pas être modélisée à partir d'une densité d'états convenable. Dans ces échantillons, seul l'hydrogène est responsable de la variation du désordre dans les couches. La variation du gap optique avec le désordre sera discutée suivant le modèle de Cody tandis la corrélation entre la densité de spins et la largeur de la queue d'Urbach sera examinée selon le modèle de Stutzmann.

1 Spectres d'absorption optique

Nous montrons sur la figure 4.1 les spectres d'absorption $\alpha(\hbar\omega)$ des films de a-Si:H. Rappelons que pour $\hbar\omega \geq 1,5$ eV le coefficient d'absorption a été obtenu à partir des mesures de transmission alors que pour les faibles énergies ($\hbar\omega < 1,5$ eV), $\alpha(\hbar\omega)$ a été obtenu au moyen de la PDS. Les échantillons ont été déposés avec une température voisine de 260 °C sauf l'échantillon n° 1083 qui est déposé à 290 °C. Rappelons également que le film n°1061 a été obtenu à l'aide d'un tube à décharge différent de celui utilisé pour l'obtention des autres échantillons. L'échantillon non hydrogéné (n° 1080) dont le spectre d'absorption se situe entre ceux des échantillons de a-Si recuits à 300 °C et

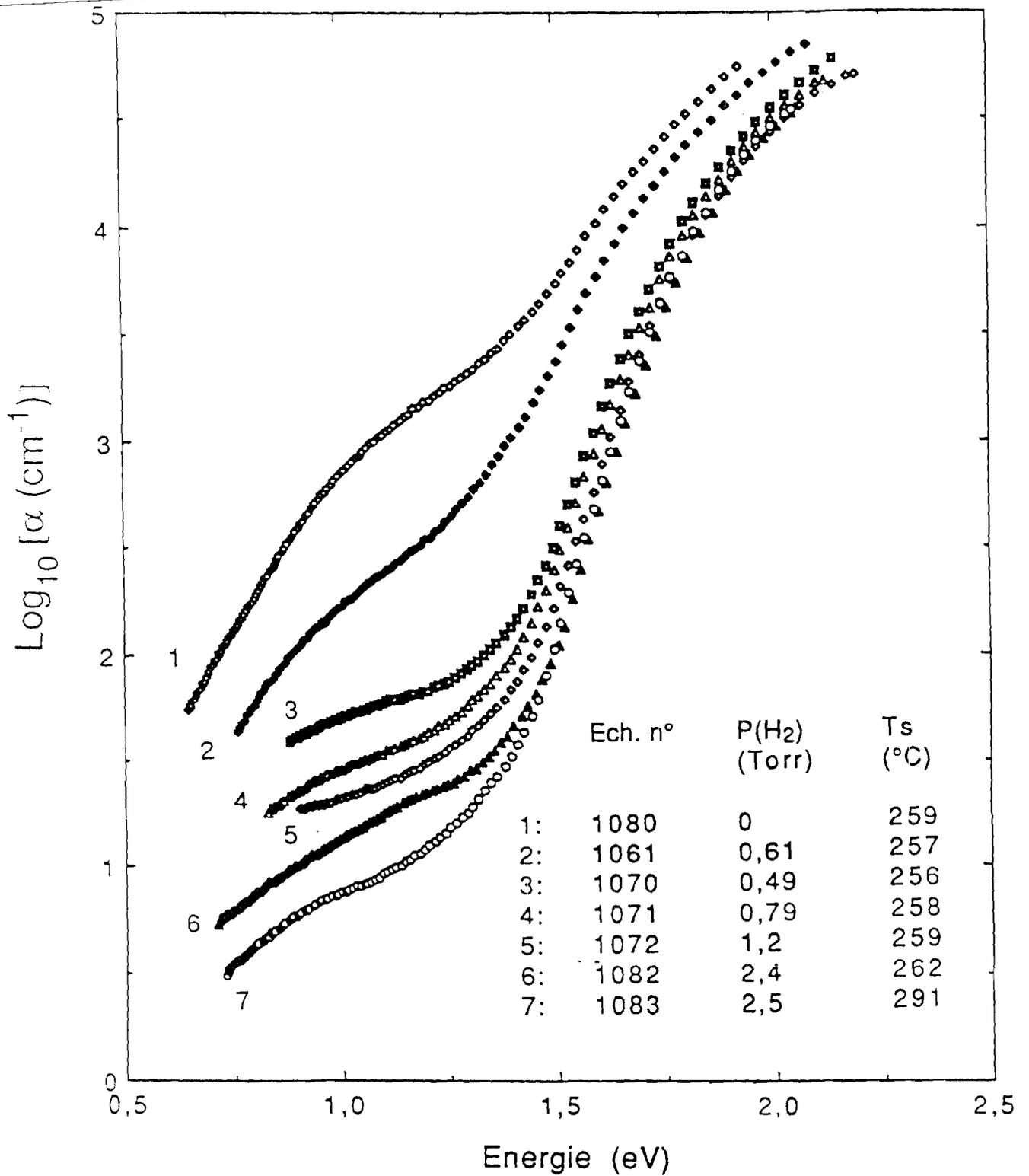


Figure 4.1 Spectres d'absorption optiques des échantillons de a-Si:H obtenus par évaporation de Si en présence de l'hydrogène atomique.

400 °C étudiés dans le chapitre 3, sert de référence. La modification des spectres en fonction de la pression d'hydrogène dans le tube à décharge, montre bien le changement qu'apporte l'hydrogène dans la formation des films. Le déplacement du bord d'absorption vers les hautes énergies indique un élargissement du gap optique. Pour des énergies inférieures au gap, nous observons le seuil d'Urbach sur près de trois ordres de grandeur sur le spectre de l'échantillon n° 1083. La diminution de l'absorption à basse énergie suggère la diminution des états profonds. Qualitativement, ce résultat est en bon accord avec celui de Freeman et Paul (1979) sur des échantillons préparés par pulvérisation cathodique à la température de 200 °C. Les spectres d'absorption des échantillons hydrogénés révèlent distinctement les trois parties et sont similaires au spectre de l'échantillon de a-Si:H préparé par décomposition du silane mesuré par la PDS (figure 3.1 du chapitre 3).

Nous utiliserons le coefficient d'absorption à une énergie (1,2 eV) pour analyser la partie basse énergie des spectres tandis que le gap optique et la largeur du seuil d'Urbach seront déterminés à l'aide des méthodes couramment utilisées: extrapolation de la partie linéaire des courbes de $(\alpha\hbar\omega)$ ou $(\alpha/\hbar\omega)$ en fonction de $(\hbar\omega)$ et détermination de l'inverse des pentes de la partie exponentielle des spectres d'absorption.

Le modèle de densité d'états est analogue à celui utilisé pour l'analyse des spectres de a-Si mais dans ce cas nous utiliserons uniquement l'approximation d'une bande de valence et de conduction parabolique et l'approximation des éléments de matrice dipolaire constants dans l'analyse des résultats dans le contexte du modèle de Cody.

2 Discussion

2.1 Le gap optique

Les valeurs du gap optique sont déterminées en utilisant le modèle de Tauc (1966) en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ en fonction de $\hbar\omega$. On suppose

dans ce cas que les bandes de valence et de conduction sont paraboliques et les éléments de transition du moment constants.

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = B (\hbar\omega - E_g) \quad (4.1)$$

La valeur de E_g correspond à l'intersection de la droite $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ avec l'axe des énergies. Un exemple est donné sur la figure 4.2(a) pour l'échantillon n° 1083. Pour tous les échantillons, la valeur de B est de l'ordre de $3,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ et est accord avec celle obtenue par Freeman et Paul (1979). Les valeurs de E_g pour tous les échantillons, sont présentées dans la colonne 2 du tableau 4.1.

Dans l'étude de la relation entre le gap optique et le désordre en comparaison avec le modèle de Cody (1984), nous avons utilisé le gap E'_g défini par la relation suivante:

$$(\alpha/\hbar\omega)^{1/2} = B'(\hbar\omega - E'_g) \quad (4.2)$$

Dans ce cas, nous considérons que les bandes de valence et de conduction sont paraboliques et les éléments de matrice du moment sont proportionnels au carré de l'énergie. Les valeurs de E'_g sont présentées dans la colonne 3 du tableau 4.1.

2.2 La largeur du seuil d'Urbach

Le seuil d'absorption exponentiel est généralement considérée comme provenant des transitions optiques entre les états localisés de la bande de valence et les états étendus de la bande de conduction (Wronski et al 1982). Le paramètre E_0 du seuil d'absorption d'Urbach est déterminé en considérant la partie exponentielle du spectre où $\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \exp(\hbar\omega/E_0)$. Un exemple de courbe est donné à la Figure 4.2b pour le même échantillon n° 1083. La valeur de E_0 est de $62 \pm 4 \text{ meV}$. Les valeurs de E_0 des autres échantillons étudiés sont présentées dans la colonne 5 du tableau 4.1.

Pour avoir une meilleure détermination du gap optique (E_g ou E'_g) et de la largeur

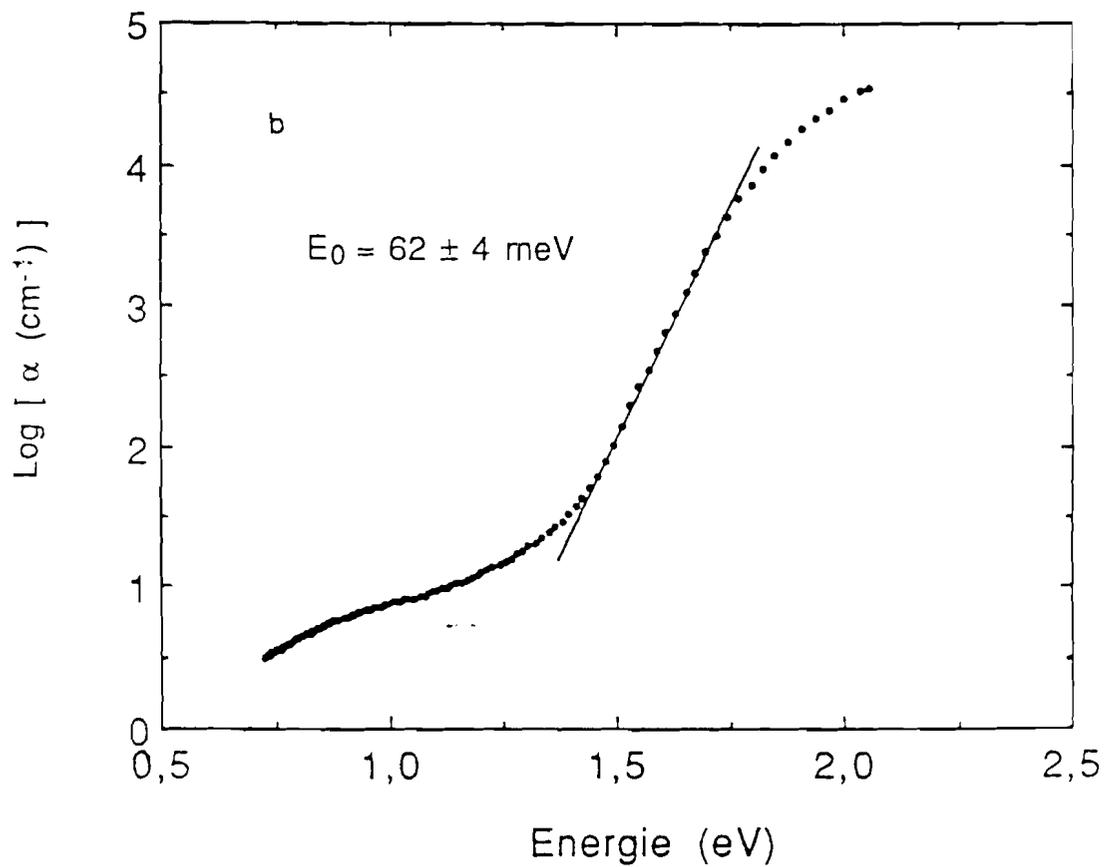
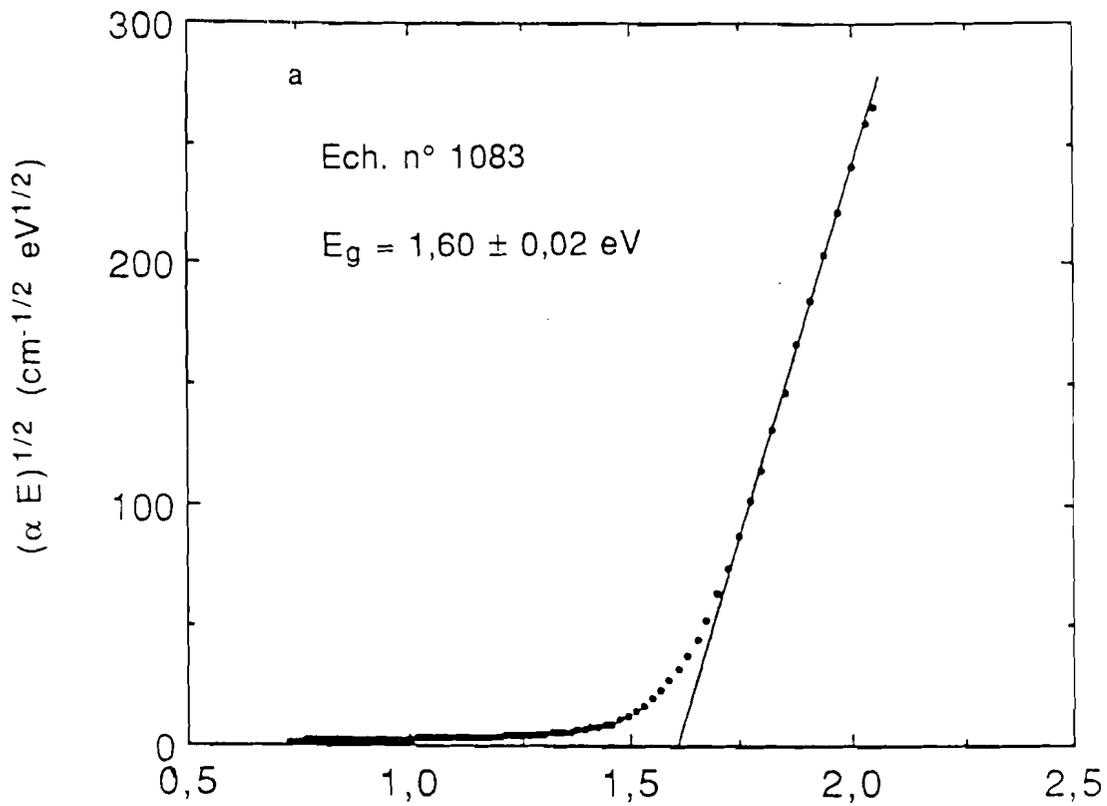


Figure 4.2 Détermination du gap optique de Tauc E_g (a) et de la largeur du seuil d'Urbach E_0 (b).

E_0 du seuil d'Urbach, nous avons déduit du spectre expérimental α_{exp} la contribution à l'absorption des états profonds α_{gauss} . Nous désignerons le nouveau spectre par α_{sg} avec $\alpha_{sg} = \alpha_{exp} - \alpha_{gauss}$. Les valeurs E'_{gsg} sont calculées à partir de α_{sg} en utilisant la relation (4.2). Ces valeurs sont présentées dans la colonne 4 du tableau 4.1. Les pentes E_{0sg} déduites de la partie exponentielle de α_{sg} sont présentées dans la colonne 6 du tableau 4.1.

Echantillon n°	E_g (eV)	E'_g (eV)	E'_{gsg} (eV)	E_0 (meV)	E_{0sg} (meV)	N_s (cm ⁻³)	P(H ₂) (Torr)
1080	1,45	1,33	1,36	149	99	4,03 10 ¹⁹	0
1061	1,50	1,38	1,39	113	89	2,30 10 ¹⁸	0,61
1070	1,58	1,51	1,54	79	66	3,22 10 ¹⁷	0,49
1071	1,59	1,52	1,56	76	64	1,76 10 ¹⁷	0,79
1072	1,60	1,55	1,58	71	63	1,54 10 ¹⁷	1,2
1082	1,63	1,59	1,60	65	59	6,41 10 ¹⁶	2,4
1083	1,60	1,57	1,58	62	56	6,49 10 ¹⁶	2,5

Tableau 4.1 Valeurs du gap optique, de la largeur du seuil exponentiel d'Urbach, et de la densité de spins.

Cette procédure permet d'obtenir des queues exponentielles beaucoup plus raides et la différence entre les pentes E_0 et E_{0sg} reste néanmoins plus importante dans l'échantillon non hydrogéné que dans les échantillons plus hydrogénés. Ceci suggère que la contribution des états profonds reste faible dans la zone d'absorption exponentielle. La valeur de 62 meV de l'échantillon n° 1083 est plus élevée que la valeur minimale de 47

meV rapportée pour les échantillons de a-Si:H obtenus par décomposition du silane (Wronski et al 1982; Jackson et Amer 1982). Par contre cette valeur de E_0 dans ce film est en dessous de celle obtenue sur des échantillons préparés par pulvérisation cathodique (Jousse et al., 1985).

Nous constatons une faible variation entre E'_g et E'_{gsg} presque pour tous les échantillons. Ceci montre que la contribution des états profonds demeure négligeable à plus haute énergie.

Ces résultats montrent que la méthode de préparation que nous avons utilisée permet d'obtenir des échantillons dont les propriétés optiques sont comparables à celles des échantillons préparés par pulvérisation cathodique ou par décomposition du silane.

2.3 Densité d'états profonds

Afin de déterminer la nature des états profonds nous avons représenté sur la figure 4.3 la variation de la densité de spins N_S en fonction du coefficient d'absorption à 1,2 eV pour les films de a-Si:H. La corrélation entre ces deux grandeurs, pour ces films, montre que l'absorption à basse énergie est principalement due aux centres paramagnétiques (spins) responsables du signal de la RPE. C'est-à-dire que ces centres sont des liaisons pendantes simplement occupées. Cette conclusion est en bon accord avec celle de Jackson et Amer (1982). Il est important de souligner que les échantillons n° 1082 et n° 1083 ont une densité de spins ($\leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ sans recuit) pas très éloignée de celle des meilleurs films de a-Si:H obtenus par décomposition du silane ($10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

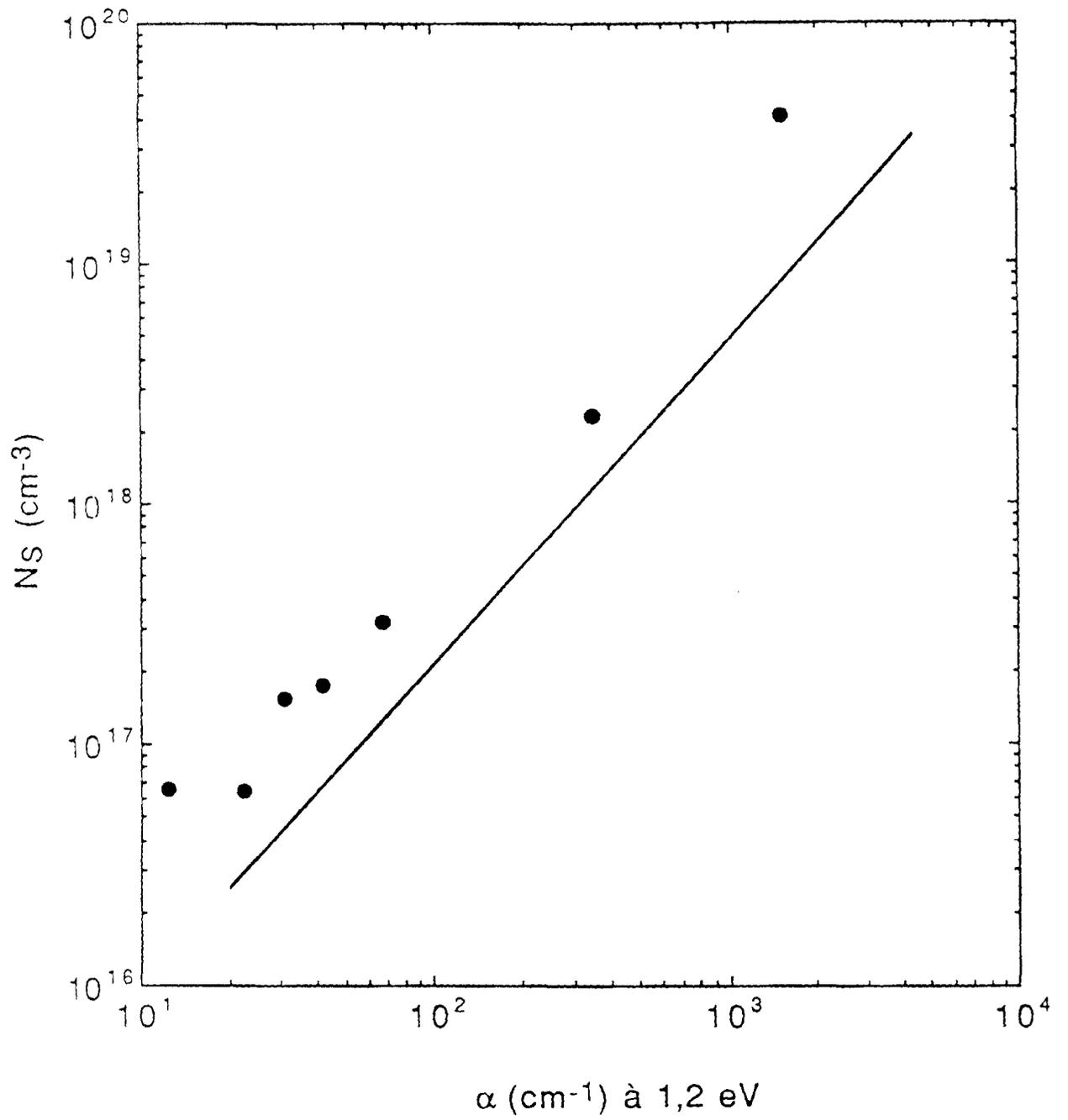


Figure 4.3 Densité de spins N_S en fonction du coefficient d'absorption à 1,2eV.

2.4 Relation entre le gap optique et le désordre

La relation entre le gap optique et la largeur de la queue d'Urbach permet d'analyser l'influence du désordre sur le gap optique dans le cadre du modèle de Cody. Dans ce modèle le désordre est représenté par la largeur du seuil d'Urbach qui comporte une composante due au désordre thermique et une autre composante due au désordre structural:

$$E_0(T,X) = E_0(T) + E_0(X) \quad (4.3)$$

Les mesures étant faites à la température ambiante, nous pouvons supposer que la composante thermique $E_0(T)$ est constante pour tous les échantillons. Donc la variation de $E_0(T,X)$ est due à la variation de sa composante structurale $E_0(X)$.

La figure 4.4 montre que le gap optique et la largeur de la queue exponentielle d'Urbach sont inversement corrélées. L'ajustement entre le gap optique (colonne 3 tableau 4.1) et la largeur de la queue exponentielle d'Urbach (colonne 6 tableau 4.1) donne la relation suivante:

$$E_g \text{ (eV)} = 1,97 - 6,4 E_0 \text{ (eV)} \quad (4.4)$$

Cette relation donne une courbe qui est presque parallèle à celle de Cody. Si nous considérons les valeurs du gap optique et de la largeur du seuil d'Urbach (colonnes 2 et 4 du tableau 4.1) des échantillons hydrogénés, alors E_g et E_0 sont décrits par la relation de Cody. Dans les deux cas le modèle de Cody est bien observé à l'aide de nos résultats.

Nous avons représenté sur la figure 4.4 les résultats obtenus sur les échantillons de a-Si où nous avons trouvé que la relation entre E_g et E_0 est donnée par l'expression suivante:

$$E_g \text{ (eV)} = 1,6 - 2,3 E_0 \text{ (eV)} \quad (4.5)$$

Les valeurs 1,6 eV et 1,97 eV qui représentent le gap optique au désordre structural nul respectivement dans les films de a-Si et de a-Si:H indiquent que la variation du gap n'est pas seulement due à un effet du désordre mais également un effet d'alliage avec l'hydrogène. Maley et Lannin (1987) ont proposé que la variation de E_g dans les films de a-Si:H puisse être décomposée en deux termes : Le premier terme est dû à l'effet d'alliage et le second à l'effet du désordre structural. D'autre part, Moustakas (1984) a également souligné que la variation du gap optique est due en partie au désordre de composition. Le domaine de variation entre le gap optique (1,36 - 1,58 eV) et la largeur de la queue exponentielle (99 - 56 meV) indique que ces résultats sont en bon accord avec le modèle de Cody exprimant que la principale influence de l'hydrogène résulte de son effet sur le désordre. Cette corrélation indique également que l'incorporation de l'hydrogène réduit le désordre et permet ainsi la relaxation du réseau (Ewald et al 1979; Maley et Lannin 1987).

Cody et al. (1981) ont trouvé confirmation de leur modèle en effectuant des mesures à différentes température. Mais Aljishi et al. (1990) ont montré à partir des mesures de rendement de photoémission, que l'énergie caractéristique de la queue exponentielle de la bande de conduction croît beaucoup plus vite avec la température que celle de la queue exponentielle de la bande de valence: Le désordre thermique influence plus la queue de bande de conduction, tandis que la queue de bande de valence est beaucoup plus influencée par le désordre structural. D'autre part, des mesures de Raman et d'absorption optique (Maley et Lannin (1987) sur des échantillons préparés par pulvérisation cathodique indiquent une corrélation entre le gap optique et l'inverse de la largeur du pic Raman TO. Ces résultats indiquent bien la dépendance du gap optique avec le désordre.

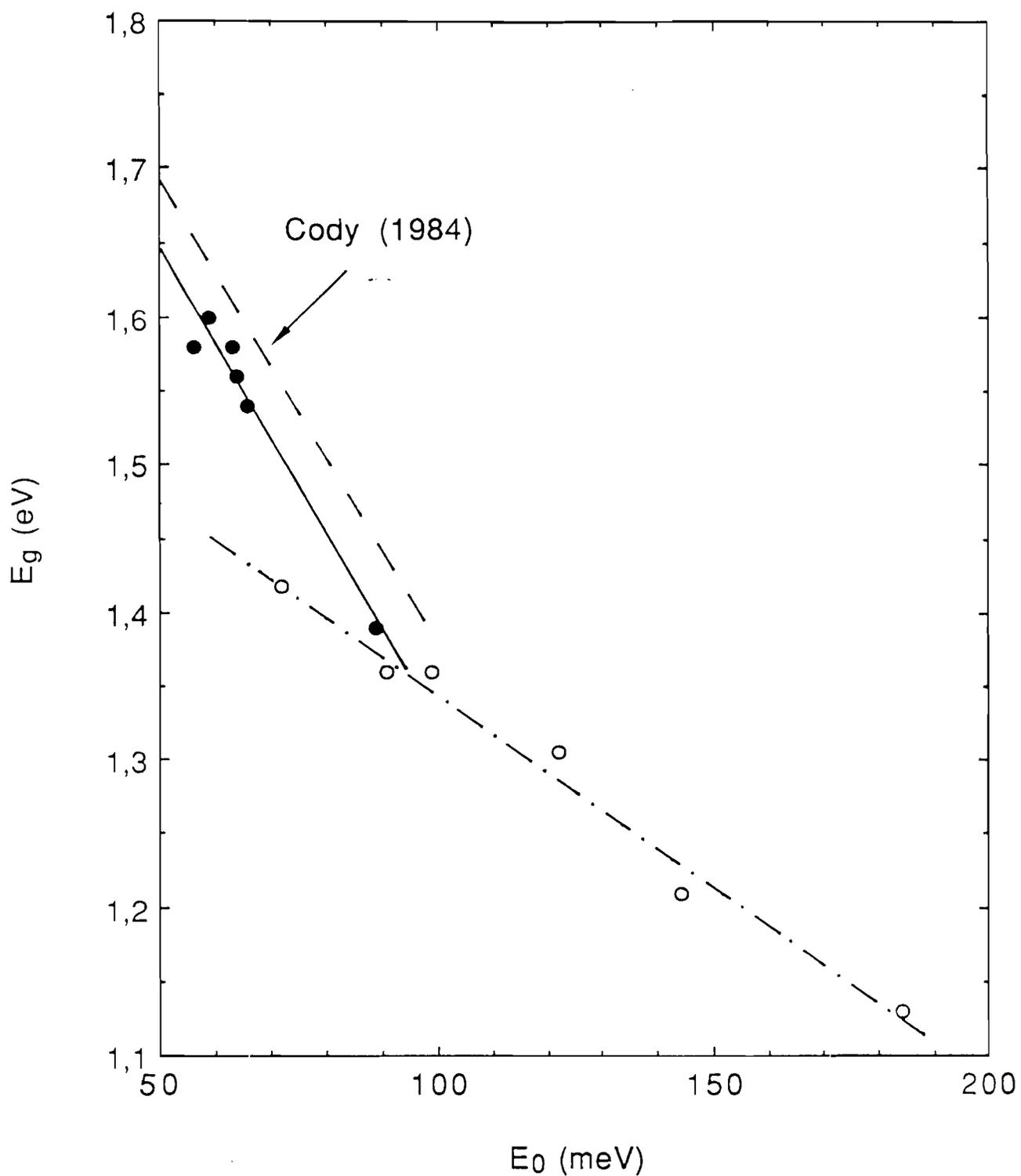


Figure 4.4 Corrélation entre le gap optique et la largeur du seuil d'Urbach. Le symbole \circ correspond aux valeurs de a-Si pur.

2.3 Relation entre la densité de spins et la largeur du seuil d'Urbach

Dans ce paragraphe nous discutons les résultats obtenus dans le contexte du modèle de Stutzmann. Ce modèle prévoit qu'au delà d'une certaine énergie E_{db} , les liaisons faibles Si-Si (queue de la bande de valence) se cassent spontanément pour donner des liaisons pendantes. Dans ce modèle la largeur de la queue d'Urbach est considérée comme l'énergie caractéristique de la queue exponentielle de la bande de valence. Nous avons représenté sur la figure 4.5, la variation du nombre de défauts N_S en fonction des largeurs du seuil d'Urbach (E_0 et E_{0sg}). Nous utiliserons les valeurs de E_{0sg} pour effectuer les calculs en considérant qu'elles reflètent mieux la largeur de la queue exponentielle de la bande de valence. La densité de défauts N_d est reliée à la largeur de la queue d'Urbach E_0 par la relation suivante (Stutzmann, 1989):

$$N_d = N^* E_0 \exp [- (E_{db} - E^*) / E_0]$$

où $N^* = 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ et $E^* = E_v - 0,15 \text{ eV}$ représentent respectivement la densité d'états et l'énergie du point de raccord entre la bande de valence et la queue exponentielle. L'ajustement des résultats de a-Si:H avec les valeurs de E_{0sg} , donne $E_{db} - E^* = 0,37 \text{ eV}$. Ce résultat est en bon accord avec celui de Stutzmann ($E_{db} - E^* = 0,4 \text{ eV}$). Nous pouvons remarquer que les données de l'échantillon non hydrogéné (n° 1080) sont en accord avec les résultats des échantillons de a-Si pur étudiés précédemment. Cependant les résultats des films ne contenant pas d'hydrogène ou peu d'hydrogène se démarquent de ceux obtenus par Stutzmann. Ceci montre que l'hydrogène joue un rôle important dans le processus de conversion des liaisons faibles en liaisons pendantes au cours de la croissance du film (Street 1991). Comme nous l'avons suggéré dans l'étude concernant a-Si pur, la densité des défauts est stable par rapport à l'état du désordre du fait de la stabilité des pores. Pour les films contenant plus d'hydrogène, nous remarquons que les résultats décrivent bien le modèle de Stutzmann (1989).

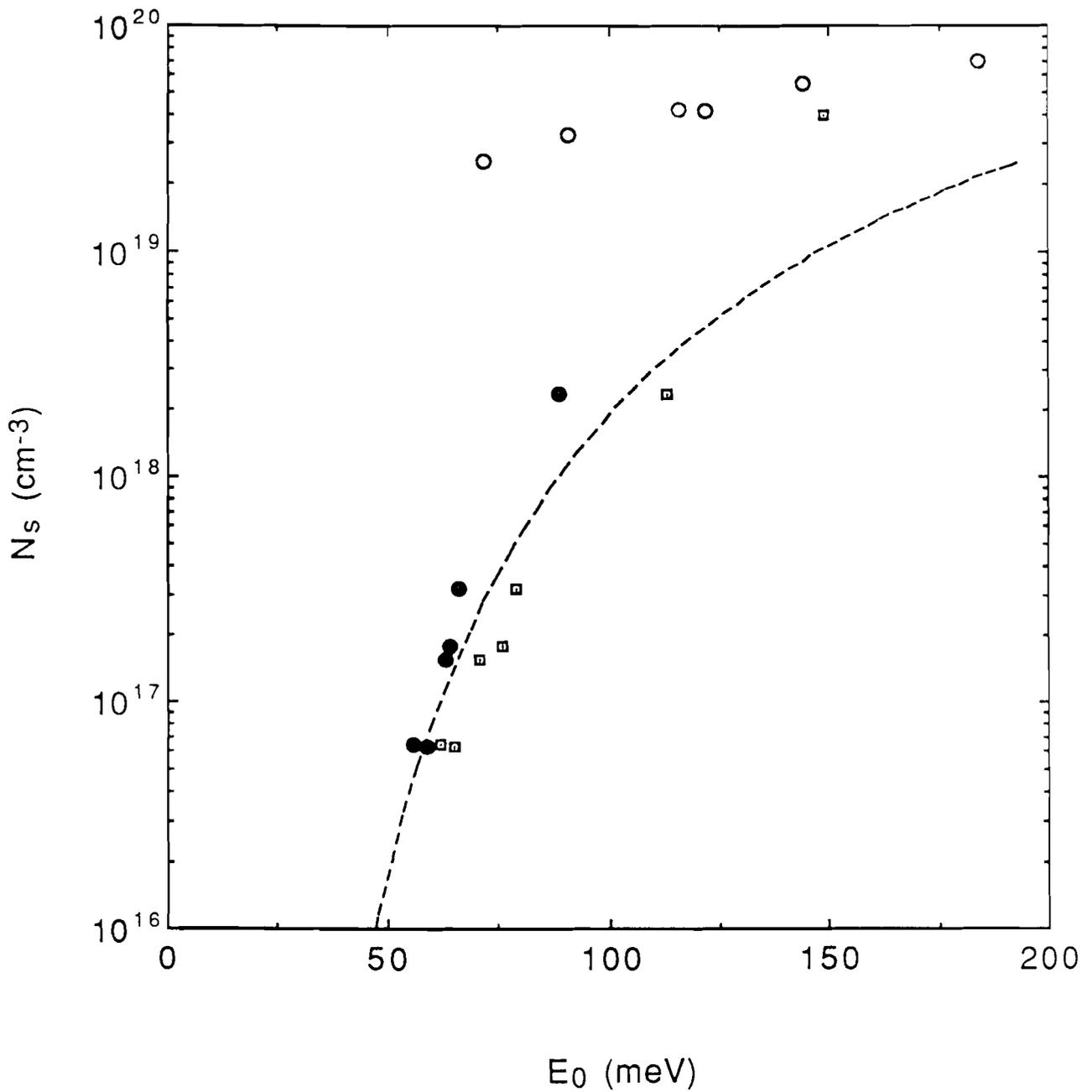


Figure 4.5 Corrélation entre le nombre de spins et la le seuil d'Urbach. Le symbole \square correspond aux valeurs déterminées sur les spectres bruts et le symbole \bullet aux valeurs déterminées sur les spectres après soustraction de la contribution de la gaussienne. La courbe en traits pointillés représente le modèle de Stutzmann (1989).

L'hydrogène incorporé sature non seulement les liaisons pendantes situées à l'intérieur des pores mais aussi peut rompre une liaison faible Si-Si en se fixant sur un atome de Si et libérant ainsi une liaison pendante (Winer 1990).

En conclusion, nous pouvons dire le modèle de Stutzmann s'applique bien aux résultats de nos échantillons hydrogénés. La comparaison de ces résultats avec ceux de a-Si pur montrent que ce processus de conversion des liaisons faibles en liaisons pendantes, nécessite la présence de l'hydrogène.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons examiné la structure électronique du silicium amorphe pur (a-Si) et du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) à partir du coefficient d'absorption optique.

L'étude de l'absorption optique de a-Si pur, nous a permis d'obtenir une image de la distribution de la densité d'états électroniques. Le coefficient d'absorption a été obtenu dans la gamme de 0,6 à 2,3 eV à partir des mesures de transmission et de la spectroscopie de photodéflexion (PDS) sur des échantillons dont on a fait varier le désordre par recuit en ultra-vide (100 - 500 °C). Les spectres d'absorption révèlent une structure à basse énergie que nous avons associée aux transitions entre les états profonds dans le gap ayant une distribution gaussienne et les états de la bande de conduction (queue d'états exponentielle et états étendus de la bande de conduction), ces spectres révèlent également un seuil d'absorption d'Urbach associé aux transitions entre une queue d'états exponentielle de la bande de valence et les états de la bande de conduction et enfin une absorption à haute énergie associée aux transitions entre états étendus des bandes de valence (parabolique et linéaire) et de conduction parabolique. Le coefficient d'absorption est calculé et ensuite comparé aux spectres expérimentaux en tenant compte de toutes les transitions possibles. Les éléments de matrice qui décrivent la probabilité de transition optique sont considérés d'une part comme constants et d'autre part comme dépendant quadratiquement de l'énergie.

On conclut à partir des résultats que les états profonds correspondent aux états paramagnétiques (liaisons pendantes) avec une position en énergie de $0,9 \pm 0,1$ eV par rapport au bas de la bande de conduction comme dans a-Si:H. Dans les échantillons les plus désordonnés, on conclut également la présence d'états non paramagnétiques au voisinage du sommet de la bande de valence. Ces états peuvent être liés aux liaisons reconstruites sur les surfaces internes des pores. On a observé que le gap optique varie linéairement avec la largeur de la queue exponentielle d'Urbach comme dans a-Si:H.

Néanmoins la faible variation relative du gap dans a-Si semble indiquer que dans a-Si:H la variation du gap n'est pas seulement due à un effet du désordre mais également à un effet d'alliage avec l'hydrogène.

Nous avons examiné ensuite la relation entre la densité de spins et la largeur du seuil d'Urbach sur la base du modèle de conversion des liaisons faibles en liaisons pendantes. Les résultats obtenus sur a-Si se démarquent de ceux obtenus sur a-Si:H. Ceci montre que l'origine des défauts paramagnétiques dans a-Si est différente de celle dans a-Si:H. Nous suggérons que ces défauts sont surtout liés aux surfaces internes des pores dont l'aire n'est pas énormément affectée par l'état du désordre de la matrice.

La seconde partie de ce travail a porté sur l'étude de l'absorption optique sur des films de a-Si:H préparés au laboratoire à partir d'un dispositif que nous avons mis au point et qui consiste à évaporer le silicium en présence de l'hydrogène atomique.

Nous avons obtenu sur les spectres une diminution considérable de l'absorption à basse énergie liée à une diminution des états profonds qui ont été associés également aux liaisons pendantes. Une modification du seuil d'absorption et un déplacement des spectres vers les hautes énergies ont été obtenus. Les meilleurs films obtenus ont une concentration de défauts ($\leq 10^{17}$ spins cm^{-3}) qui n'est pas très éloignée de celle des films de a-Si:H obtenus par décomposition du silane ($\leq 10^{16}$ spins cm^{-3}) alors que la densité de départ c'est à dire celle correspondant au film non hydrogéné est d'environ $4 \cdot 10^{19}$ spins cm^{-3} .

La relation linéaire entre le gap optique et la largeur du seuil d'absorption suit bien le modèle de Cody. D'autre part, nous avons observé une corrélation entre la densité de spins et la largeur du seuil d'Urbach suivant le modèle de conversion des liaisons faibles en liaisons pendantes. Cependant pour les échantillons contenant moins d'hydrogène, les résultats se démarquent de ceux du modèle. Nous concluons que l'hydrogène joue un rôle important dans le processus favorisant la cassure des liaisons faibles en liaisons pendantes.

Les résultats obtenus à partir de l'absorption infrarouge montrent que les spectres sont similaires à ceux de a-Si:H rencontrés dans la littérature. Nous avons identifié les

bandes d'absorption à $600-650\text{ cm}^{-1}$, $850-900\text{ cm}^{-1}$ et $2000-2150\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes ont été associées respectivement aux modes de vibration "wagging", "bending" et "stretching" des liaisons Si-H, Si-H₂, Si-H₃ et/ou (Si-H₂)_n. La décomposition des bandes d'absorption correspondant aux modes "bending", et "stretching", a permis de mettre en évidence la présence de trois pics dans chaque mode alors que deux pics sont communément rapportés. Nous avons suggéré que le pic centré à 2053 cm^{-1} dans le mode "stretching" peut être attribué aux vibrations des liaisons Si-H en interaction à la surface des pores. La concentration de l'hydrogène déduite de ces mesures est presque identique dans les films étudiés et est égale à environ 8 %. D'après les conditions de dépôt, on remarque qu'à concentration égale, les propriétés optiques des échantillons peuvent être différentes.

L'étude comparative de la structure électronique au voisinage du gap et la manière dont l'hydrogène est incorporé constitue l'une des études à envisager sur ce type de matériau.

ANNEXE I

**DETERMINATION DE L'INDICE DE REFRACTION, DE L'EPAISSEUR
ET DU COEFFICIENT D'ABSORPTION**

ANNEXE I

DETERMINATION DE L'INDICE DE REFRACTION, DE L'ÉPAISSEUR ET DU COEFFICIENT D'ABSORPTION

A partir des mesures expérimentales du facteur de transmission en incidence normale, l'indice de réfraction n , l'épaisseur d , et le coefficient d'absorption α de la couche peuvent être déterminés suivant des approximations qui restent valables dans la gamme énergétique utilisée.

Le facteur de transmission T de la couche est donné par l'expression suivante (Swanepoel, 1983):

$$T = Ax / (B - Cx + Dx^2) \quad (A1)$$

Les constantes A , B , C , D sont données par les relations suivantes :

$$A = 16s(n^2 + k^2) \quad (A2a)$$

$$B = [(n + 1)^2 + k^2] [(n + 1)(n + s^2) + k^2] \quad (A2b)$$

$$C = [(n^2 - 1) + k^2] (n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1) \quad 2 \cos(\varphi) \\ -k [2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)] \quad 2 \sin(\varphi) \quad (A2c)$$

$$D = [(n - 1)^2 + k^2] [(n - 1)(n - s^2) + k^2] \quad (A2d)$$

avec $\varphi = 4\pi nd/\lambda$, $x = \exp(-\alpha d)$ et $\alpha = 4\pi k/\lambda$

1 Région de faibles absorptions

La région de faibles absorptions (région de grandes longueurs d'ondes) peut être considérée comme une région de transparence, c'est-à-dire la zone où l'indice de réfraction subit une faible dispersion (région des grandes longueurs d'ondes).

Nous posons alors $k \approx 0$, ce qui permet d'exprimer les constantes A, B, C et D en fonction de l'indice n uniquement.

$$A = 16n^2s \quad (\text{A3a})$$

$$B = (n + 1)^2 (n + s^2) \quad (\text{A3b})$$

$$C = 2 (n^2 - 1) (n^2 - s^2) \quad (\text{A3c})$$

$$D = (n - 1)^2 (n - s^2) \quad (\text{A3d})$$

Aux extrema (maxima et minima) des franges d'interférence, l'expression de T est donnée par :

$$T_M = Ax / (B - Cx + Dx^2) \quad (\text{A4a})$$

$$\text{avec } \cos(4\pi nd/\lambda) = +1 \text{ et}$$

$$T_m = Ax / (B + Cx + Dx^2) \quad (\text{A4b})$$

$$\text{avec } \cos(4\pi nd/\lambda) = -1$$

En substituant les expressions de A, B, C et D dans les expressions (A4) nous obtenons:

$$T_M = 2s / (s^2 + 1) \quad (\text{A5a})$$

$$T_m = 4n^2s / (n^4 + n^2(s^2 + 1) + s^2) \quad (\text{A5b})$$

Les maxima des franges dépendent uniquement de l'indice du substrat s tandis que les minima dépendent à la fois des indices du substrat et du film. En résolvant l'équation (A5b), l'indice de la couche est calculé à partir des valeurs de T_m :

$$n = [M + (M^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{A5c})$$

avec

$$M = (2s / T_m) - (s^2 + 1 / 2) \quad (\text{A5d})$$

Mais cette situation ne s'observe pas sur nos couches en ce sens que les valeurs de la transmission maximale sont inférieures à celle du substrat nu qui est de l'ordre de 0,93 ce qui donne après calcul à partir de l'expression (9a) un indice de refraction du substrat égal à $1,47 \pm 0,02$. Ceci nous conduit à considérer cette région comme une région de moyenne absorption avec $\alpha \neq 0$ et $x < 1$.

A partir de la relation suivante :

$$1 / T_m - 1 / T_M = 2C / A \quad (\text{A6})$$

En développant le second membre de l'équation (A6), l'indice de réfraction n est alors déterminé facilement par l'expression suivante :

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{A7a})$$

$$\text{avec } N = 2s (T_M - T_m) / (T_M \cdot T_m) + [(s^2 + 1) / 2] \quad (\text{A7b})$$

A partir de ces premières valeurs de n calculées pour chaque longueur d'onde, l'épaisseur d est déterminée en utilisant deux maximums adjacents repérés par les indices i et $i+1$ correspondant aux longueurs d'onde λ_i et λ_{i+1} :

$$d_{i+1} = \lambda_i \lambda_{i+1} / [2(\lambda_i n_{i+1} - \lambda_{i+1} n_i)] \quad (\text{A8})$$

L'épaisseur d est estimée par la moyenne arithmétique des d_j en éliminant dans la mesure du possible les valeurs aberrantes. Connaissant les valeurs de n_j et d , l'ordre d'interférence de chaque frange est alors déterminé à l'aide de l'expression suivante :

$$m_j = 2n_j d / \lambda_j \quad (A9)$$

L'étape suivante consiste à choisir la valeur entière ou demi-entière la plus proche possible de m_j suivant que la première frange est un maximum ou un minimum. Connaissant l'ordre d'interférence pour chaque frange et l'épaisseur de la couche, l'indice est obtenu par :

$$n_j = m_j \lambda_j / 2d \quad (A10)$$

Pour certains échantillons hydrogénés, nous avons obtenu des spectres qui présentent un rétrécissement des extrema des franges d'interférence.

Ce type d'anomalie sur les spectres a été observé par Perrin (1981) sur des échantillons du silicium amorphe hydrogéné. Cette modification serait due à une variation continue d'épaisseur dans la couche (Perrin, 1981). Elle serait liée à la présence de l'hydrogène pour des couches d'épaisseur $d \geq 1,5 \mu\text{m}$. Le spectre des échantillons de a-Si , d'épaisseur d'environ $2 \mu\text{m}$, ne présente pas ce genre d'anomalie. Les valeurs de l'indice sont obtenues en tenant compte de la moyenne de transmission :

$$n = [Q + (Q^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (A11a)$$

avec $Q = 4s^2/T_0^2(1 + s^2) - (1 + s^2)/2$ et $T_0^2 = T_M \cdot T_m$ (A11b)

Après les premiers calculs de l'indice en utilisant les maxima et les minima des franges, les procédures de détermination de l'épaisseur d , de l'ordre d'interférence m et enfin des valeurs finales de l'indice restent identiques.

2 Région de fortes absorptions

Les valeurs de $n(h\omega)$ sont ajustées suivant la formule suivante:

$$n(h\omega) = a_0 + a_1(h\omega - E_0) + a_2(h\omega - E_0)^2 \quad (A12)$$

Ceci permet d'avoir de façon approchée, la variation de l'indice dans la région où les franges d'interférence s'atténuent très fortement.

L'énergie E_0 correspond généralement à la longueur d'onde $\lambda = 2 \mu\text{m}$ mais cette valeur n'est pas systématique et suivant les échantillons, on peut être amené à prendre $\lambda = 2,5 \mu\text{m}$. Le paramètre a_0 est considéré comme l'indice statique c'est-à-dire l'indice qui correspond aux grandes longueurs d'ondes.

3 Calcul du coefficient d'absorption

Connaissant la variation de $n(h\omega)$ en fonction de l'énergie et l'épaisseur d de la couche, le coefficient d'absorption α peut être calculé à partir de l'expression suivante :

$$\alpha = (-1/d) \text{Ln} \{ \{-[T_0^2(2BD - C^2) - A^2] + D^{1/2}\} / 2T_0^2 D^2 \} \quad (A13a)$$

$$\text{avec } D = [T_0^2(2BD - C^2) - A^2]^2 - 4T_0^2 B^2 D^2 \quad \text{et} \quad T_0 = T_M \cdot T_m \quad (A13b)$$

ABSORPTION INFRAROUGE

ANNEXE II

ANNEXE II

ABSORPTION INFRAROUGE

1 Détermination du coefficient d'absorption

Dans l'infrarouge lointain c'est-à-dire pour des énergies très inférieures au gap optique, le matériau peut être considéré comme transparent et son indice de réfraction est pratiquement constant.

Dans l'hypothèse de faible absorption, le facteur de transmission T peut être exprimé sous la forme :

$$T = e^{-\alpha d} / (A + B \cos 4 \pi n d / \lambda) \quad (\text{A14})$$

avec $A = [(n + 1)^3 (n + s^2) + (n - 1)^3 (n - s^2)] / 16 s n^2$ et $B = [(1 - n^2) (n^2 - s^2)] / 8 s n^2$

α est le coefficient d'absorption, n et s étant respectivement l'indice de réfraction de la couche et l'indice du substrat, d l'épaisseur de la couche. Lorsque la mesure est faite avec un substrat nu, le facteur de transmission mesuré est égal à:

$$T_{\text{mes}} = T / T_s \quad (\text{A15})$$

avec $T_s = 2s / (s^2 + 1)$

l'expression (A15) devient $T_{\text{mes}} = e^{-\alpha d} / (A' + B' \cos 4 \pi n d / \lambda)$

avec $A' = [(n + 1)^3 (n + s^2) + (n - 1)^3 (n - s^2)] / 8 n^2 (s^2 + 1)$ et

$$B' = (1 - n^2) (n^2 - s^2) / 4 n^2 (s^2 + 1)$$

Le facteur de transmission s'écrit donc sous la forme d'un produit de la quantité $e^{-\alpha d}$ par un terme traduisant les interférences dans la couche de a-Si:H

$$A' + B' \cos (4\pi nd)/\lambda.$$

En ce qui nous concerne, nous avons choisi des fenêtres du spectre de transmission qui nous intéressent, notamment les régions des pics d'absorption et nous avons choisi un "fond" continu par interpolation polynomiale des parties du spectre situées de part et d'autre de la bande (figure A.1). Les valeurs de T_{mes} sont alors divisées par celles du fond continu pour obtenir : $T_0 = e^{-\alpha d}$. Le coefficient d'absorption est alors obtenu à l'aide de l'expression suivante :

$$\alpha = 1/d \text{ Ln } (1/T_0) \quad (A16)$$

2 Détermination de la concentration d'hydrogène

A partir de l'intensité des bandes d'absorption infrarouge attribuées à un mode de vibration bien identifié, il est en principe possible de déduire la quantité d'hydrogène incorporée sous cette configuration. En effet, la contribution d'un mode de vibration de la liaison Si-H de fréquence ω_i à la constante diélectrique est donnée par Brodsky et al (1973):

$$\Delta\epsilon(\omega) = (4\pi N e_s^* / \mu) / (\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma\omega) \quad (A17)$$

où N est le nombre de liaisons par unité de volume, e_s^* la charge effective de Si-H dans la matrice a-Si, μ la masse réduite, et γ le facteur d'amortissement (largeur de raie). En intégrant $\omega \Delta\epsilon(\omega)$ sur la bande d'absorption considérée, on obtient N par la règle de somme :

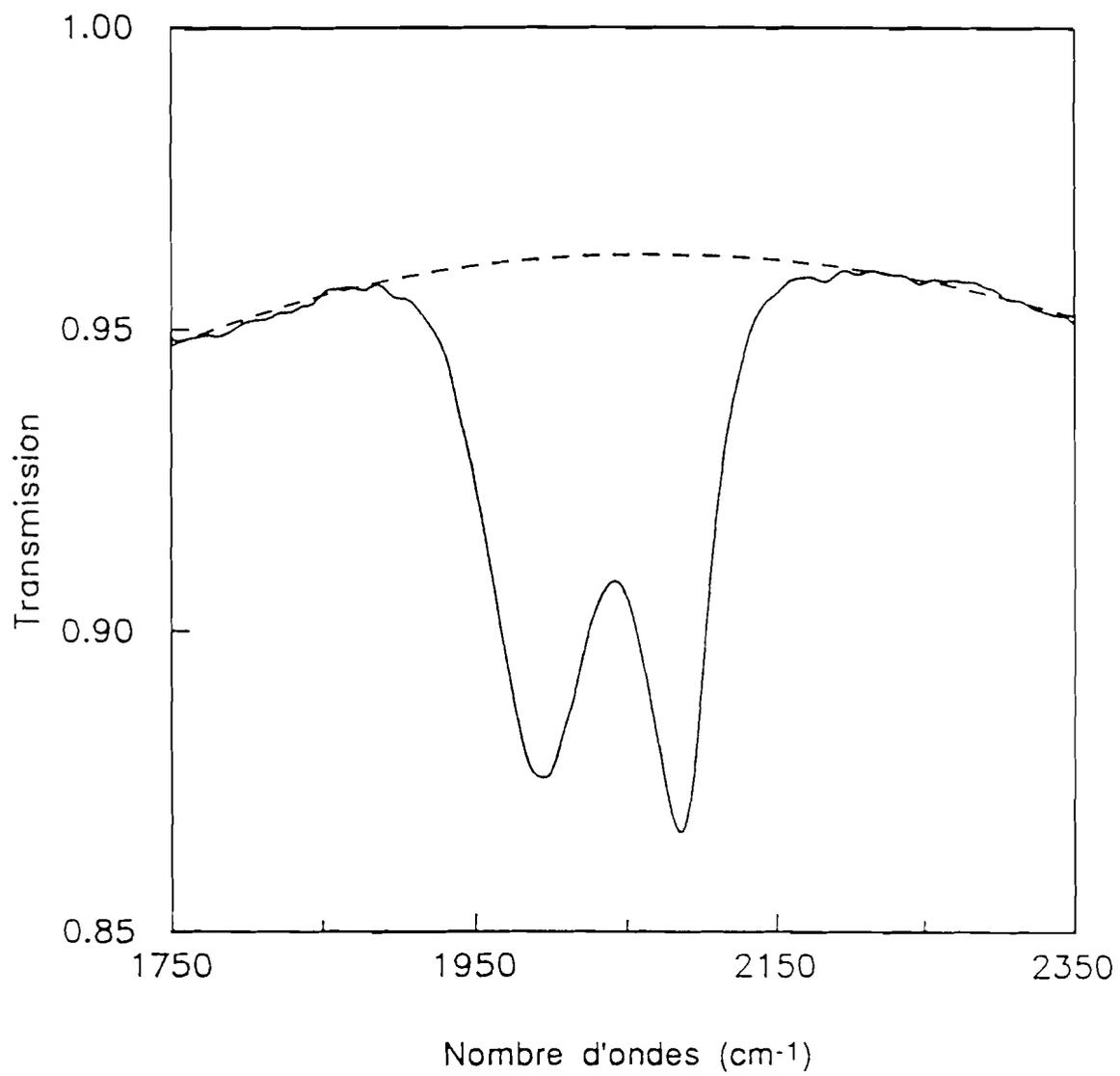


Figure A1 Modélisation de la ligne de base par une fonction polynomiale.

$$N = 1/(2\pi^2)\mu/(e^*_s)^2 \int \omega \cdot \text{Im}(\Delta\epsilon) d\omega \quad (\text{A18a})$$

soit
$$N = cn/(2\pi^2)\mu/(e^*_s)^2 \int \alpha(\omega) d\omega \quad (\text{A18b})$$

c étant la vitesse de la lumière et n l'indice de réfraction, supposé indépendant de la fréquence. La difficulté du problème vient de l'évaluation de la charge effective e^*_s . On peut déterminer la charge effective associée à la liaison Si-H dans un gaz e^*_G à partir du spectre infrarouge correspondant par : $e^{*2}\Gamma/\mu = c\omega_i / (2\pi^2 N_A) \Gamma/\xi$ où Γ est la force d'oscillateur de la bande d'absorption :

$$\Gamma = 1/N \int [\alpha(\omega)/\omega] d\omega \quad (\text{A19})$$

avec N le nombre de moles par unité de volume, z est le nombre de liaisons Si-H par molécule du gaz et N_A est le nombre d'Avogadro. Cependant, la valeur de e^*_s est différente de celle de e^*_G , car dans le solide le champ local diffère du champ appliqué. Le nombre de liaisons Si-H par unité de volume contribuant dans la bande d'absorption des modes d'élongation peut ainsi être obtenu, à partir du calcul de l'aire de ces bandes en utilisant la relation suivante:

$$N = A \cdot I \quad (\text{A20})$$

où
$$I = \int \alpha(\omega)/\omega d\omega \quad \text{et} \quad A = (1+2e_m)^2 / 9e_m^2 [N_A n] / (\Gamma/\xi)$$

Dans a-Si : H, les valeurs de A_s et A_ω ont été évaluées par Shanks et al. (1980):

$$A_s = 1.4 \cdot 10^{20} \text{ atomes cm}^{-3} \text{ (mode d'élongation)}$$

$$A_\omega = 1.610^{19} \text{ atomes/cm}^{-3} \text{ (mode de cisaillement)}$$

Pour déterminer la concentration d'hydrogène dans nos couches, nous avons choisi principalement la bande d'absorption centrée à 640 cm^{-1} .

REFERENCES

REFERENCES

- ABE S., and TOYOZAWA Y., J. Phys. Soc. Jpn **50** (1981) 2185
- ABELES B., WRONSKI C. R., TIEDJE T., and CODY G. D., Solid State Commun. **36** (1980) 537
- ALJISHI S., COHEN J. D., JIN S. LEY L., Phys. Rev. Lett. **23** (1990) 2811
- ANDERSON P. W., Phys. Rev. **5** (1958) 1492
- AMER M., BOCCARA A. C. and FOURNIER D., Appl. Optics (1981) 1333
- BARNA A., BARNA P. B., RADNOCZI G., TOTH L. and THOMAS P., Phys. Stat. Solidi (a) **41**, (1977) 81
- BAR-YAM Y., ADLER D., and JOANNOPOULOS J. D., Phys. Rev. Lett. **57**, (1986) 467
- BAR-YAM Y. and JOANNOPOULOS J. D., Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 2203.
- BEAN J. C. and POATE J. M. Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 59
- BISHOP S. G., STROM U. and TAYLOR P. C., Phys. Rev. B **15** (1977) 2278
- BRODSKY M. H., TITLE R. S. : AIP CONF. PROC. **31**, (1976) 97
- BRODSKY M. H. ,TITLE R. S., WEISER K., PETIT G. D., Phys. Rev. B (1970) 2632
- BRODSKY M. H., KAPLAN D., ZIEGLER J. F., in *Proceeding of the 11 th International Conference on Physics of Semiconductors*, edited by Miasek et al. (Warsaw:PWN 1972) p.529
- BRODSKY M. H., CARDONA M. and CUOMO J. J., Phys. Rev. B **16** (1977) 3556
- BRUYERE J. C., DENEUVILLE A., MINI A., FONTENILLE J., and DANIELOU R., J. Appl. Phys. **51**, (1980) 2199
- BOYCE J.B. and STUTZMANN M. Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 562
- BULLET D. W., KELLY M. J., J. Non Crist. Solids **32** (1979) 225
- BUSTARRET E., JOUSSE D., CHAUSSAT C. and BOULITROP F., J. of Non - Cryst. Sol. **77/78** (1985) 295
- CARDONA M., Phys. Stat. Solidi (b) **118** (1983) 463.
- CARGIL G. S., Phys. Rev. Lett. **29** (1972) 1872
- CHABAL J.Y. and RAKL C.K.N., Reviews of Modern physics **59** (1987) 835
- CHAHED L., VUYE G., THEYE M. L., LI Y. M., MACKENZIE K. D. and PAUL W., J. of Non-Cryst. Solids **97 & 98** (1987) 727

- CHAHED L., THEYE M. L., FOURNIER D., ROGER, J. P., BOCCARA A. C., LI Y. M., TURNER W. A., PAUL W., Phys. Rev. B **43** (1991) 14488
- CHAUDARI P., GRACZYK J. F., and HERD S. R., Phys Stat. Sol. (b) **51** (1972) 1068
- CODY G. D., TIEDJE T., ABELES B., BROOKS B., and GOLDSTEIN Y., Phys. Rev. Lett. **47**, (1981) 1480
- CODY G. D., ABELES B., WRONSKI C. R., STEPHENS R. B., BROOKS B., Solar Cell.
- CODY G. D., in *Semiconductors and Semimetals*, ed. by J. Pankove, vol. **21B** (Academic, Orlando 1984), p.11
- COHEN M. H., FRITZSCHE H., and S. R. OVSHINSKY S. R., Phys. Rev. Lett. **22** (1969) 1065
- COHEN M. H., FRITZSCHE H., SINGH J. and YONEZAWA F. in *Proc. 15th Int. Conf. Phys. of semiconductors*, Kyoto (1980) p.175
- CONNELL G. A. N. in *Amorphous semiconductors*, ed. M. H. Brodsky (Topics in Applied Physics, vol. **36**) (Springer-Verlag) (1979)
- CRANDALL R. S., Phys. Rev. Lett., **44** (1980) 749
- CURTINS H., FAVRE M. in *Amorphous Silicon and Related Materials*, ed. H. Fritzsche, World Scientific, Singapore (1989) p.329
- DAVIS E. A., MOTT N. F., Philos. Mag. **22**, (1970) 903
- DELLAFERA P., LABUSCH R. and ROSCHER H. H. Philos. Mag. B **45** (1982) 607
- DRISS-KHODJA K., GHORGHIOU A. and THEYE M. L., Optics Commun. **55** (1985)169
- EWALD D., M. MILLEVILLE M. and WEISER G., Philos. Mag B **40** (1979) 291
- FENG G. F., KATIYAR M., ABELSON J. R., and MALEY N., Phys. Rev. B **45** (1992) 9103
- FISCHER T. E. and ERBUDAK M., Phys. Rev. Lett. **27**, (1971), 1220
- FREEMAN E. C. and PAUL W., Phys. Rev B **18** (1978) 4288
- FREEMAN E. C. and PAUL W., Phys. Rev. B **20**, (1979), 716
- FORTNER J., and LANNIN J. S., Phys. Rev. B **39**, (1989), 5527
- GLEASON K. K., PETRICH M. A., and REIMER J. A., Phys. Rev. B **36**, (1987) 325
- GRIGORIVICI R. and MANAILA R., J. Non-Cryst Solids **1** (1968) 371
- HALPERIN B. I. and LAX M. Phys. Rev. **148** (1966) 722, and **153** ,(1967) 802
- HINDLEY N. K., J. of Non Cryst. Solids **5** (1970) 17

- IMURA T., USHITA K., and HIRAKI A., Jap. J. Appl., **19** (1980) L65
- JACKSON W. B., AMER N. M., Phys. Rev. B **25** (1982) 5559
- JACKSON W. B., AMER N. M., in *Semiconductors and Semimetals*, ed. by J. Pankove, vol. **21B** (Academic, New York 1984), P.83
- JACKSON W. B., AMER N. M., BOCCARA A. C. and FOURNIER D., Appl. Optics (1981) 1333
- JACKSON W. B., KELSO S. M., TSAI C. C., J. W. ALLEN J. W and OH B. J., Phys. Rev. B **31** (1985) 5187
- JACKSON W. B., and KAKALIOS J., Phys. Rev. B **37** (1988) 1020
- JACKSON W. B., BIEGELSEN D. K., NEMANICH R.J., and KNIGHTS J. C., Appl. Phys. Lett. **58**, (1983) 105
- JENSEN P., Sol. State Commun. **76** (1990) 1301
- JOUSSE D., BUSTARRET E., BOULITROP F., Solid State Commun. **55**, (1985) 435
- KAPLAN D., LEPINE D., PETROFF Y. and THIRY P., Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 1376
- KAPLAN D., SOL N., VELASCO G. and THOMAS P. A., Appl. Phys. Lett., **35**, (1978) 440
- KLAZES R. H., VAN DEN BROEK M. H. L. M., BEZEMER J., and RADELAAR S., Philos. Mag. B **25** (1982)
- KNIGHTS J. C., LUCOVSKY G., NEMANICH R. J., Phil. Mag. B **27** (1978) 467
- KOCKA J., J. of Non-Cryst. Sol. **90** (1987) 91
- KOCKA J., J. of Non-Cryst. Sol. **97/98** (1987) 715
- KUNTZ R. and J. DZIESIATY J., Physica Status Solidi **124** (1991) K124
- KNIGHTS K., J. Non-Cryst. Solids **35 & 36** (1980) 159
- LANNIN J. S., PILIONE L. P., and KSHIRSAGAR S. T., Phys. Rev. B **26** (1982) 3506
- LEY L. in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II* ed. J.D. JONNOPOULOS and G. LUCOVSKY (Springer-Verlag) (1984) P.61
- LEY L., POLLAK R. A., KOWALCZYK S. P., KEELY M. C., SHIRLEY D. A. , Phys. Rev. B (1973) 641
- LUCOVSKY G., NEMANICH R. J., KNIGHTS J. C., Phys. Rev B **19** (1979) 2064
- LUCOVSKY G. and POLLARD W. P. in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II* ed. by J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky (Springer-Verlag, Berlin 1984) p. 301

- LUCOVSKY G., NEMANICH R. J., and NIGHTS J. C., Phys. Rev. B **18**, (1978) 4288
- LUCOVSKY G., YANG J., CHAO S. S., TYLER J. E., and CZUBATYJ W., Phys. Rev. B **28**, (1983) 3225
- MADAN A., LE COMBER P. G., SPEAR W. E., J. Non-Cryst. Solids **20** (1976) 239
- MAHAN A. H., MENNA P., and TSU R., Appl. Phys Lett. **51**, (1987) 1167
- MALEY N. and LANNIN J. S., Phys. Rev. B **36** (1987) 1146
- MARTIN - MORENO L., VERGES J. A., Phys. Rev. B **42**, (1990) 7193
- MASCHE K. and THOMAS P., Phys. Stat. Sol. **41** (1970) 743AS
- MATSUDA A., J. Non Cryst. Solids **59 & 60** (1983) 767
- MOSS S. C. and GRACZYK J. F., in *Proc. of the 10 th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors*, Cambridge U.S.A. (1970) p.658
- MOSSERI R., SELLA and DIXMIER J., Phys. Stat. Solidi (a) **52** (475) 1979
- MOUSTAKAS D. T. in *Semiconductors and Semimetals*, ed. by J. Pankove, vol. **21B** (Academic, New York 1984), P.55
- MOTT N. F., Philos. Mag. **26**, (1972) 505
- MOTT N. F., DAVIS E. A., in *Electronic Processes in Non Crystalline Materials*. Oxford (1979)
- MUI K. and SMITH F. W., Phys. Rev. B **38**, (1988) 10623
- PANTELIDES S. T., Phys. Rev. Lett. **60**, (1988) 1683
- PANTELIDES S. T., Phys. Rev. Lett. **57**, 2979 (1986);
- PANTELIDES S. T, Phys. Rev. Lett. **58**, (1987)1344;
- PANTELIDES S. T, Phys. Rev. B **36**, (1987) 3479;
- PAUL W., CONNELL G. A. N. and TEMKIN R. J., Adv. Phys. **22**, (1973) 531
- PAUL W., Solid State Commun., **34** (1980) 283.
- PAYSON J. S. and GUHA S., Phys. Rev. B **32** No.2 (1985) 1326
- PERRIN J., *Thèse de doctorat d'Université*
- PERSANS P. D., RUPPERT A. F., CHAN S. S. and CODY G. D., Solid State Commun. **51** (1984) 203
- PETERSON C. W., DINAN J. H. and FISHER T. E. Phys. Rev. Lett. **25** (1970) 861
- PHILLIPS J. C., J. Non Cryst. Solids **34** (1979) 153
- PIERZ K., MEEL H., TERJUKOV J., J. Non-Cryst. Sol. **77 & 78** (1985) 547
- PIERZ K., PUHS W., MELL H., Phyl. Mag. B **63** (1991) 123

PIERCE D. T. and SPACER D.T., Phys. Rev. B **5**, (1972) 3017

POLLARD W. B., and G. LUCOVSKY G., Phys. Rev. B **26**, (1982) 3172

POLK D. E. and BOUDREAUX D. S., Phys. Rev. **31**, (1973) 92

SHANKS H., FANG C. J., LEY L., CARDONA M., DEMON F. J., KALBITZER S., Phys. Status. Solidi B **100**, (1980) 43

SINGH J. , Phys. Rev. B **23** (1981) 4156

SMITH Z. E., CHU V., SHEPARD K., ALJISHI S., SLOBODIN D., KOLODZEY J., WAGNER S., and CHU T. L., Appl. Phys. Lett. **50**, 1521 (1987)

SOUKOULIS C. M., COHEN .M. H., ECONOMOU E. N., Phys. Rev. Lett. **56** (1984) 616

STUTZMANN M., Adv. Solids St. Phys. **28** (1988) 1

STUTZMANN M., Philos. Mag. B **60** (1989) 531

STUTZMANN M. and BIEGELSEN D., Phys. Rev. Lett. **60**, (1988) 1682

STUTZMANN M., W. B. JACKSON W. B, C. C. TSAI, Phys. Rev. B **32** (1985) 23

STAEBLER D. L., WRONSKI C. R., Appl. Phys. Lett. **31** (1977) 292

STREET R. S., KAKALIOS J., TSAI C. C, HAYES T. M., Phys. Rev. B **35**

SMITH Z. E. and WAGNER S., Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 688

STREET R. A., HACK M. and JACKSON W. B., Phys. Rev. B **37** (1988) 4209

SWANEPOEL R., J. Phys. **16** (1983) 1214

TAUC J., GRIGOROVICI R. and VANCU A., Phys Status Solidi **15** (1966) 627

TAUC J., MENTH A., J. of Non-Cryst. Solids **8 & 10**, (1972) 569

TAUC J., in *Amorphous and Liquid Semiconductors*, edited by J. Tauc (Plenum, London, 1976) Chap. 6

THEYE M. L., GHIORGHIU A., DRISS-KHODJA K. and BOCCARA C., J. of Non-Cryst. Solids **77 & 73**, (1985) 1293

THOMAS P. A., LEPINE D., and KAPLAN D., in A.I.P Conf. Proc. N° **20** Yorktown Heights, (1974) p.47

THOMAS P. A., BRODSKY M. H., KAPLAN D., LEPINE D., Phys. Rev. B **18** (1978) 3059

THOMAS P. A., Rev. Phys. Appl., **15**, (1980) 241

THOMAS P. A. et FLACHET J. C (1983) travail non publié

THOMAS P. A. et KRE R. N. (1990) travail non publié

THOMAS P. A. (1989) travail non publié

-
- THOULESS D. J. Phys. Rev. Lett. **39**, (1977) 1167
- TIEDJE T., CEBULKA J. M., MOREL D. L., and ABELES B., Phys. Rev. Lett. **46**, (1981) 1425
- VANECEK M., KOCKA J., STUCHLIK J., KOSIKEK Z., STIKA O., and TRISKA A., Solar Energy Materials **8**, (1983) 411
- VANECEK M., ABRAHAM A., STIKA O., STUCHLIK J., KOCKA J., Phys. Status Solidi (a) **83**, (1984) 617
- VITURRO R. E. and WEISER K., Phil. Mag. B **53** (1986) 93
- WAGNER H. and BEYER W., Solid State Commun. **48**, (1983) 585
- WANG N. W., XU X., WAGNER S., *Int. Meeting on stability of Amorphous Silicon Materials and Solar Sells* (1991)
- WEAIRE D., THORPE M. F., Phys. Rev. B **8** (1971) 2508
- WINER K., HIRABAYASHI I., and LEY L., Phys. Rev. B **38** (1988) 7680
- WINER K., HIRABAYASHI I., and LEY L., Phys. Rev. Lett., **60** (1988) 2697
- WINER K., and LEY L., Phys. Rev. B **36** (1987) 6072
- WYRSCH N., FINGER F., McMAHON T. J., VANECEK M., J. of Non-Cryst. Solids **137 & 138**, (1991) 347
- WRONSKI C. R., ABELES B., TIEDJE T., and CODY G. D., Sol. State Commun. **44** (1982) 1423
- YASA S. A., JACKSON W. B., and AMER N. M., Appl. Optics **21** (1982)
- YAMASAKI S., HATA N., YOSHEDA T., OHEDA H., MATSUDA A., OKUSHI H. and TANAKA K., J. Phys. (Paris) **42** (1981)
- YONEZAWA F., COHEN M. H., in *Fundamental Physics of amorphous Semiconductors*, Springer Serie **25** (1981) 119
- ZACHARIASEN W., J. Amer. Chem. Soc. **54** 3841 (1932)