

ORSAY
N° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

pour obtenir

Le TITRE de DOCTEUR D'UNIVERSITE

par

Yannick CHOUAN

**SUJET : CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'UN PLASMA
DE DEPOTS DE COUCHES MINCES**

Soutenue le 19 Décembre 1984 devant la commission d'examen

MM. J.L. DELCROIX	Président
J. BAIXERAS	
D. COLLOBERT	
G. GAUTHERIN	
M. LE CONTELLEC	
A. RICARD	
G. DE ROSNY	

CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE
D'UN PLASMA DE DEPOTS DE COUCHES MINCES

I - INTRODUCTION

II - PULVERISATION CATHODIQUE DANS UN MELANGE Ar-H₂ et Ar-CH₄

II.1. Introduction

II.2. Ensembles expérimentaux

II.2.1. Pulvérisation cathodique

II.2.2. Appareillage optique

II.2.3. Rôle de la prépulvérisation

II.3. Etude des paramètres électriques

II.3.1. Variation de la tension cible en Ar-CH₄

II.3.1.1. Mesure de V_c pour une cible carburée

II.3.1.2. Influence de la pression

II.3.1.3. Composition des couches en fonction
du débit de CH₄

II.3.2. Variation de la tension cible en Ar-H₂

II.4. Etude spectroscopique du plasma

II.4.1. Variation de la lumière totale entre cible
et substrat

II.4.2. Variation de l'intensité des raies d'émission
en Ar-CH₄

II.4.2.1. Variation de l'intensité de ArI

II.4.2.2. Variation de l'intensité de SiI

- II.4.2.3. Variation de l'intensité du CH
- II.4.2.4. Variation de l'intensité de CI et H α
- II.4.2.5. Variation de l'intensité du radical SiH

II.4.3. Variation de l'intensité des raies d'émission en Ar-H₂

- II.4.3.1. Variation de l'intensité de ArI et Si
- II.4.3.2. Variation de l'intensité de H α
- II.4.3.3. Variation de l'intensité du radical SiH

II.5. Etude la raie H α

II.5.1. Caractéristiques du profil de raie

II.5.2. Profil de H α en fonction du débit

II.5.3. Profil de H α en fonction de la pression

II.6. Etude de la densité des métastables Ar (³P₂)

II.7. Mise en évidence des électrons secondaires

II.8. Conclusion

III - DEPOT EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA

III.1. Introduction

III.2. Variation de la lumière totale entre cible et substrat

- III.2.1. Influence de la température du substrat
- III.2.2. Influence de la puissance
- III.2.3. Influence de la pression
- III.2.4. Influence du débit

III.3. Variation de l'intensité des raies d'émission

III.4. Etude des états excités de l'hélium

III.4.1. Intensité lumineuse entre cible et substrat
relation avec le coefficient d'excitation
électronique

III.4.2. Influence du temps de séjour

III.5. Température d'excitation de H_e

III.6. Température d'excitation de H

III.7. Température de rotation du radical SiH

III.8. Etude de la densité des métastables $H_e (2^3 S)$

III.8.1. Influence de la puissance

III.8.2. Influence du temps de séjour

III.9. Conclusion

IV - DEPOT ET CARACTERISATION DU α - Si-H

IV.1. Analyse des couches minces

IV.1.1. Spectrométrie infra-rouge

IV.1.2. Absorption optique (visible et proche IR)

IV.1.3. Conductivité électrique

IV.2. Caractérisation du α -Si-H pulvérisé

IV.3. Dépôt et caractérisation du α -Si-H obtenu en
phase vapeur

IV.3.1. Spectrométrie infra-rouge

IV.3.1.1. Influence de la température du substrat et
de la pression

IV.3.1.2. Influence de la puissance
IV.3.1.3. Influence du débit

IV.3.2. Absorption optique (visible et proche IR)

IV.3.3. Conductivité électrique

IV.3.4. Caractéristiques d'un transistor en couches minces

V - CONCLUSION

ANNEXE 1 -

- Cinétique des états excités - application à l'argon
et à l'hélium

ANNEXE 2 -

- Mesure de la densité des atomes métastables

I - INTRODUCTION

1/ LE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE ET SES APPLICATIONS

C'est à CHITTICK et al (1) que l'on doit les premières recherches sur la décomposition du silane (Si H_4) dans un plasma. SPEAR et son équipe (2) à Dundee (U.K.) montrèrent en poursuivant ces premiers travaux que le silicium amorphe (ordre cristallin à l'échelle atomique) en couche mince obtenu par cette technique possédait les propriétés d'un bon semi-conducteur contrairement au silicium déposé par évaporation thermique ou par pulvérisation cathodique d'une cible de silicium dans un plasma d'argon.

Il faut attendre les années 1975 pour qu'il soit démontré que les propriétés semi-conductrices du silicium amorphe déposé par plasma de silane sont dues à la présence d'hydrogène atomique dans le matériau (3). La présence de l'hydrogène a été mise en évidence notamment par des mesures de spectroscopie infrarouge révélant les modes de vibration des liaisons du type SiH_n entre 500 et 2500 cm^{-1} . Du "bon" silicium amorphe semi-conducteur est maintenant obtenu soit en pulvérisation cathodique en introduisant de l'hydrogène dans le gaz de pulvérisation, soit en évaporation thermique en le soumettant après dépôt au bombardement ionique d'un plasma d'hydrogène.

Kaplan et al (4) ont montré que quelques % d'hydrogène (3-5 %) suffisent pour saturer toutes les liaisons non satisfaites (10^{19} cm^{-3}) d'une matrice de silicium amorphe pur.

En devenant pluridisciplinaires, les recherches intensives développées depuis 10 ans dans le domaine des semi-conducteurs amorphes ont conduit à des résultats d'un grand intérêt en montrant la perspective de nombreuses applications technologiques. Parmi celles-ci, nous pouvons citer les domaines d'application suivant :

- conversion photovoltaïque : depuis l'année 1976 où la société RCA réalisa une photopile présentant un rendement de conversion de 5 %, les rendements n'ont cessé d'augmenter à la fois par l'amélioration de la qualité du matériau et par le perfectionnement des structures. Sur de petites surfaces et en laboratoires des rendements supérieurs à 10 % ont été obtenus.

nus (5). Les objectifs à long terme bien que divergents, puisque allant de l'utilisation domestique à la production centralisée d'électricité, ont motivé les grands laboratoires ou groupes industriels mondiaux.

- Xérogaphie : le marché du procédé de reproduction nommé "xérogaphie" a été tenu jusqu'à présent par le sélénium amorphe. Grâce à un procédé de fabrication moins polluant et à ses bonnes qualités photoconductrices le silicium amorphe pourra prochainement être substitué au sélénium amorphe qui recouvre actuellement les tambours des photocopieurs.

- Tubes Vidicon : dans la fabrication des tubes lecteurs d'images du type Vidicon, l'intérêt du silicium amorphe hydrogéné (dopé n ou p) réside dans le fait que le dépôt se fait par des techniques basses températures ($< 400^{\circ}\text{C}$) et que les propriétés électro-optiques sont ajustables dans une large gamme (gap optique et résistivité).

- Transistors en couches minces : Les propriétés électroniques du silicium amorphe hydrogéné ont permis de réaliser des éléments à caractéristiques I-V fortement non linéaires et en particulier des transistors à effet de champ pouvant servir d'éléments actifs dans une matrice d'écran plat à commande intégrée.

C'est sur ce dernier point que notre laboratoire a entrepris des recherches depuis quelques années. Il a choisi d'étudier la réalisation d'un écran plat à cristaux liquides. Un tel écran doit posséder un encombrement réduit et doit pouvoir être réalisé à faible coût d'où l'option de la technologie du silicium amorphe hydrogéné qui fait appel à des équipements communs à la filière des circuits intégrés et du solaire.

Le détail de la conception d'un tel écran est donné dans la référence (6).

Rappelons simplement que la matrice comporte un réseau de lignes et de colonnes dont chaque intersection est équipée d'un transistor servant d'élément de commutation et qui permet également de charger un condensateur de stockage. L'adressage se fait ligne par ligne dans l'état conducteur. Les tensions appliquées aux colonnes sont ensuite transférées aux condensateurs mémoires qui assurent le maintien de l'excitation du point d'image élémentaire.

2/ BUT DE NOTRE ETUDE ET PRESENTATION DU PLAN DE LA THESE

C'est en corrélant des mesures spectroscopiques d'émission et d'absorption aux propriétés des couches minces déposées que notre étude a cherché à être complémentaire à celles entreprises par l'équipe chargée de la réalisation de l'écran plat. Le travail que nous avons effectué tout au long de cette étude a suivi l'évolution des techniques et les centres d'intérêts du laboratoire. C'est pourquoi nous avons été amenés à étudier et à caractériser par spectroscopie optique, différentes techniques de dépôt du silicium amorphe hydrogéné.

Cette thèse est organisée en trois thèmes :

1 - Pulvérisation cathodique d'une cible de silicium (Chapitre II)

Dans ce chapitre, après avoir décrit l'appareillage expérimental, nous présentons pour deux plasmas de pulvérisation réactive Ar-H₂ et Ar-CH₄ les corrélations obtenues entre les propriétés électriques du plasma (tension d'autopolarisation de la cible), les mesures spectroscopiques d'émission (intensité et profil de raies) et d'absorption (densité des métastables Ar(³ P₂)), et la composition des couches minces déposées.

2 - Dépôts en phase vapeur (chapitre III)

Dans ce chapitre, nous avons relié les caractéristiques spectroscopiques (raies d'émission et d'absorption -température d'excitation et de rotation) d'un plasma He - Si H₄ aux conditions expérimentales. Nous avons également déterminé les mesures spectroscopiques les plus adaptées au "pilotage" du dépôt et qui conduisent à optimiser les propriétés électroniques et la vitesse de dépôt du silicium amorphe hydrogéné.

3 - Caractérisation des dépôts (chapitre IV)

Nous présentons tout d'abord les différentes mesures électriques et optiques que nous avons effectuées pour caractériser les dépôts. Puis nous relierons pour les deux techniques de dépôt l'influence des conditions expérimentales aux propriétés des dépôts et au diagnostic spectroscopique.

Nous terminerons ce chapitre en présentant les caractéristiques statiques d'un transistor en couches minces.

II - PULVERISATION CATHODIQUE DANS UN MELANGE Ar-H₂ et Ar-CH₄

II.1. - INTRODUCTION

Après avoir présenté l'appareillage expérimental et montré la possibilité d'explorer le plasma entre la cible et le substrat avec une résolution spatiale de l'ordre du millimètre, nous ferons pour deux plasmas de pulvérisation cathodique réactive d'une cible de silicium, l'étude des paramètres électriques (tension d'autopolarisation de la cible) en fonction du débit et de la pression du gaz réactif. Nous étudierons ensuite la variation d'intensité entre les électrodes, des principales raies d'émission et d'absorption et montrerons une excitation particulière de la raie H_α de la série de Balmer. A la fin de ce chapitre, à l'aide d'un dispositif réalisé au laboratoire, nous mettrons en évidence la présence d'électrons secondaires issus de la cible et nous mesurerons leurs énergies.

II.2. - ENSEMBLES EXPERIMENTAUX

II.2.1 - Pulvérisation cathodique

C'est au milieu du siècle dernier que GROVE puis PLUCKER ont constaté la métallisation des tubes à décharge par le matériau constituant les électrodes du tube. Ce phénomène fut mis à profit par WRIGHT (1877) pour obtenir des dépôts métalliques en couches minces. Toutefois, le savoir-faire de l'époque n'a permis d'obtenir que de très faibles vitesses de dépôt et par conséquent des couches souvent polluées par l'atmosphère résiduelle. Les techniques actuelles permettent d'obtenir de façon courante des vides limites poussés, inférieurs à 10^{-6} TORR, et les générateurs notamment radiofréquences permettent d'entretenir des décharges stables jusqu'à des pressions de travail de l'ordre de 10^{-3} TORR. Les vitesses de dépôt sont donc devenues compatibles avec l'obtention de couches minces de grande pureté.

De nombreux dispositifs ont été exploités : diode ou triode en régime continu ou radiofréquence. (13,57 MHz). Le plus utilisé actuellement est certainement le système diode excité par radiofréquence, l'avantage primordial étant la pulvérisation de matériaux peu conducteurs ou même isolants électriquement (une excitation continue n'étant utilisable que pour la pulvérisation des très bons conducteurs).

Un tel dispositif est constitué d'une cathode supportant la cible composée du matériau que l'on souhaite pulvériser et d'une anode recevant les substrats que l'on souhaite métalliser. D'un point de vue électrique, l'anode est le plus souvent reliée à la masse. Toutefois dans certains cas, elle peut être polarisée positivement ou négativement et si les parois sont métalliques elle peut être isolée, elle se porte alors au potentiel flottant que nous définirons plus loin. La cathode est reliée par l'intermédiaire d'un bloc d'adaptation d'impédance au générateur radiofréquence, elle se porte à un potentiel négatif dans le cas où elle supporte une cible isolante, ce que nous démontrerons maintenant.

Quand un potentiel V est appliqué à une électrode, celle-ci recueille un courant fonction de ce potentiel, c'est la courbe $I = f(V)$ caractéristique du plasma (figure II.2.1). On y définit le potentiel flottant V_F , potentiel que prend une électrode isolée, celui-ci est toujours inférieur au potentiel V_p que prend le plasma.

Ainsi à l'amorçage du plasma, quand la tension RF est positive, la cathode isolante jouant ici le rôle de cette électrode, le champ électrique attire les électrons et produit une gaine électronique repoussant les ions. A l'alternance suivante lorsque la tension RF devient négative, le champ électrique attire les ions, créant une gaine ionique en repoussant les électrons. Du fait de la plus grande mobilité des électrons (masse faible devant celle des ions), le courant électronique recueilli pendant l'alternance positive est plus grand que le courant ionique recueilli pendant l'alternance négative. Puisque la cible est isolante, les charges ne peuvent s'écouler, ainsi au cours des périodes suivantes, la cathode se charge de plus en plus négativement jusqu'à annuler le courant total sur une période. En régime stable, un potentiel continu appelé tension d'autopolarisation se superpose alors au potentiel radiofréquence.

Par un principe analogue une gaine se forme au voisinage de l'anode produisant une chute de potentiel égale au potentiel plasma (V_p) lorsqu'elle est reliée à la masse. Le potentiel plasma est positif en raison du déplacement des électrons vers les électrodes.

La répartition des potentiels continus dans la décharge est représentée sur la figure (II.2.2).

Le plasma peut être caractérisé notamment par la densité des espèces exprimées en cm^{-3} : n_0 densité des neutres, n_i densité des ions et n_e densité des électrons. La figure (II.2.3) montre comment ces espèces interviennent sur la cible et le substrat. Les ions positifs du gaz sont accélérés dans la gaine cathodique et heurtent la cible. La pulvérisation de la cible résulte du processus très simplifié représenté sur la figure (II.2.4) où l'ion incident I va transmettre son énergie cinétique à l'atome superficiel A qui lui-même le transmettra à son voisin B. Si l'énergie transmise à l'atome C est suffisante pour briser sa liaison avec la surface alors il se trouve éjecté et participe à la métallisation du substrat.

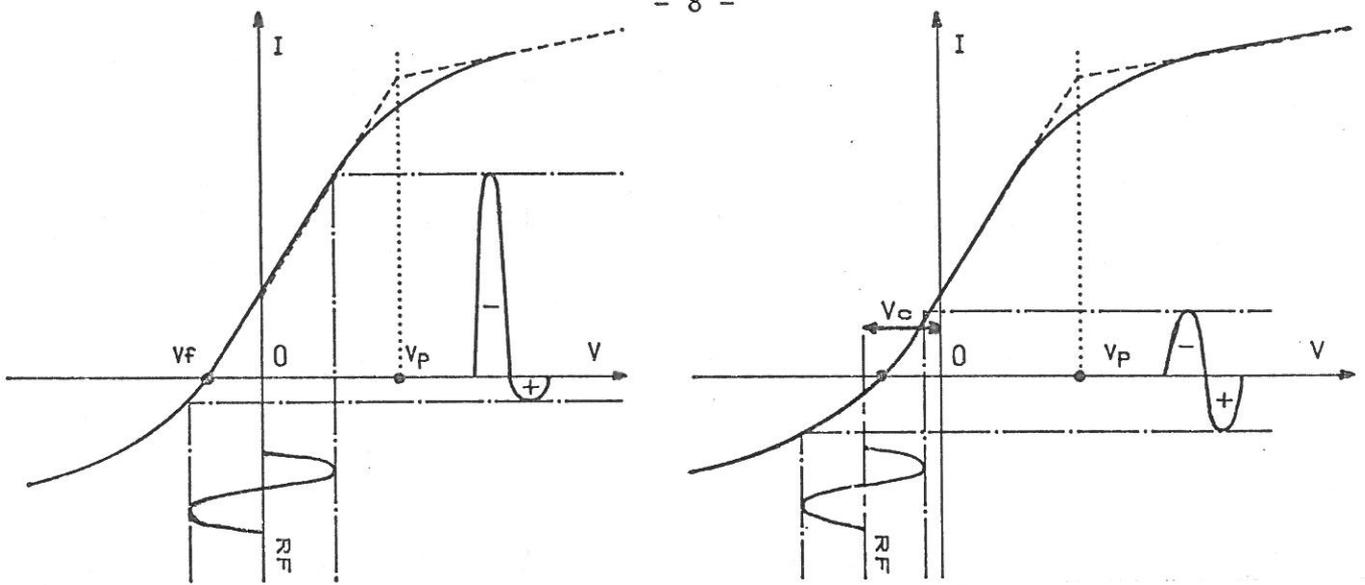


FIGURE II.2.1. - Autopolarisation de la cible(BUTLER et KINO (7))

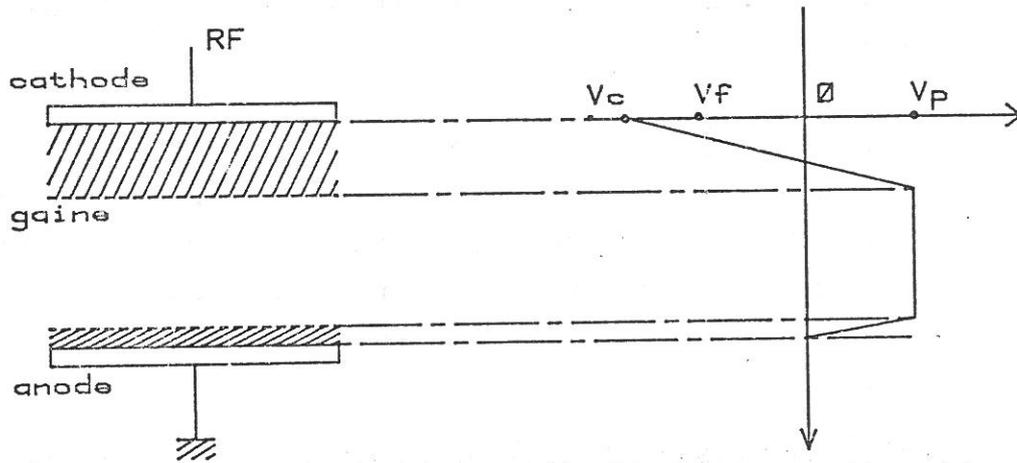


FIGURE II.2.2. - Répartition des potentiels continus

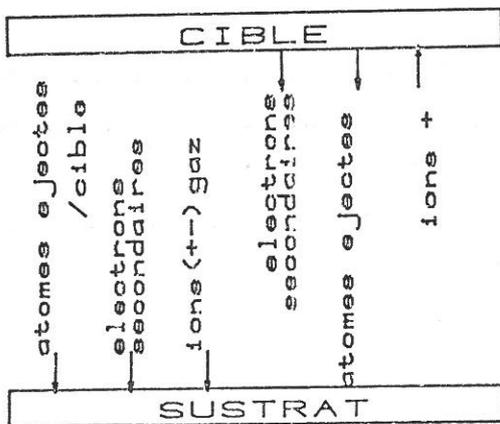


FIGURE II.2.3. - Phénomènes sur la cible et le substrat

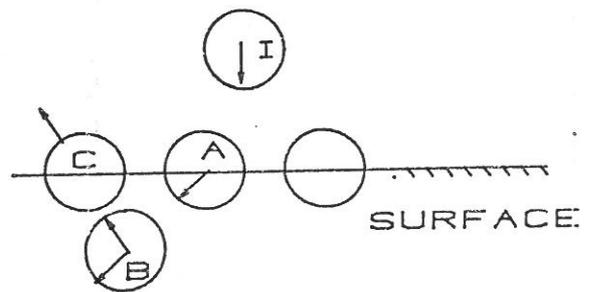


FIGURE II.2.4. - Pulvérisation par transfert d'énergie.

La figure (II.2.5) représente la synoptique du montage utilisé :

Le générateur de marque MRC (13,56 MHz - 1 KW) est connecté à un bloc d'adaptation d'impédance réalisé au laboratoire (8). Il permet de minimiser la puissance réfléchie sur la cible en ramenant la charge du plasma vue par le générateur à 50Ω . La tension continue d'autopolarisation de la cible est mesurée au niveau de ce bloc d'impédance.

Les électrodes de marque MRC sont d'un diamètre de 5 pouces. La cathode est recouverte d'une cible de silicium de grande pureté (99,99 %). La distance interélectrodes est réglable et peut être optimisée, par exemple, pour obtenir des couches d'épaisseurs uniformes sur toute leur surface.

L'enceinte à vide construite au laboratoire (inox $\varnothing = 50$ cm - H = 45 cm) est équipée de hublots en pyrex qui permettent une vision intégrale de l'espace interélectrodes. Elle repose sur une platine munie de différents passages permettant notamment l'introduction de 4 gaz (Ar - H₂ - CH₄ - He/Si H₄) par l'intermédiaire de débitmètres massiques de marque A.S.M.

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe à palettes ALGATEL de 32 m³/h et d'une pompe à diffusion d'huile de 2400 l/sec de marque MRC. Cet ensemble associé à un piège à azote liquide permet d'obtenir un vide inférieur à 10^{-6} TORR dans l'enceinte.

La pression de travail est réglée à l'aide d'une vanne clapet située entre la pompe à diffusion et l'enceinte de pulvérisation. Après avoir introduit le gaz de décharge au débit souhaité, on ajuste la position de la vanne clapet pour qu'elle crée une conductance conduisant à la pression de travail désirée, tout en conservant une vitesse de pompage optimale.

II.2.2. - Appareillage optique

L'analyse de la lumière émise par le plasma s'effectue par l'intermédiaire d'un système périscopique placé devant un hublot de l'enceinte à vide (figure II.2.5). Ce périscope est formé d'un miroir fixe M1 et d'un miroir mobile M2 solidaire d'une platine motorisée (Microcontrôle), le déplacement vertical de M2 permet de modifier l'axe de visée continûment entre la cible et le substrat. Une vitesse lente de déplacement a été adoptée au voisinage de la cible et du substrat et une vitesse plus rapide au centre du plasma là où la variation d'intensité lumineuse est la moins grande.

La direction de la visée $x_1 y_1$ du miroir M1 est perpendiculaire à la direction de visée $x_2 y_2$ du miroir M2.

Le système d'analyse ainsi conçu permet d'explorer une "tranche" de plasma, dans un plan parallèle à celui de la cible (1 à 2 mm d'épaisseur suivant la largeur des fentes utilisées). L'image de cette "tranche" de plasma est projetée verticalement sur la fente d'entrée du monochromateur par l'intermédiaire de la lentille L.

Contrairement aux expériences habituelles où l'on effectue généralement une analyse globale du plasma, ce montage se singularise par la précision de sa visée qui permet d'analyser une zone précise du plasma et notamment les voisinages de la cible et du substrat.

A l'entrée du monochromateur (THR de JOBIN-YVON) la lumière est modulée par un diapason 110 Hz (EGG 9478 A). La fente de sortie éclaire un photomultiplicateur large bande (2500 à 9000 A), refroidi par effet Peltier (RCA type C31034-04).

La conversion courant-tension est assurée par un convertisseur de marque PAR(181), le signal ainsi transformé entre sur une détection synchrone (hétérodyne lock-in amplifieur -PAR 186A).

Enfin, deux enregistreurs X-Y et Y(t) sont couplés à la sortie de la détection synchrone pour enregistrer soit la variation d'intensité d'une raie dans l'espace interélectrodes, soit le profil d'une raie. L'enregistreur X-Y dont la voie X est asservie au déplacement (x) du périscope permet d'enregistrer la variation d'intensité $I_{\lambda}(x)$ d'une raie de longueur d'onde . En revanche, le défilement de l'enregistreur Y(t) est asservi au balayage en longueur d'onde λ du monochromateur et permet, dans une position (x) fixe, d'enregistrer le profil $I_x(\lambda)$ d'une raie.

La qualité de la chaîne de mesure permet pour des longueurs d'ondes comprises entre 3900Å et 8000Å de mesurer aisément des profils de raies de largeur 0,1Å et des rapports d'intensités de raies jusqu'à 10^6 . La visée périscopique permet d'analyser le plasma dans un plan parallèle à la cible avec une résolution spatiale de l'ordre du millimètre.

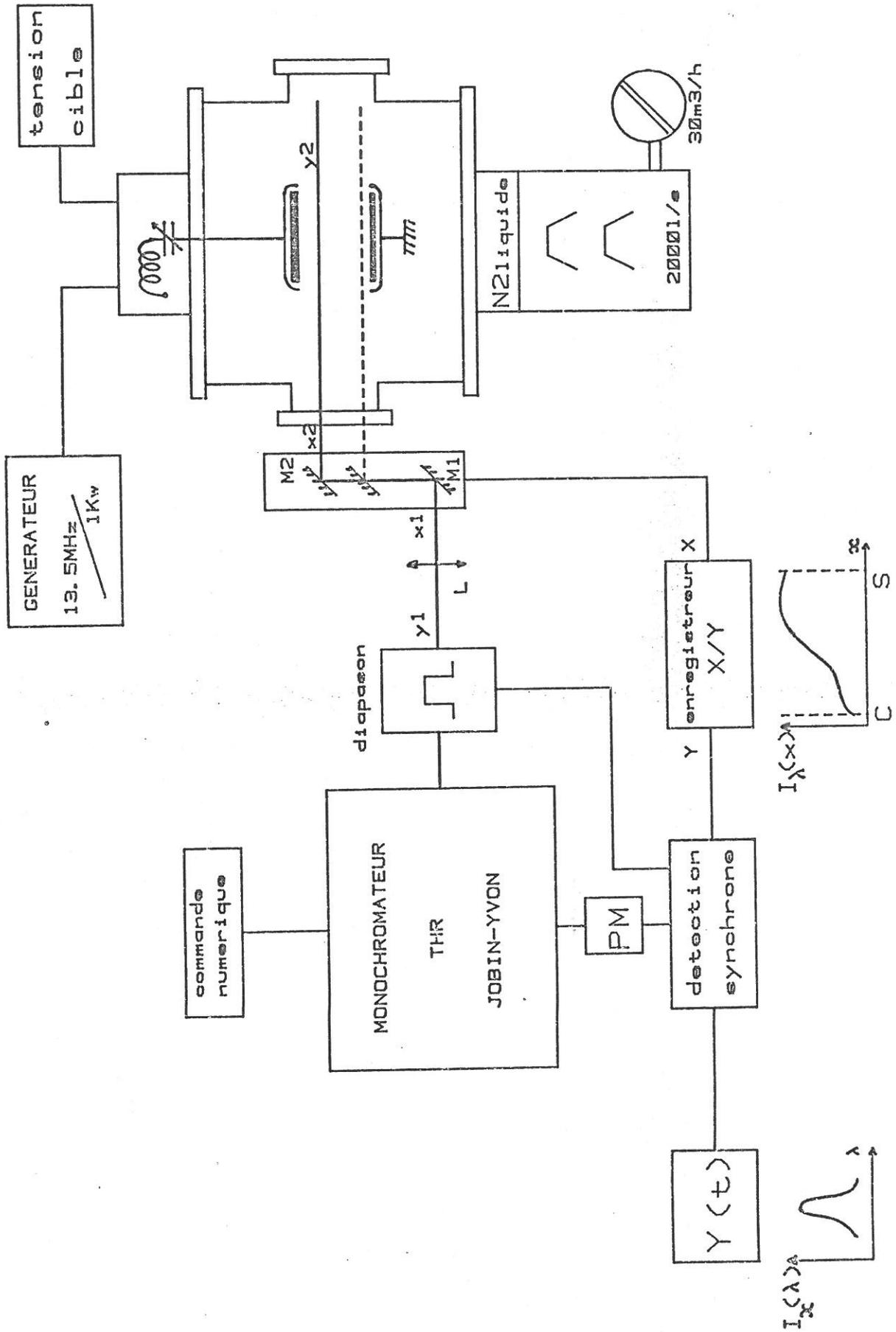


FIGURE II.2.5. - Montage expérimental.

II.2.3. - Rôle de la prépulvérisation

Bien que généralement les dimensions des enceintes à plasma soient grandes devant celles des électrodes, la métallisation des parois est importante et la nature des dépôts est fonction des conditions expérimentales, telles que : pression, débit, puissance, nature des gaz...

Si par exemple au cours d'une étude particulière, on fait varier la concentration d'un gaz réactif, la nature physique et chimique des dépôts va être modifiée créant un équilibre différent entre le plasma et les surfaces métallisées. Si un temps de pulvérisation suffisant n'est pas respecté pour que toutes les surfaces soient recouvertes par un dépôt de même nature, alors les mesures électriques et optiques peuvent être erronées car le plasma s'établit en gardant "l'image" précédente des surfaces de la cible et des parois.

On définira donc la prépulvérisation comme le temps de pulvérisation nécessaire pour retrouver un équilibre servant de référence.

Afin de minimiser les temps de prépulvérisation, celles-ci ont toujours été faites dans les conditions donnant les plus grandes vitesses de dépôt ie : plasma argon pur à 800 w. Malgré cela, nous avons observé des temps très longs, parfois de plusieurs heures pour éliminer par exemple l'hydrogène résiduel dans la décharge. La figure (II.2.6) montre l'évolution de l'intensité de la raie H_{α} de la série de BALMER, mesurée dans un plasma d'argon pur, au cours de la prépulvérisation. Dans une étude plus précise de cette raie (cf. §II.5.1), on montrera qu'elle est formée de deux composantes : une fonction du gaz de la décharge et l'autre de la présence d'hydrogène à la surface de la cible.

La figure (II.2.7) montre la même évolution pour le radical SiH. On constate que ce radical est encore présent en quantité très appréciable dans le plasma après une prépulvérisation en argon pur de 30 minutes.

De même la mesure de la densité des métastables Ar (3P_2) après une étude dans un mélange Ar-H₂ n'est pas modifiée lors du passage en Ar-CH₄. Initialement, le méthane diffuse par effet Getter dans les

parois de l'enceinte réduisant la pression locale de ce gaz entre les électrodes. Lorsque la diffusion du CH_4 sur les parois est terminée, les pressions s'équilibrent et conduisent aux valeurs habituelles de densités de métastables dans les mélanges Ar- CH_4 .

Ces quelques exemples démontrent l'importance du rôle de la prépulvérisation dans l'étude du plasma et le contrôle de la qualité des couches minces déposées.

Remarque : Nous avons démontré dans le cas de la pulvérisation cathodique de couches minces de tantale une modification de la structure cristalline des couches liées aux conditions de prépulvérisation (9) - (10) - (11).

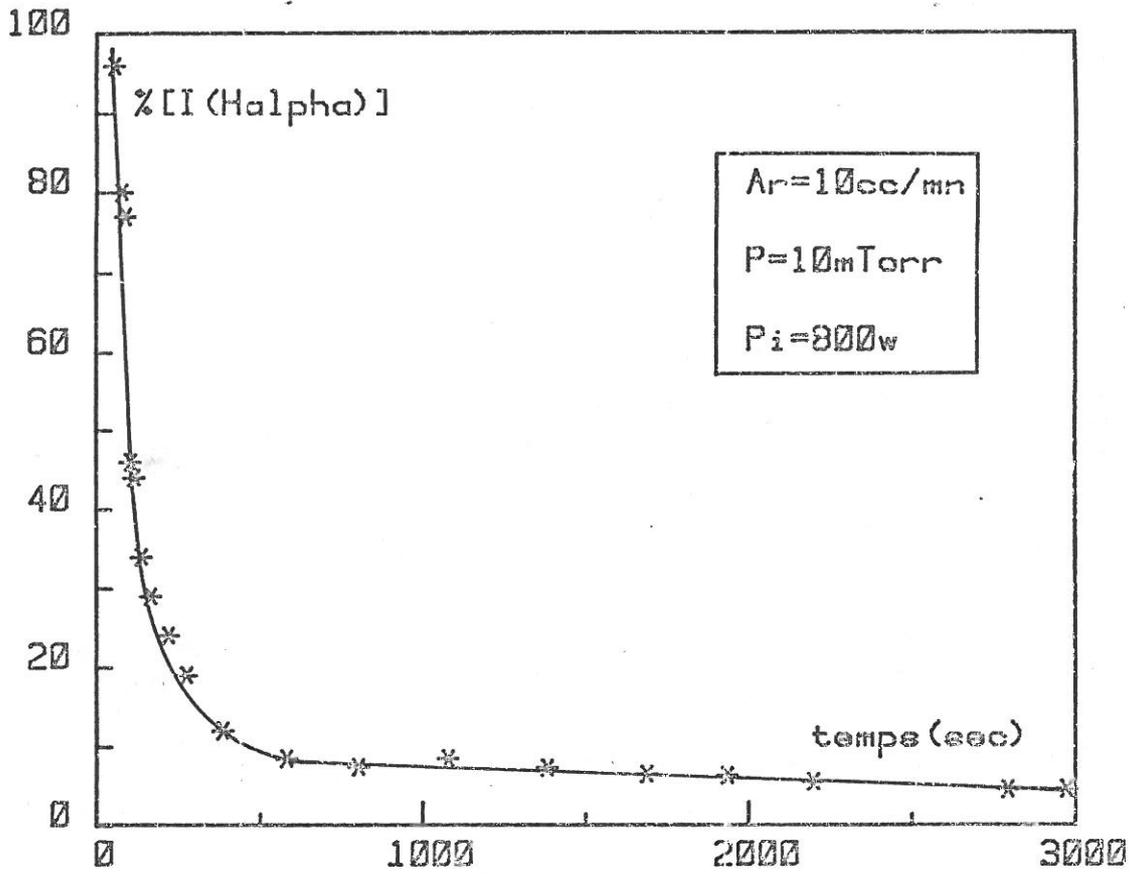


FIGURE II.2.6. - Variation de l'intensité de H_{α} en fonction du temps de prépulvérisation

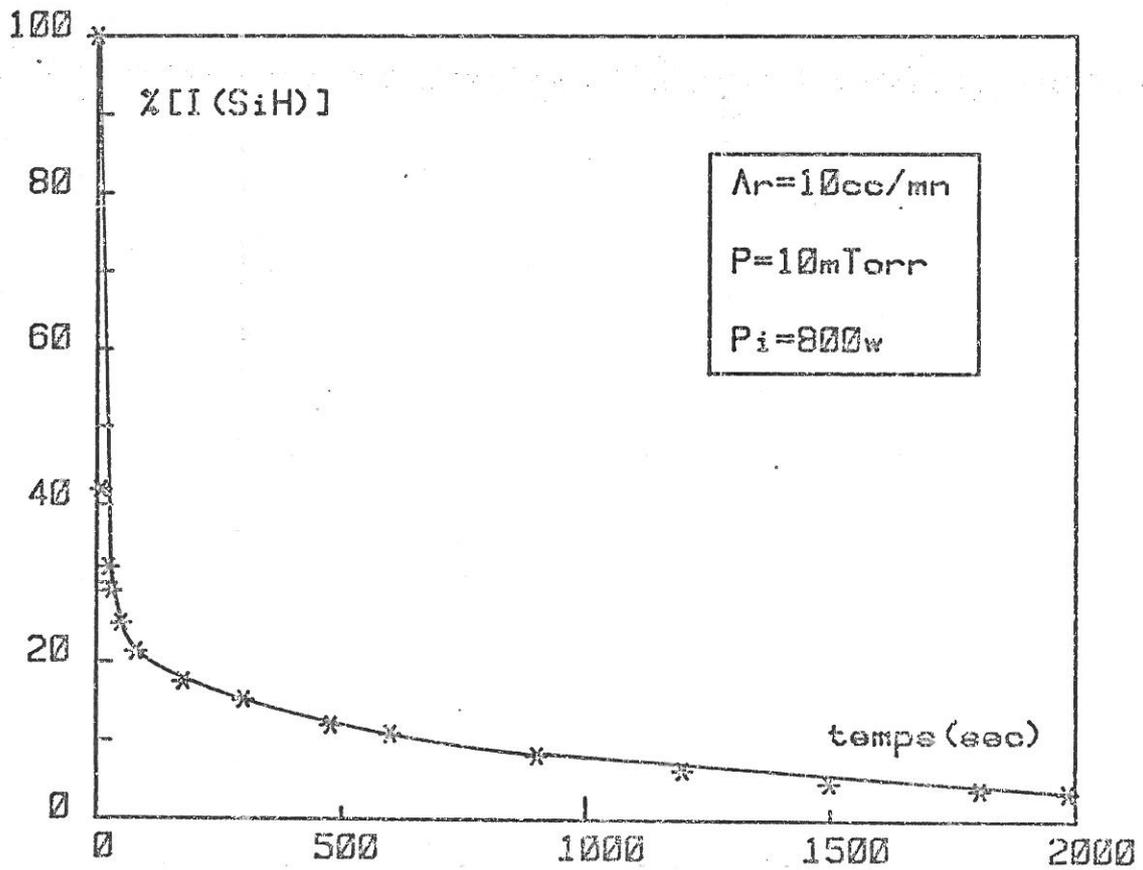


FIGURE II.2.7. - Variation de l'intensité du radical SiH(4142 Å) en fonction du temps de prépulvérisation

II.3. - ETUDE DES PARAMETRES ELECTRIQUES

II.3.1. - Variation de la tension cible en Ar - CH₄

Nous allons étudier la variation de la tension d'autopolarisation de la cible, appelée par la suite tension cible V_c , dans un plasma d'argon dont le débit est fixé à 10 cc/mn et de méthane dont le débit varie jusqu'à 10 cc/min. Cette étude permettra de révéler une modification de la nature de la surface de la cible.

La figure (II.3.1) montre l'évolution de la tension cible en fonction du débit de CH₄ pour différentes puissances appliquées. Elle fait apparaître pour de fortes puissances deux débits critiques d_1 et d_2 correspondant à une modification de la surface de la cible. En effet, ce changement d'état de surface se traduit par un changement d'impédance des couples cible-plasma et plasma-substrat conduisant à un nouvel accord RF et à une chute de la tension cible V_c . Nous expliquons ce phénomène comme le résultat d'une compétition, sur la surface de la cible, entre la vitesse d'érosion due au bombardement des ions d'argon et la vitesse d'hydruration ou de carburation due à la dissociation du méthane.

Pour des débits inférieurs à d_1 , la surface de la cible n'est pas ou peu modifiée. Lorsque d_1 est atteint, la surface de la cible n'est plus du silicium pur car elle se recouvre partiellement d'un composé ($Si_xC_yH_z$) fonction de la nature de la cible et du gaz réactif. Ce phénomène se poursuit jusqu'à d_2 qui correspond à une surface de cible ayant complètement réagi avec le gaz, un nouvel équilibre s'établit.

Jusqu'à des puissances de 400 w, la vitesse de carburation est prépondérante par rapport à la vitesse d'érosion et la tension cible varie uniformément.

Pour vérifier expérimentalement l'hypothèse d'un changement de nature de la surface de la cible, nous avons étudié les trois points suivants :

- mesure de V_c en argon pur pour une cible carburée,
- influence de la pression sur la caractéristique de cible,
- composition des couches minces obtenues en fonction du débit de CH_4 .

Chacun de ces points est étudié dans les trois paragraphes suivants :

II.3.1.1 - Mesure de V_c pour une cible carburée

Si l'hypothèse d'une carburation de la cible est vraie, en prolongeant jusqu'à l'origine (figure II.3.2) le dernier palier obtenu pour des débits supérieurs à d_2 , on doit mesurer une tension V_c correspondant à une cible carburée. Nous avons fait cette mesure de la façon suivante : après une pulvérisation à 800 w dans un mélange Ar- CH_4 pour carburger la cible, nous avons coupé l'arrivée du CH_4 et après équilibre de la pression (quelques secondes) mesuré V_c . Cette mesure correspond au point A sur la figure (II.3.2) ce qui confirme bien l'hypothèse émise.

Si l'on poursuit la pulvérisation à débit de CH_4 nul, la tension cible V_c tend vers le point B au fur et à mesure que la surface de la cible se "nettoie" pour devenir du silicium pur.

La valeur de la tension cible étant directement corrélée à la nature de la surface de la cible sa mesure peut servir de contrôle en cours de prépulvérisation (cf. § II.2.3).

II.3.1.2 - Influence de la pression

L'étude de la variation de la caractéristique de cible à différentes pressions de travail fait apparaître une modification de la surface de la cible plus rapide lorsque la pression augmente, nous corrèlerons ce résultat au temps de séjour des molécules dans le plasma.

La vitesse d'écoulement du gaz de la décharge peut varier rapidement en fonction du débit et de la pression utilisés. Dans notre expérience, le régime d'écoulement est intermédiaire entre un régime moléculaire et un régime visqueux. Le segment représenté sur la figure (II.3.3) définit notre domaine de travail pour un diamètre d'enceinte $d = 50$ cm. Un des paramètres qui dépend directement du débit du gaz de décharge est le temps de séjour τ d'une molécule, c'est-à-dire la durée moyenne pendant laquelle une molécule séjournera dans l'enceinte avant d'être pompée.

Si V représente le volume de l'enceinte en litre, S la vitesse de pompage en litre.sec⁻¹, P la pression en Torr et Q le débit du gaz en Torr.litre.sec⁻¹ alors le temps de séjour τ est défini par la relation :

$$\tau = \frac{V}{S} = \frac{P \cdot V}{P \cdot S} = \frac{P \cdot V}{Q}$$

La figure (II.3.4) donne la variation de τ en fonction du débit pour différentes pressions. Comme nous allons le voir ci-dessous, les valeurs de ces temps de séjour sont importants.

La figure (II.3.5) représente un réseau de caractéristiques de cible pour une puissance de 800 w et des pressions de 11-13 et 18 m Torr (le débit d'argon est fixé à 10 cc/mn). On constate que les transitions entre cibles carburées et non carburées se font à des débits de CH₄ de plus en plus faibles lorsque la pression totale augmente. Ce résultat peut s'interpréter par l'augmentation de la possibilité de réaction de la cible avec le temps de séjour du gaz réactif.

En pulvérisation réactive, le temps de séjour est donc un paramètre important et il est utile d'explorer son influence sur les caractéristiques des couches minces déposées.

II.3.1.3 - Composition des couches en fonction du débit de CH₄

L'étude de la composition des couches minces obtenues en fonction du débit de CH₄ confirme également l'hypothèse de la carburation de la cible.

La méthode utilisée est l'analyse quantitative de rayons X par spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (les mesures ont été effectuées par J.P MERCIER - CNET - LAB).

Nous avons analysé trois échantillons préparés à 10 m Torr - 800 w et des débits de CH₄ de 2 - 4,5 - 8 cc/mn. Le tableau (II.3.1) suivant résume les résultats obtenus :

Nature de la surface de la cible	Surface de silicium	Surface partiellement carburée	Surface carburée
Débit CH ₄ (cc/mn)	2	4,5	8
Composition atomique de la couche (Si/C)	2,8	1,2	0,07

Tableau II.3.1 : Composition atomique Si/C de la couche mince en fonction du débit de CH₄ correspondant à différents états de surfaces de cible.

La composition des couches est donc directement reliée à la nature de la surface de la cible et il semble que le rapport Si/C = 1 est obtenu dans la zone de transition entre cible carburée et non carburée (cf. figure II.3.5).

En conclusion, nous avons démontré par une mesure électrique simple un changement de nature de la surface de la cible résultant de la compétition entre l'érosion et la carburation. Cette modification de surface est liée au temps de séjour des molécules pouvant réagir avec la cible.

Une telle mesure peut servir de contrôle en cours de prépulvérisation mais aussi permet d'évaluer rapidement quel doit être le débit du gaz réactif permettant d'obtenir des couches minces de la nature souhaitée. Cette méthode a trouvé une application au laboratoire pour différents couples cible/gaz tels que Si/O_2 ; Si/N_2 ; Ir/O_2 ; etc...

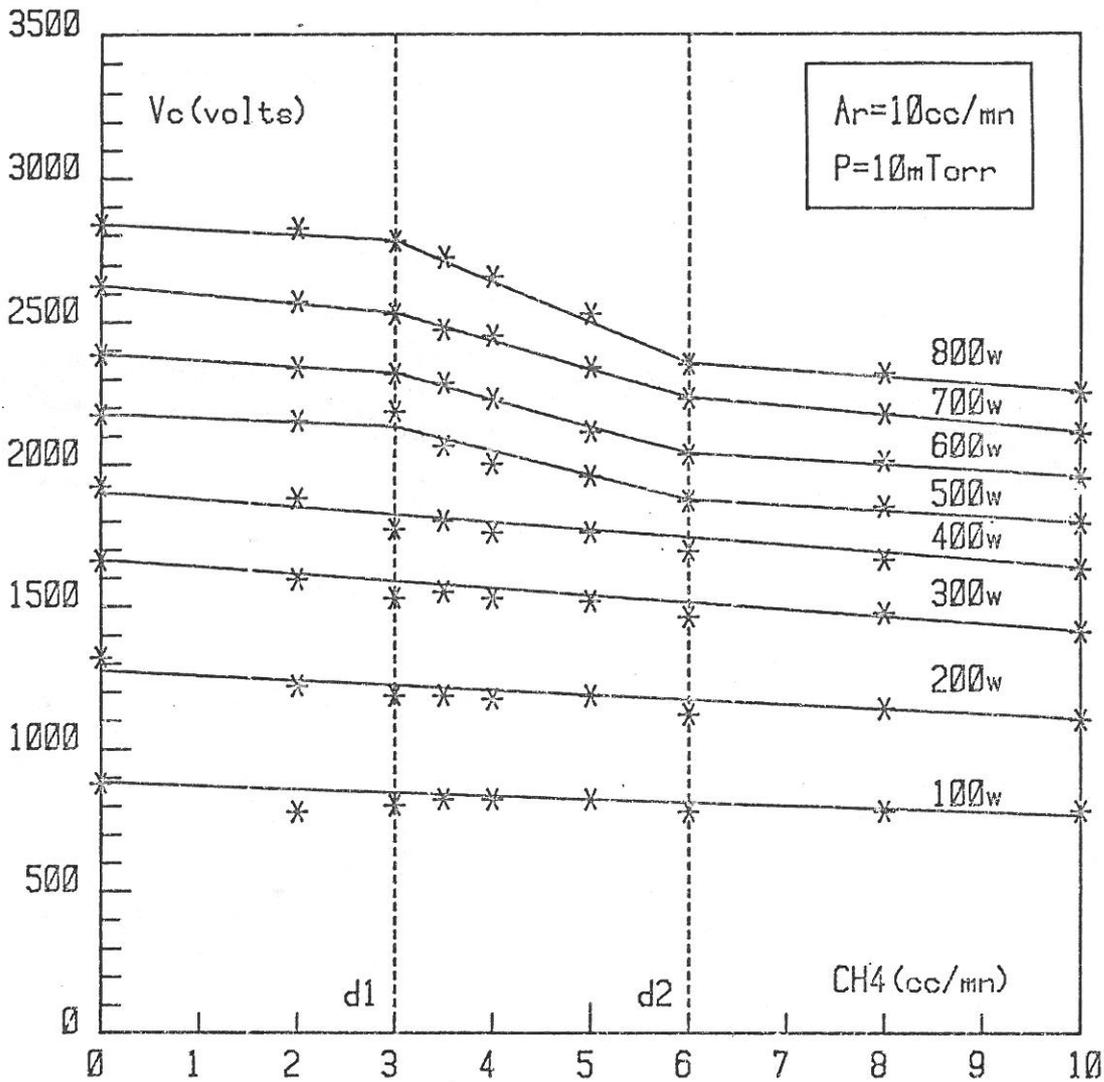


FIGURE II.3.1. - Variation de la tension d'autopolarisation (V_c) de la cible en fonction du débit de méthane.

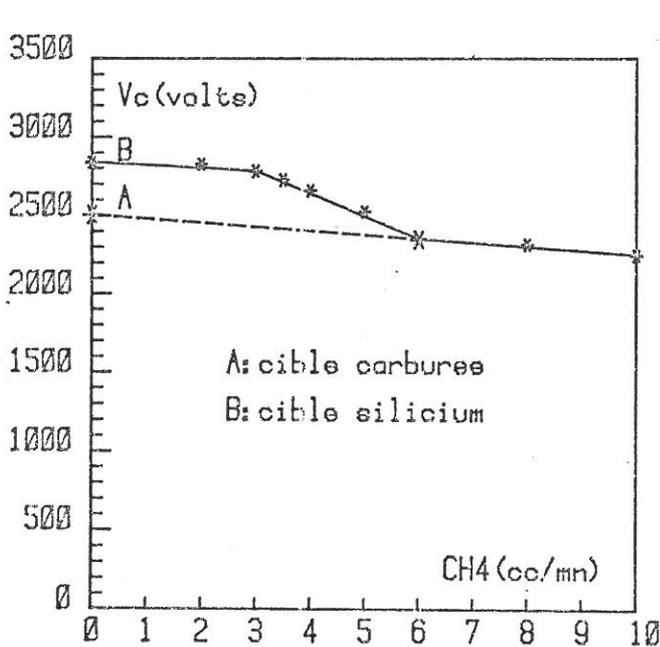


FIGURE II.3.2. - Mise en évidence de la carburation de la cible par la mesure de la tension d'auto-polarisation.

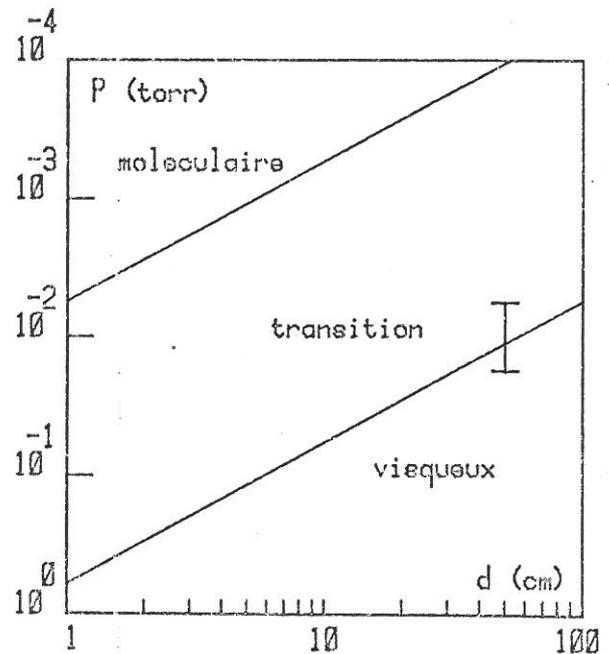


FIGURE II.3.3. - Régime d'écoulement d'un gaz en fonction de la pression (P) et du diamètre (d) de l'enceinte.

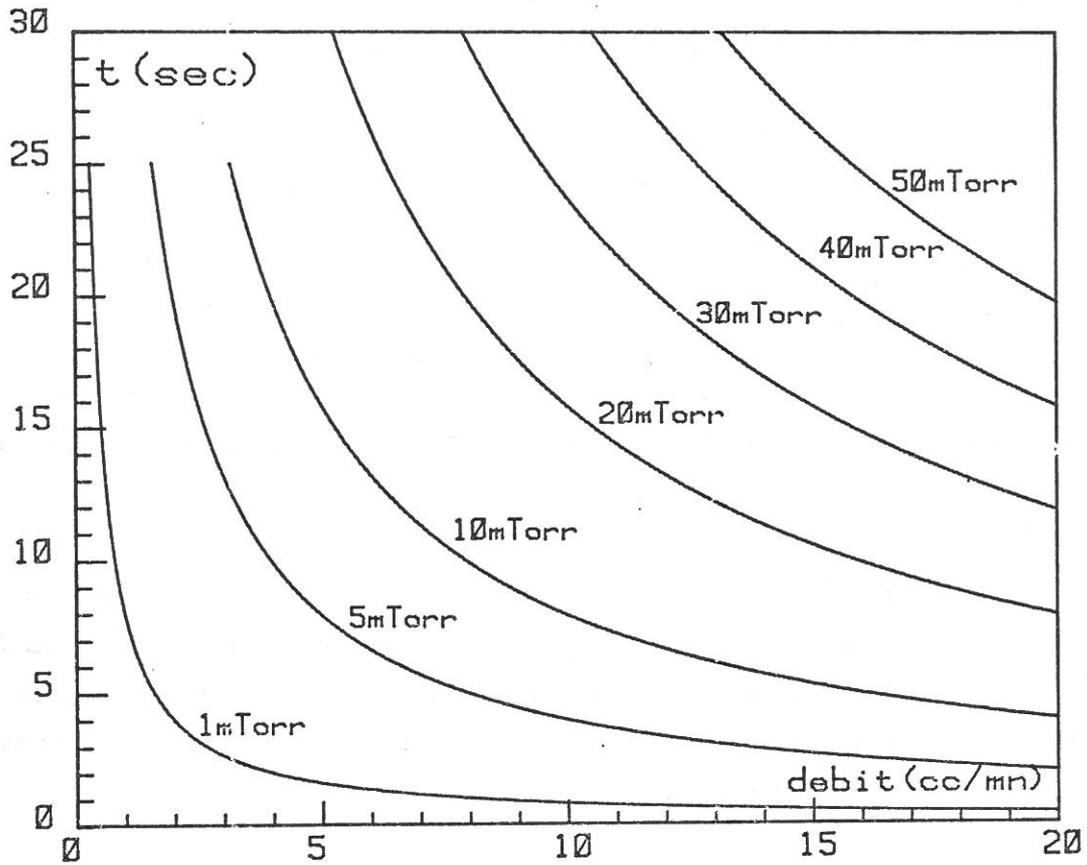


FIGURE II.3.4. - Influence du débit et de la pression sur le temps de séjour d'une molécule

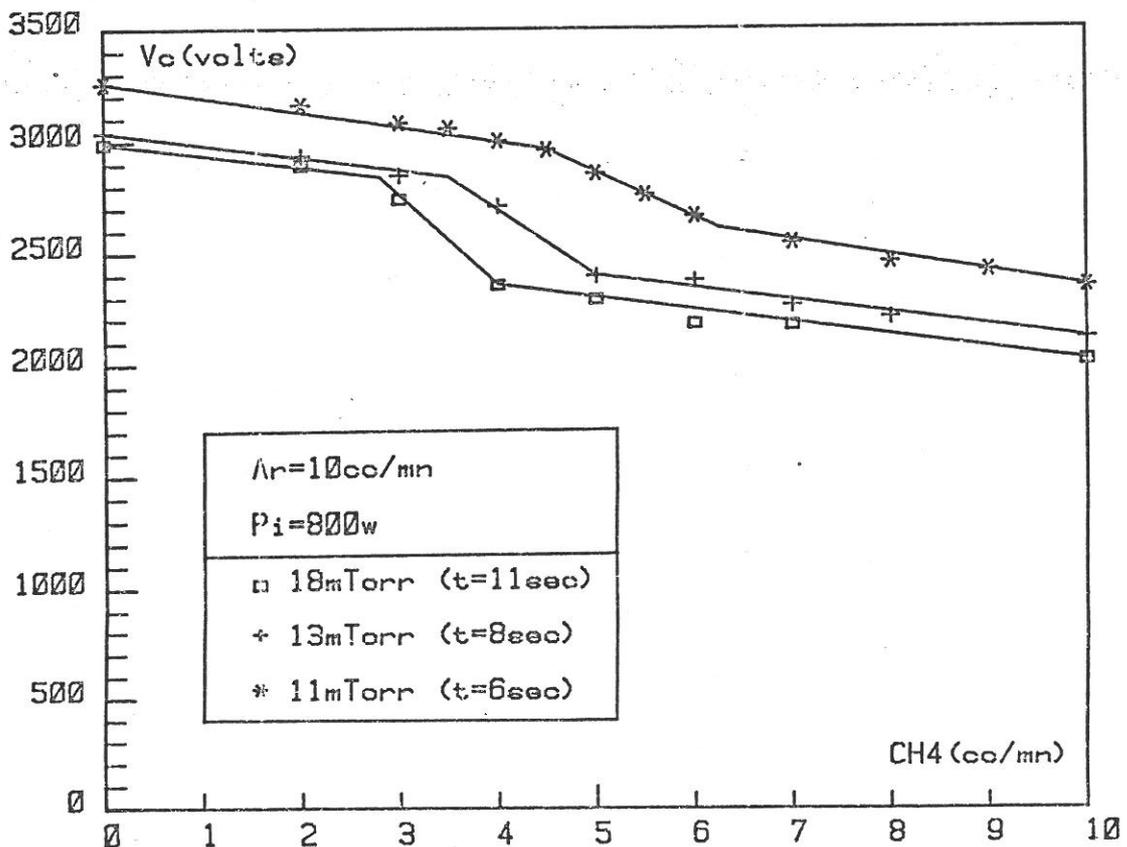


FIGURE II.3.5. - Influence de la pression sur la caractéristique de cible.

II.3.2. - Variation de la tension cible en Ar-H₂

L'étude de la variation de la tension cible dans un mélange Ar-H₂ ($d_{Ar} = 10$ cc/mm et $0 < d_{H_2} < 10$ cc/mm) ne fait pas apparaître de transition comme dans les mélanges Ar-CH₄. En effet, comme le montre la figure (II.3.6) pour différentes puissances comprises entre 100 et 800 w, la tension cible reste constante en fonction du débit d'hydrogène.

On démontre au chapitre (II.5.1) qu'une partie de l'hydrogène du gaz transite par la surface de la cible et est ensuite pulvérisée avec une grande énergie cinétique. L'hydruration effective de la cible n'a donc pas d'effet sensible sur la tension cible dans la gamme de pressions et débits étudiés.

L'étude de la composition des couches de a - Si : H est donnée au chapitre (IV.2).

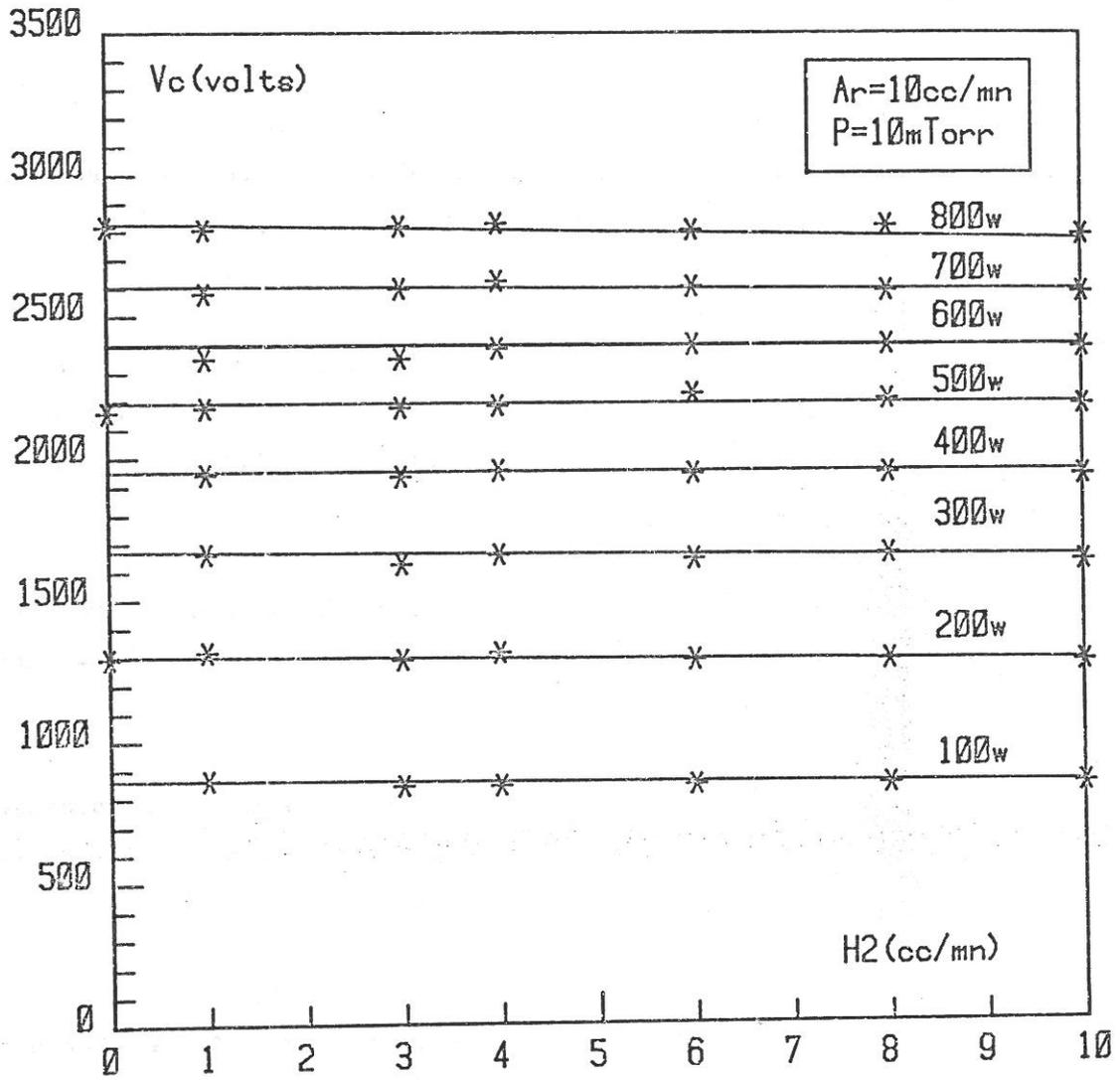


FIGURE II.3.6. - Tension d'autopolarisation (V_c) de la cible en fonction du débit d'hydrogène.

II.4. - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU PLASMA.

II.4.1. - Variation de la lumière totale entre cible et substrat

L'étude de la variation de l'intensité totale intégrée définie par la relation $I = \int I_x(\lambda) d\lambda$ révèle suivant l'axe (x) entre la cible et le substrat, 2 zones d'intensités différentes correspondant à l'espace sombre de Faraday (ES) au voisinage de la cible et à la lueur négative proche du substrat (LN) figure (II.4.1). La position de ces 2 zones d'émission permet de définir 2 plans de visée A et B dont la position est parfaitement contrôlée à l'aide du périscope. Ces plans de visée sont utilisés lorsqu'une mesure en continu entre la cible et le substrat n'est pas utile et pour les mesures d'absorption car la position de la source est fixe.

Pour une distance cible-substrat de 40 mm, l'axe A est situé dans l'espace sombre à 9 mm de la cible et l'axe B dans la lueur négative à 29 mm de la cible.

Nous avons vérifié que dans la gamme de pression (6,5 m Torr à 20 m Torr) et de puissance ($P_i \leq 800$ w) étudiée, la position des axes A et B reste correctement située dans ES et LN.

Dans un plasma d'argon pur, la figure (II.4.1) montre la variation de l'intensité lumineuse totale intégrée à différentes puissances. On constate que la dimension de l'espace sombre ainsi que le rapport des intensités $I_{(ES)}/I_{(LN)}$ croissent avec la puissance. Les tableaux (II.4.1) et (II.4.2) suivants permettent de constater que ces variations sont voisines avec Ar et Ar-H₂. Le mélange Ar-CH₄ a un comportement différent, montrant des variations plus faibles.

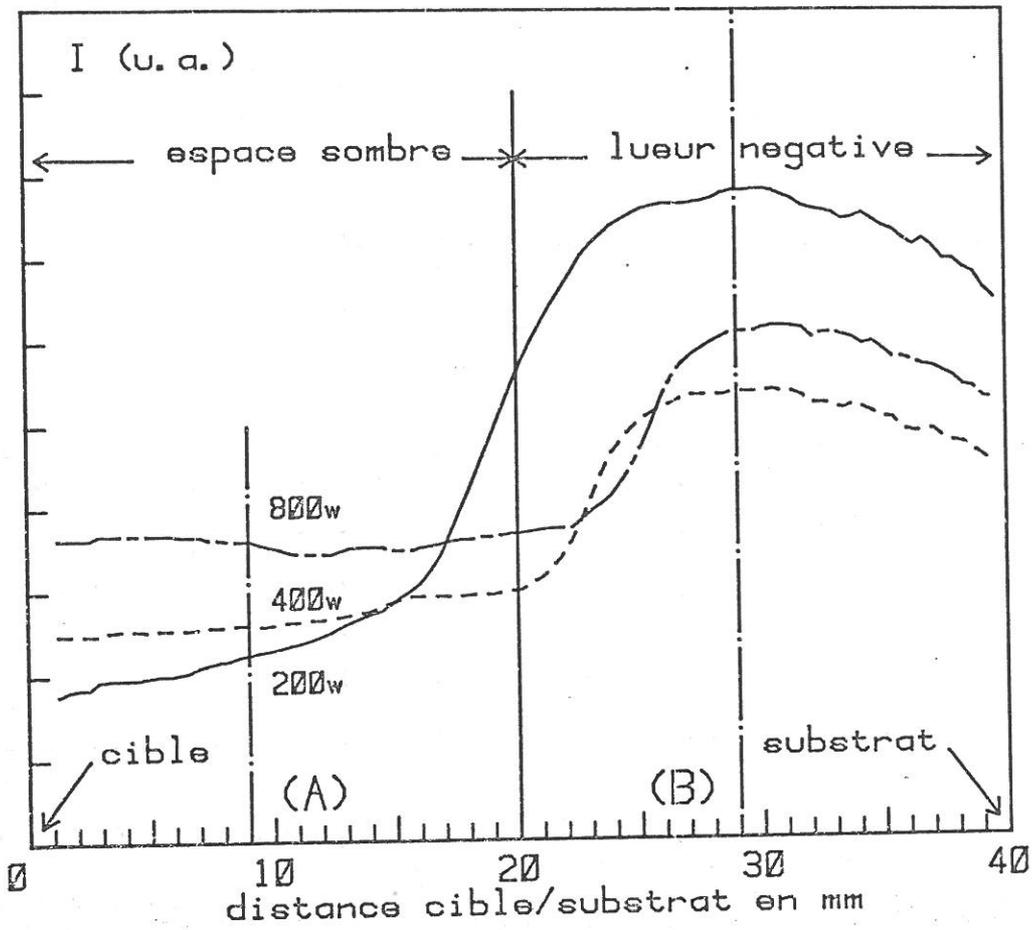


FIGURE II.4.1. - Variation de l'intensité lumineuse totale entre la cible et le substrat pour différentes puissances.

$L_{(ES)}/L_{(LN)}$	Ar	Ar - H2	Ar - CH4
200 W	1	0,97	0,98
400 W	1,38	1,23	1,11
800 W	1,75	1,78	1,13

Tableau II.4.1 : Rapport des longueurs $L_{(ES)}/L_{(LN)}$

$I_{(ES)}/I_{(LN)}$	Ar	Ar - H2	Ar - CH4
200 W	0,26	0,27	0,54
400 W	0,45	0,34	0,59
800 W	0,55	0,53	0,68

Tableau II.4.2 : Rapport des intensités $I_{(ES)}/I_{(LN)}$ mesurées dans les positions A et B (Ar = H2 = CH4 = 10 cc/mn)

II.4.2. - Variation de l'intensité des raies d'émission
en Ar-CH₄

L'étude spectroscopique des plasmas Ar-CH₄ de pulvérisation d'une cible de silicium révèle notamment la présence des raies caractérisant les états excités suivant :

	Raies - λ(Å) -	Transitions
Ar	5496	6d - 4p
Ar ⁺	4104	2D ₀ - 2P
H _α	6562	n (3 → 2)
H _β	4861	n (4 → 2)
H _γ	4340	n (5 → 2)
C	8335	1P ₀ - 1S
CH	4323	A ² Δ - X ² Π bande (2-2) Q
Si	3905	1S - 1P ₀
Si ⁺	6347	2S - 2P ₀
SiH	4142	A ² Δ - X ² Π bande (0-0) Q ₁

Nous présentons ci-dessous les mesures d'intensité de ces raies (sauf les raies ioniques) faites à une puissance de 800 w soit 6,3 w.cm⁻². Le débit d'argon est fixé à 10 cc/mn (P = 10 m Torr), celui de CH₄ est compris entre 0 et 10 cc/mn. Les résultats sont présentés pour la position B mais des variations semblables ont toujours été observées en A.

II.4.2.1 - Variation de l'intensité de l'argon

La figure (II.4.2) montre que l'intensité de la raie ArI(5496Å) décroît rapidement avec le débit de CH₄. Cette raie est principalement excitée par collisions électroniques à partir de l'état fondamental dans les plasmas basse pression (12). En conséquence, la relation (5) de l'annexe 1 s'applique avec pour A_p la densité de l'argon à l'état fondamental. L'intensité de la raie ArI(5496Å) est alors proportionnelle à $n_e k_1$. La figure (II.4.2) montre ainsi que $n_e k_1$, soit la densité et l'énergie des électrons, diminue rapidement avec le débit de CH₄.

II.4.2.2 - Variation de l'intensité du silicium

Avec la raie SiI(3905Å), d'autres phénomènes apparaissent.

Nous avons mis en évidence précédemment, notamment par la mesure de V_c , le changement de nature de la surface de la cible en fonction du débit de CH₄. Comme le montre la figure II.4.3 l'intensité de la raie SiI(3905Å) suit la variation de la caractéristique de cible en présentant les mêmes changements de pentes aux débits d_1 et d_2 . La variation d'intensité de la raie SiI (3905Å) peut donc s'interpréter comme suit :

- Le premier palier entre 0 et 3 cc/mn correspond à la pulvérisation d'une surface de cible constituée presque uniquement de silicium pur. Le nombre de liaisons Si-C se formant à la surface de la cible est insuffisant pour modifier la décharge et l'émission du silicium.

- L'intensité de la raie SiI(3905Å) diminue rapidement entre 3 et 6 cc/mn. Le débit devient suffisant pour que la surface de la cible se recouvre progressivement de carbone ce qui entraîne une diminution de la densité des atomes de silicium pulvérisés.

- On retrouve un régime stable dans la zone de 6 à 10 cc/mn correspondant à un nouvel équilibre entre la pulvérisation et la carburation de la surface de la cible. Ce dernier peut être obtenu à d'autres débits en modifiant la pression de travail comme on le démontre au paragraphe (II.3.1.2).

La variation d'intensité de la raie SiI(3905Å) est donc directement liée à l'état de surface de la cible. Ce résultat nous permet maintenant de relier la nature de la surface de la cible, l'intensité d'une raie d'émission du plasma et la composition des couches minces déposées (cf. § II.3.1.3).

II.4.2.3 - Variation de l'intensité du CH

Représentée sur la figure (II.4.4), la variation de l'intensité du CH est donnée par l'intensité intégrée de la bande (2-2)-Q de la transition $A^2 \Delta \rightarrow X^2 \Pi$ correspondant à un spectre de vibration-rotation.

Comme pour la raie SiI(3905Å), on observe deux ruptures de pentes situées à 3 et 6 cc/mn qui suggèrent un effet de carburation de cible comme décrit précédemment.

II.4.2.4 - Variation de l'intensité de CI et H_{α}

La variation de l'intensité de la raie carbone CI(8335Å) devrait permettre également de suivre l'importance de la carburation de la cible mais comme le montre la figure (II. 4.5), aucune rupture de pente n'est visible.

La raie H_{α} de la série de BALMER dont l'étude détaillée est faite au paragraphe (II.5) est formée de 2 composantes : une composante étroite (Ce) provenant du gaz et une composante large (Cl) provenant de la pulvérisation de l'hydrogène lié à la surface de la cible. La mesure de l'intensité de ces deux composantes doit permettre d'évaluer la densité d'hydrogène dans le gaz et le degré d'hydruration de la cible. En effet, on vérifie sur la figure (II.4.5) :

$$-1- \quad I(\text{ce}) \propto d_{\text{CH}_4}$$

-2- $I(c1)$ croît linéairement jusqu'à 6 cc/mn montrant une hydruration progressive de la cible. Au-delà de 6 cc/mn on a montré précédemment qu'un équilibre se créait entre pulvérisation et carburation, ce qui explique le changement de pente dans la variation de $I(c1)$.

Des résultats semblables sont obtenus pour les raies H_{β} et $H2(5975\text{\AA})$.

II.4.2.5 - Variation de l'intensité du radical SiH

Représentée sur la figure (II.4.6), la variation du radical SiH est donnée par la mesure de l'intensité d'une raie d'une bande de vibration-rotation située à $4142,3\text{\AA}$ correspondant à la branche Q1 de la bande o-o de la transition $A^2_{\Delta} \rightarrow X^2_{\Pi}$. On remarque une variation continue de l'intensité avec un maximum pour un débit de 3 cc/mn, au-delà la décroissance est rapide et conduit à une intensité très faible pour un débit de 10 cc/mn.

Sans proposer une explication rigoureuse à cette variation singulière, on peut suggérer que le radical SiH se forme dans le plasma suivant la réaction :



où M est un troisième corps (Ar ou CH₄).

Sur la figure (II.4.7), nous avons reporté les variations de la raie SiH(3905 \AA) et de H_{α} et schématisé les sens de variation du SiH par 2 segments AB et BC.

Dès l'introduction du CH₄, des liaisons SiH se forment suivant la réaction (1), l'intensité du silicium restant constante, le nombre des liaisons SiH augmente proportionnellement à H_{α} (segment AB). A partir de 3 cc/mn, l'intensité de SiI décroît, entraînant une diminution du nombre des radicaux SiH (segment BC).

On obtient ainsi un sens de variation de l'intensité du radical SiH tout à fait semblable à celui mesuré expérimentalement.

Comme les raies d'émission du silicium (SiI(3905Å) - SiI(5708Å)....) d'une part et les raies de l'hydrogène (H_{α} - H_{β} - H_{γ} (5975Å)) d'autre part ont les mêmes sens de variation, on peut donc appliquer cette démonstration à ces différentes raies et obtenir ainsi une variation similaire de l'intensité de la raie SiH(4142Å).

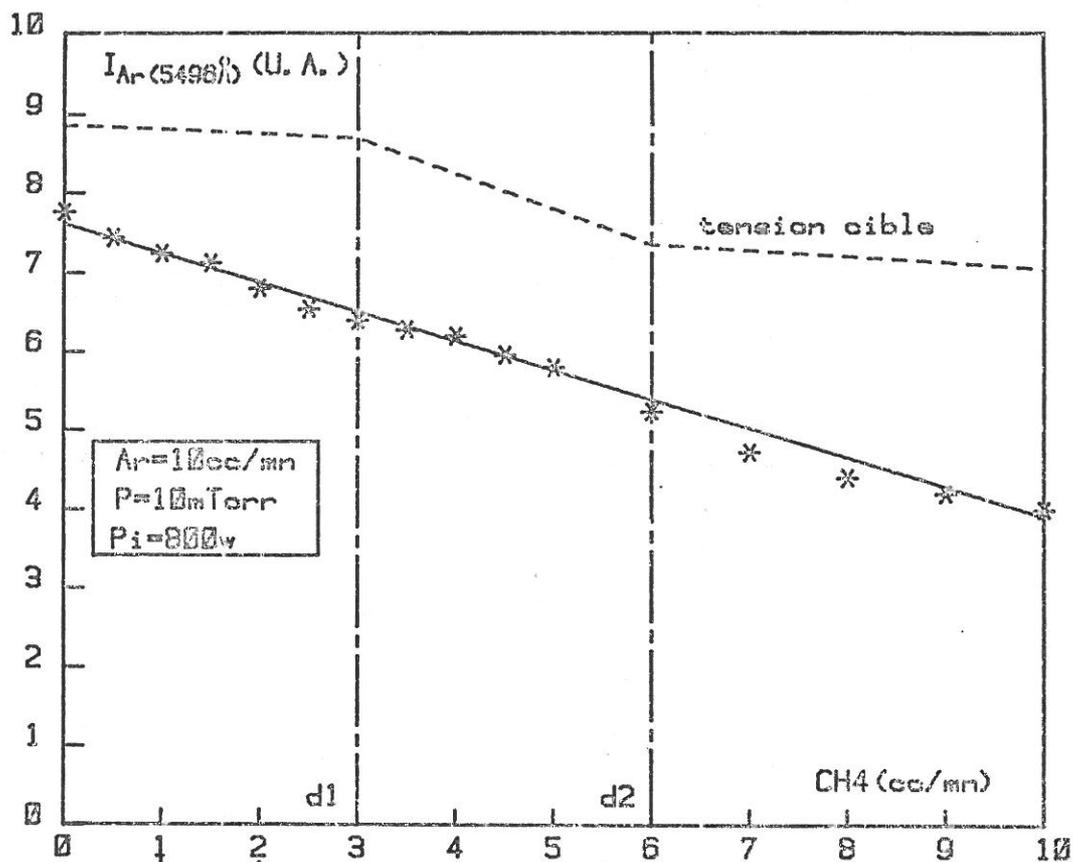


FIGURE II.4.2. - Variation de l'intensité de l'argon neutre en Ar - CH₄

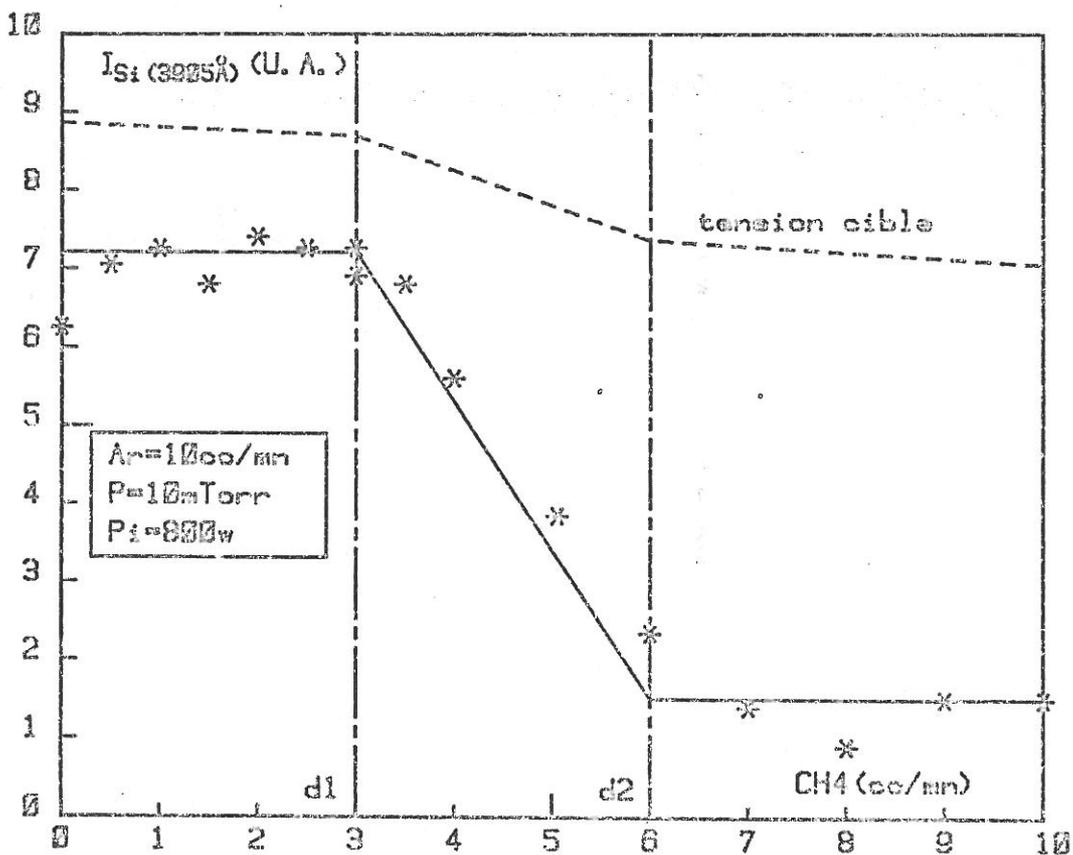


FIGURE II.4.3. - Variation de l'intensité du silicium neutre en Ar - CH₄

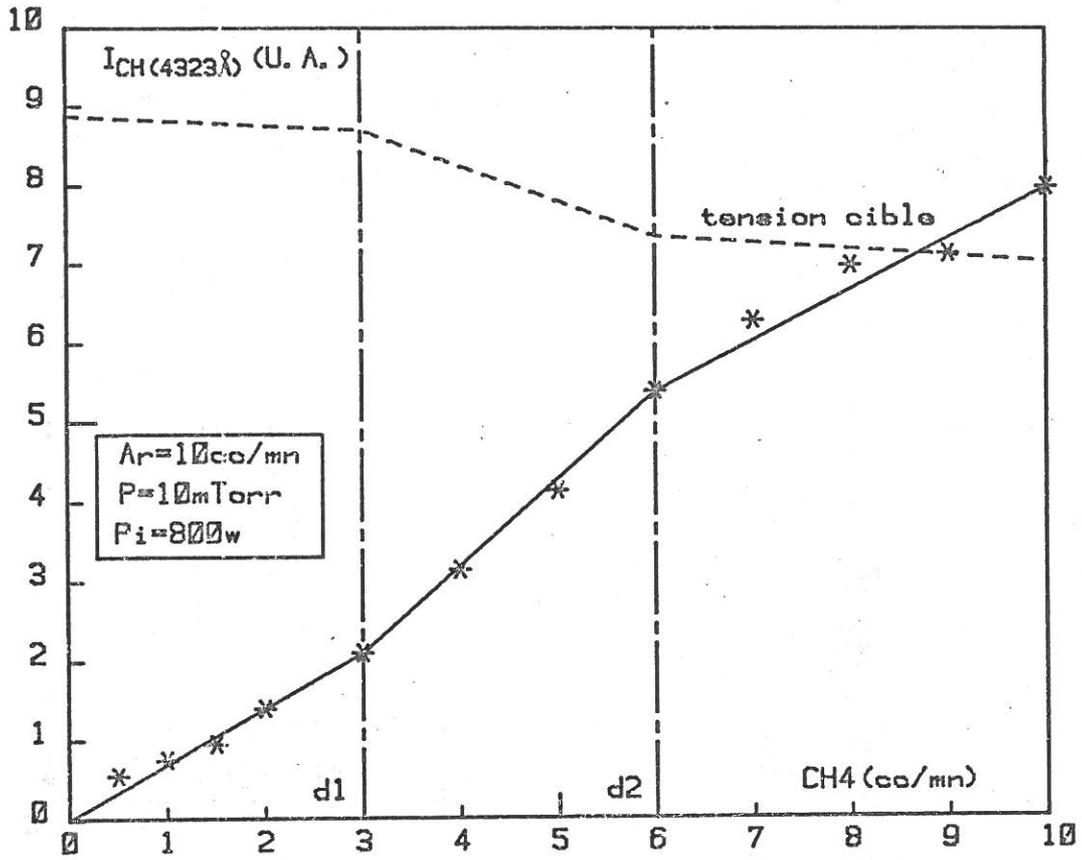


FIGURE II.4.4. - Variation de l'intensité du radical CH en Ar - CH4

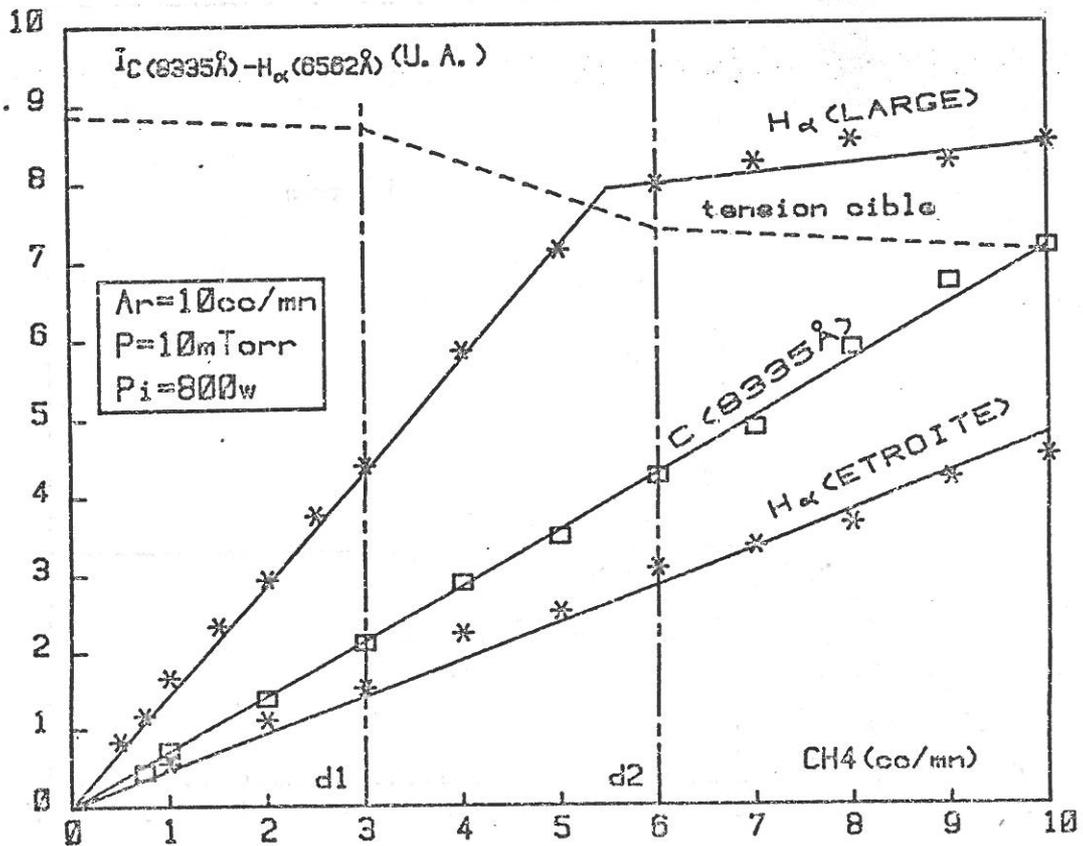


FIGURE II.4.5. - Variation de l'intensité du carbone neutre et des deux composantes de H_{α} , en Ar - CH4.

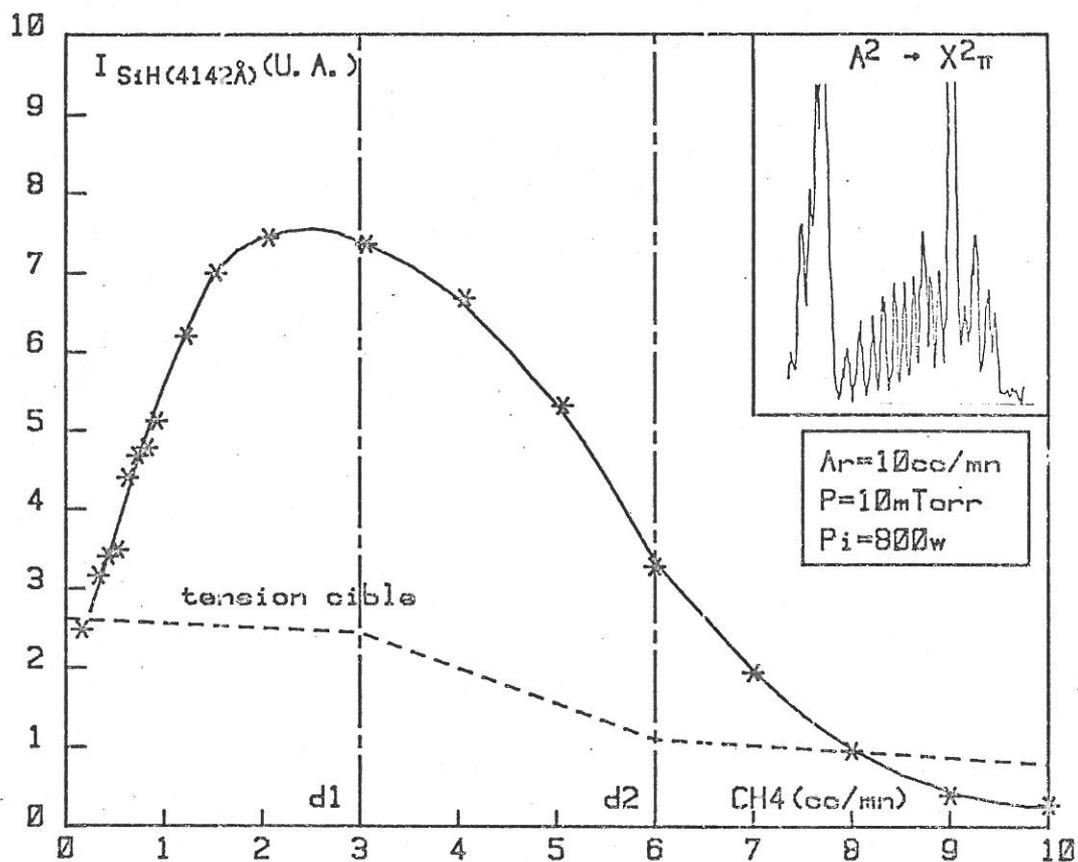


FIGURE II.4.6. - Variation de l'intensité du radical SiH (4142Å) en Ar-CH4

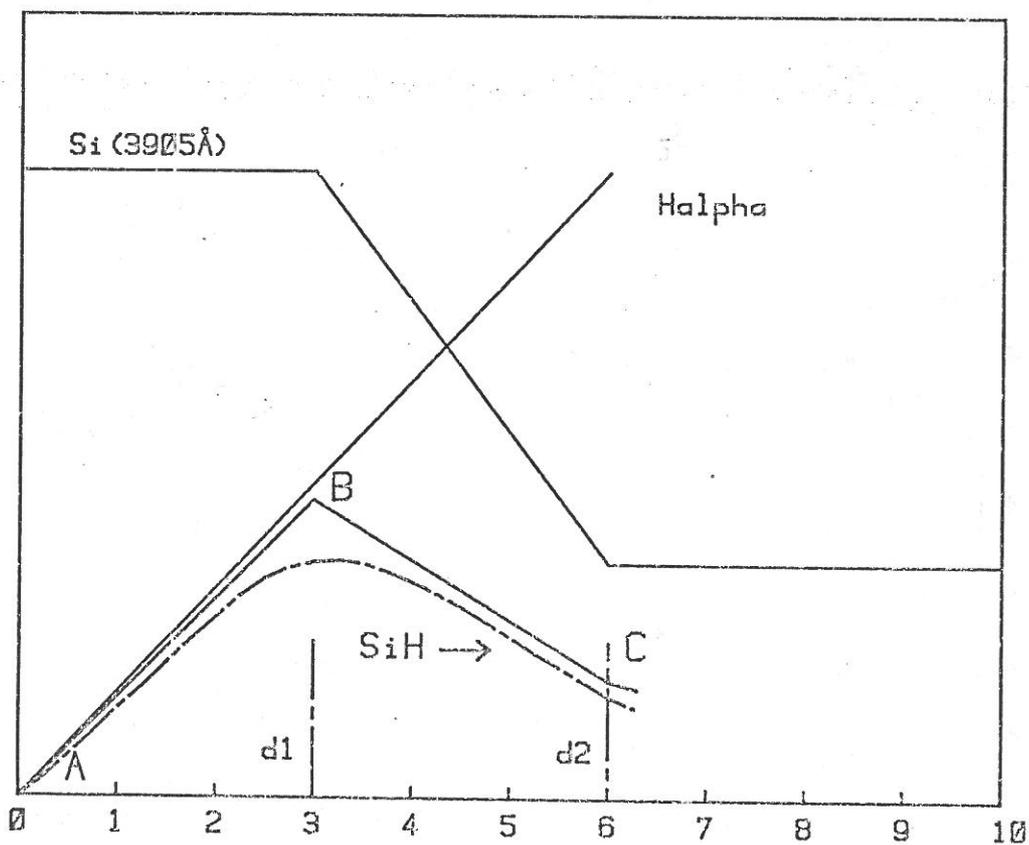


FIGURE II.4.7. - Approximation de la variation du radical SiH (4142 Å) en Ar - CH4

II.4.3. - Variation de l'intensité des raies d'émission en Ar-H₂

Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées dans le mélange Ar-CH₄.

Rappelons que la tension cible reste constante en fonction du débit d'hydrogène (cf. § II.3.2) et donc que l'hydruration de la cible n'a pas d'effet sensible sur les caractéristiques électriques de la décharge.

II.4.3.1 - Variation de l'intensité de ArI et SiI

On constate sur la figure (II.4.8), une très faible variation de l'intensité des raies ArI(5496Å) et SiI(3905Å) sans qu'il soit possible de discerner un changement de pente. La densité et l'énergie des électrons qui excitent ces raies restent constantes avec le débit d'hydrogène. Ce point a été par ailleurs vérifié en ajoutant 1 % de Ne dans le mélange Ar-H₂ (13). L'intensité de la raie NeI(5852Å) est restée pratiquement constante (décroissance de 5 %) avec une variation de 0 à 50 % d'H₂.

II.4.3.2 - Variation de l'intensité de H_α

La variation linéaire de la composante large représentée sur la figure (II.4.9) suggère une hydruration progressive de la cible proportionnelle au débit de H₂. Comme prévisible sur la caractéristique de cible, il n'y a pas de saturation dans cette gamme de débits et à cette pression. L'intensité de la composante étroite varie comme prévu proportionnellement au débit de H₂.

II.4.3.3 - Variation de l'intensité du radical SiH

La figure II.4.10 montre une variation continue de l'intensité du radical SiH sans rupture de pente. On remarquera sur la figure II.4.11 qu'en utilisant un raisonnement identique à celui fait pour le mélange Ar-CH₄, nous obtenons un sens de variation du radical SiH semblable à celui mesuré expérimentalement. Dès

l'introduction de l'hydrogène des radicaux Si-H se forment, leur nombre croît proportionnellement à l'intensité de H_{α} (segment AB) pour ensuite se saturer en suivant l'intensité de la raie SiI (segment BC).

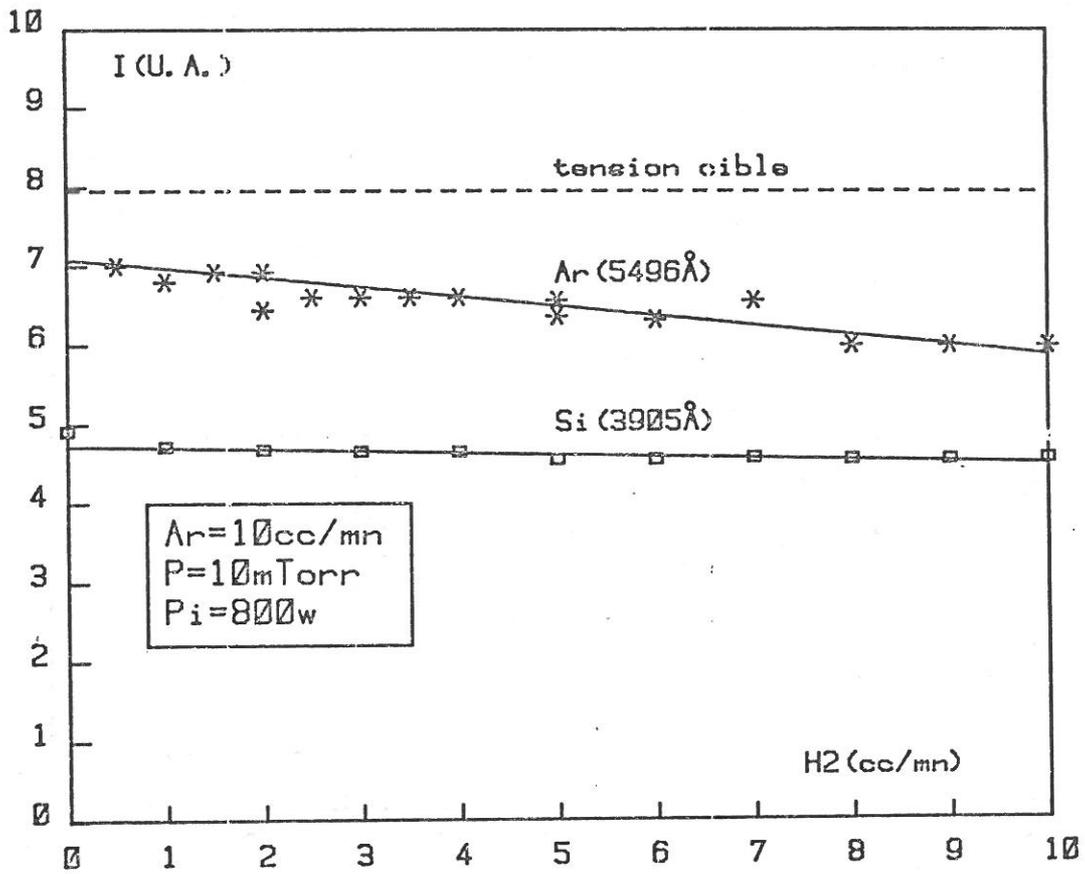


FIGURE II.4.8. - Variation de l'intensité de l'argon et du silicium neutre, en Ar - H2

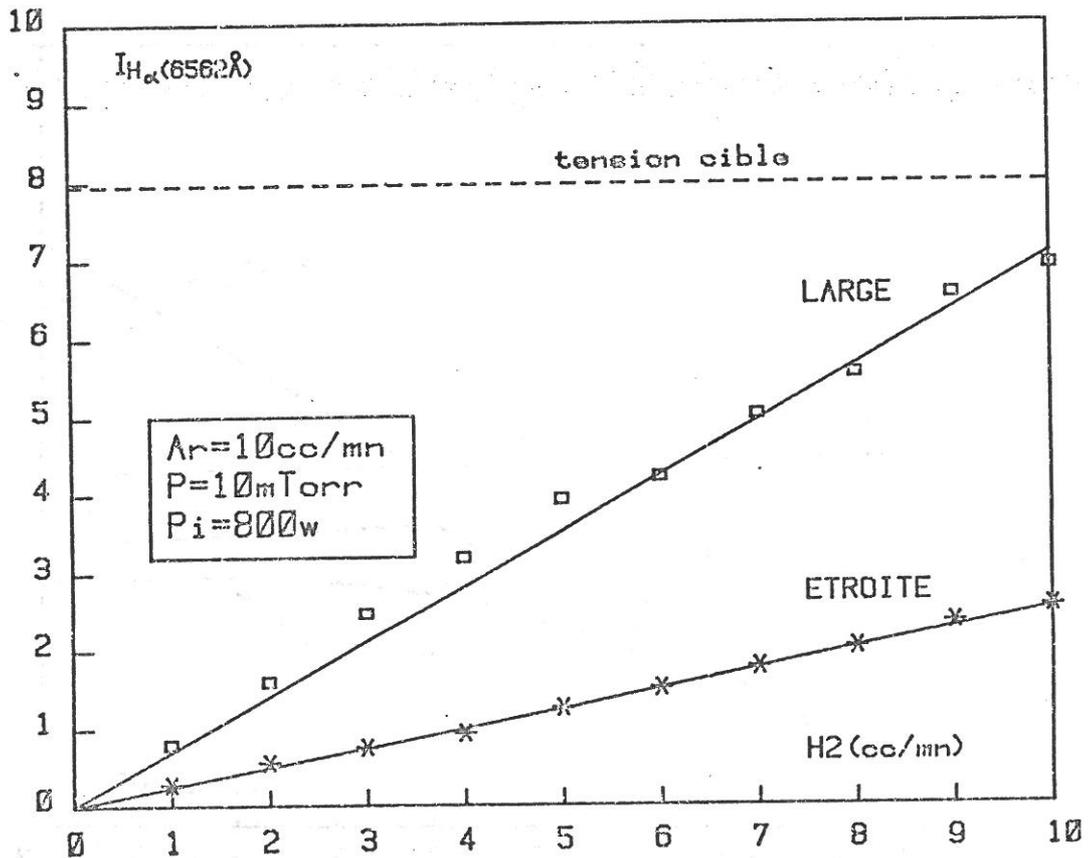


FIGURE II.4.9. - Variation de l'intensité des deux composantes de $H\alpha$, en Ar - H2.

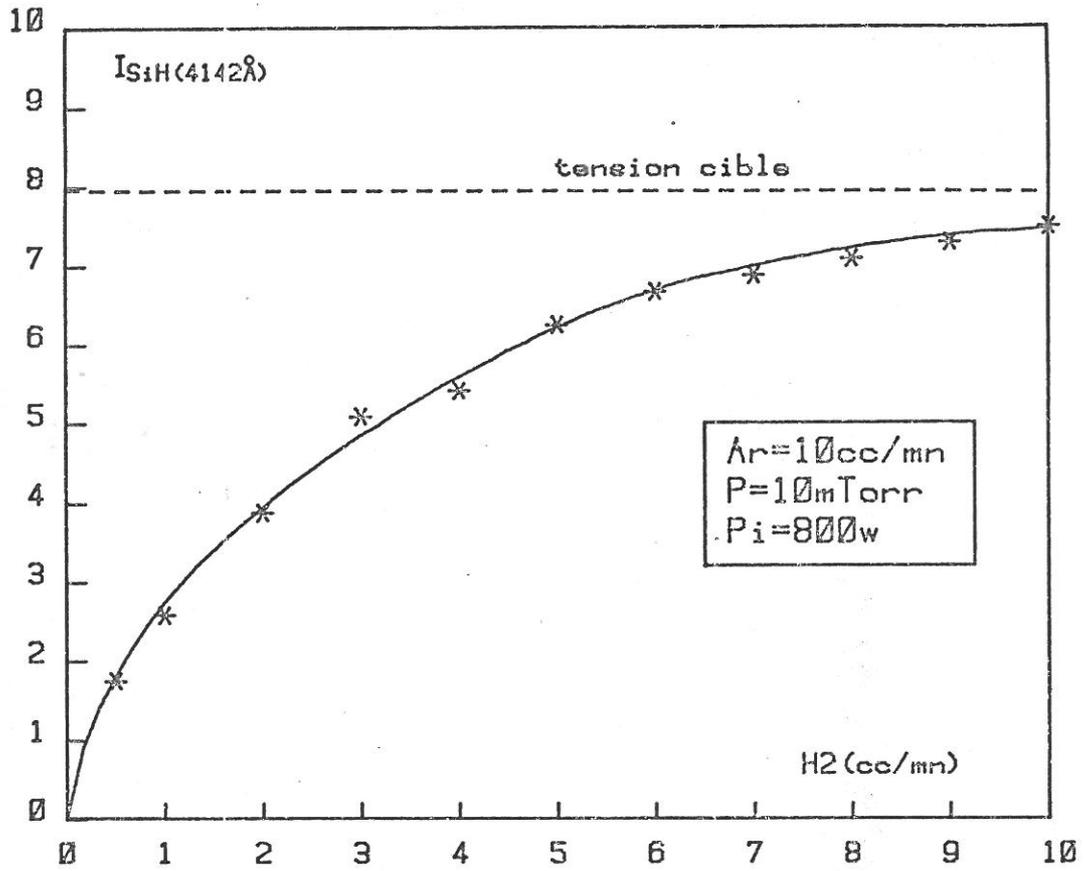


FIGURE II.4.10. - Variation de l'intensité du radical SiH en Ar - H2

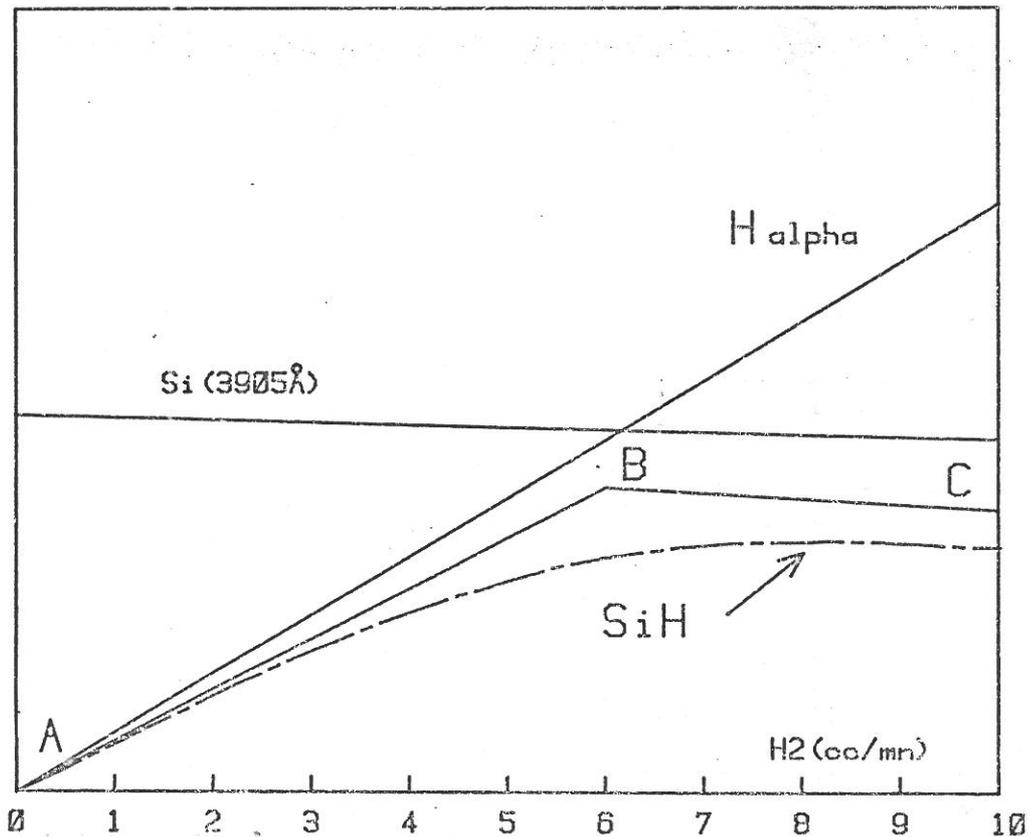


FIGURE II.4.11. - Approximation de la variation du radical SiH en Ar-H2.

II.5. - ETUDE DE LA RAIE H α

II.5.1. - Caractéristiques du profil de raie

La raie H α de la série de Balmer correspond à la transition du niveau $n = 3$ vers le niveau $n = 2$ de l'atome d'hydrogène, l'émission se faisant à 6562Å.

Pour obtenir un bon compromis entre luminosité et résolution, nous avons optimisé les paramètres de mesure du monochromateur (largeur de fentes - vitesse de défilement, etc...) afin d'obtenir une résolution de 0,04Å que nous avons contrôlée en mesurant la largeur à mi-hauteur de la raie ArI(5496Å).

Le profil de la raie H α ne permet pas de faire une mesure directe de son intensité. En effet, celle-ci est formée de deux composantes : une "composante large" et une "composante étroite".

Pour déterminer la contribution de chacune des composantes dans l'intensité totale de la raie, nous avons estimé qu'elles avaient chacune un profil Gaussien et déterminé par approximations successives, à l'aide d'un ordinateur, quel était le couple de raies dont la somme simule au mieux le profil expérimental. Une fois la meilleure détermination effectuée la simulation permet d'obtenir pour chaque composante sa hauteur, sa largeur à mi-hauteur et son intensité intégrée caractérisant ainsi la Gaussienne.

La figure (II.5.1) présente une courbe expérimentale approximée de cette manière. La courbe (a) représente la composante étroite, la courbe (b) la composante large et la courbe (c) la somme des courbes (a) et (b).

Par cette méthode, nous pouvons estimer la contribution de chacune des composantes et calculer la surface de la raie pour tenir compte de son intensité intégrée.

Des profils semblables ont déjà été observés (14)-(15)-(16) sur différentes raies d'émission de la série de BALMER mais par excitation par faisceaux d'électrons.

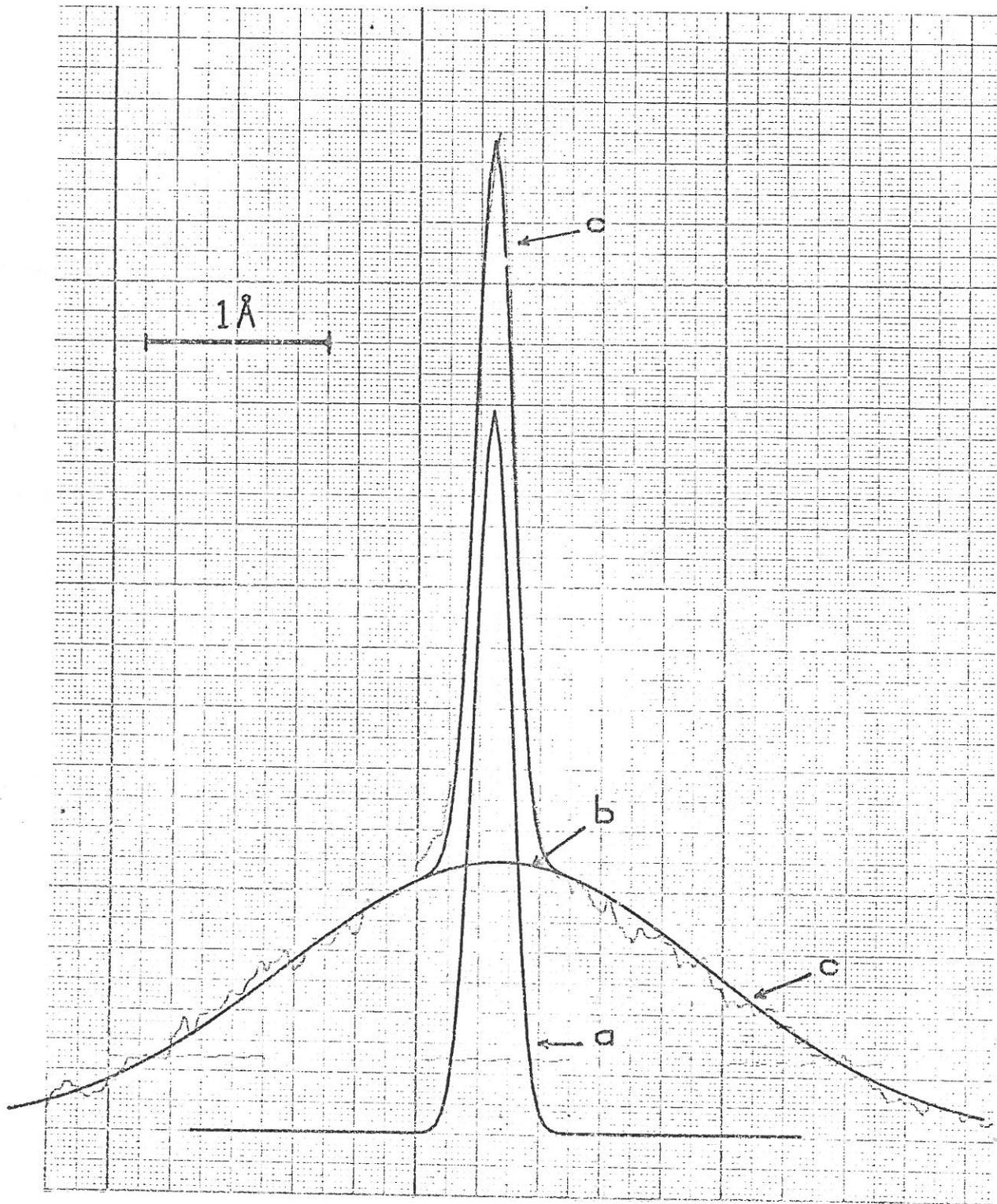


FIGURE II.5.1. - Approximation du profil de H_{α} par deux Gaussiennes

Afin de connaître l'origine des deux composantes, l'expérience suivante a été réalisée.

Après avoir établi un plasma dans un mélange Ar-H₂ pendant un temps suffisant pour hydrurer la surface de la cible, nous avons étudié la variation du profil de H_α après avoir coupé le débit de H₂. Comme le montre la figure II.5.2 au temps $t = 0$ correspondant à l'instant où l'on coupe le débit de H₂, le profil de H_α est identique à celui décrit plus haut et formé de deux composantes. Dès que le débit de H₂ est coupé, seule l'intensité de la composante étroite diminue et s'annule après équilibre de la pression. Après 10 minutes de pulvérisation en argon pur, l'intensité de la composante large demeure intense et il faut un temps supérieur à 90 minutes pour voir disparaître complètement la raie (cf. § II.2.3). Après coupure de l'entrée d'hydrogène dans le réacteur, la seule source d'hydrogène détectée par la composante large de H_α dans le plasma provient de la pulvérisation de la cible. Cette composante large de H_α reflète ainsi la pulvérisation d'une cible hydrurée.

L'expérience que nous venons de décrire nous a permis de montrer que la composante étroite est due à l'excitation de l'hydrogène dans le plasma alors que la composante large est due à l'excitation de l'hydrogène pulvérisé de la surface de la cible.

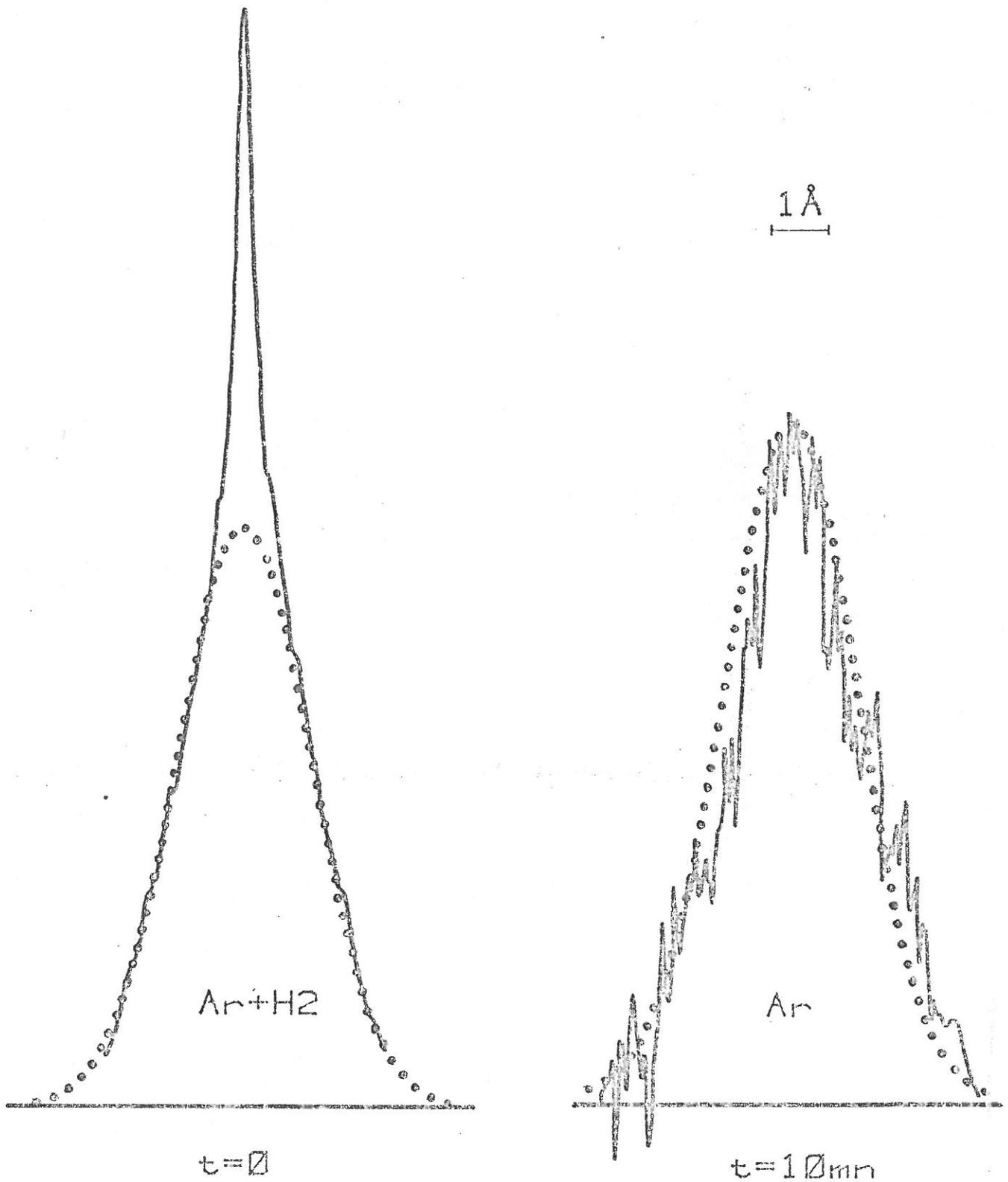


FIGURE II.5.2. - Profil de H α en Ar-H $_2$ et après 10 mn de pulvérisation en Ar pur.

II.5.2. - Profil de H_{α} en fonction du débit

La figure II.5.3 montre l'évolution dans la position B du profil de H_{α} en fonction du débit de H_2 et de CH_4 . La variation de la surface de chaque composante est donnée aux paragraphes II.4.2.4 et II.4.3.2. Dans le mélange Ar- H_2 , on observe une variation linéaire pour chaque composante ; en revanche, dans le mélange Ar- CH_4 pour un débit de CH_4 de 6 cc/mn, on observe un changement de pente dans la variation d'intensité de la composante large. Nous avons démontré qu'à partir de ce débit s'établit un nouvel équilibre entre le plasma et la surface de la cible complètement carburée.

Dans les deux mélanges, la largeur à mi-hauteur de la composante étroite est de 0,30 Å et celle de la composante large d'environ 3 Å. Ces largeurs restent constantes avec le débit et la puissance de la décharge ce qui confirme que la composante étroite est due uniquement à la dissociation de H_2 et que le processus qui crée la composante large est unique.

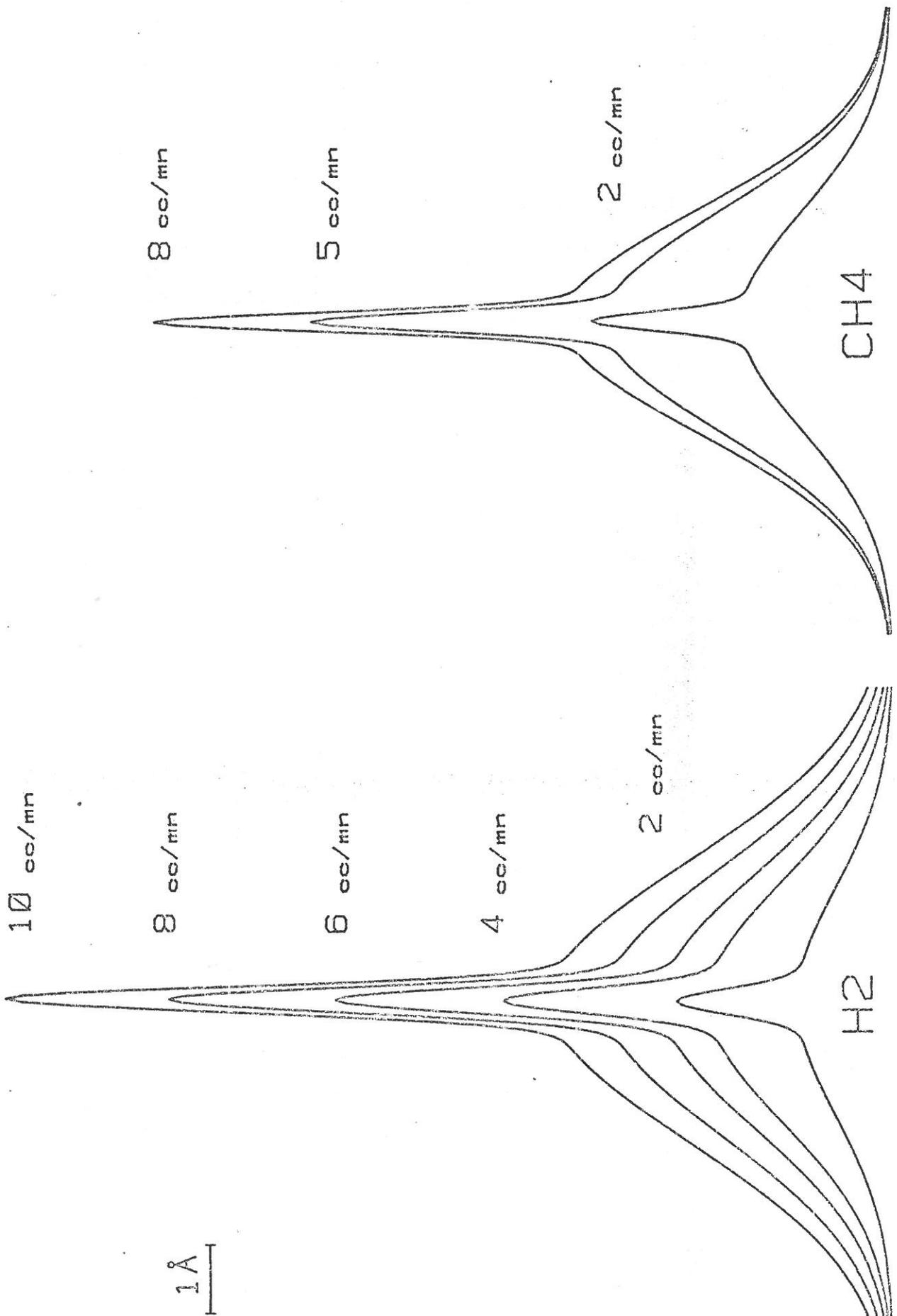


FIGURE II.5.3. - Profil de H α en Ar-H $_2$ et Ar-CH $_4$ (position B)

II.5.3. - Profil de H_α en fonction de la pression

Dans un mélange Ar-H₂, l'étude en fonction de la pression (6,5 - 20 m Torr) fait apparaître des variations très différentes de l'intensité des raies ArI(5496Å) et H_α (composante étroite) en fonction de la position dans l'espace interélectrodes (espace sombre E.S ou leur négative L.N.).

On observe expérimentalement dans la position A (E.S) une variation de l'intensité de chaque raie proportionnelle à la pression, tandis que dans la position B (L.N), on observe un minimum d'intensité pour une pression voisine de 10 m Torr.

Dans ce chapitre, nous tenterons d'expliquer ces variations particulières en B pour la raie ArI(5496Å). Puis nous comparerons les variations des deux composantes de H_α à celle de la raie ArI(5496Å). Enfin nous confirmerons l'origine de la composante large de H_α .

La figure II.5.4 donne l'évolution de l'intensité de la raie ArI(5496Å) en fonction de la pression. Son intensité dans la position (A) croît linéairement avec la pression. Elle s'exprime en fonction de la densité des neutres d'argon Ar suivant la relation (cf. annexe 1) :

$$[\text{Ar}]_{6d} = \frac{n_e \cdot k_1 \cdot [\text{Ar}]}{v}$$

Une variation différente est observée dans la position (B), l'intensité décroît rapidement jusqu'à une pression de 10 m Torr puis croît lentement au-delà. Cette variation peut s'expliquer à partir de la cinétique explicitée dans l'annexe 1.

La variation d'intensité de la raie ArI(5496Å) dans la position (B) correspond aux électrons de faible énergie. Inversement la partie croissante de l'intensité de cette raie obtenue dans la position (A) correspond à la partie croissante de $n_e k_1$ donc aux électrons de forte énergie.

Ainsi, dans la position (A) la variation linéaire de la raie ArI(5496Å) s'explique par le contrôle de l'énergie des électrons dans la chute cathodique. Dans la position (B), les électrons se sont partiellement thermalisés dans la lueur négative.

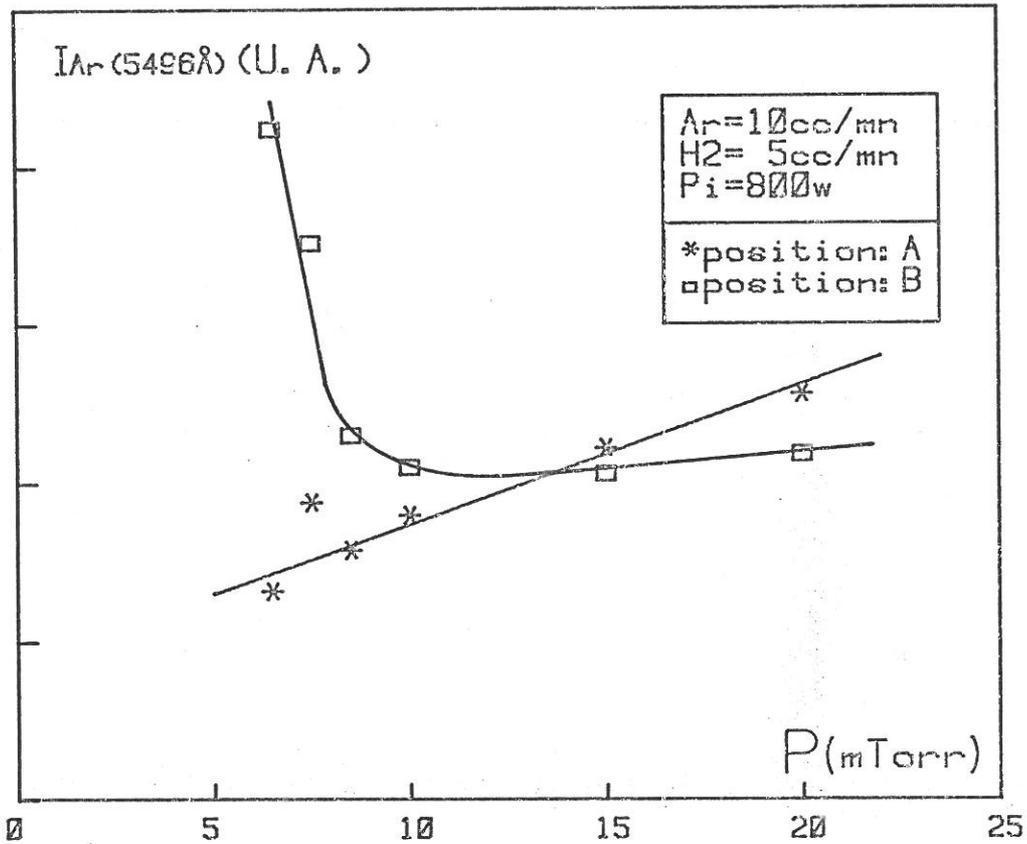


FIGURE II.5.4. - Variation de l'intensité de la raie ArI (5496 Å) en fonction de la pression.

L'évolution du profil de la raie H_{α} en fonction de la pression est donnée sur la figure (II.5.5) pour les deux positions (A) et (B). Nous avons reporté sur les figures (II.5.6) et (II.5.7) les variations d'intensités correspondant à chaque composante. On constate une variation d'intensité pour la composante étroite excitée dans le gaz de la décharge tout à fait semblable à celle de la raie ArI(5496Å). Ainsi, dans les positions (A) et (B), les rapports de l'intensité de la composante étroite sur celle de la raie ArI(5496Å) sont constants en fonction de la pression (figure II.5.8). Nous pouvons en conclure que les mécanismes d'excitation sont identiques pour les deux raies.

En revanche, une variation linéaire est observée pour la composante large, aussi bien dans la lueur négative que dans l'espace sombre et les rapports d'intensité composante large sur raie ArI(5496Å) croissent avec la pression comme indiqué figure II.5. 9. La composante large est donc excitée par un processus différent de celui de la composante étroite et de la raie ArI(5496Å). Nous avons montré précédemment que la composante large de H_{α} reflète certainement le flux d'hydrogène issu de la cible. Les résultats de la figure (II.5.9.) semblent montrer que ce flux croît avec la pression du gaz et donc que l'hydruration de la cible augmente avec la pression et le temps de séjour de l'hydrogène dans l'enceinte.

Des résultats semblables conduisant aux mêmes remarques ont été obtenus pour différents débits d'hydrogène et à une puissance de 100 w.

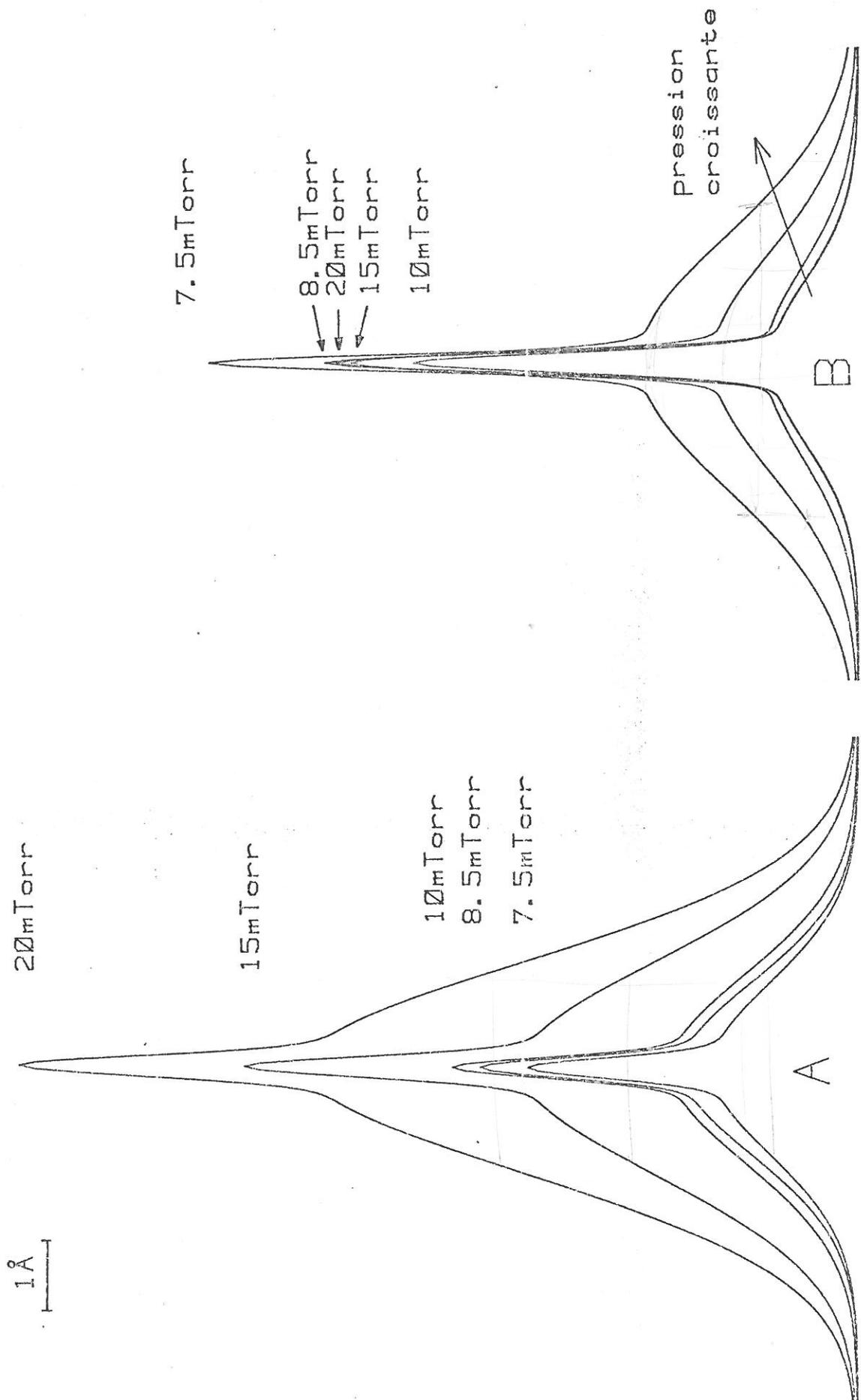


FIGURE II.5.5. - Profil de H α en fonction de la pression (Ar = 10 cc/mn, H $_2$ = 5cc/mn, P $_i$ = 800 w)

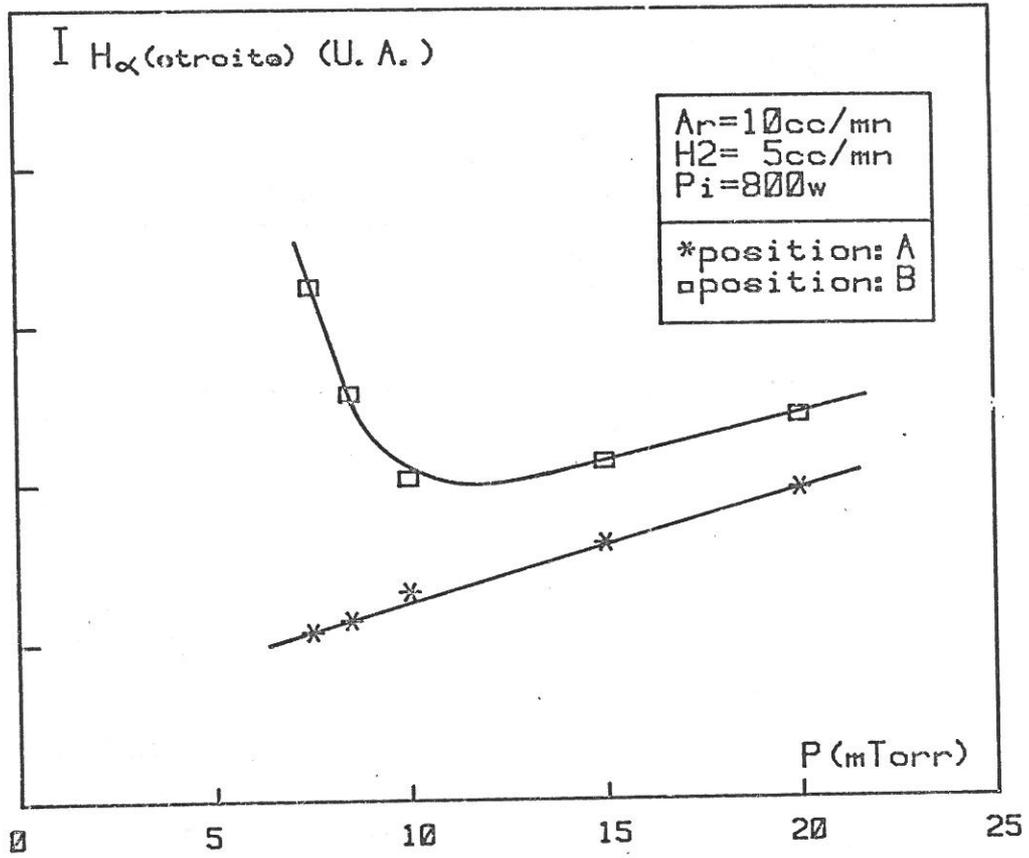


FIGURE II.5.6. - Variation de l'intensité de la composante étroite de H_α en fonction de la pression.

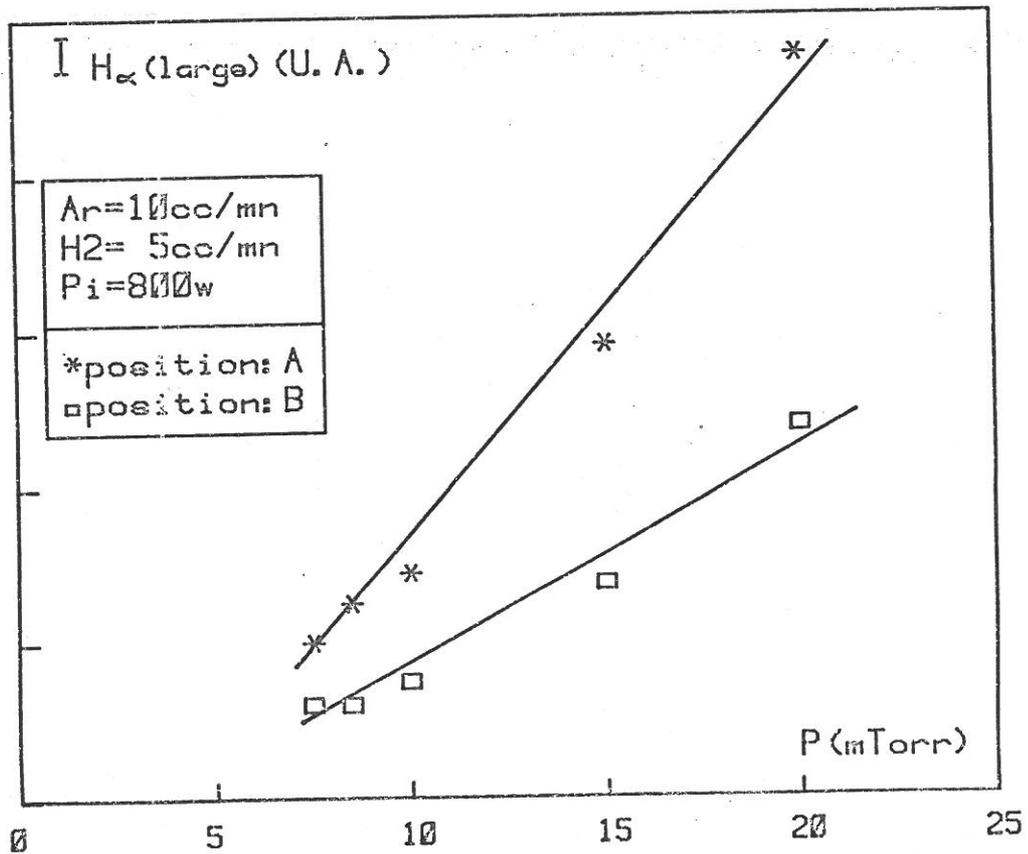


FIGURE II.5.7. - Variation de l'intensité de la composante large de H_α en fonction de la pression

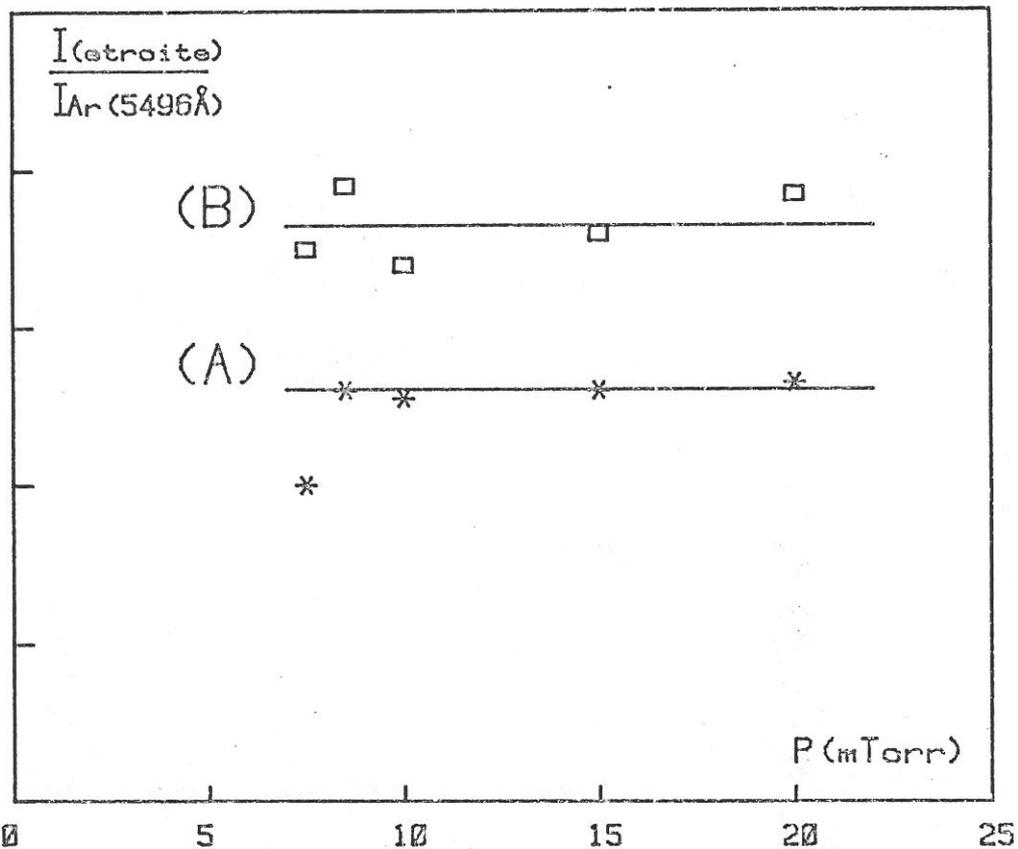


FIGURE II.5.8. - Rapport de l'intensité des raies H α (CE)/ Ar I (5496 Å) en fonction de la pression

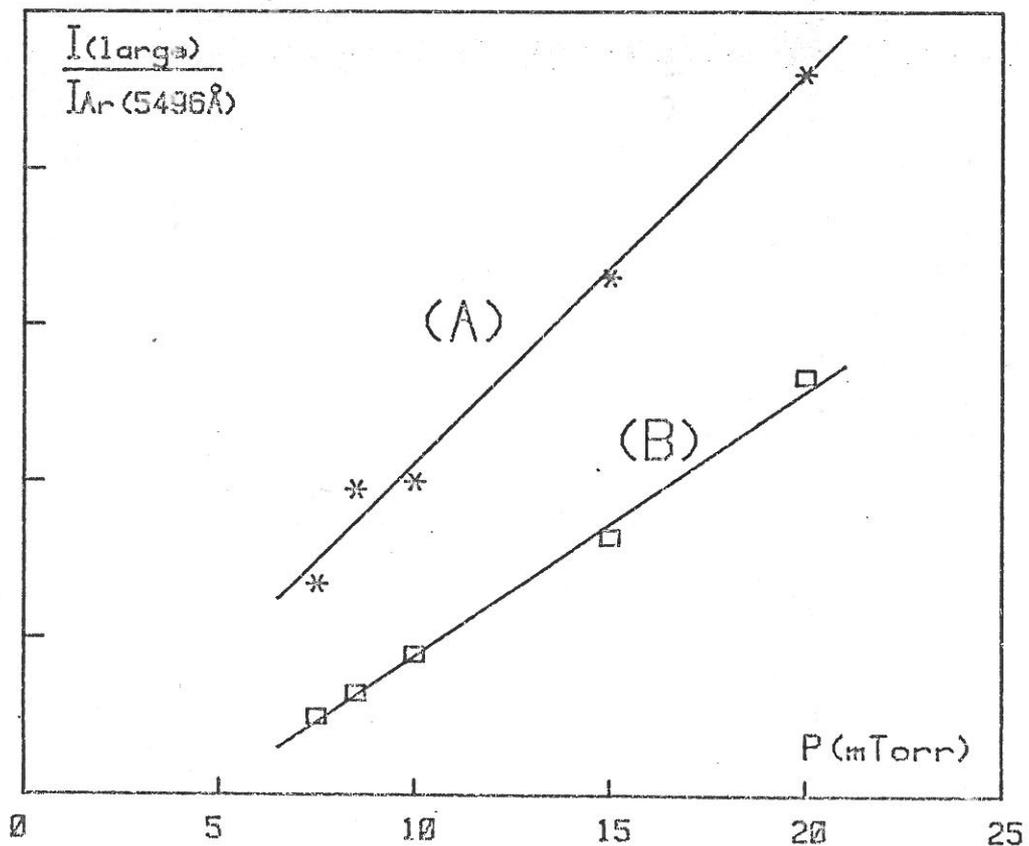


FIGURE II.5.9. - Rapport de l'intensité des raies H α (CL)/ Ar I (5496 Å) en fonction de la pression

II.6. - ETUDE DE LA DENSITE DES METASTABLES Ar (4^3P_2)

La concentration des atomes métastables $Ar(4^3P_2)$ est déterminée en mesurant l'absorption résonnante des raies $ArI(6965\text{\AA})$ et $ArI(7635\text{\AA})$ suivant la méthode décrite dans l'annexe (2).

Les métastables étant sensibles à la nature du gaz réactif, nous avons mesuré leurs densités dans des mélanges Ar-H₂ et Ar-CH₄ en fonction du débit de H₂ et CH₄ et corrélé leurs variations à la nature de la surface de la cible.

Les mesures sont faites suivant les deux plans de visée habituels (A) et (B) et dans les conditions expérimentales suivantes :

- pression : 10 m Torr
- débits : Ar = 10 cc/mn
0 < H₂, CH₄ < 10 cc/mn
- puissance : 200 à 800 w soit 1,6 à 6,3 w.cm⁻²

Les tableaux (II.6.1) à (II.6.4) suivants donnent, pour une puissance de 600 w, l'évolution de l'absorption A_l, de la densité [Ar_M] des métastables et de son inverse 1/[Ar_M] en fonction du débit du gaz réactif. Suivant la raie et la nature du gaz, l'absorption varie de 0,03 à 0,80. Or pour des valeurs telles que A_l > 0,65 une imprécision de quelques % conduit à une forte indétermination sur K_{σ₀}L comme le montre la figure(A.2.2) de l'annexe (2). En revanche, pour de faibles absorptions telles que A_l < 0,15, l'imprécision est importante à cause du bruit sur la mesure. Ces deux remarques nous ont conduits à définir deux domaines de validité en étudiant la raie $ArI(7635\text{\AA})$ pour les débits élevés et la raie $ArI(6965\text{\AA})$ pour les faibles débits. La figure(II.6.1) montre pour chaque domaine l'évolution de la densité des métastables $Ar(4^3P_2)$ en fonction du gaz réactif. La variation est la plus rapide en Ar-CH₄ et on observe pour des débits de 10 cc/mn un rapport des densités voisin de 3,5.

Dans des mélanges réactifs à l'équilibre, la concentration des métastables $[Ar_M]$ s'écrit (13) :

$$[Ar_M] = \frac{n_e C_e^M [Ar]}{\nu_M^D + n_e C_M^e + k_t [M]} \quad (1)$$

où $[Ar]$ représente la densité des neutres, $[M]$ la densité des molécules H₂ ou CH₄, C_e^M et C_M^e les coefficients d'excitation et de destruction par collisions électroniques, k_t le coefficient de transfert par les molécules $[M]$, et ν_M^D la fréquence de destruction des métastables par diffusion sur les parois. Cette fréquence s'exprime par la relation :

$$\nu_M^D = \frac{D_M \Pi^2}{h^2}$$

où h représente la dimension du plasma (4 cm). Le coefficient de diffusion D_M est connu par l'intermédiaire de son produit avec la pression de travail. Dans notre cas suivant la référence (17), nous avons $D_M \times P = 48 \text{ cm}^2 \cdot \text{Torr} \cdot \text{sec}^{-1}$, d'où $\nu_M^D = 5.10^3 \text{ sec}^{-1}$.

Comme suggéré dans la référence (13), inversons l'équation (1), on a :

$$\frac{1}{[Ar_M]} = \frac{\nu_M^D + n_e C_M^e + k_t [M]}{n_e C_e^M [Ar]} \quad (2)$$

soit encore :

$$\frac{1}{[Ar_M]} = \frac{\nu_M^D + n_e C_M^e}{n_e C_e^M [Ar]} \left[1 + \frac{k_t [M]}{\nu_M^D + n_e C_M^e} \right]$$

Si on pose :

$$v_e^M = n_e C_e^M \quad \text{et} \quad v_M^e = n_e C_M^e$$

on peut encore écrire en fonction des fréquences de création et de perte :

$$\frac{1}{[Ar_M]} = \frac{v_M^D + v_M^e}{v_e^M [Ar]} \left[1 + \frac{k_t [M]}{v_M^D + v_M^e} \right] \quad (3)$$

Comme à une pression de 10 m Torr, il correspond un débit d'argon de 10 cc/mn, la pression P(Torr) s'exprime en fonction du débit d_M (cc/mn) par la relation :

$$P = 10^{-3} d_M$$

A 400 K la densité correspondante $[M]$ (cm^{-3}) s'écrit :

$$[M] = 2,6 \cdot 10^{13} d_M$$

Nous pouvons donc réécrire l'expression (3) en fonction du débit, elle devient :

$$\frac{1}{[Ar_M]} = \frac{v_M^D + v_M^e}{v_e^M [Ar]} \left[1 + \frac{2,6 \cdot 10^{13} \cdot k_t d_M}{v_M^D + v_M^e} \right] \quad (4)$$

Si en première approximation, la densité et l'énergie des électrons sont peu modifiées avec le débit d_M du gaz réactif, on doit observer une variation linéaire de

$$\frac{1}{[Ar_M]} = f(d_M)$$

Si cela est vérifié, nous pouvons déterminer la valeur de ν_e^M en mesurant la pente et celle de ν_M^e en mesurant l'ordonnée à l'origine. Les coefficients de transfert sont donnés dans la référence (18), nous avons :

$$k_t^{H2} = 6,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \text{ et } k_t^{CH4} = 33 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}.$$

Dans le mélange Ar-H2, on observe bien une variation linéaire de $\frac{1}{[Ar_M]}$ en fonction du débit de H2 comme le montre la figure (II.6.2) pour différentes puissances. Nous avons par ailleurs montré au paragraphe (II.4.3.1) que la densité et l'énergie des électrons étaient peu modifiées. Après avoir estimé l'imprécision de mesure sur cette variation, nous avons déterminé ν_e^M et ν_M^e pour chaque puissance et reporté leur valeur sur les figures (II.6.3) et (II.6.4). Dans ces plasmas, on admet généralement que la densité électronique est proportionnelle à la puissance de la décharge ce qui explique la variation linéaire de ces fréquences.

Notons qu'à 500 w, nous avons $\nu_M^e \approx \frac{\nu_M^D}{2}$ et que pour des débits $d_{H2} > 5 \text{ cc/mn}$ le terme de destruction des métastables $k_t^{H2} [H2]$ devient prépondérant par rapport à ν_M^D et ν_M^e .

Dans le mélange Ar-CH4, on n'observe pas de variation linéaire de $\frac{1}{[Ar_M]}$ en fonction du débit car la densité des métastables est influencée par la nature de la surface de la cible, figure (II.6.5), (le mécanisme de carburation de la cible est décrit au paragraphe (II.3.1)).

Jusqu'à $d_{CH4} = 3 \text{ cc/mn}$, la surface de la cible de silicium n'est pas modifiée et la mesure de la pente à l'origine permet de calculer ν_e^M et ν_M^e . Pour $3 < d_{CH4} < 6 \text{ cc/mn}$ apparaît une zone de transition correspondant à une surface de cible partiellement carburée. Au-delà de $d_{CH4} = 6 \text{ cc/mn}$, on atteint un palier de saturation correspondant à un nouvel équilibre entre la pulvérisation et la carburation de la surface de la cible. En prolongeant ce palier jusqu'à l'origine correspondant à $d_{CH4} = 0$, on doit obtenir la densité des métastables que l'on mesurerait avec une cible de SiC. Nous avons vérifié cette hypothèse de la manière suivante :

- après avoir effectué une prépulvérisation en argon pur afin d'obtenir une surface de cible de silicium pur, point A de la figure (II.6.5), nous avons décrit un cycle jusqu'à $d_{\text{CH}_4} = 10 \text{ cc/mn}$ (point B). En coupant brutalement l'arrivée du CH_4 et après équilibre de la pression, on mesure une densité des métastables (point C) qui correspond à une cible recouverte de SiC . En poursuivant la pulvérisation, on constate que $[\text{ArM}]$ reste stable pendant une à deux minutes puis décroît lentement en fonction du temps pour atteindre le point A correspondant à l'état initial de la cible. Pendant ce cycle, on observe une évolution de la tension cible V_c identique à celle décrite au paragraphe (II.3.1), ce qui permet de corréler la mesure de V_c à la nature de la surface de la cible mais aussi à la densité des métastables $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$.

La figure (II.6.6) donne l'évolution de $\frac{1}{[\text{ArM}]} = f(d_M)$

pour différentes puissances. En approximant la pente à l'origine de chacune de ces courbes (jusqu'à $d_{\text{CH}_4} = 1,5 \text{ cc/mn}$), nous avons déterminé ν_e^M et ν_M^e pour chaque puissance et reporté leurs variations sur les figures (II.6.7) et (II.6.8).

A 500 w, on détermine $\nu_M^e = 8000 \text{ sec}^{-1}$, cette fréquence est 3,2 fois plus élevée que dans le mélange Ar-H_2 . Pour des débits $d_{\text{CH}_4} > 3 \text{ cc/mn}$, le terme de destruction des métastables $k_t^{\text{CH}_4} [\text{CH}_4]$ devient prépondérant par rapport à ν_M^D et ν_M^e . L'imprécision sur le tracé des paliers de saturation ne permet pas de déterminer les fréquences ν_e^M et ν_M^e correspondant à une cible carburée. Toutefois il semble que ν_e^M soit plus faible et ν_M^e plus élevé qu'avec une cible de silicium.

Sur la figure (II.6.9), nous donnons la variation de $[\text{ArM}]$ en fonction de la puissance de la décharge. La courbe I correspond à la densité mesurée avec une cible de silicium ($d_{\text{CH}_4} = 0$) et la courbe II à la densité mesurée avec une cible carburée ($d_{\text{CH}_4} = 10 \text{ cc/mn}$). La courbe III permet de déterminer le degré de carburation de la cible car elle représente la densité des métastables mesurée avec une cible carburée mais avec $d_{\text{CH}_4} = 0$ (point C de la figure II.6.5).

L'intersection des courbes I et III (point A) détermine la puissance à laquelle il n'y a plus de carburation de la cible (≈ 1450 w). Le point B en revanche correspond à une carburation maximum. Ces deux puissances caractéristiques sont fonction de la pression et du rapport des débits $d(\text{Ar})/d(\text{CH}_4)$ et peuvent être reliées à la composition des couches.

En conclusion, nous pouvons estimer que dans le mélange $\text{Ar}+\text{H}_2$, les densités de métastables $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ sont gouvernées par le transfert d'excitation $\text{Ar}(^3\text{P}_2) - \text{H}_2$, la densité et l'énergie des électrons étant peu modifiées.

Dans le mélange $\text{Ar}-\text{CH}_4$, la variation des densités est due à la fois au transfert d'excitation $\text{Ar}(^3\text{P}_2) - \text{CH}_4$ et à la variation de l'énergie des électrons avec la carburation de la cible.

En démontrant que la densité des métastables $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ est très sensible à la nature de la surface de la cible, nous avons déterminé une mesure encore plus sensible que la variation de la tension cible V_c pour évaluer le degré de carburation de la cible et donc la composition des couches déposées.

$d_{(H_2)}$ (cc/mm)	0	0,5	1	2	3	4	6	8	10
$[H_2]$ (10^{14} cm ⁻³)	0	0,18	0,35	0,70	1,05	1,40	2,10	2,80	3,50
A_L	0,31	0,26	0,25	0,22	0,21	0,17	0,16	0,13	0,11
$[Ar_M]$ (10^{10} cm ³)	6,2	5,0	4,90	4,0	3,8	3,0	2,9	2,3	1,9
$[Ar_M]^{-1}$ (10^{10} cm ³)	0,16	0,20	0,20	0,25	0,26	0,33	0,34	0,44	0,53

Tableau II.6.1. : Raie Ar I (6965 Å) dans H₂ - P_i = 600 w -

$d_{(H_2)}$ (cc/mm)	0	0,5	1	2	3	4	6	8	10
$[H_2]$ (10^{14} cm ⁻³)	0	0,18	0,35	0,70	1,05	1,40	2,10	2,80	3,50
A_L	0,79	0,77	0,76	0,73	0,68	0,67	0,62	0,57	0,52
$[Ar_M]$ (10^{10} cm ³)	7,0	6,1	5,5	4,6	3,5	3,3	2,5	2,1	1,8
$[Ar_M]^{-1}$ (10^{10} cm ³)	0,14	0,16	0,18	0,22	0,29	0,30	0,39	0,46	0,56

Tableau II.6.2. : Raie Ar I (7635 Å) dans H₂ - P_i = 600 w -

$d_{(CH_4)}$ (cc/mm)	0	0,5	1	1,5	2	3	3,5	4	5	7,5	10
$[CH_4]$ (10^{14} cm ³)	0	0,18	0,35	0,53	0,70	1,05	1,23	1,40	1,75	2,63	3,50
A_L	0,33	0,29	0,22	0,19	0,16	0,11	0,11	0,07	0,04	0,04	0,03
$[Ar_M]$ (10^{10} cm ⁻³)	6,8	5,1	4,1	3,5	2,7	1,9	1,8	1,2	0,65	0,65	0,50
$[Ar_M]^{-1}$ (10^{10} cm ⁻³)	0,15	0,20	0,24	0,29	0,37	0,53	0,55	0,85	1,51	1,51	2,0

Tableau II.6.3. : Raie Ar I (6965 Å) dans Ar + CH₄ - P_i = 600 w -

$d_{(CH_4)}$ (cc/mm)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6	7	8	10
$[CH_4]$ (10^{14} cm ⁻³)	0	0,18	0,35	0,53	0,70	0,88	1,05	1,23	1,40	1,75	2,10	2,45	2,80	3,50
A_L	0,82	0,80	0,76	0,72	0,69	0,65	0,60	0,56	0,50	0,42	0,31	0,27	0,26	0,22
$[Ar_M]$ (10^{10} cm ⁻³)	9,3	7,7	5,5	4,3	3,5	3,0	2,4	2,0	1,6	1,2	0,76	0,63	0,61	0,50
$[Ar_M]^{-1}$ (10^{10} cm ⁻³)	0,11	0,13	0,18	0,23	0,28	0,33	0,41	0,50	0,61	0,83	1,32	1,59	1,64	2,00

Tableau II.6.4. : Raie Ar I (7635Å) dans Ar + CH₄ - P_i = 600 w -

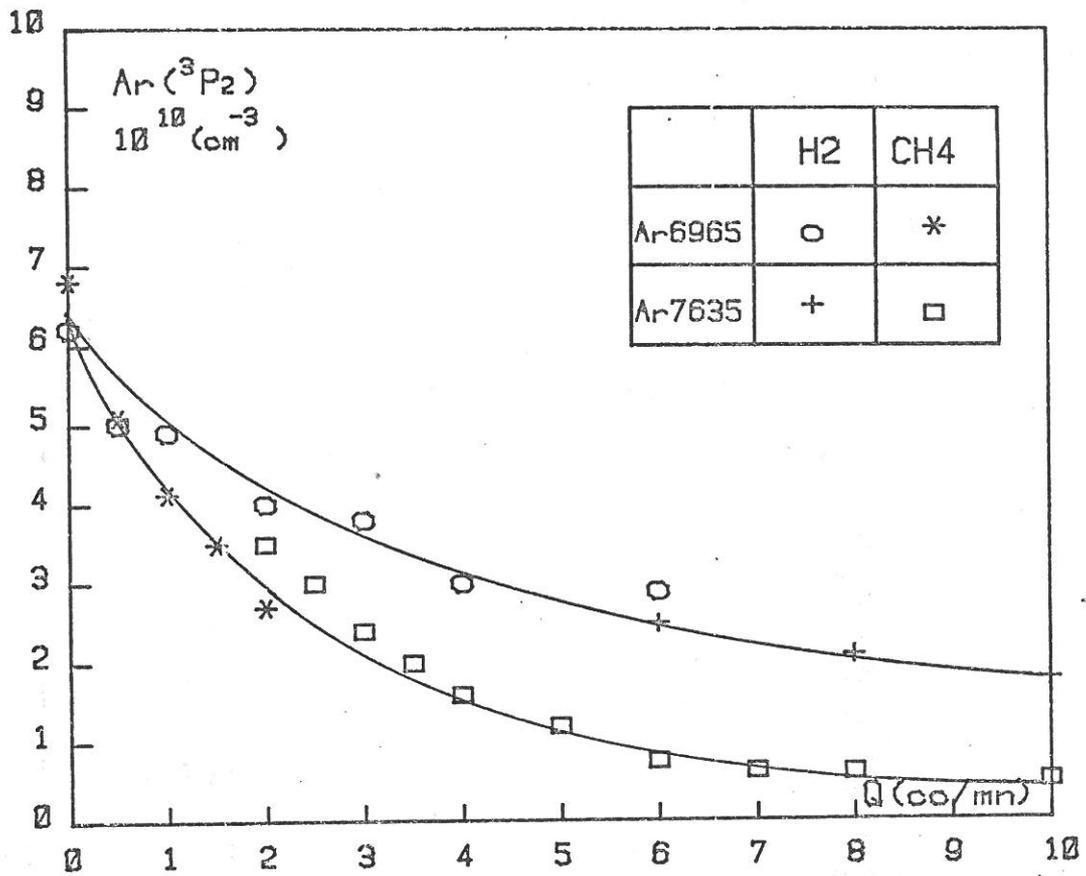


FIGURE II.6.1. - Variation de la densité des métastables Ar (³P₂) en fonction du débit du gaz réactif.

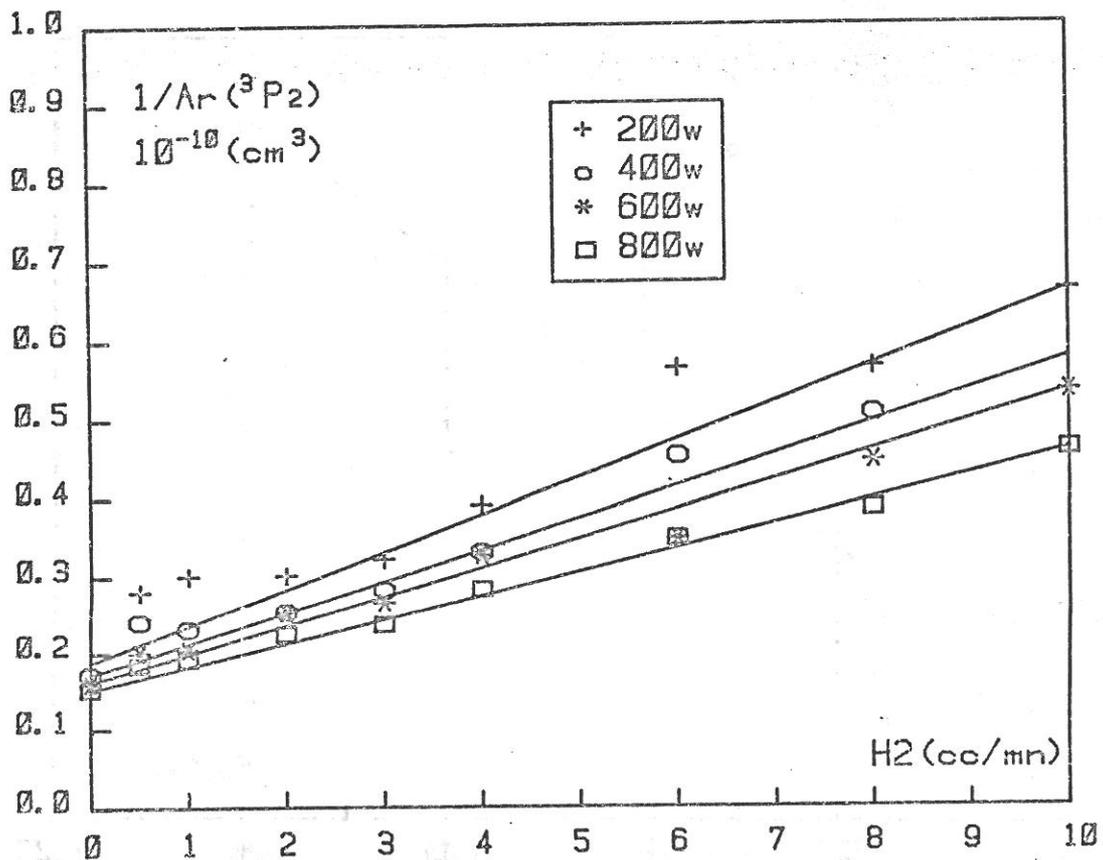


FIGURE II.6.2. - Variation de 1/Ar (³P₂) en fonction du débit d'hydrogène et pour différentes puissances.

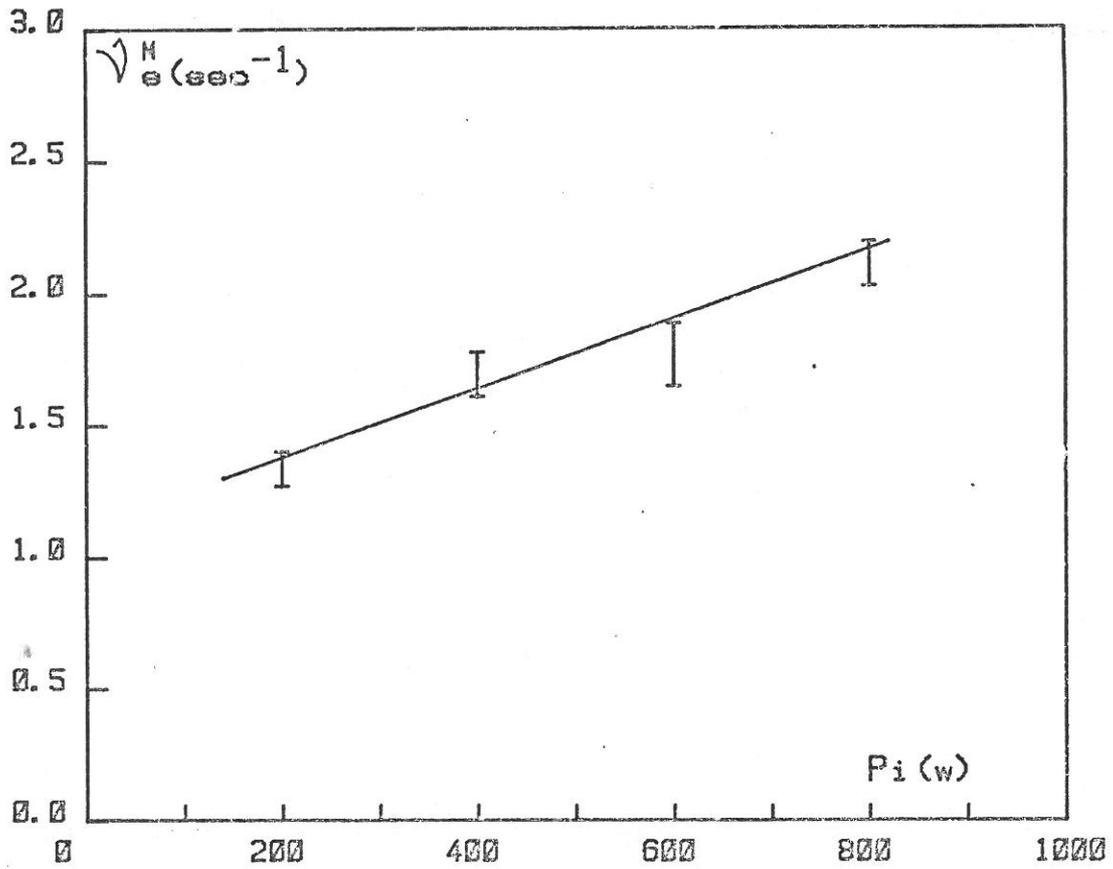


FIGURE II.6.3. - Fréquence de création ν_e^M des métastables Ar (3P_2) en fonction de la puissance, dans un mélange Ar-H₂.

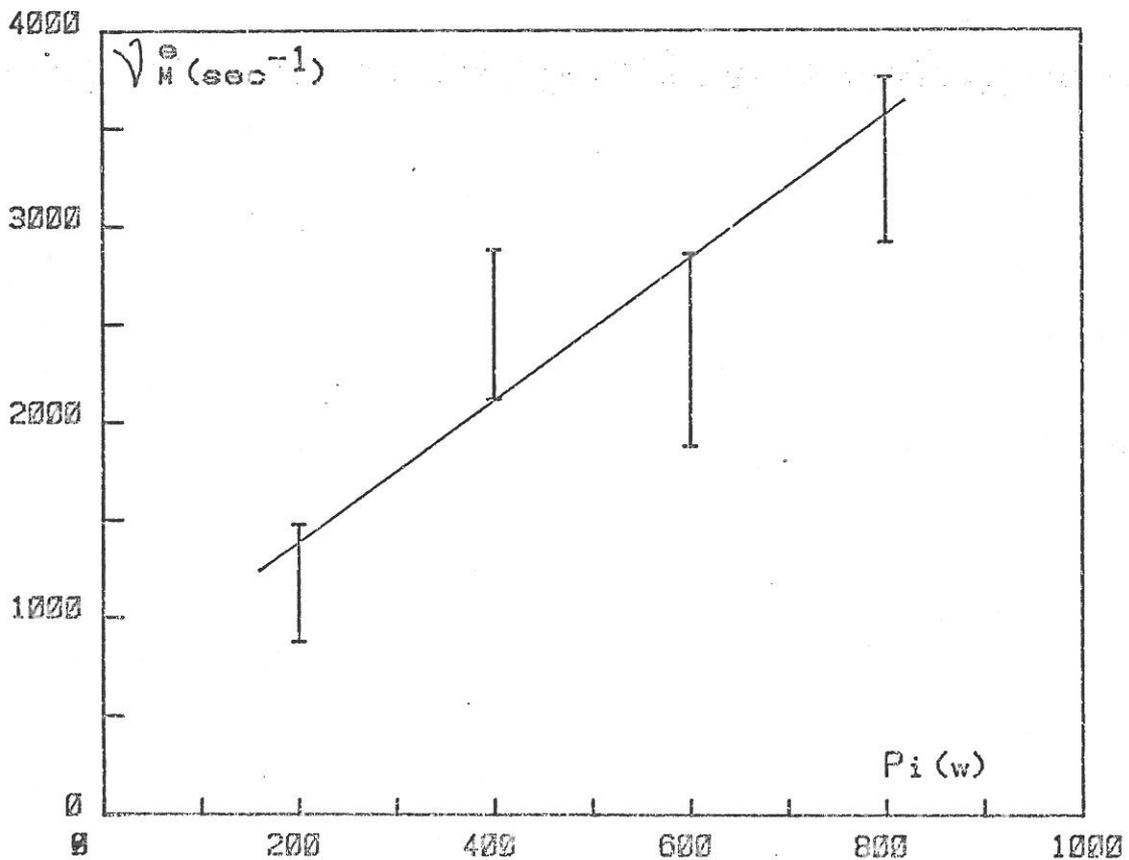


FIGURE II.6.4. - Fréquence de perte ν_e^e des métastables Ar (3P_2) en fonction de la puissance, dans un mélange Ar-H₂.

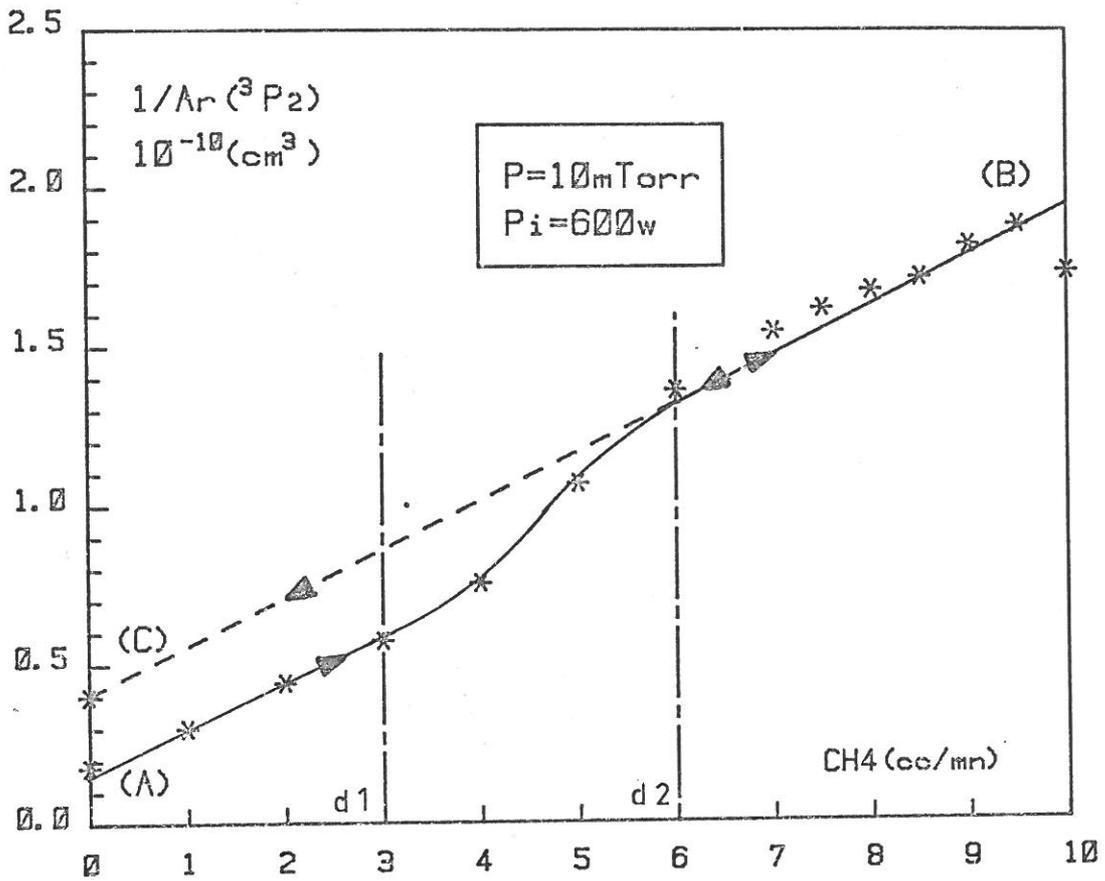


FIGURE II.6.5. - Approximation dans un plasma d'argon, de la densité des métastables Ar (3P_2) pour une cible carburée (point C).

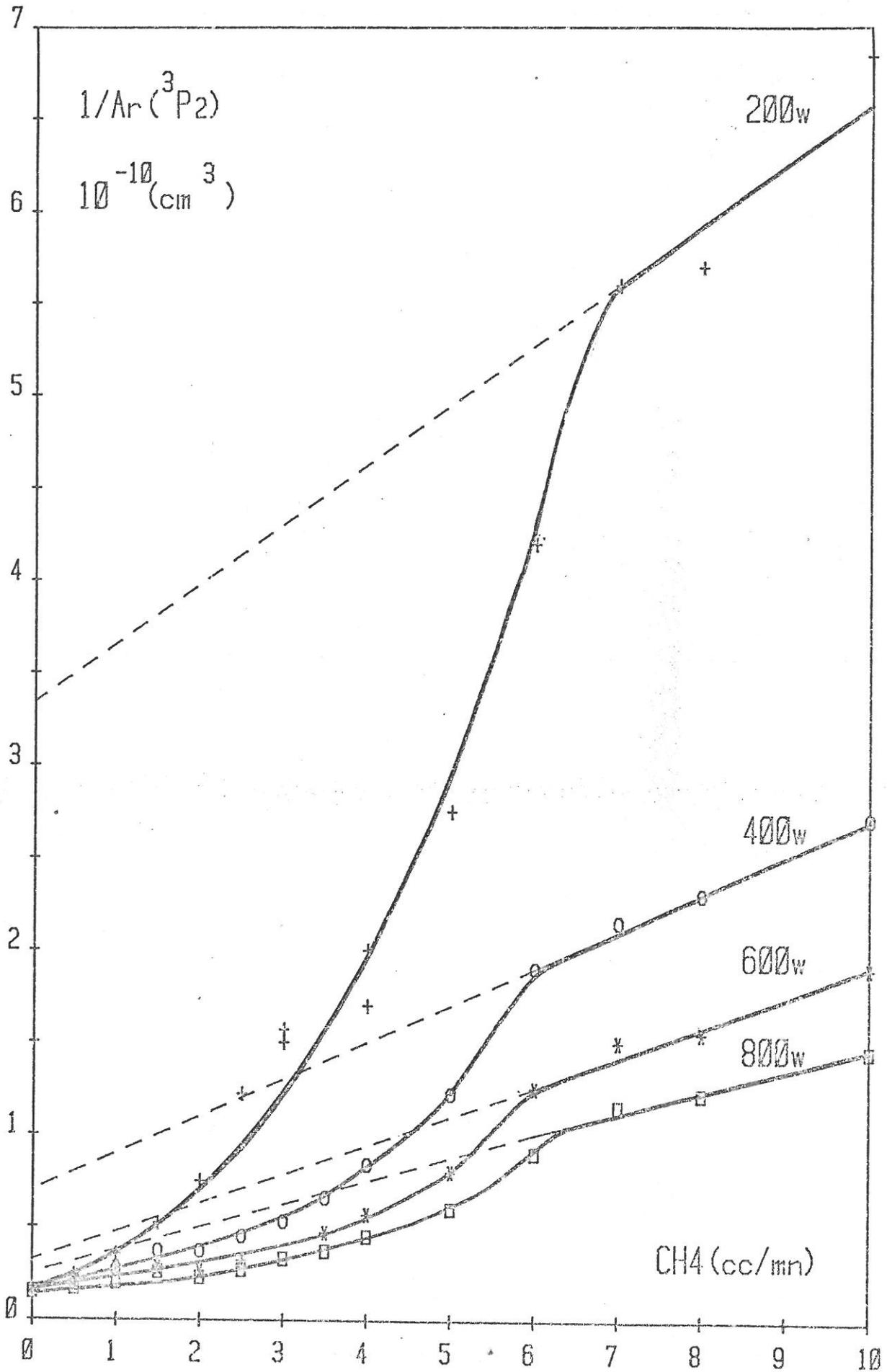


FIGURE II.6.6. - Variation de $1/Ar(3P_2)$ en fonction du débit de méthane et pour différentes puissances.

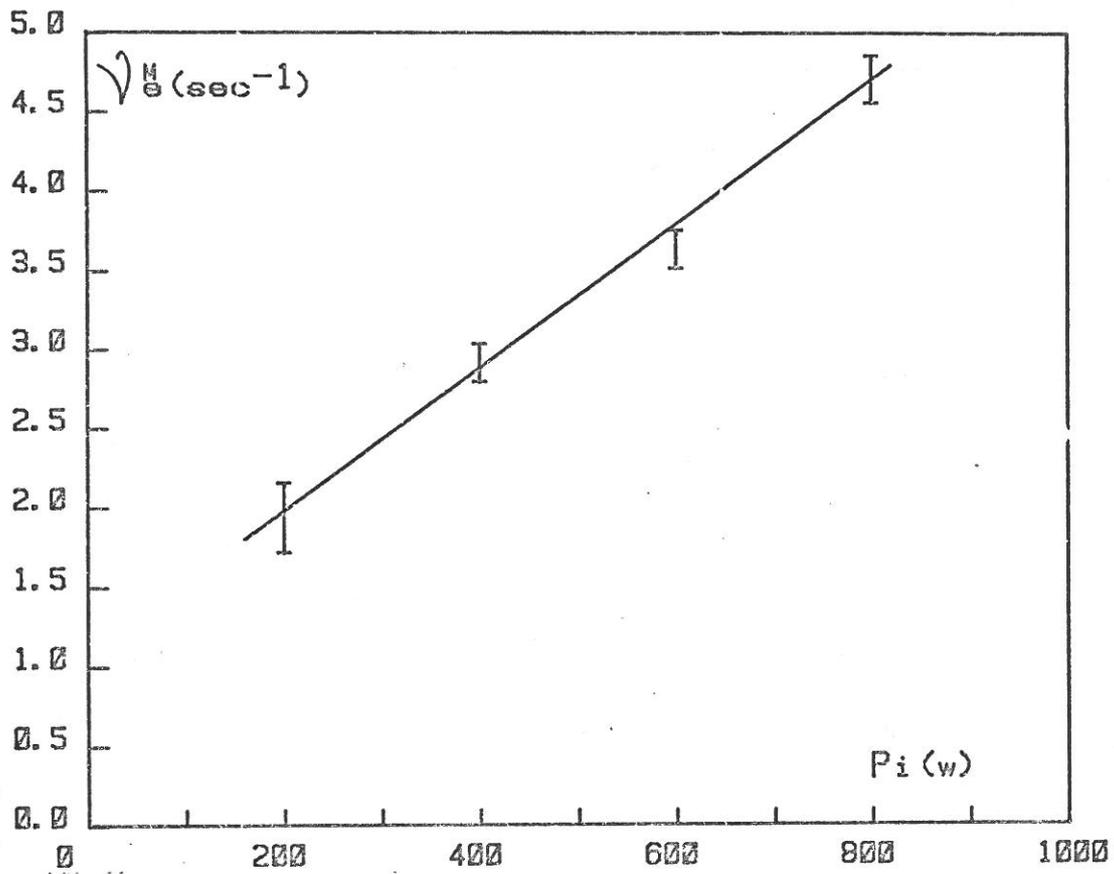


FIGURE II.6.7. - Fréquence de création ν_M^e des métastables $\text{Ar}(^3P_2)$ en fonction de la puissance, dans un mélange $\text{Ar}-\text{CH}_4$.

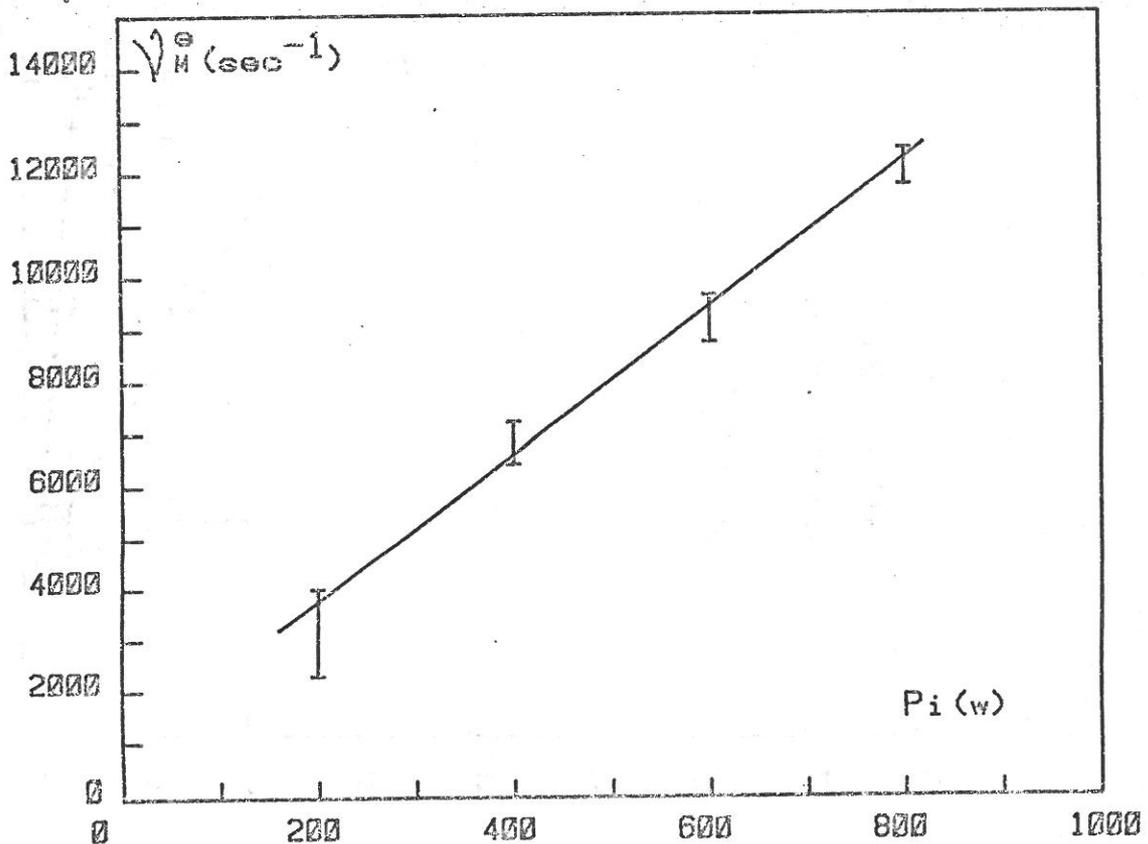


FIGURE II.6.8. - Fréquence de perte ν_M^e des métastables $\text{Ar}(^3P_2)$ en fonction de la puissance, dans un mélange $\text{Ar}-\text{CH}_4$.

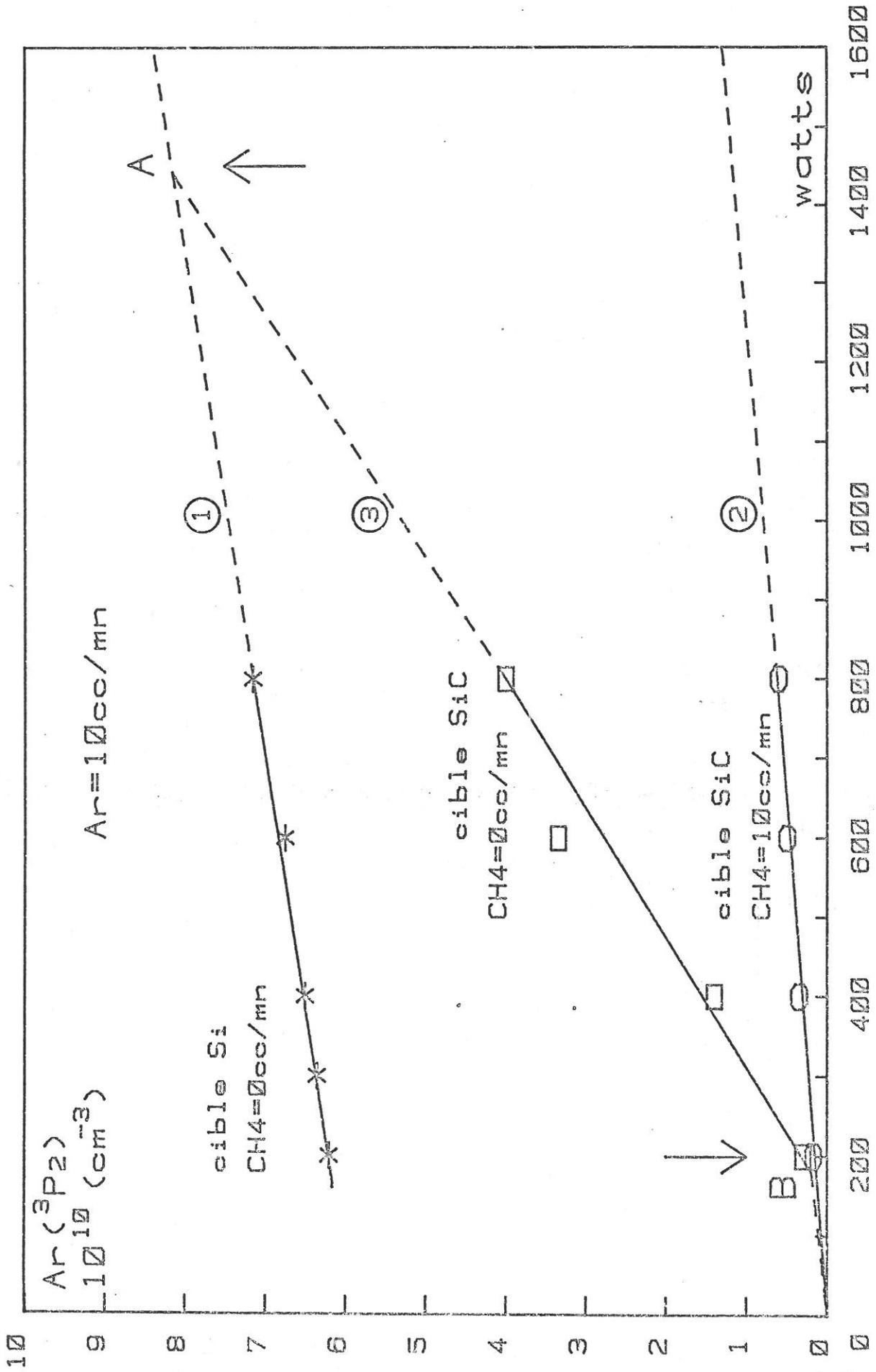


FIGURE II.6.9. - Approximation en fonction de la puissance de la densité des métastables $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ pour différentes surfaces de cible.

II.7. - MISE EN EVIDENCE DES ELECTRONS SECONDAIRES

Afin de mettre en évidence la présence d'électrons secondaires émis par la cible, nous avons visualisé leurs impacts sur des poudres luminescentes (phosphore type P2).

La figure (II.7.1) schématise la méthode utilisée, on y remarque :

- a - la cible de silicium (1)
- b - l'espace sombre (2) occupant $1/4$ de l'espace interélectrodes
- c - le trait fort (3) issu de la cible, traversant l'espace sombre et le plasma représente la limite d'une zone lumineuse très nette due à des particules qui suivent les lignes de champ. Ce phénomène lumineux ne peut être attribué qu'aux électrons secondaires émis par la cible. Les électrons acquièrent de l'énergie dans la chute cathodique en suivant les lignes de champ (4). A la lisière de l'espace sombre (4), ils prennent une trajectoire rectiligne définissant un cône d'émission qui se projette jusqu'à la base de l'enceinte. Les dimensions du cône d'émission sont fonctions des conditions expérimentales et notamment de la pression.
- d - le porte substrat (5) situé à 8 cm de la cible sur lequel est fixé dans un support isolant un fil métallique (6) d'un diamètre de 2 mm, plié en forme d'équerre, servant d'écran entre la source d'électrons et le film de phosphore (7).

e - sous le porte-substrat, un support isolant recouvert d'un film de phosphore (7) sur lequel se projette avec un grand contraste "l'ombre" du fil. La distance entre le fil et le phosphore étant de quelques cm et "l'image" du fil très fine, on conclut que l'excitation du phosphore se fait sous l'impact du flux d'électrons secondaires et non par la lumière du plasma ou des électrons de celui-ci.

f - le cône d'électrons secondaires a une énergie suffisante pour se prolonger jusqu'à la base de l'enceinte (8) et illuminer une couche de phosphore située sur la platine de base à 40 cm de la cible.

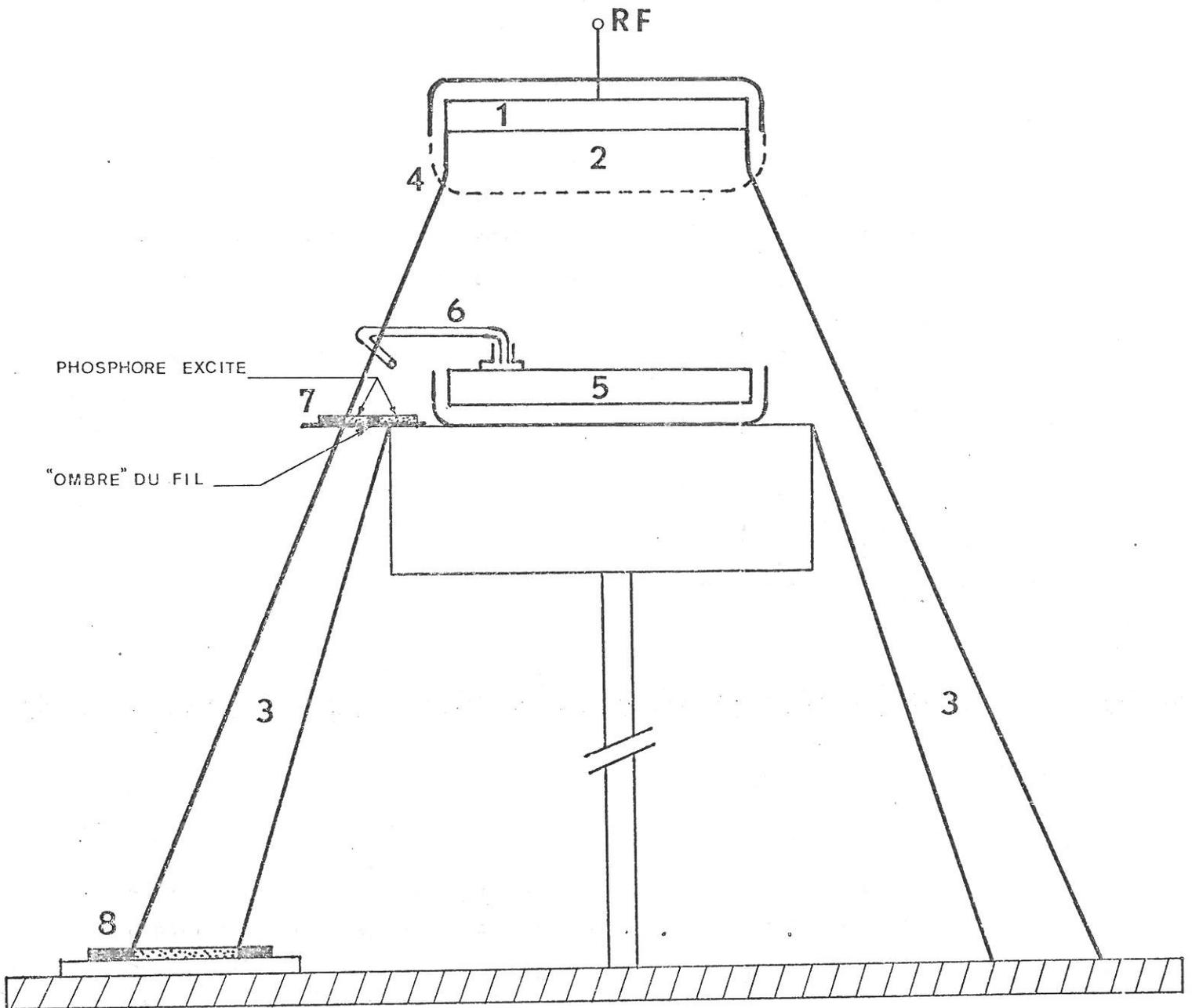
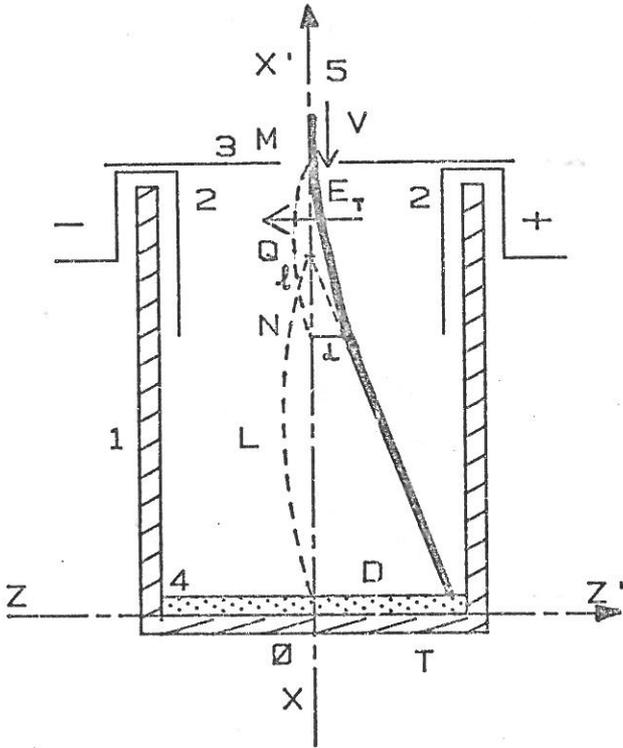


FIGURE II.7.1. - Mise en évidence des électrons secondaires
issus de la cible.

Dans une deuxième étape, pour mesurer l'énergie des électrons secondaires, nous avons utilisé l'action d'un champ électrique transversal \vec{E}_T sur leur trajectoire à l'aide du dispositif réalisé au laboratoire et dont le principe est représenté sur la figure II.7.2 suivante :



- 1-Tube de verre à section carrée
- 2-Plaques de déflection
- 3-Diaphragme
- 4-Ecran recouvert de phosphore
- 5- Faisceau d'électrons secondaires

FIGURE II.7.2.

Le dispositif est réalisé suivant le principe d'un tube cathodique très simplifié où la source d'électrons est ici le faisceau d'électrons secondaires issu de la cible. La mesure sur l'écran de phosphore (4) de la déflection D de "l'image" du diaphragme (3) permet de calculer l'énergie du faisceau.

Un électron du faisceau après avoir traversé le diaphragme avec une vitesse \vec{v} est capté par le champ électrique \vec{E}_T et soumis à partir de M à une force constante $\vec{F} = -e\vec{E}_T$ suivant la direction zz' . Il prend alors dans cette direction un mouvement uniformément accéléré qui obéit à la relation :

$$e \cdot E_T = m_0 \frac{d^2z}{dt^2} \quad (1)$$

$$\text{d'où} \quad z = \frac{1}{2} \frac{e}{m_0} E_T t^2 \quad (2)$$

Suivant M_x , il conserve la vitesse v et continue de se déplacer dans cette direction selon la loi :

$$x = v \cdot t \quad (3)$$

La trajectoire parabolique se détermine en éliminant le temps entre les relations (2) et (3) ; il vient :

$$z = \frac{1}{2} \frac{e}{m_0} \frac{E_T}{v^2} x^2 \quad (4)$$

A partir de N , l'électron quittant l'influence du champ électrique est de nouveau libre et prend un mouvement rectiligne et uniforme dans la direction de la tangente en N à la parabole.

D'après une propriété géométrique de la parabole, la tangente en N rencontre la tangente MO au sommet M en un point Q qui est le milieu de MN .

Si on pose $l = MN$, la déviation d au point N s'écrit :

$$d = \frac{e}{2m_0} \frac{E_T}{v^2} l^2$$

De même, la déviation sur l'écran de phosphore situé à la distance L de Q a pour valeur :

$$D = d \times \frac{2L}{l} = \frac{e}{m_0} \cdot \frac{E_T}{v^2} \cdot l \cdot L \quad (5)$$

La vitesse des électrons au point M s'écrit :

$$v^2 = \frac{e \cdot l \cdot L}{m_0} \times \frac{E_T}{D} \quad (6)$$

d'où l'énergie des électrons secondaires :

$$E_s = \frac{1}{2} \cdot e \cdot l \cdot L \cdot \frac{E_T}{D} \quad (7)$$

La vitesse des électrons au point M est sensiblement égale à celle acquise à la lisière de la gaine. En effet, la chute de potentiel (V_c) se faisant essentiellement dans l'espace sombre (cf. § II.3.1), les électrons acquièrent leur énergie dans cet espace, d'où la relation :

$$e \cdot V_c = \frac{1}{2} m_0 (v_G^2 - v_c^2) \quad (8)$$

où v_G représente la vitesse des électrons à la lisière de l'espace sombre et v_c celle à la sortie de la cible.

En considérant qu'au départ de la cible, la vitesse des électrons v_c est très inférieure à celle acquise dans la gaine, nous aurons :

$$v_G^2 = \frac{2 e V_c}{m_0} \quad (9)$$

En égalant, les équations (6) et (9), il vient :

$$\boxed{v_c = \frac{l \cdot L}{2} \times \frac{E_T}{D}} \quad (10)$$

Nous pouvons comparer ainsi les valeurs mesurées de V_c à la tension d'autopolarisation de la cible.

Après avoir résolu les problèmes d'arcs et de claquages sur les électrodes et optimisé les dimensions du diaphragme du dispositif placé à la base de l'enceinte, nous avons fait les mesures suivantes :

- La tension d'autopolarisation de la cible étant fixée à 1410 v, nous avons mesuré un déplacement de 2 mm de l'image du diaphragme pour un champ électrique de 3880 v.m^{-1} entre les électrodes. D'où l'énergie des électrons secondaires $E_s = 1530 \text{ v}$.

On constate que cette énergie est voisine de la tension d'autopolarisation. Si on considère que cette énergie est acquise dans la gaine (espace sombre), on constate que la tension d'autopolarisation est voisine de la chute cathodique. On démontre ainsi que la tension d'autopolarisation détermine l'énergie des électrons secondaires détectés.

Un des problèmes rencontrés dans l'étude de la formation et des propriétés des couches minces préparées par pulvérisation cathodique est le manque de connaissances quantitatives sur la nature, l'énergie et le rôle des particules frappant le substrat pendant la croissance des couches. Les études à ce sujet font appel à des analyseurs de masse ou d'énergie performants (19) (20) (21).

A l'aide d'un dispositif simple réalisé au laboratoire, nous avons démontré que les électrons secondaires issus de la cible de silicium acquièrent leur énergie dans la chute cathodique et donc que la mesure de la tension d'autopolarisation de la cible permet de déterminer leur énergie.

Le bombardement permanent du substrat par le flux d'électrons secondaires énergétiques a pour conséquence de créer de façon incontrôlable des défauts dans les couches en cours de croissance. L'accumulation de ces défauts dégrade les propriétés électroniques des couches et réduit les performances des dispositifs notamment au niveau des interfaces.

De plus, sous l'impact du flux d'électrons la température du substrat s'élève de façon importante ce qui influence la nucléation et la croissance des couches minces.

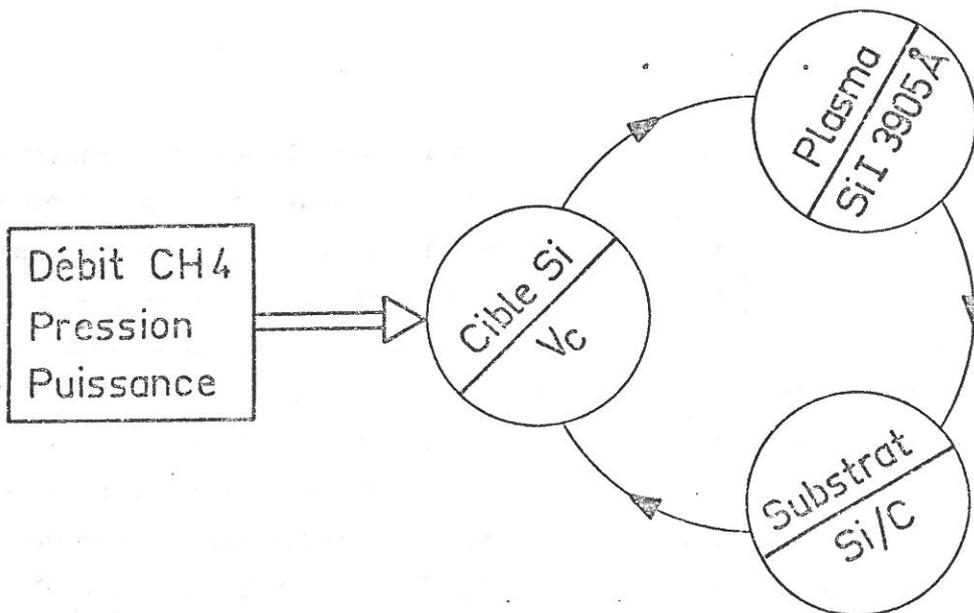
BALL(22) a démontré que près de 40 % de la puissance totale appliquée est dissipée sur l'anode par des électrons secondaires. Pour contrôler partiellement l'effet thermique, nous avons toujours utilisé un refroidissement du substrat par circulation d'eau.

Enfin, en pulvérisation cathodique réactive, notre dispositif, en détectant une variation de l'énergie des électrons secondaires ou d'une manière plus simple de la tension d'autopolarisation liée à la modification de la nature de la surface de la cible, pourrait permettre par exemple de déterminer un temps de prépulvérisation.

II.8. - CONCLUSION

Dans un plasma réactif de dépôts de couches minces, il est souvent difficile de connaître et de séparer l'influence de la cible, du plasma et du substrat sur la composition des couches déposées. Les mesures de spectroscopie que nous avons entreprises sur deux plasmas de pulvérisation réactive (Ar - H₂ et Ar - CH₄) ont permis de révéler des phénomènes d'ordre général à ces techniques de dépôts de couches minces en reliant des grandeurs physiques du plasma à la nature des électrodes.

- Dans un mélange Ar-CH₄, nous avons mis en évidence une modification de la nature de la surface de la cible en fonction du débit de CH₄. Ce phénomène résulte d'une compétition, sur la surface de la cible, entre la vitesse d'érosion due au bombardement des ions d'argon et la vitesse de carburation due à la dissociation du méthane. Le changement de nature de la surface de la cible a été mis en évidence expérimentalement par des mesures électriques (tension d'autopolarisation de la cible), par des mesures spectroscopiques (raies d'émission, densité des métastables Ar(³P₂) et par la mesure de la composition des couches minces déposées. Nous avons pu déterminer que toutes ces mesures sont étroitement liées les unes par rapport aux autres et montrer qu'elles pourraient permettre le pilotage du dépôt des couches minces. Le schéma suivant en résume le principe :



En effet, en ajustant au cours du dépôt la tension d'autopolarisation (V_c) de la cible et par exemple l'intensité d'une raie d'émission ($\text{SiI}3905\text{\AA}$) (par le débit de méthane, la pression et la puissance), il est possible de contrôler la concentration du carbone (Si/C) dans les couches de a -
Si : CH.

On relie ainsi une grandeur physique du plasma à la nature et à la composition des couches minces déposées.

Ces résultats ont trouvé une application concrète sur différents plasmas du laboratoire car ils sont généraux à la pulvérisation cathodique réactive.

- Le profil de la raie H_α de la série de Balmer ne permet pas de faire une mesure directe de son intensité. En effet, celle-ci est formée de deux composantes : une composante étroite et une composante large. Nous avons démontré dans un mélange Ar-H₂ que la composante étroite est due à l'excitation de l'hydrogène dans le plasma alors que la composante large est due à l'excitation de l'hydrogène pulvérisé de la surface de la cible. On montrera au chapitre (IV.2) qu'il est possible de relier l'intensité de la composante large au rapport des liaisons SiH/SiH_2 dans les couches déposées. Dans ce mélange, le domaine des pressions et des débits que nous avons étudié n'induit qu'une faible variation de V_c et de l'intensité des raies d'émissions.
- Par des mesures d'impact sur des films de phosphore (Cf. § II.7), nous avons mis en évidence la présence d'électrons secondaires émis par la cible. Ces électrons sont très énergétiques (1 à 2 keV). Ce sont certainement eux qui excitent le plasma dans l'espace sombre de Faraday comme nous l'avons constaté pour l'argon et l'hydrogène (Cf. § II.5.3). Les électrons secondaires irradient la surface des couches en cours de dépôt, ils dégradent ainsi les performances des composants en couches minces et en particulier ne permettent pas d'obtenir de bons interfaces dans les transistors en couches minces.

. L'émission de ces électrons est inhérente au principe même de la pulvérisation cathodique et bien que différents artifices aient pu être cités dans la littérature, leur énergie reste peu contrôlable. Ceci nous a conduits à étudier dans la deuxième partie de ce travail, la décomposition du silane en phase vapeur assistée par plasma et le dépôt de couches minces de a - Si : H dans une décharge où l'énergie des électrons est plus faible.

III - DEPOT EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA

III.1. - INTRODUCTION

Nous avons vu dans la première partie de ce document que l'irradiation des couches en cours de dépôt par les électrons secondaires de la décharge est un facteur pénalisant pour les techniques de pulvérisation cathodique.

L'accumulation des défauts qui en résulte dégrade la qualité des interfaces des dispositifs et limite notamment les performances des transistors en films minces.

Pour s'affranchir de ce phénomène peu contrôlable, des techniques de dépôt utilisant des plasmas de plus faible énergie ont été recherchées.

Dans la deuxième partie du document, nous allons étudier la dissociation du silane (SiH_4) et le dépôt de couches minces de a-Si:H obtenu en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Cette technique de dépôt permet d'obtenir un matériau semi-conducteur avec moins de défauts et possédant les propriétés requises à la réalisation d'un transistor. Ce matériau peut être produit à faible coût car sa fabrication fait appel à des équipements communs à la filière des circuits intégrés et du solaire. Il est insensible à la nature du substrat et, peut être déposé à une vitesse supérieure à 150 Å/min sur de grandes surfaces ce qui permet d'envisager la réalisation de dispositifs de grandes surfaces du type écran plat.

La méthode de dépôt du a-Si:H en phase vapeur assisté par plasma a été mise en oeuvre en utilisant le même appareillage qu'en pulvérisation cathodique, mais en adaptant un porte-substrat chauffant pouvant atteindre une température de surface de 300° C. Suivant la référence (23) les propriétés optiques, électriques et la structure des dépôts sont améliorées lorsque la masse atomique du gaz inerte de dilution est la plus faible. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier un mélange de gaz composé de 5 % de SiH_4 dilué dans de l'hélium.

III.2. - VARIATION DE LA LUMIERE TOTALE ENTRE CIBLE ET SUBSTRAT

En étudiant la variation de l'émission totale intégrée du plasma entre la cible et le substrat, nous allons déterminer en fonction des conditions expérimentales, les domaines de fonctionnement où la décharge est en régime stable. Quatre paramètres principaux ont été étudiés : la pression, le débit du gaz, la puissance de la décharge et la température du substrat.

- Pour obtenir une décharge comparable à celle étudiée en pulvérisation cathodique et profiter de l'acquis de cette étude, nous avons choisi d'étudier le domaine des pressions (20-55 m Torr) qui conduit à une décharge ayant un espace sombre marqué.

Pour des pressions inférieures à 20 m Torr, l'espace sombre touche le porte-substrat, le régime de la décharge est alors modifié mais reste stable même à forte puissance (> 300 w). Bien que ces conditions conduisent à des dépôts d'épaisseurs homogènes, nous avons choisi d'étudier le plasma à des pressions supérieures à 20 m Torr.

- L'influence du débit du gaz réactif a été étudiée entre 50 et 200 CC/mn. Le groupe à vide conserve une vitesse de pompage constante pour ces valeurs.
- Les meilleures propriétés électriques du a-Si:H (liaisons SiH₂ minimisées) sont obtenues dans des décharges de faibles puissances et à des températures de dépôt voisines de 250° C (24). Nous avons donc étudié l'influence de la puissance de la décharge entre 5 et 100 W et de la température du substrat entre l'ambiante et 300° C.

La variation de la tension d'autopolarisation de la cible V_c en fonction du débit et de la puissance est donnée sur les figures (III.2.1.) et (III.2.2.). Elle reste constante dans le domaine de pression et de température étudié.

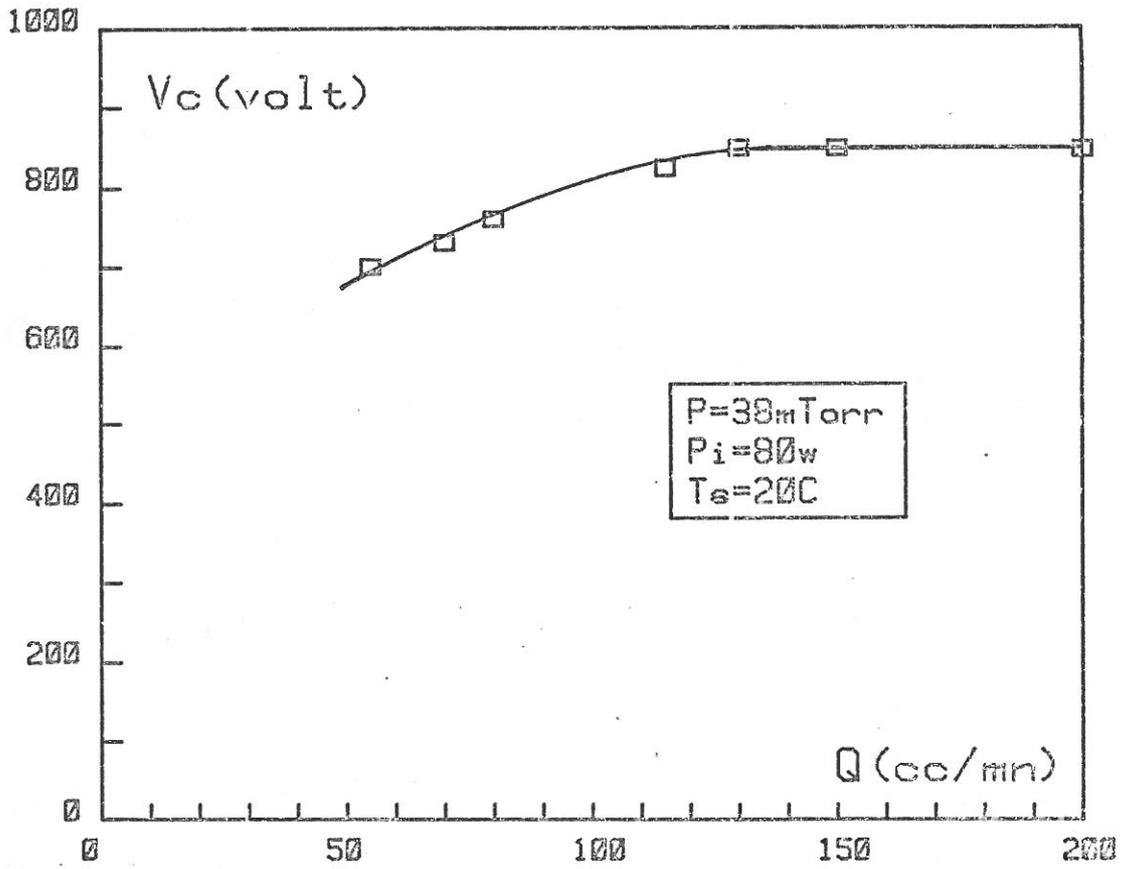


FIGURE III.2.1. - Variation de la tension d'autopolarisation de la cible en fonction du débit.

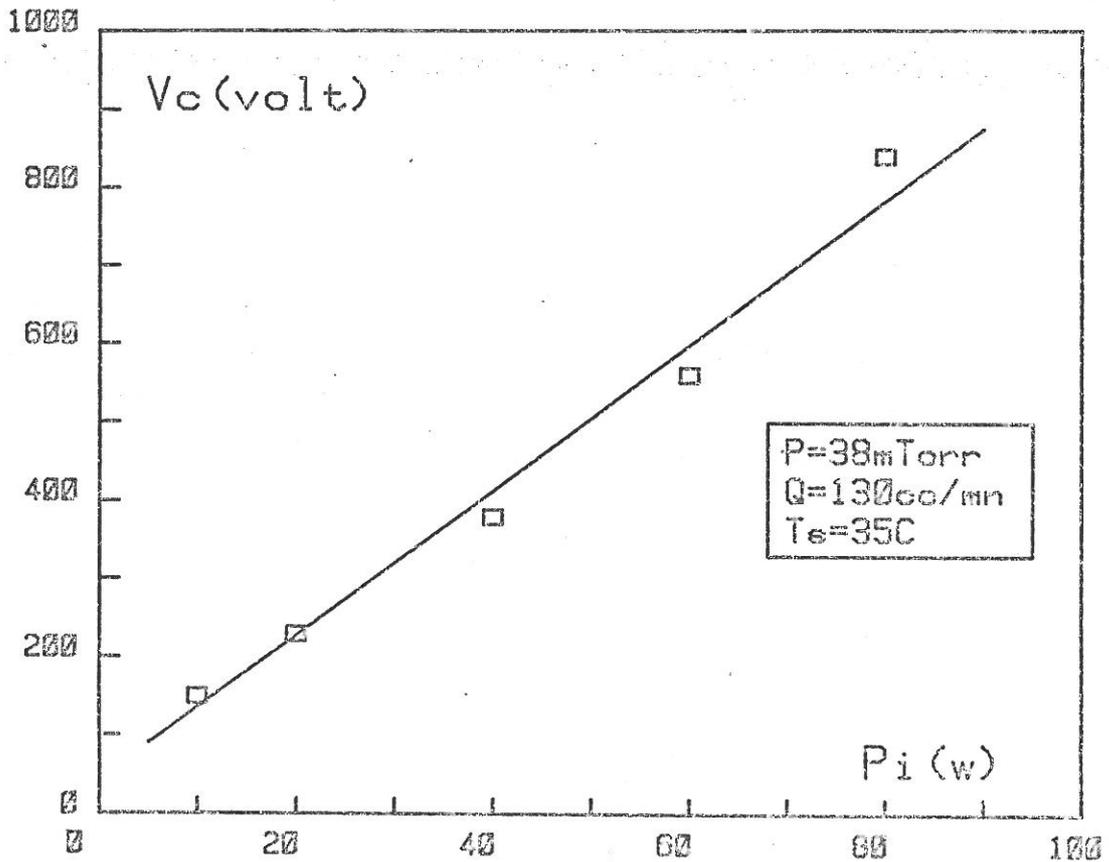


FIGURE III.2.2. - Variation de la tension d'autopolarisation de la cible en fonction de la puissance.

III.2.1. - Influence de la température du substrat

La variation de l'intensité totale intégrée émise par le plasma entre la cible et le substrat est représentée pour différentes températures de substrat sur la figure (III.2.3.). On y remarque comme en pulvérisation cathodique, deux zones d'intensités différentes correspondant à l'espace sombre de Faraday (ES) près de la cible, et à la lueur négative (LN) près du substrat. On note également l'existence d'une décroissance lumineuse caractérisant une gaine au voisinage du substrat, le signal est coupé plus vite (point A) que celui d'une source d'intensité lumineuse constante servant de référence (point B). Cette gaine n'a jamais été observée dans les plasmas de pulvérisation que nous avons étudiés (cf. II.4.1.).

Lorsqu'on élève la température du substrat, la dimension de la gaine reste constante. Par contre la variation d'intensité entre la cible et le substrat est fortement modifiée. Ainsi, lorsque la température du substrat passe de 20° C à 160° C, l'intensité lumineuse reste constante dans ES, mais croît dans LN. Au-delà du seuil de 160° C le régime de la décharge est modifié, l'intensité reste constante dans LN, et on observe une diminution de la longueur de l'espace sombre avec la température. Nous n'avons pu donner d'explication précise sur l'origine de ces variations, mais nous en avons mesuré les conséquences sur les caractéristiques du plasma et les propriétés des couches. On montrera au chapitre (IV.3.1.1.) que la température du substrat représente le paramètre le plus sensible pour contrôler le rapport des liaisons Si:H/Si:H₂ dans les couches. Pour analyser le plasma au voisinage de la gaine située au-dessus du substrat, nous avons déterminé 3 nouveaux plans de visée situés respectivement à 12 mm (position X), 27 mm (position Y), 38 mm (position Z) de la cible, la distance inter électrodes étant de 42 mm. La position (X) caractérise l'espace sombre, la position (Y) la lueur négative, et la position (Z) le début de la gaine du substrat.

III.2.2. - Influence de la puissance

La figure (III.2.4.) montre l'influence de la puissance sur la variation de l'intensité totale intégrée du plasma. La dimension de l'espace sombre croît avec la puissance, mais conjointement apparaît à la limite de ES et LN une zone plus intense. Cette zone particulière croît avec la pression mais disparaît à température ambiante.

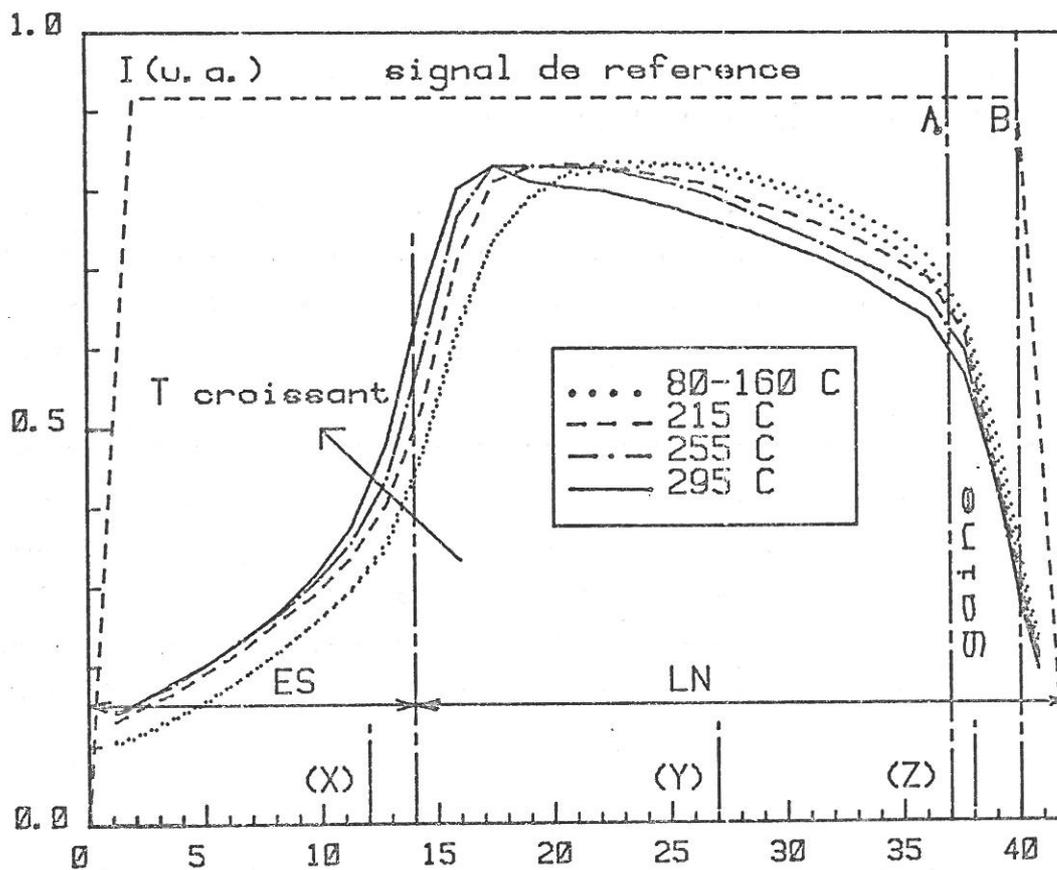


FIGURE III.2.3. - Intensité lumineuse émise par le plasma entre la cible et le substrat pour différentes températures - 20 watts - 38 m Torr - 130 cc/mn.

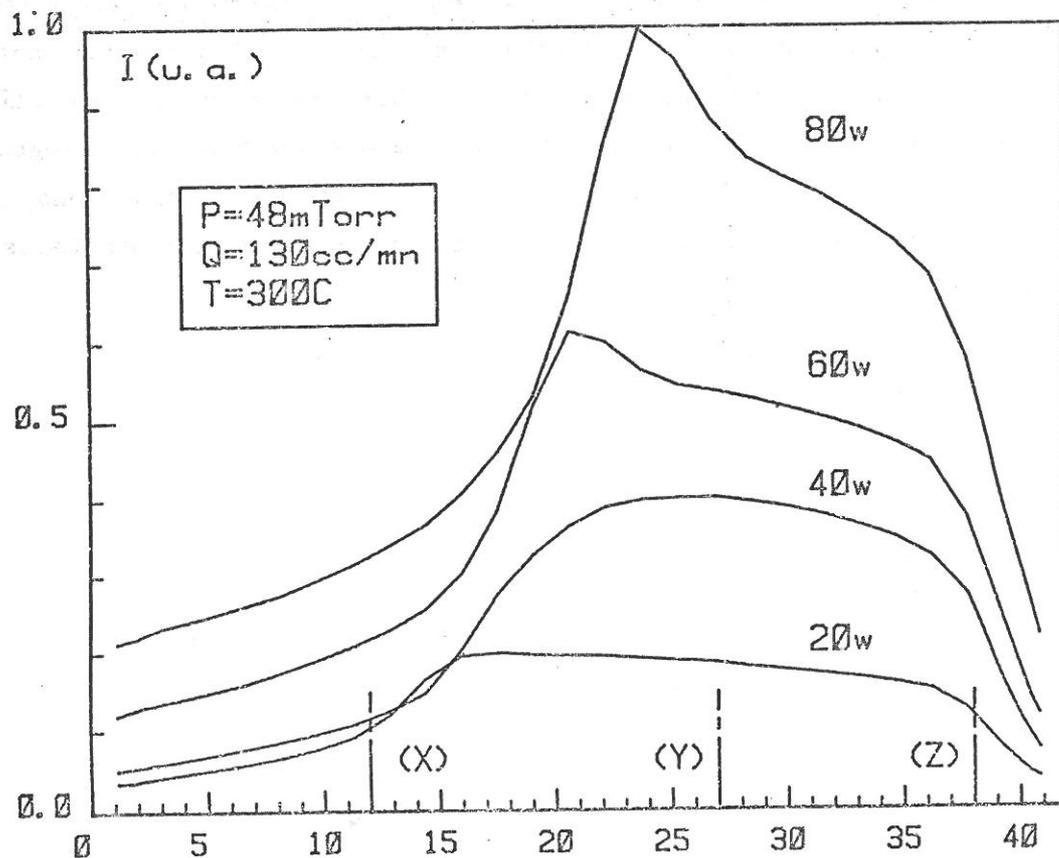


FIGURE III.2.4. - Intensité lumineuse émise par le plasma entre les électrodes pour différentes puissances.

III.2.3. - Influence de la pression

Lorsque le substrat est à la température ambiante, l'intensité totale intégrée du plasma en fonction de la pression reste constante dans LN Figure (III.2.5.) . En revanche lorsque le substrat est porté à une température de 285° C Figure (III.2.6.) l'intensité décroît rapidement lorsque la pression diminue. L'effet de la température du substrat est donc d'autant plus important que la pression est faible. Ceci est un résultat important pour la fabrication des couches car il démontre qu'il est possible d'abaisser la température de dépôt en diminuant la pression. Toutefois comme la vitesse de dépôt est proportionnelle à la pression, il faut établir un compromis entre pression et température de substrat pour minimiser le temps de dépôt.

III.2.4. - Influence du débit

Contrairement à la pression, le débit du gaz entretenant la décharge est un paramètre généralement peu exploré. Nous montrons son influence sur la figure (III.2.7.) pour une pression de 38 m Torr. Indépendamment de la température du substrat, l'intensité totale intégrée est d'autant plus grande que le débit est faible, ceci fait à nouveau apparaître la notion de temps de séjour définie au paragraphe (II.3.2.1.) . La figure (III.2.8.) montre pour les 3 positions (X), (Y), (Z) une variation linéaire de l'intensité en fonction du temps de séjour (τ).

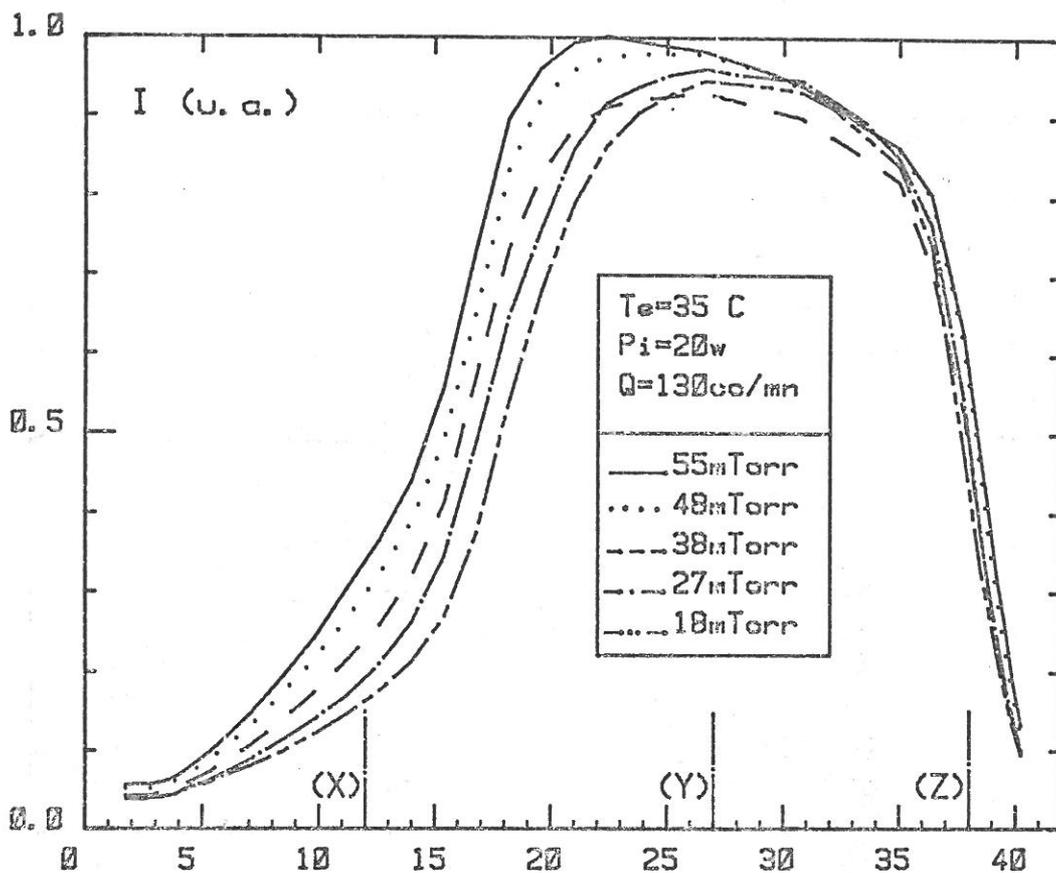


FIGURE III.2.5. - Intensité lumineuse émise par le plasma entre les électrodes pour différentes pressions - $T = 35^\circ\text{C}$

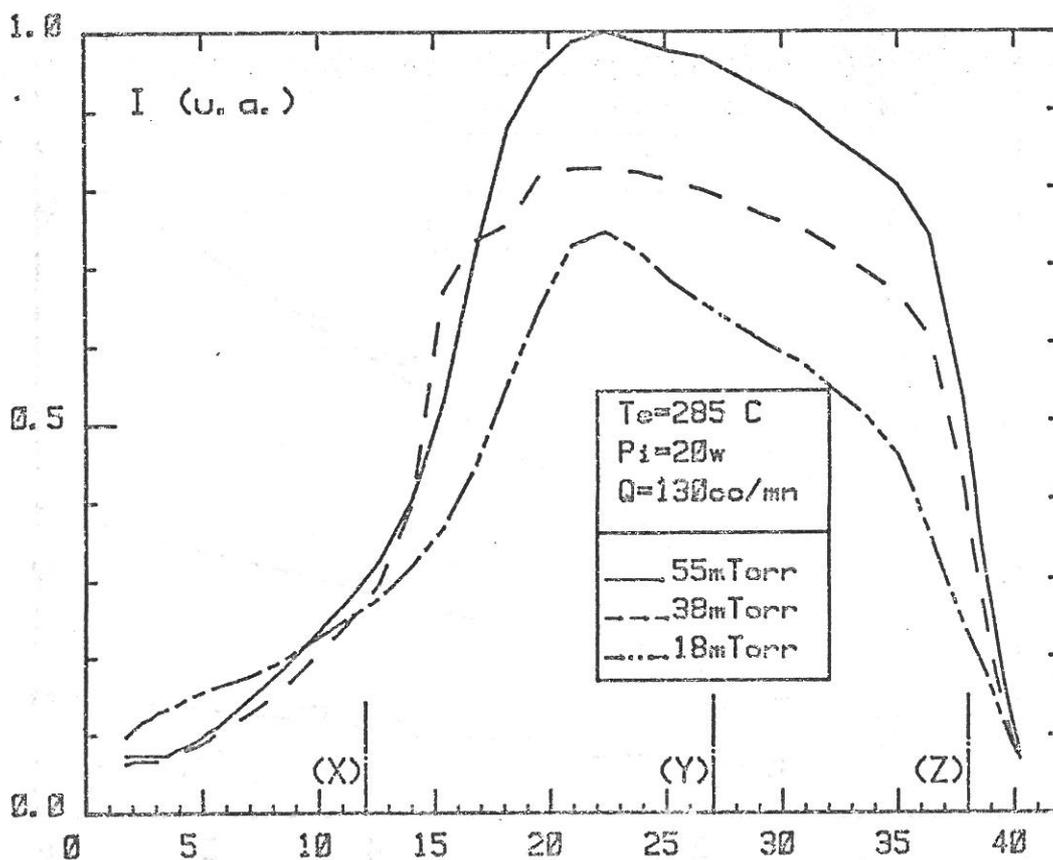


FIGURE III.2.6. - Intensité lumineuse émise par le plasma entre les électrodes pour différentes pressions - $T = 285^\circ\text{C}$.

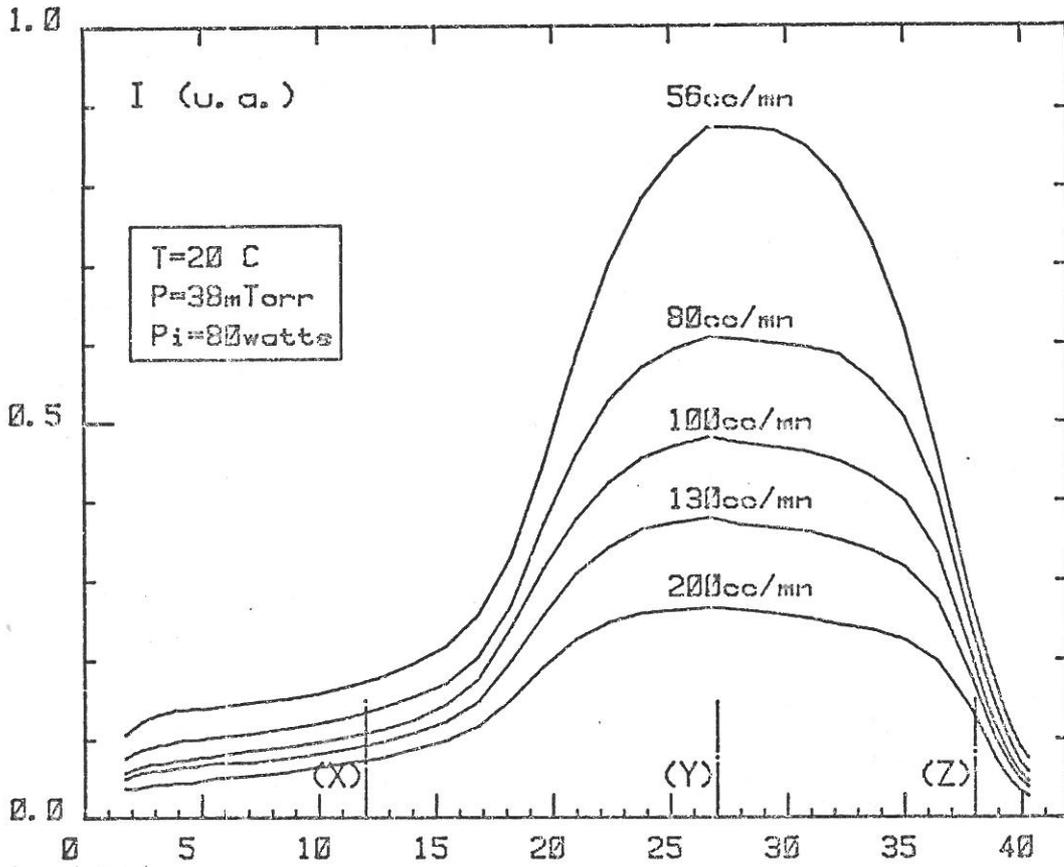


FIGURE III.2.7. - Intensité lumineuse émise par le plasma entre les électrodes pour différents débits.

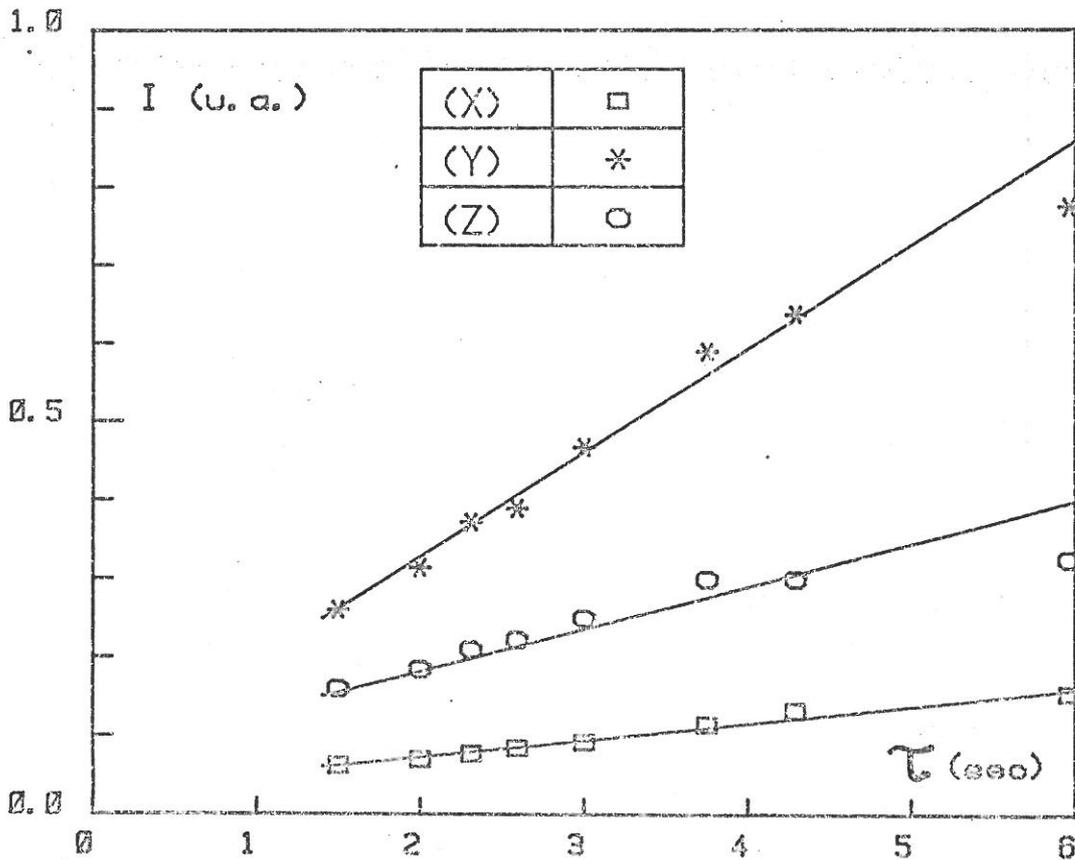


FIGURE III.2.8. - Variation de l'intensité lumineuse du plasma en fonction du temps de séjour.

III.3. - VARIATION DE L'INTENSITE DES RAIES D'EMISSION

L'étude spectroscopique des plasmas He - SiH₄ du type PECVD révèle notamment la présence des raies caractérisant les états excités suivants :

	Raies -λ(Å)-	Transitions
He	5015	1s - 1p _o
He	5875	3p _o - 3d
Si	3905	1s - 1p _o
Si ⁺	6347	2s - 2p _o
SiH	4142	A ² Δ - X ² Π (bande 0-0) Q1
H _α	6562	n (3 → 2)
H _β	4861	n (4 → 2)
H _γ	4340	n (5 → 2)
H _ε	3970	n (7 → 2)

Sur les figures (III.3.1.) et (III.3.2.) nous donnons pour une puissance de 20 w, une pression de 38 m Torr et un débit de 130 cc/mn, la variation entre la cible et le substrat des intensités normalisées des raies d'émission HeI (5015 Å), HeI (5875 Å), SiI (3905 Å), SiH (4142 Å) et des raies d'hydrogène H_α et H_β de la série de Balmer.

- Pour une température de substrat de 20° C, on observe dans LN une variation sensiblement identique pour toutes les raies, sans qu'il apparaisse de variations particulières dans la gaine proche du substrat. En revanche dans l'E.S., on note une variation différente pour chaque raie sauf pour les raies d'hydrogène qui suivent précisément la variation de l'intensité totale intégrée.
- Lorsque le substrat est porté à une température de 300° C on mesure pour toutes les raies la même variation caractéristique avec cette température, comme déterminée précédemment en lumière totale.

Bien que le rapport des liaisons Si:H / Si:H₂ dans les couches décroît rapidement avec la température du substrat (cf. IV.3.1.1.), les raies étudiées, et notamment la raie SiH (4142 Å) ne révèlent pas de variation particulière au voisinage du substrat et ne peuvent donc pas être corrélées à la composition des dépôts dans cette zone du plasma.

En première approximation on peut donc considérer que la variation de l'ensemble des raies est semblable. Nous ferons au chapitre suivant une étude précise de la variation d'intensité des différentes raies d'hélium qui permettra de relier leurs intensités aux sections efficaces d'excitation.

On présente sur les figures (III.3.3.) et (III.3.4.) les résultats obtenus pour une puissance de 80 w. A cette puissance l'intensité de la raie ionique Si II (6347 Å) est importante, elle croît rapidement au voisinage de la cible montrant ainsi un effet possible de pulvérisation. Ceci est confirmé par la variation de la raie SiI(3905 Å) dont l'intensité normalisée au voisinage de la cible est supérieure à celle de l'ensemble des autres raies. A 80 w on mesure ainsi le silicium résultant de la pulvérisation de la cible, et celui de la décomposition du silane. Dans ces décharges on admet généralement que la nature de la cible est sans effet sur la qualité des dépôts, ces mesures montrent en fait l'importance de sa nature et de sa qualité si l'on recherche une vitesse de dépôt maximum en augmentant la puissance de la décharge.

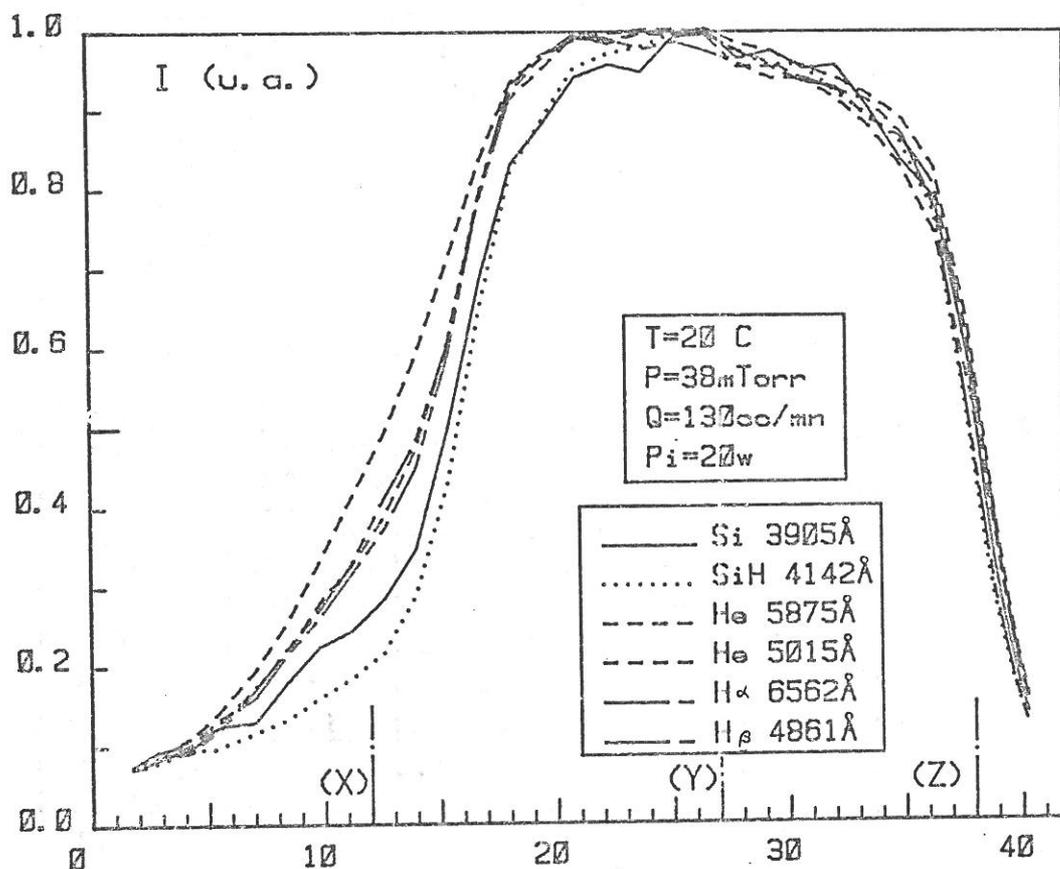


FIGURE III.3.1. - Variation de l'intensité normalisée de différentes raies d'émission entre la cible et le substrat - T = 20° C.

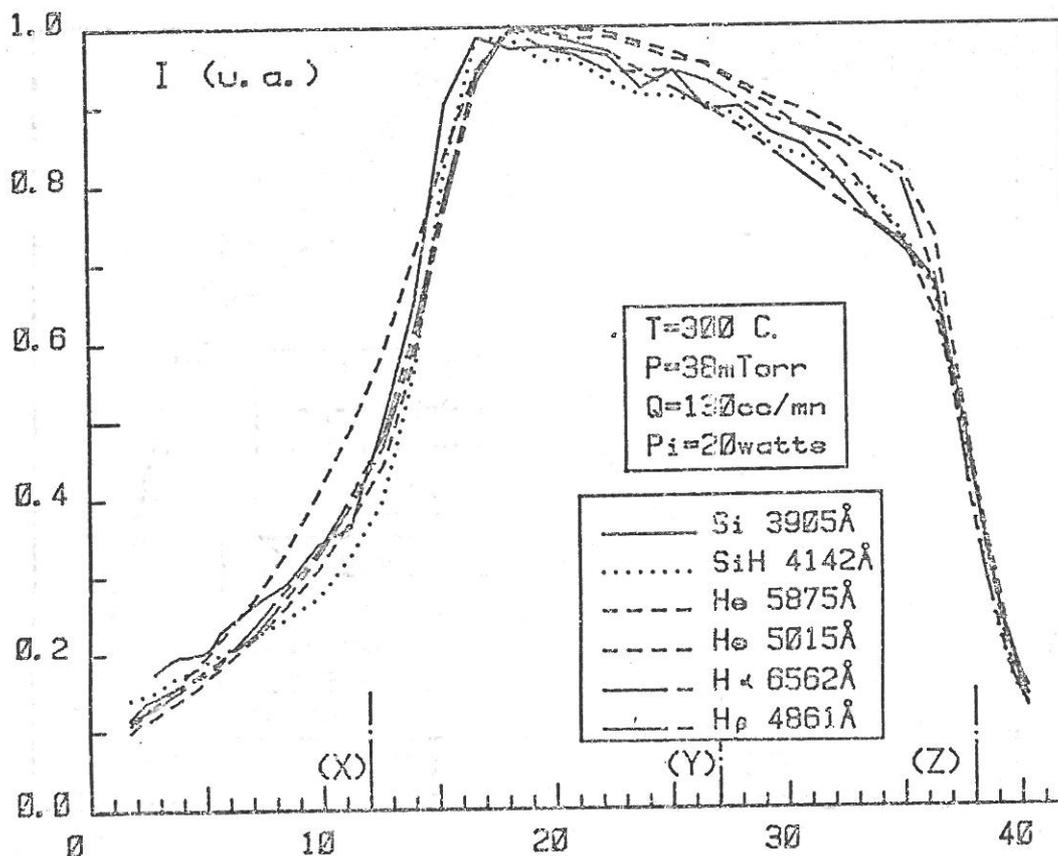


FIGURE III.3.2. - Variation de l'intensité normalisée de différentes raies d'émission entre la cible et le substrat - T = 300° C

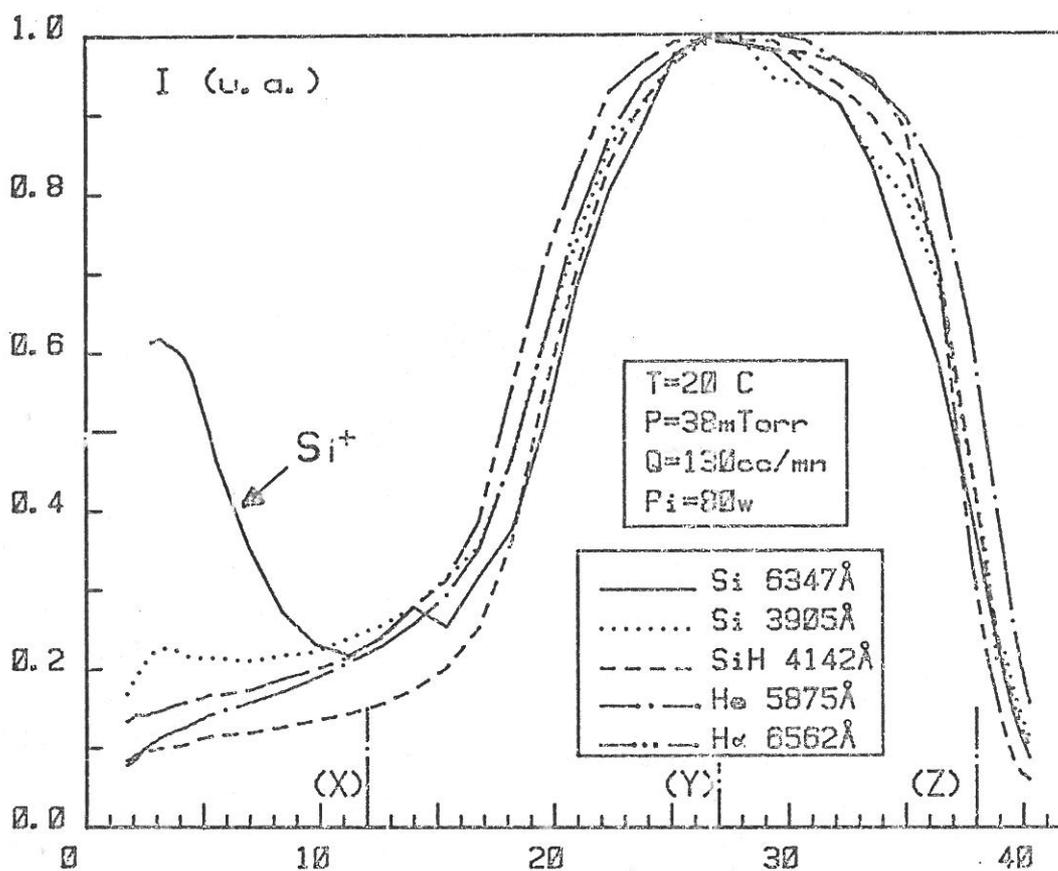


FIGURE III.3.3. - Mise en évidence de la pulvérisation de la cible par la variation de la raie SiII (6347 Å) - T = 20° C

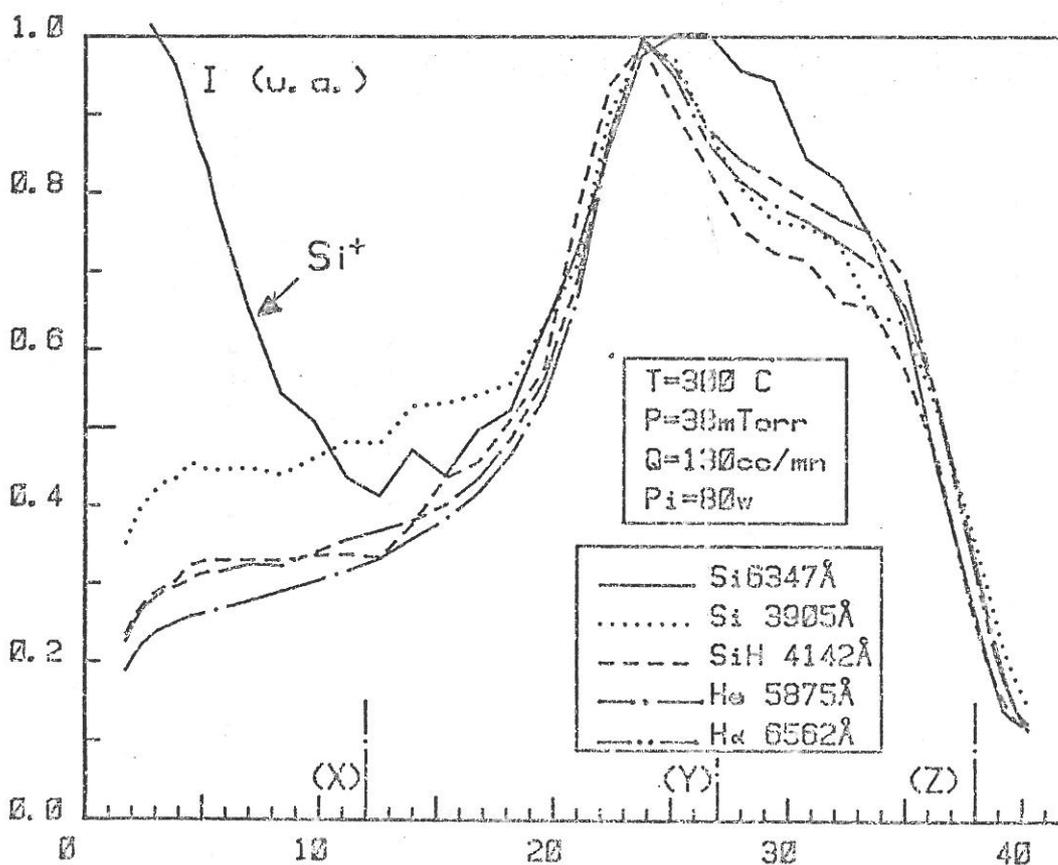


FIGURE III.3.4. - Mise en évidence de la pulvérisation de la cible par la variation de la raie SiII (6347 Å) - T = 300° C

III.4. - ETUDE DES ETATS EXCITES DE L'HELIUM

III.4.1. - Intensité lumineuse entre cible et substrat - relation avec le coefficient d'excitation électronique

Le bilan cinétique des états excités est explicité dans l'annexe 1. Une analyse fine de la variation d'intensité des raies d'hélium entre la cible et le substrat montre une variation différente des raies singulets et triplets. Comme le montre la figure (III.4.1.), on observe des variations très distinctes pour de fortes puissances ($P_i = 80 \text{ w}$) et des pressions élevées ($P = 48 \text{ m Torr}$). Ces conditions ne permettent pas d'obtenir des couches minces ayant de bonnes propriétés électriques, mais démontrent de manière significative les deux types de variations des raies singulets et triplets. Pour des puissances et des pressions plus faibles, on observe le même type de variation mais avec des différences moins importantes.

Dans des conditions expérimentales proches de celles utilisées pour la fabrication des couches minces de a - Si:H nous donnons figure (III.4.2.) les variations entre cible et substrat des raies HeI (5015 Å) et HeI (5875 Å) correspondant aux transitions ($1S - 1Po$) et ($3Po - 3D$). Le rapport de leurs intensités est donné sur la figure (III.4.3.), il est croissant dans l'espace sombre, et reste sensiblement constant dans la lueur négative.

Nous allons chercher à déterminer si à la variation de ce rapport correspond une variation de l'énergie des électrons. Comme indiqué dans l'annexe 1, les intensités des raies d'hélium s'écrivent comme suit :

$$I_{(5015)} = C_{5015} \cdot h \nu_{5015} \cdot n_e k_{5015} \cdot [H_e] \cdot \frac{A_{5015}}{\Sigma A_{5015}} \quad (1)$$

et

$$I_{(5875)} = C_{5875} \cdot h \nu_{5875} \cdot n_e k_{5875} \cdot [H_e] \cdot \frac{A_{5875}}{\Sigma A_{5875}} \quad (2)$$

$\Sigma A_{(\lambda)}$ représente la somme (tabulée) des probabilités de transition des raies issues du niveau considéré. En tenant compte du piégeage de la raie de résonance He (537 Å) ($1s3p(1p) \rightarrow 1^1S$) nous prendrons pour le niveau $1P_0$: $\Sigma A = 0,136 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$ et pour le niveau $3D$: $\Sigma A = 0,706 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$. Les raies étudiées se situant à des fréquences voisines nous avons $\nu_{5015} \sim \nu_{5875}$, et $h \nu_{5015} \sim h \nu_{5875}$

(3)

Le rapport des intensités s'écrit :

$$\frac{I(5015)}{I(5875)} \approx \frac{k(5015)}{k(5875)}$$

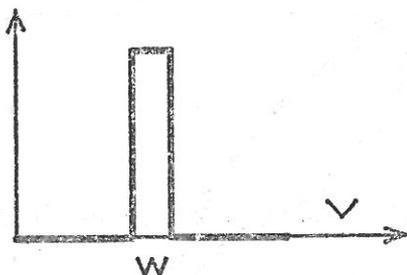
Les constantes de réaction k ont été calculées en annexe 1, en considérant dans un premier temps que la fonction de distribution en énergie des électrons est Maxwellienne. C'est approximativement le cas pour les électrons thermalisés dans la lueur négative. Puis comme nous avons démontré en pulvérisation cathodique (cf. § II.7.) que les électrons secondaires prennent une énergie égale à la chute cathodique, nous considérons le cas d'une fonction de distribution monocinétique.

Nous avons étudié la variation de l'expression analytique du rapport $k(5015) / k(5875)$ à l'aide d'un calculateur. Pour une distribution Maxwellienne, sa variation croissante représentée sur la figure (III.4.4.) en fonction de l'énergie des électrons permet de conclure qu'à une augmentation de ce rapport correspond une augmentation de l'énergie des électrons. La mesure du rapport des intensités lumineuses $I(5015) / I(5875)$ révèle donc la variation d'énergie des électrons thermalisés de la décharge.

Le tableau suivant donne pour les trois positions (X), (Y) et (Z), les températures électroniques déterminées à partir des figures (III.4.3.) et (III.4.4.) pour une température de substrat de 20° C.

	$\frac{I(5015)}{I(5875)}$	T eV
Position (X)	3,6 - 4,6	5 - 8
Position (Y)	3,5 - 3,8	5 - 6
Position (Z)	3 - 4	< 6,5

Nous avons voulu également considérer le cas où la fonction de distribution des électrons n'est plus une fonction de Maxwell mais un faisceau d'électrons issu de la cible et défini par la fonction de Dirac :



$$\int \delta(\omega) d\omega = 1$$

Dans ce cas, la constante de réaction k s'écrit :

$$k = \sigma \cdot \omega$$

Le rapport des constantes de réaction s'écrit alors :

$$\frac{k(5015)}{k(5875)} = \frac{\sigma(5015)}{\sigma(5875)}$$

En approximant les sections efficaces comme précédemment (annexe 1 - figure A.1.6.), nous avons reporté la variation de leur rapport sur la figure (III.4.5.). Nous déterminons pour les trois positions (X), (Y) et (Z) une énergie des électrons comprise entre 35 et 40 eV.

Dans l'espace sombre, on peut considérer que le faisceau d'électrons secondaires issu de la cible n'a pu produire que peu d'électrons thermalisés, aussi le rapport des intensités des raies de l'hélium caractériserait des électrons assez énergétiques, autour de 40 eV. Dans la lueur négative, la dégradation en énergie du faisceau s'est produite et les électrons "maxwellionnés" sont suffisamment nombreux pour exciter le gaz réactif. Le rapport de l'intensité des raies d'hélium indique alors des températures de 5 - 6 eV.

Dans l'espace sombre, l'énergie de 40 eV trouvée pour les électrons qui excitent l'hélium est inférieure à l'énergie attendue pour le faisceau d'électrons secondaires (200 eV à la lisière de E.S.) (cf. figure III.2.2.). Cet espace sombre apparaît ainsi comme un milieu complexe contenant différents groupes d'électrons énergétiques.

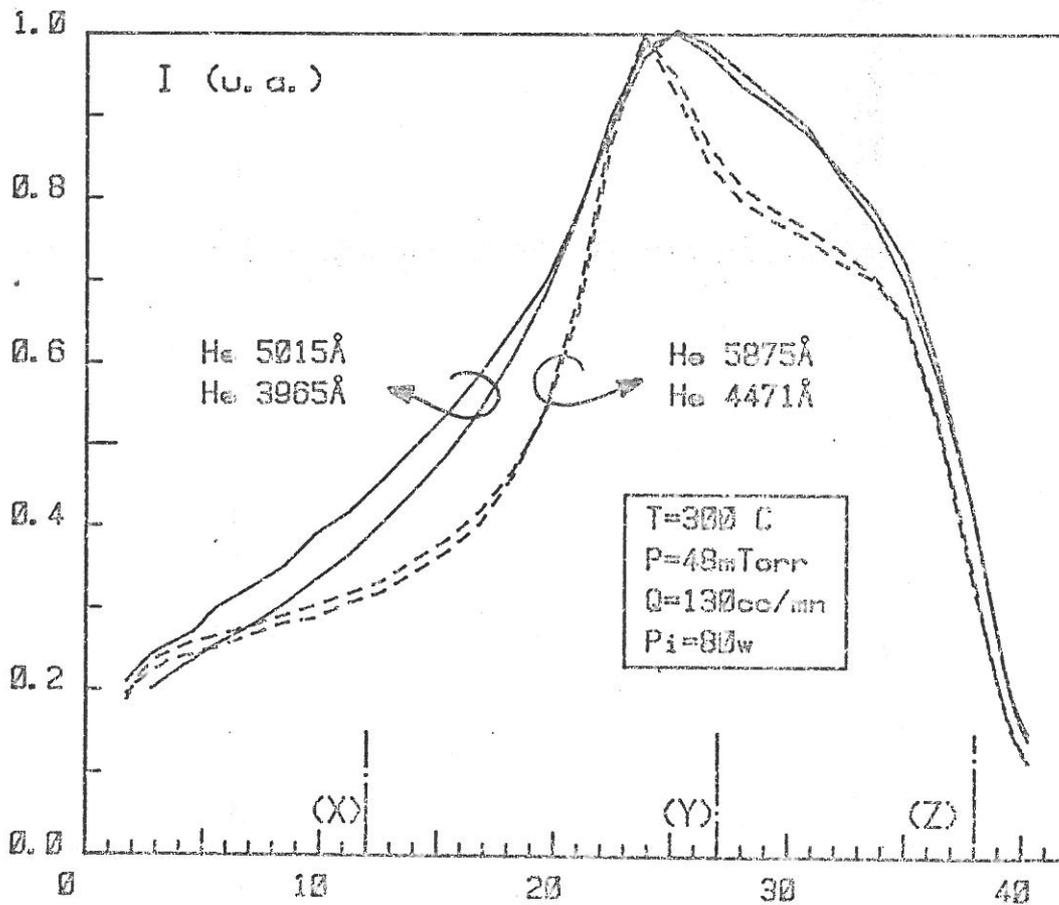


FIGURE III.4.1. - Variation de l'intensité de différentes raies d'émission d'hélium entre la cible et le substrat.

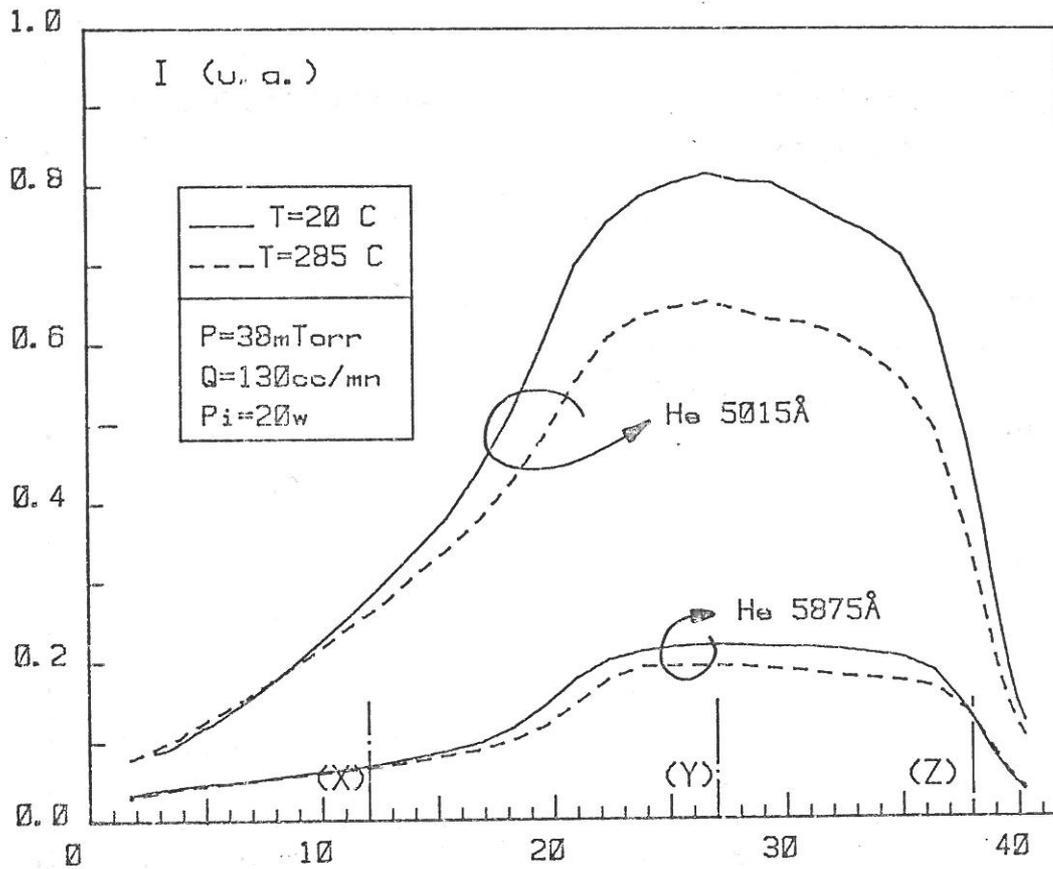


FIGURE III.4.2. - Variation de l'intensité des raies HeI (5015 Å) et HeI (5875 Å) entre la cible et le substrat

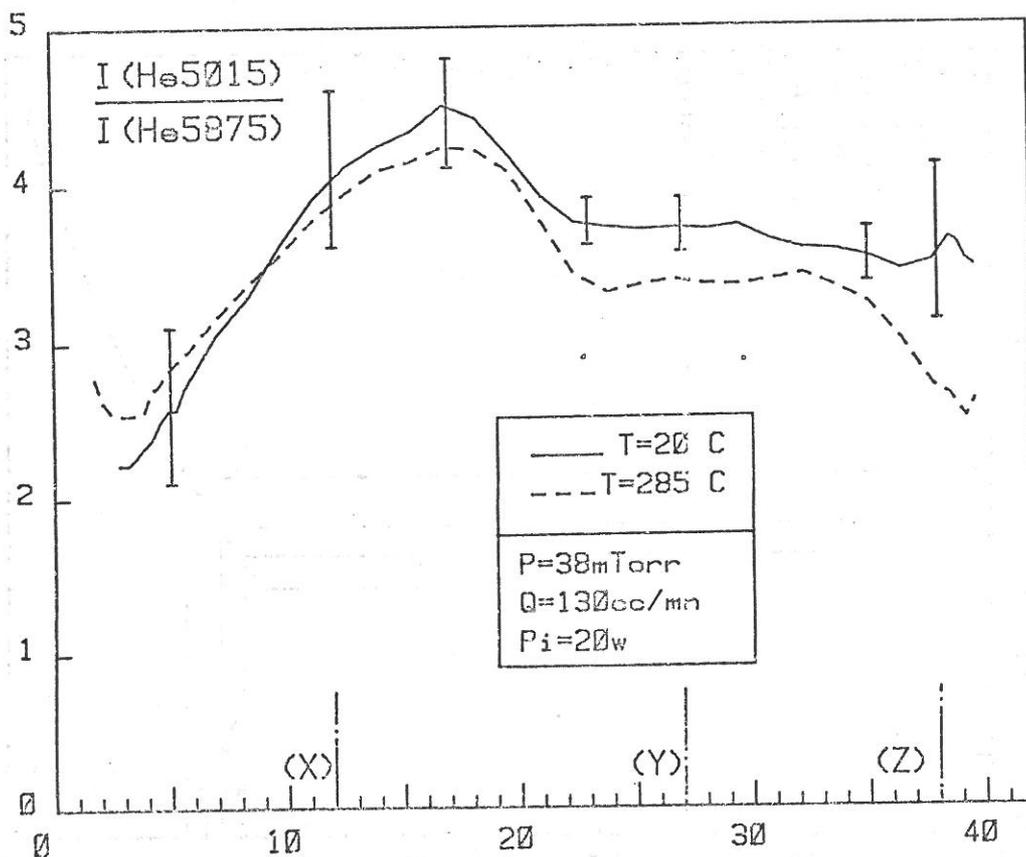


FIGURE III.4.3. - Variation du rapport de l'intensité des raies HeI (5015 Å) et HeI (5875 Å) entre la cible et le substrat.

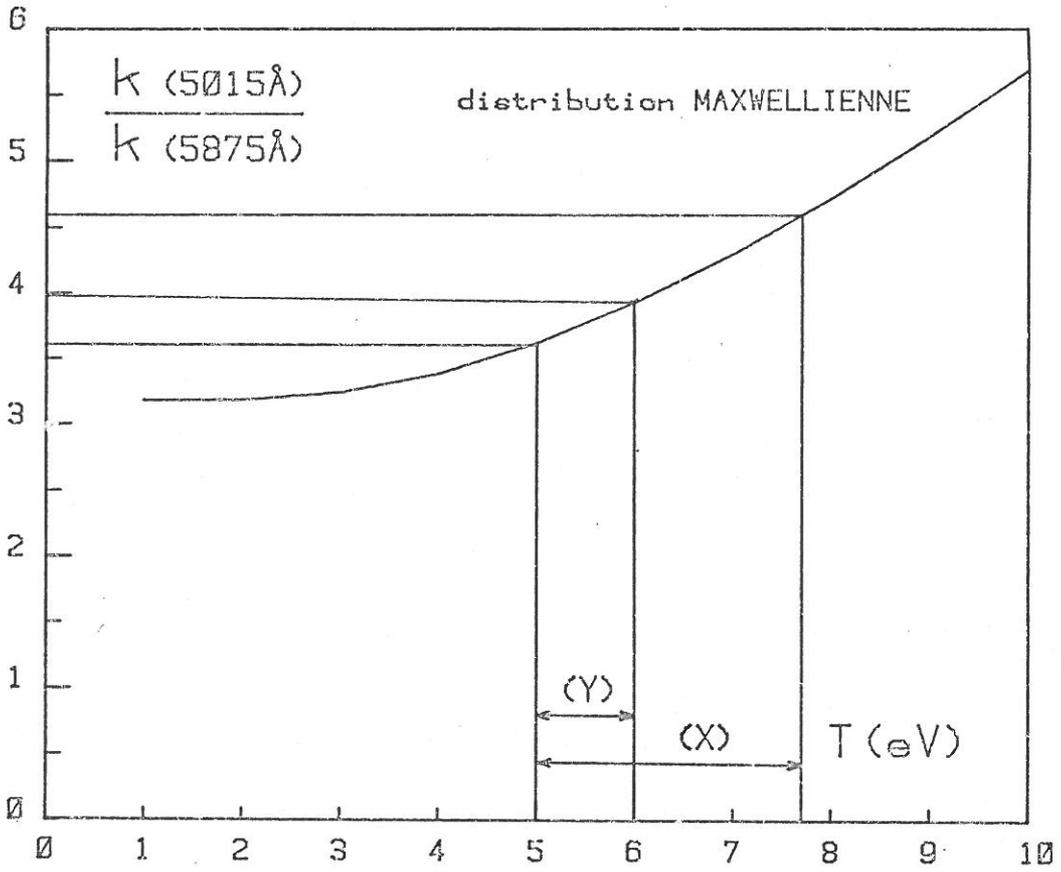


FIGURE III.4.4. - Variation du rapport des coefficients de création $k(5015) / k(5875)$ en fonction de l'énergie des électrons.

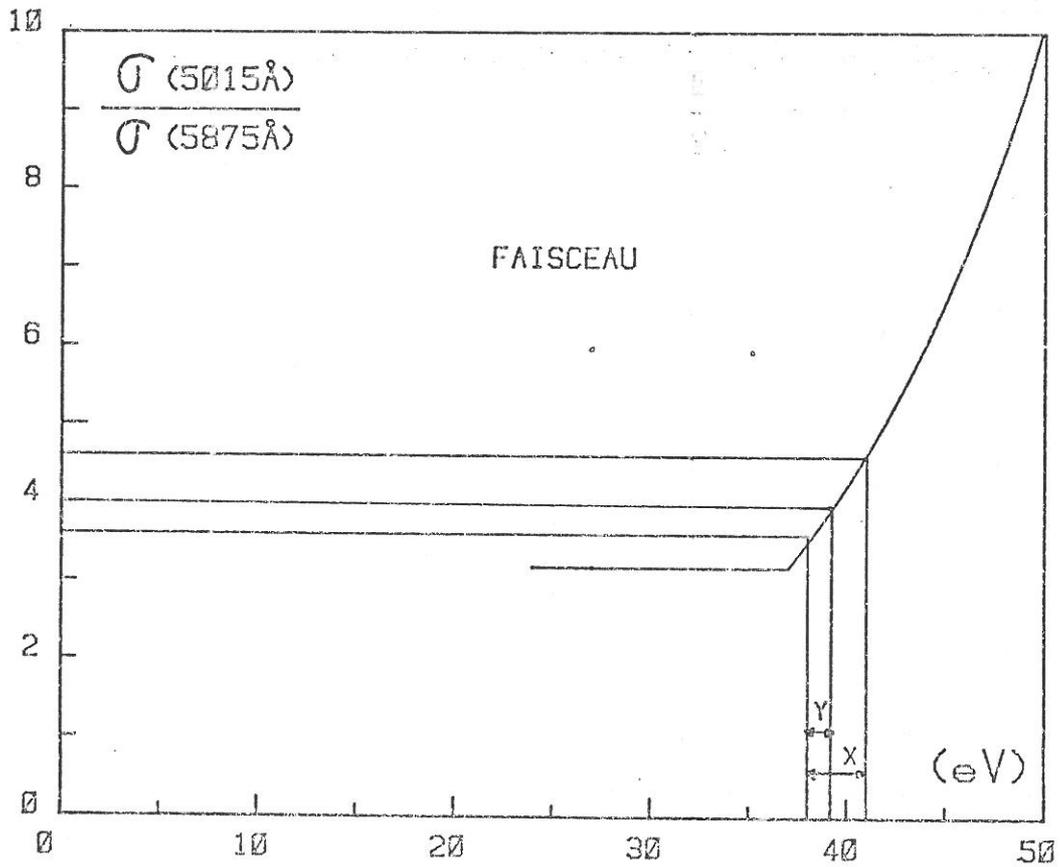


FIGURE III.4.5. - Variation du rapport des sections efficaces $\sigma(5015) / \sigma(5875)$ en fonction de l'énergie des électrons.

III.4.2. - Influence du temps de séjour

Nous avons démontré en pulvérisation cathodique (cf § II.3.1.2.) l'influence du temps de séjour (τ) du gaz réactif sur la nature de la surface de la cible, or en PECVD, l'effet de pulvérisation est négligeable devant l'hydruration de la cible due à la dissociation du silane. Ainsi, si les caractéristiques du plasma varient avec (τ), elles dépendront du gaz et non de la nature des électrodes.

A une augmentation du temps de séjour pourrait correspondre une probabilité plus grande pour chaque atome d'hélium d'être excité avant d'être pompé. Si cette hypothèse était vérifiée, l'intensité d'une raie d'hélium devrait donc varier suivant la relation :

$$I_{He} \propto \tau = \frac{PV}{Q}$$

A pression fixe nous aurons :

$$I_{He} \propto \frac{1}{Q}$$

Et à débit fixe :

$$I_{He} \propto P$$

Pour une pression constante de 38 m Torr et un débit variable, on constate effectivement sur la figure (III.4.6.) une variation en $1/Q$ de l'intensité des raies HeI (5015 Å) et HeI (5875 Å) qui se traduit sur la figure (III.4.7.) par une variation linéaire en fonction de (τ).

Pour les trois positions étudiées (X, Y, Z) le rapport des intensités $I(5075) / I(5875)$ ne révèle pas de variation importante en fonction de (τ). L'énergie des électrons qui intervient dans le rapport des coefficients d'excitation des raies HeI (5015 Å) et HeI (5875 Å) (cf. § III.4.1.) resterait donc sensiblement constante en fonction du débit.

Pour deux débits constants, fixés à 130 et 200 cc/mn, on observe sur la figure (III.4.8.) que l'intensité de la raie HeI (5875 Å) reste constante dans le domaine des pressions étudié. L'hypothèse précédente ($I_{\text{He}} \propto P$) n'est donc pas vérifiée. La figure (III.4.9.) donne la variation en fonction de (τ). En fait, la mesure est affectée par le nombre de collisions fait par l'hélium, celui-ci est proportionnel au libre parcours moyen et donc à la pression. En revanche, dans la mesure précédente à pression fixe, le taux de collisions reste constant car à un instant donné correspond le même nombre d'atomes d'hélium. La mesure n'est donc fonction que du temps de séjour dans l'enceinte.

Des résultats semblables ont été obtenus pour différentes puissances et températures de substrat.

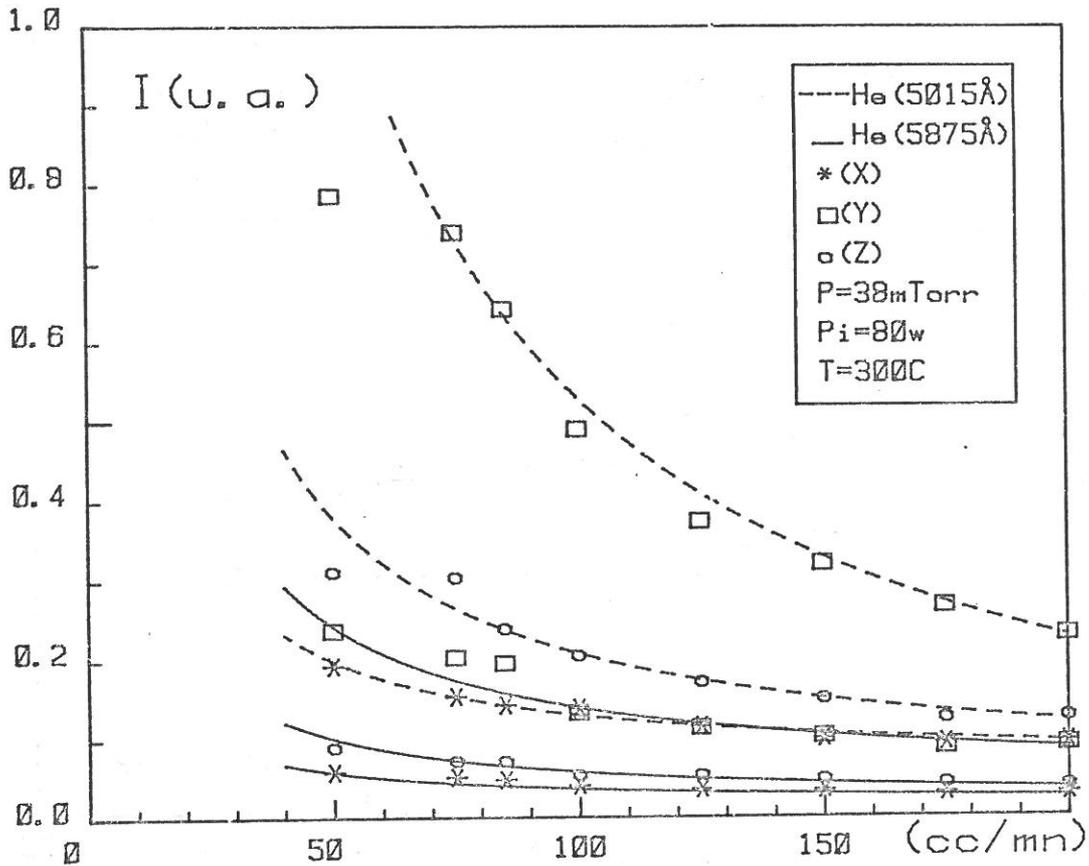


FIGURE III.4.6. - Variation de l'intensité des raies HeI(5015 Å) et HeI(5875 Å) en fonction du débit.

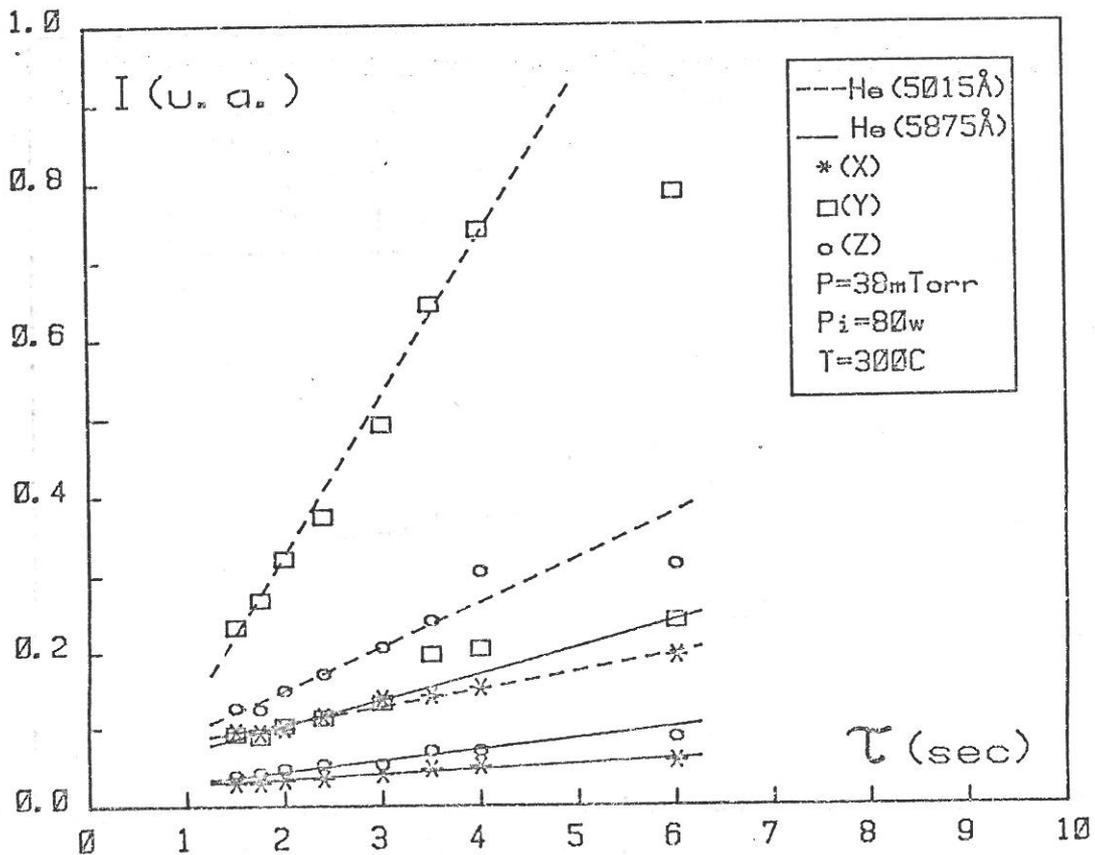


FIGURE III.4.7. - Variation de l'intensité des raies HeI(5015 Å) et HeI(5875 Å) en fonction du temps de séjour.

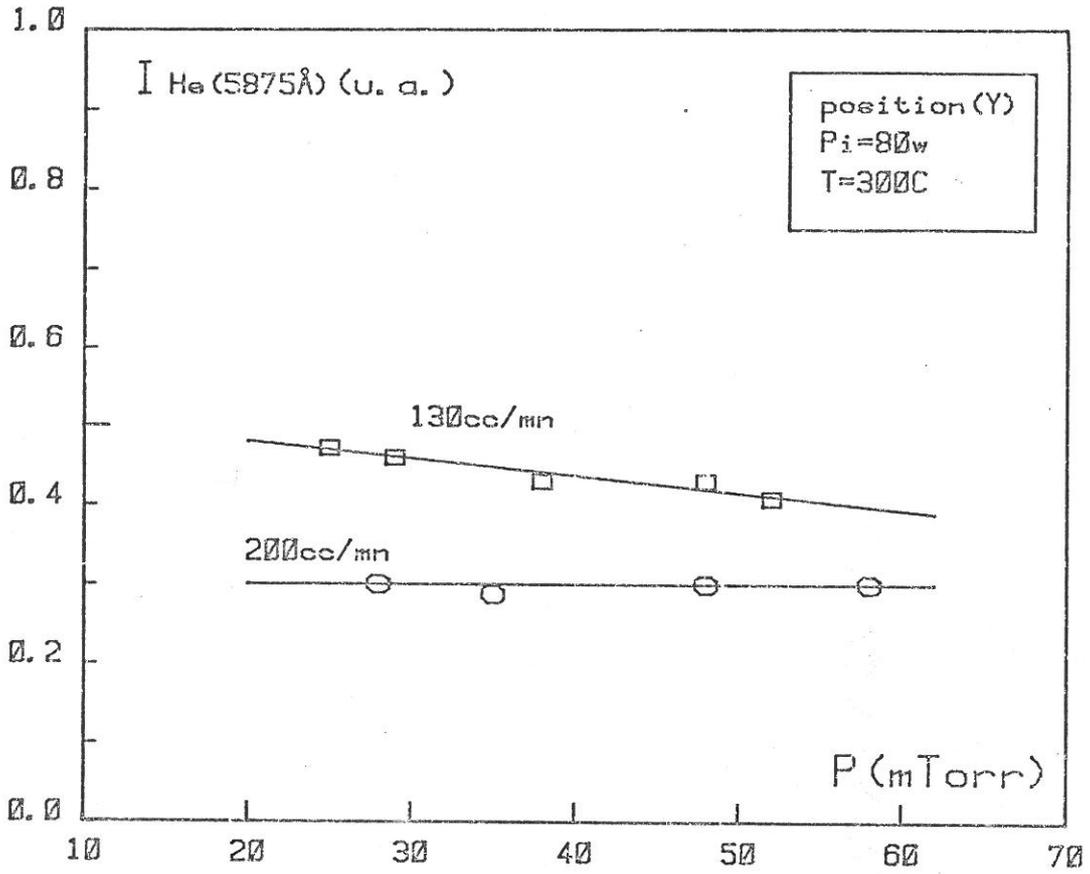


FIGURE III.4.8. - Variation de l'intensité de la raie HeI(5875 Å) en fonction de la pression.

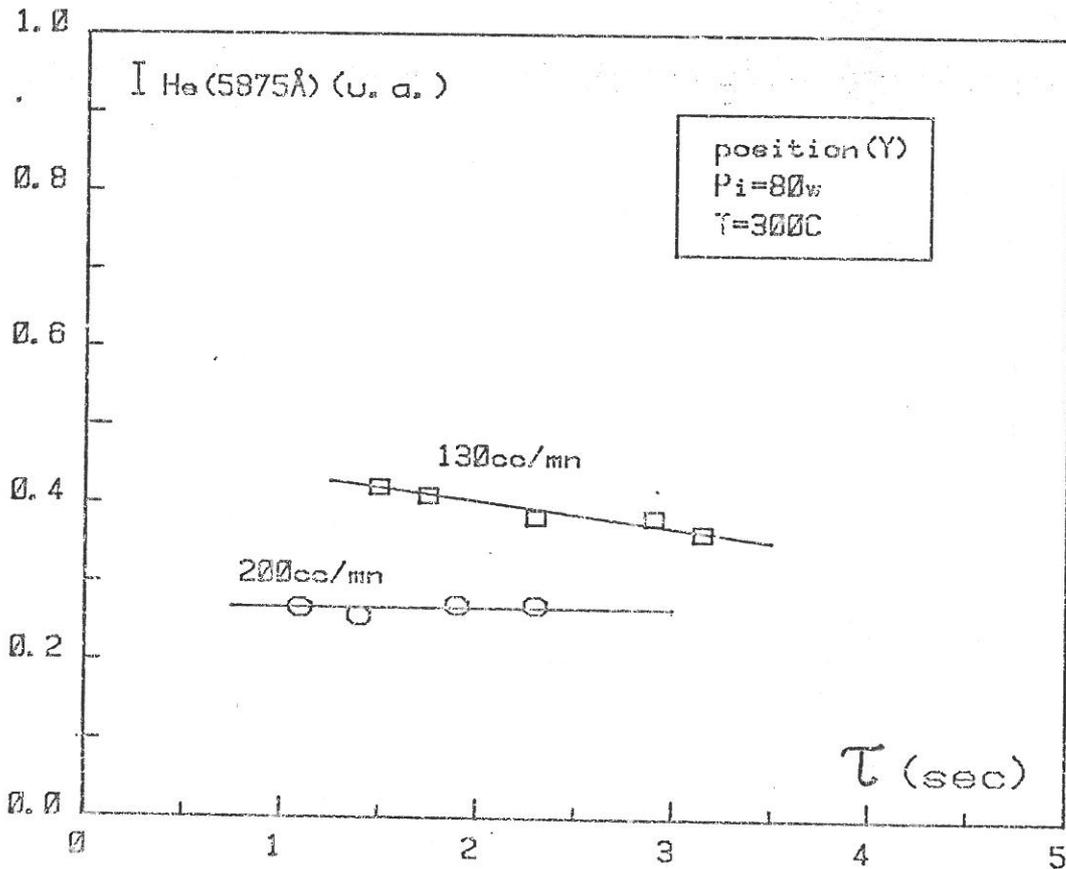


FIGURE III.4.9. - Variation de l'intensité de la raie HeI(5875 Å) en fonction du temps de séjour.

III.5. - TEMPERATURE D'EXCITATION DE He

Nous allons déterminer la température d'excitation de l'hélium en utilisant la méthode du graphique atomique de Boltzmann et en considérant que certains états excités du plasma sont à l'équilibre thermodynamique local (E.T.L.) entre eux.

Pour cela nous reporterons dans ce repère l'intensité de différentes raies d'hélium neutre en fonction de l'énergie d'excitation de chaque niveau. Si ces atomes sont en équilibre entre eux, nous devons trouver une variation linéaire dont la mesure de la pente permet de calculer la température d'excitation.

Nous avons vu en annexe 1 que lorsqu'un atome passe de l'état excité n à l'état m, il émet une raie d'intensité :

$$I_{n \rightarrow m} = \frac{1}{4\pi} \cdot A_{nm} \cdot h \nu_{nm} \cdot [A_n] \quad (1)$$

La loi de Boltzmann donnant le rapport des densités $[A_n]$ et $[A_m]$ de deux niveaux excités n et m en fonction des poids statistiques g_n et g_m et des énergies d'excitation E_n et E_m , s'écrit :

$$\frac{[A_n]}{[A_m]} = \frac{g_n \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}}}{g_m \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}}} \quad (2)$$

En fonction de la densité totale $[A_q]$ relative à tous les niveaux j de l'atome, on obtient :

$$\frac{[A_n]}{[A_q]} = \frac{g_n \cdot e^{-\frac{E_n}{k_T}}}{\sum_j g_j \cdot e^{-\frac{E_j}{k_T}}} = \frac{g_n \cdot e^{-\frac{E_n}{k_T}}}{Z(T)} \quad (3)$$

où la fonction de partition $Z(T)$ est définie comme la somme des poids statistiques de tous les niveaux de l'atome.

Des équations (1) et (3), on déduit :

$$I_{n \rightarrow m} = \frac{h \nu_{nm}}{4 \pi} \cdot A_{nm} \cdot g_n \cdot \frac{[A_q]}{Z(T)} \cdot \exp - \frac{E_n}{k_T} \quad (4)$$

La probabilité de transition d'émission (A_{nm}) est reliée à la force d'oscillateur d'absorption (f_{nm}) par la relation :

$$A_{nm} = \frac{8 \pi^2 e^2 \nu_{nm}^2 g_m}{m c^3 g_n} \cdot f_{nm}$$

On peut alors écrire :

$$\frac{I_{nm} \lambda^3}{g_m f_{nm}} = \frac{2 \pi h e^2}{m} \cdot \frac{[A_q]}{Z(T)} \cdot \exp - \frac{E_n}{k_T}$$

et

$$L_n \left(\frac{I_{nm} \lambda^3}{g_m f_{mn}} \right) = - \frac{E_n}{k_T} + L_n \left(\frac{2\pi h e^2}{m} \cdot \frac{[A_q]}{Z(T)} \right)$$

aux faibles températures le dernier terme peut être considéré comme une constante.

Soit en unités pratiques :

$$\log_{10} \left(\frac{I_{nm} \lambda^3 \text{ (cm)}}{g_m \cdot f_{mn}} \right) = - \frac{0,625}{T \text{ (°K)}} \cdot E_n \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (5)$$

Le graphique de Boltzmann est donc défini par la représentation linéaire de $\log_{10} \frac{I \lambda^3}{g f} = f(E_n)$. On tire ainsi facilement la valeur de la température d'excitation de la mesure de la pente.

Le tableau suivant résume les données sur les différentes raies mesurées. Pour augmenter la précision sur la mesure de la température d'excitation, nous avons sélectionné les raies plus intenses et ayant des énergies d'excitation très différentes.

λ (10^{-8} cm)	$\log_{10} (g_f)$	E_n (cm^{-1})
4168	- 2,338	195115
4471	+ 0,052	191445
5015	- 0,820	186210
5875	+ 0,739	186102
7065	- 0,205	183237
7281	- 0,842	184865

Le graphique de Boltzmann correspondant à ces raies permet de mesurer une température d'excitation de 13.000° K dans la lueur négative (figure III.5.1.). Cette valeur très élevée montre que l'hélium est très excité. En fait, cette température a peu de sens physique. Elle n'a aucun rapport avec la température cinétique du plasma.

Pour deux températures de substrat (20°C et 300°C), nous avons reporté sur la figure (III.5.2.) les températures d'excitation mesurées en différentes positions entre la cible et le substrat. On constate qu'elle est homogène dans tout le plasma, mais qu'elle chute rapidement avec la température du substrat. Comme la température du substrat est un paramètre important pour le contrôle des liaisons SiH/SiH₂ dans les couches, on détermine ainsi une mesure optique permettant d'optimiser les propriétés des couches, et éventuellement piloter leur fabrication.

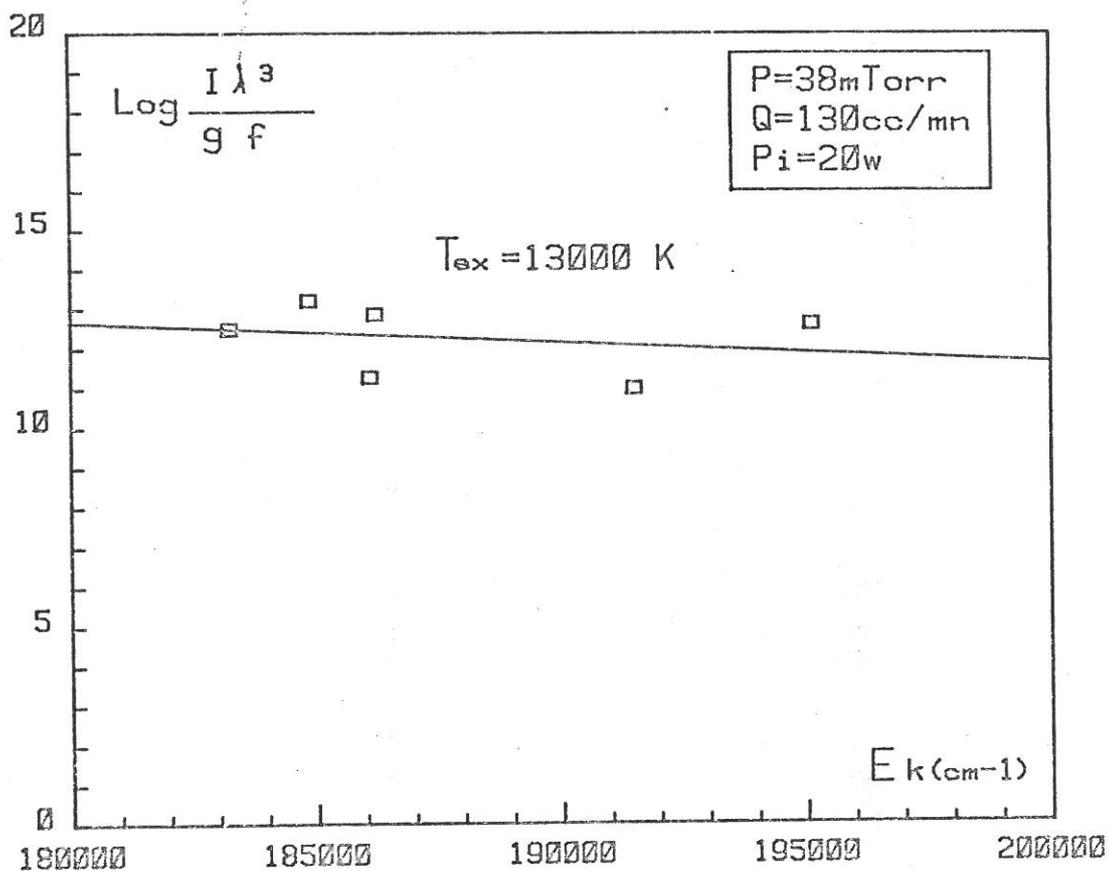


FIGURE III.5.1. - Détermination de la température d'excitation de l'hélium.

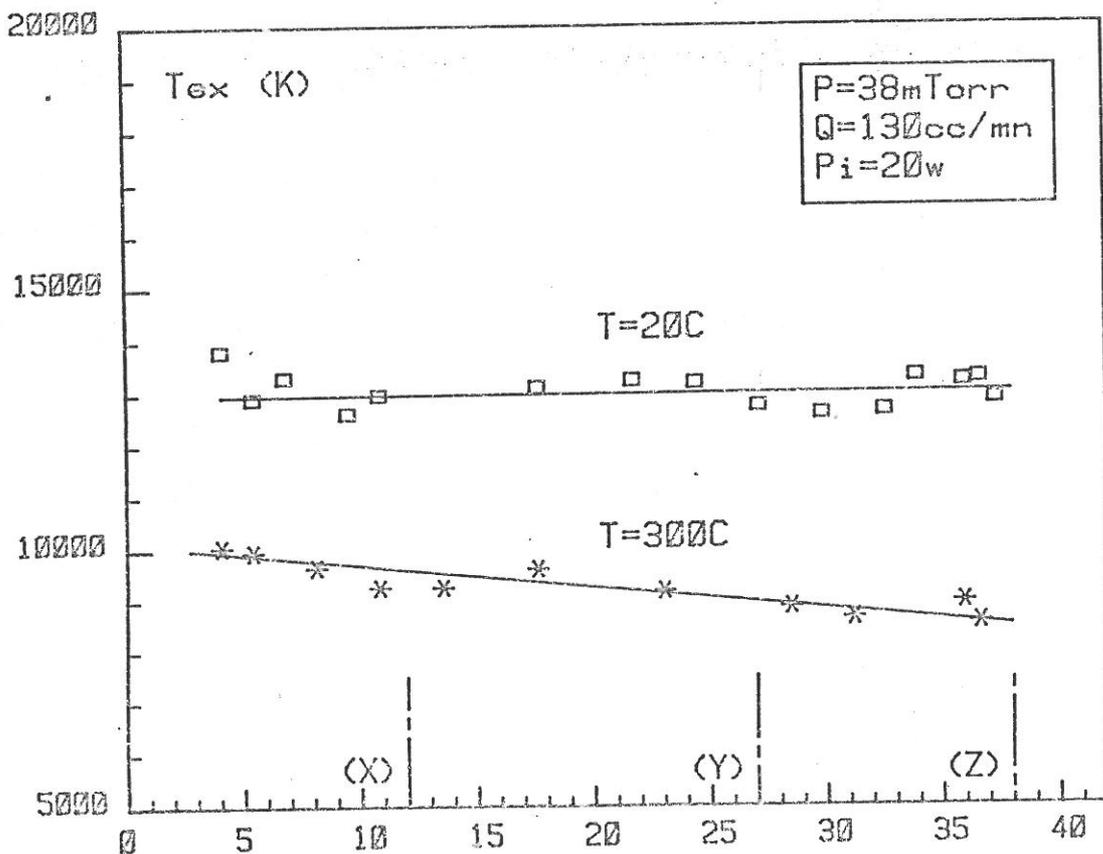


FIGURE III.5.2. - Température d'excitation de l'hélium entre la cible et le substrat.

III.6. - TEMPERATURE D'EXCITATION DE H

Bien que la puissance de la décharge soit faible (20 watts), et que l'hydrogène atomique mesuré résulte de la dissociation de la molécule SiH_4 , la série de Balmer est intense et aisément mesurable jusqu'à H_ϵ (13,32 eV). Dans les plasmas de pulvérisation étudiés précédemment (Ar - H_2 et Ar - CH_4) nous n'avons eu accès à la mesure de H_λ (13,05 eV) qu'à des puissances de 800 w.

La représentation dans le graphique de Boltzmann conduit dans tout l'espace interélectrodes à des températures d'excitation très élevées ($T_{\text{ex}} > 50.000^\circ\text{K}$). La représentation dans ce graphe n'est donc pas significative et révèle une excitation particulière de l'hydrogène que nous n'avons pas explicitée. Toutefois nous pouvons estimer la variation relative des densités ($n_n \propto \frac{I_\lambda}{A}$) en fonction de l'énergie de chaque niveau. Cette variation reportée sur la figure (III.6.1.) montre que les niveaux d'énergie élevée sont les plus peuplés. Ce résultat singulier se traduit par une variation linéaire dans un repère simplifié représentant l'intensité relative de chaque raie en fonction de l'énergie (figure III.6.2.). Pour les trois positions étudiées, cette variation converge vers le potentiel d'ionisation (13,60 eV). La même variation est observée pour une température de substrat de 300°C mais avec des pentes plus faibles.

Ces résultats, s'ils ne permettent pas de conclure sur la température et l'excitation de l'hydrogène atomique, offrent à nouveau une possibilité de contrôler et de piloter la fabrication du a-Si:H en mesurant par exemple le rapport des intensités $I(\text{H}_\alpha) / I(\text{H}_\beta)$ en fonction de la température.

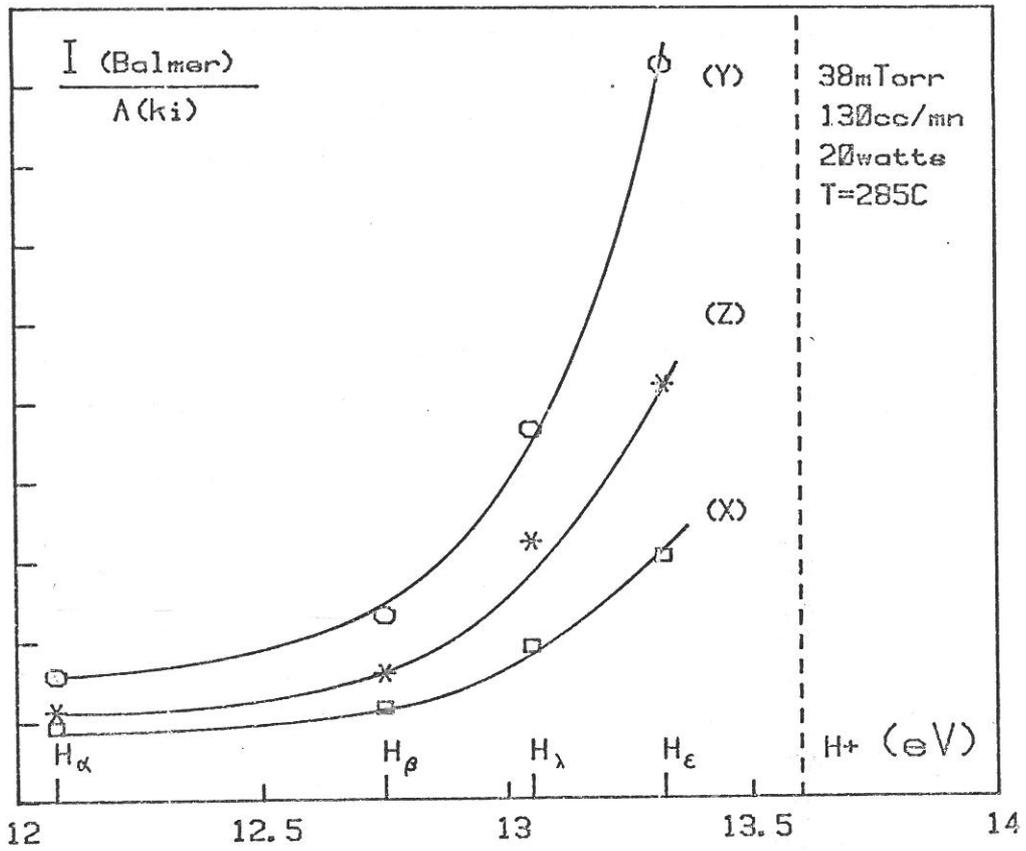


FIGURE III.6.1. - Densité des niveaux de la série de Balmer en fonction de leur énergie.

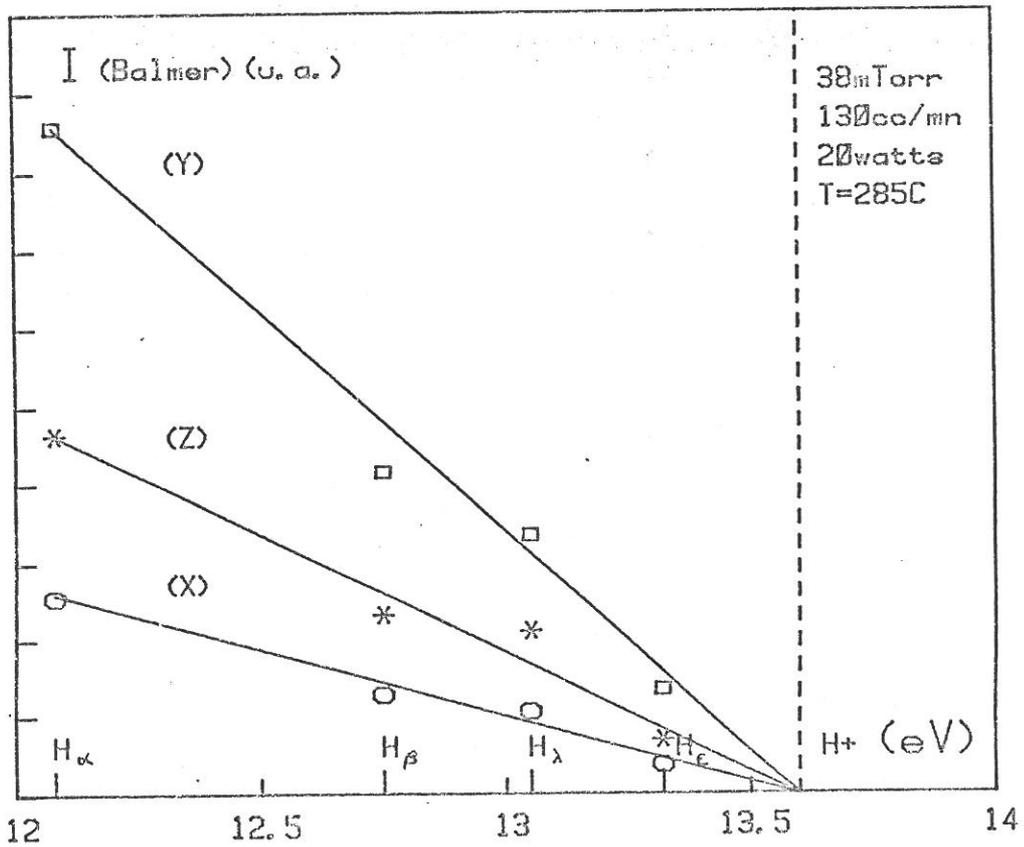


FIGURE III.6.2. - Intensité relative des raies de la série de Balmer en fonction de l'énergie.

III.7. - TEMPERATURE DE ROTATION DU RADICAL SiH

Pour déterminer la température de rotation T_R de la transition $A^2 \Delta \rightarrow X^2 \Pi$ (branche Q - bande 0-0) nous avons utilisé la méthode décrite dans l'annexe (2) et utilisé les données de la référence (25).

La figure (III.7.1.) montre un spectre obtenu dans l'espace sombre pour une puissance de 20 w et une résolution en longueur d'onde de 0,8 Å. La figure (III.7.2.) donne la représentation linéaire de ce spectre dans le diagramme de Boltzmann. De la mesure de la pente

$$\alpha = \frac{B' \cdot h \cdot C}{k \cdot T_R} = \frac{10,49}{T_R}$$

on calcule $T_R = 3940^\circ\text{K}$. La figure (III.7.3.) montre que la température est homogène dans tout l'espace interélectrodes et voisine de $T_R = 3500^\circ\text{K}$.

Une température aussi élevée révèle une excitation anormale des niveaux de rotation du radical SiH, car s'ils étaient excités par collisions et désexcités radiativement, la température mesurée serait égale à la température du gaz ($\sim 400^\circ\text{K}$). C'est pourquoi suivant Collobert (26) et Perrin (16) ceci laisse supposer qu'il existe :

- soit des processus énergétiques qui conduisent à la dissociation de la molécule SiH₄ et qui en passant par des niveaux superexcités donnent un radical SiH ayant des T_R élevées.
- soit des atomes de silicium rapides qui en se liant aux atomes d'hydrogène transfèrent leur énergie vers les niveaux rotationnels du radical ainsi formé.

Des températures de rotation du même ordre de grandeur ont également été mesurées par J. PERRIN (16) en fonction du pourcentage de SiH₄ dans une décharge de H₂. La convergence de ces résultats montre que la température rotationnelle du SiH est peu sensible à la nature du gaz de dilution. En revanche, comme le montre la figure (III.7.4.), elle décroît rapidement en fonction de la puissance de la décharge.

Le fait, que la température de rotation est peu sensible aux conditions expérimentales, associé à une compréhension insuffisante du mécanisme d'excitation des niveaux de rotation du radical SiH, nous fait conclure que cette mesure est peu adaptée au contrôle de la fabrication de couches minces.

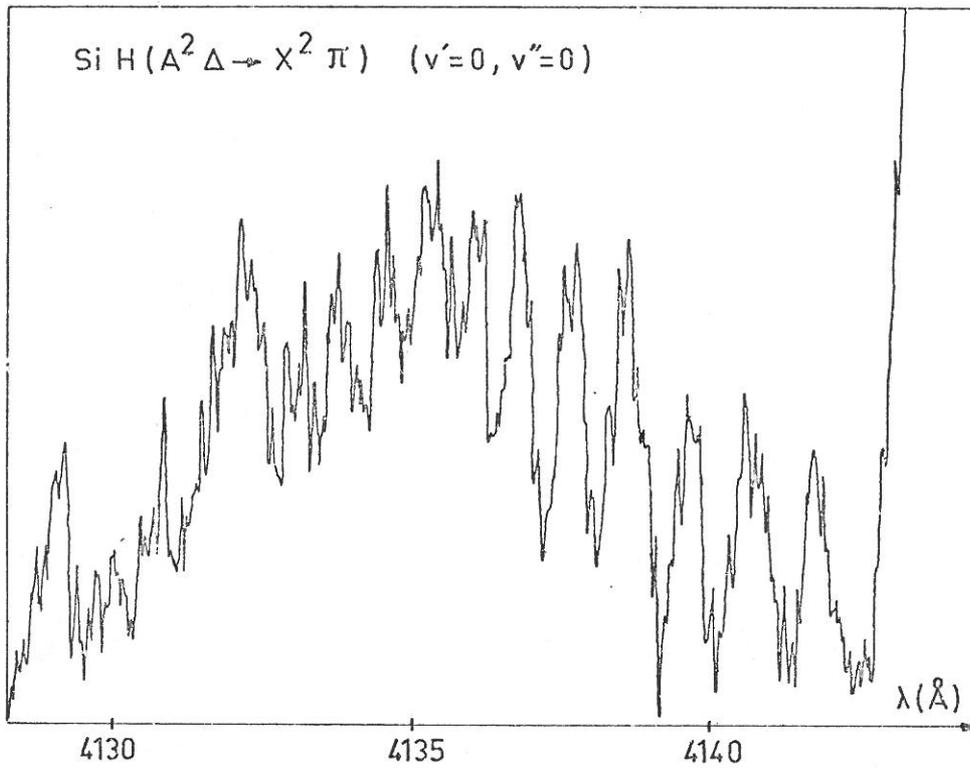


FIGURE III.7.1. - Spectre d'émission de la bande (0-0) de SiH ($A^2 \Delta \rightarrow X^2 \Pi$)

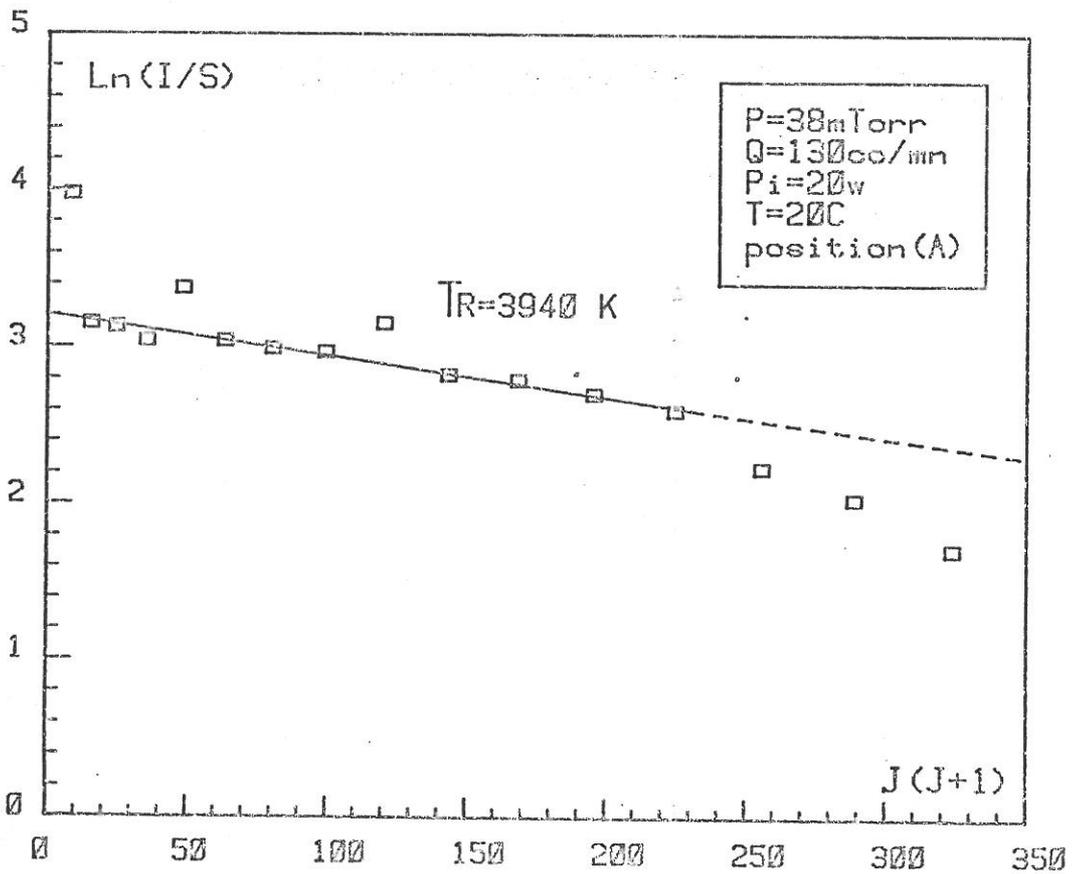


FIGURE III.7.2. - Détermination de la température de rotation du SiH

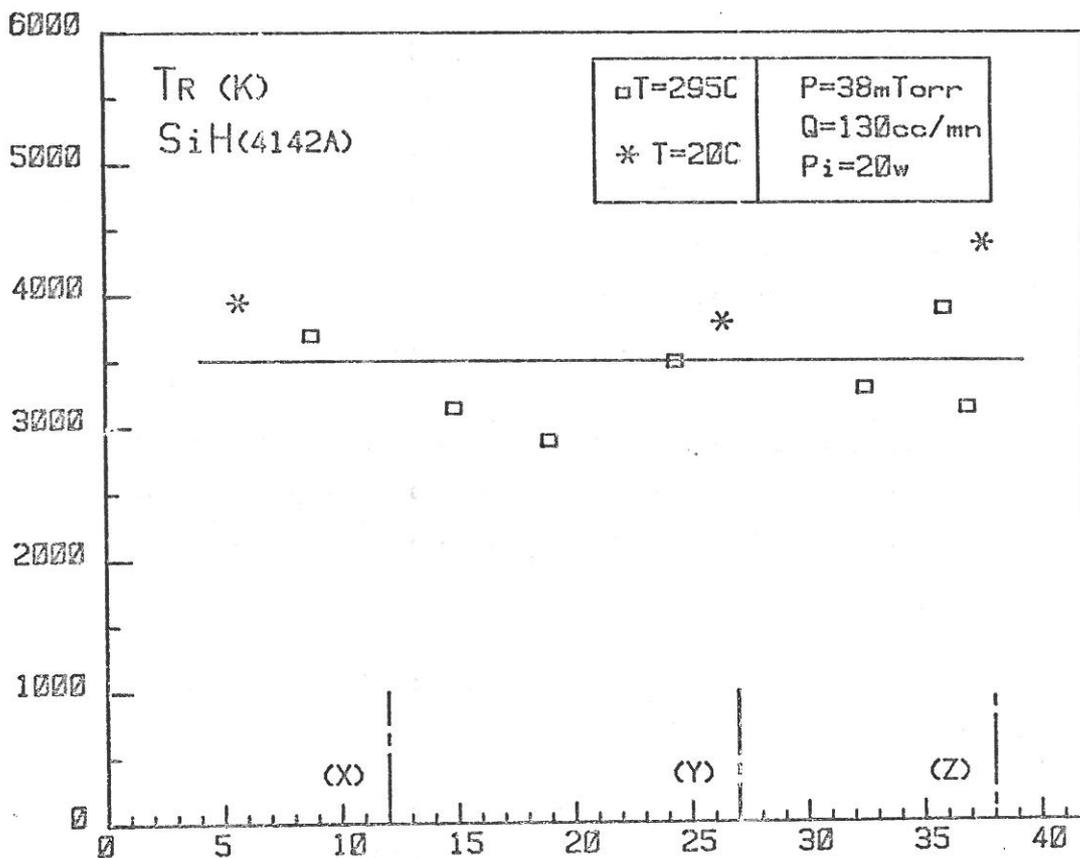


FIGURE III.7.3. -Température de rotation du SiH entre la cible et le substrat.

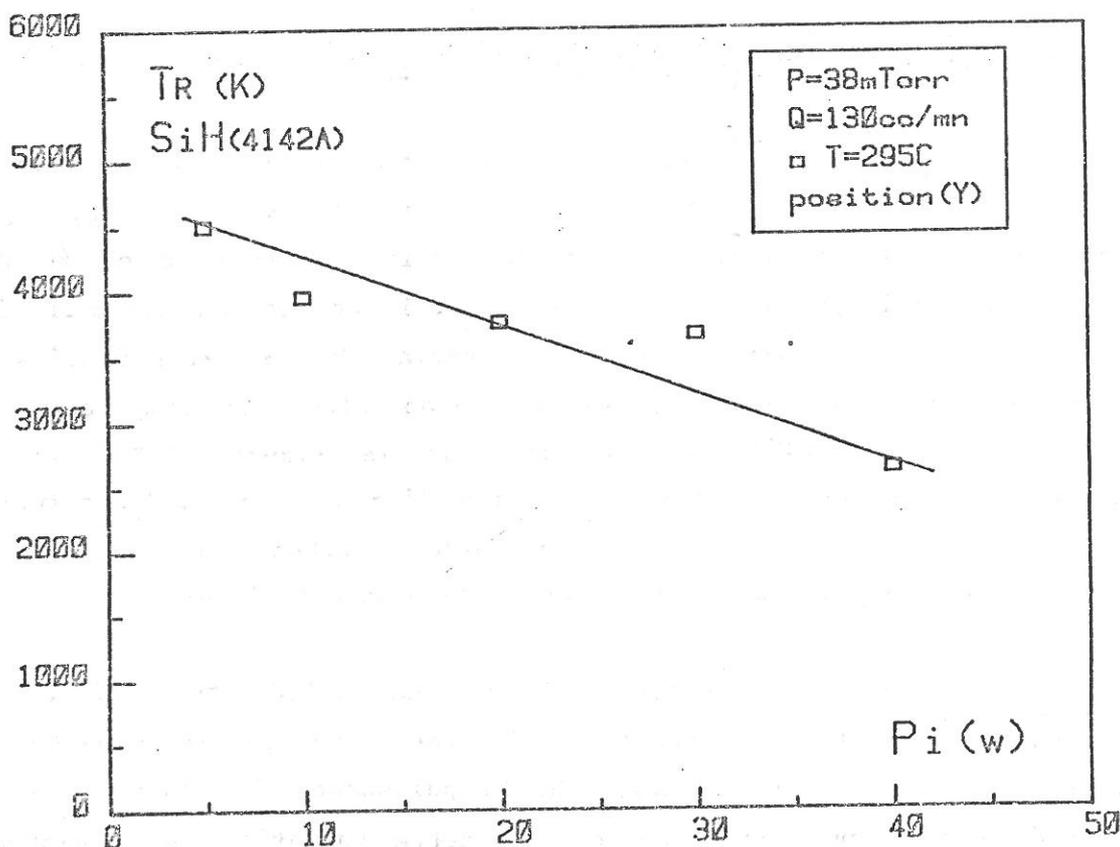


FIGURE III.7.4. - Température de rotation du SiH en fonction de la puissance.

III.8. - DENSITE DES METASTABLES He (2³S)

Dans une décharge d'hélium les deux états métastables (2³S) et (2¹S) sont les premiers niveaux excités au-dessus du niveau fondamental (1¹S). Leurs énergies sont voisines et situées respectivement à 19,82 et 20,61 eV. Dans notre plasma, l'absorption mesurée sur les métastables He (2¹S) est trop faible ($A_L < 0,1$) pour pouvoir déterminer une densité avec précision. Ceci nous a conduits à étudier les densités du niveau triplet He (2³S) par l'absorption de la transition 2³P - 2³S située à 1,08 μ . Cette longueur d'onde se situant au-delà de la bande passante du photomultiplicateur habituellement utilisé, nous avons opéré avec un RTC 130 VP.

Comme indiqué dans l'annexe (2), et détaillé dans la référence (13), les densités sont calculées avec :

$$\alpha = \frac{\text{largeur raie incidente}}{\text{largeur raie transmise}} = 2,8$$

déterminé pour une température de plasma de 300°K et une température de source de 750° K (profil Gaussien - Lampe Philips).

III.8.1. - Influence de la puissance

Pour une température de substrat de 20°C, une pression de 38 m Torr et un débit de 130 cc/mn, nous observons sur la figure (III.8.1.) une variation linéaire de la densité des métastables He (2³S) en fonction de la puissance de la décharge. La densité est maximale dans la position (Y) et suit fidèlement la variation des raies d'émission entre la cible et le substrat. Lorsqu'on élève la température du substrat jusqu'à 280°C, on constate sur la figure (III.8.2.) une diminution de la densité des métastables d'un facteur 2. En corrélant cette forte variation à la composition des couches, on détermine une nouvelle méthode pour contrôler le dépôt des couches minces (27).

Pour la position (Y) et pour différents débits, nous donnons sur la figure (III.8.3.) la variation de la densité des métastables He (2³S) en fonction de la puissance. On constate que la densité décroît avec le débit et que cette variation est analogue à celle déterminée précédemment au cours de l'étude des raies d'émission (cf. § III.2.4. et III.4.2.).

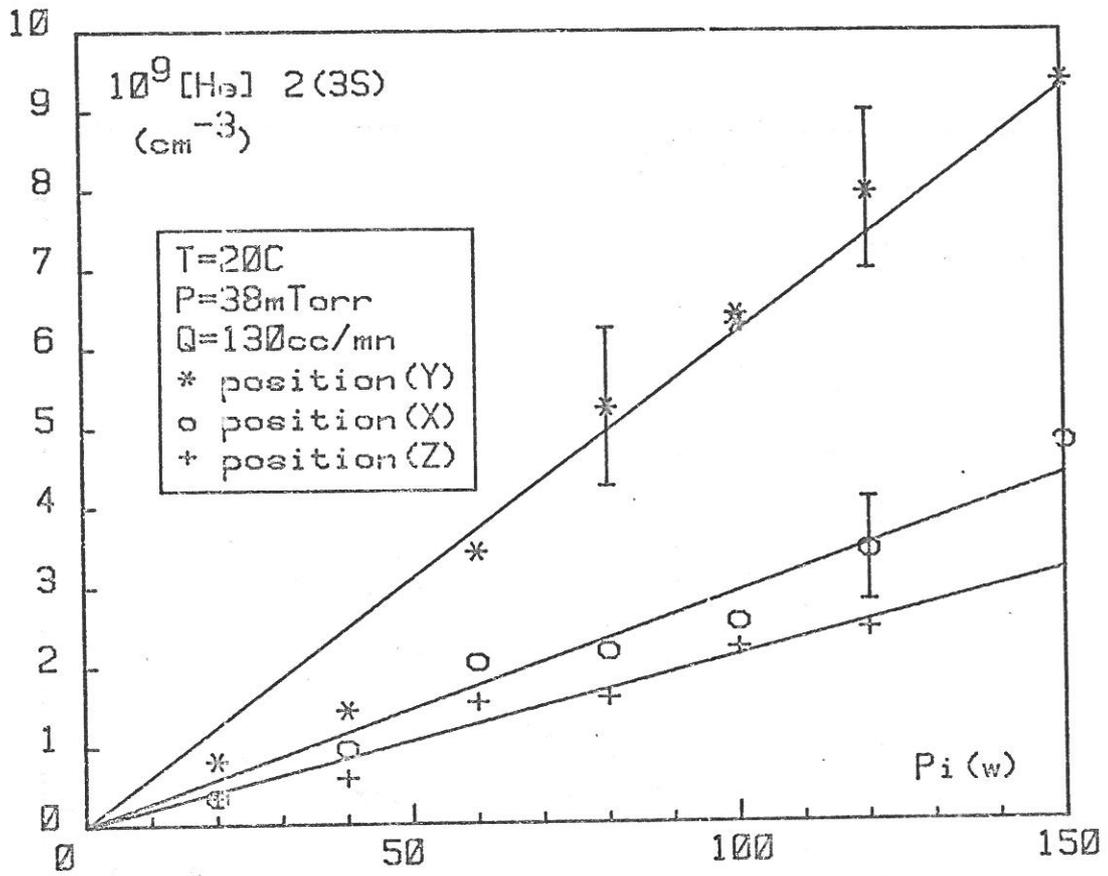


FIGURE III.8.1. - Variation de la densité des métastables He (2³S) en fonction de la puissance - Ts = 20°C.

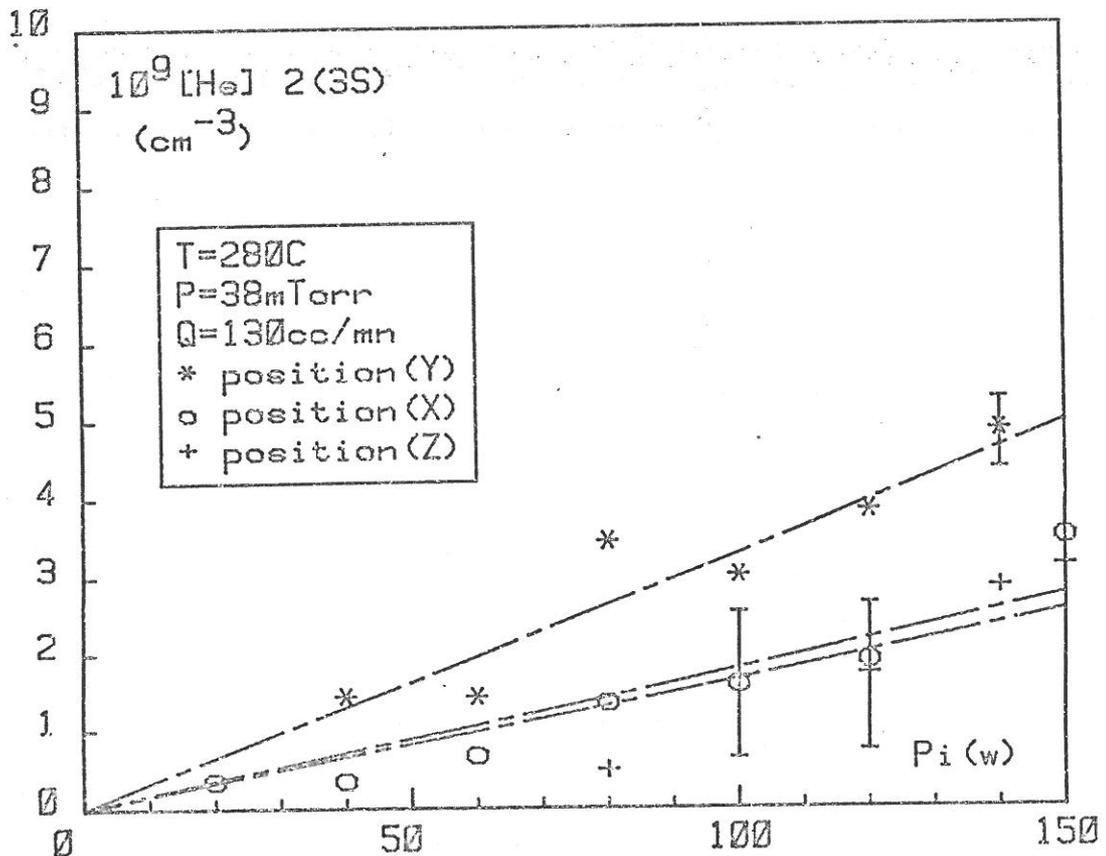


FIGURE III.8.2. - Variation de la densité des métastables He (2³S) en fonction de la puissance - Ts = 280° C

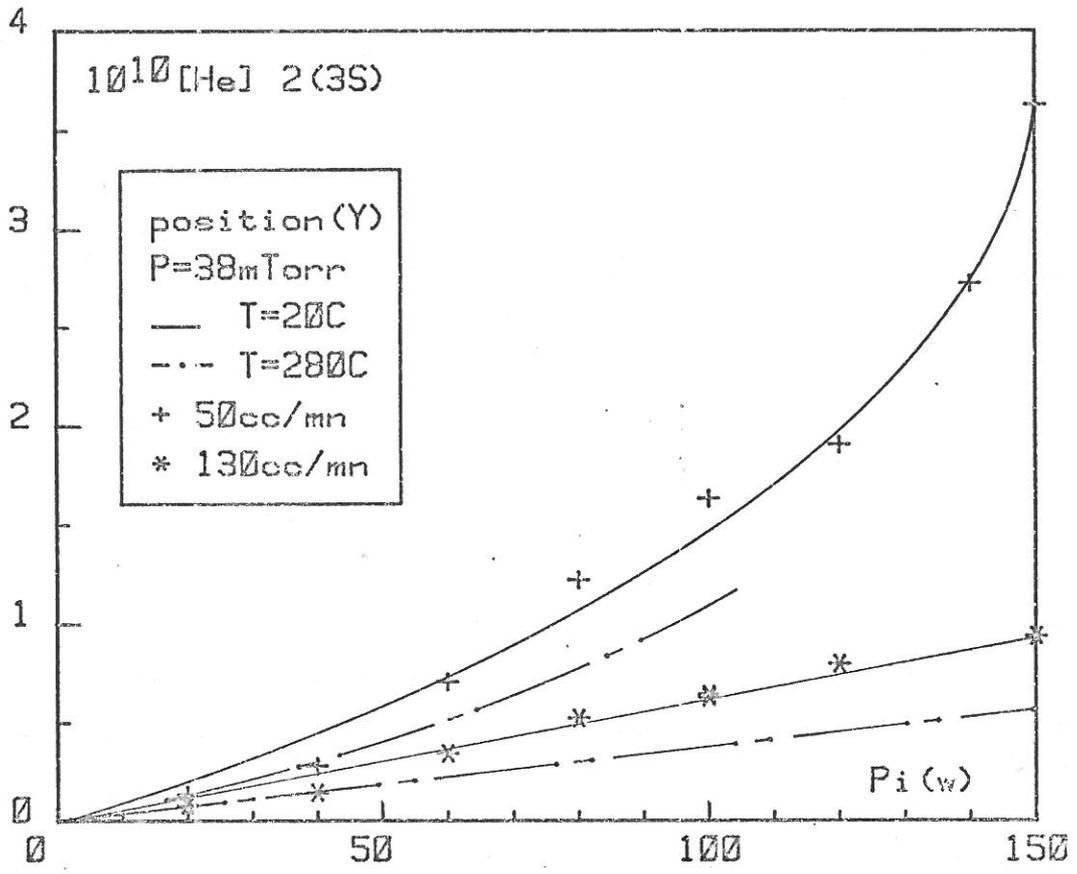


FIGURE III.8.3. - Variation de la densité des métastables He (2^3S) en fonction de la puissance et pour différents débits et températures.

III.8.2. - Influence du temps de séjour

En adoptant une démarche analogue à celle utilisée lors de l'étude des raies d'émission (cf. § III.4.2.), nous vérifions sur les figures (III.8.4.) et (III.8.5.) une variation en $1/Q$ de la densité des métastables He (2^3S) qui se traduit par une variation linéaire en fonction de τ .

A débits constants, on observe sur la figure (III.8.6.) que la densité reste constante dans un domaine de pressions compris entre 25 et 60 m Torr. La figure (III.8.7.) donne la variation correspondante en fonction de τ .

En comparant les variations d'intensité des raies d'émission He (5015) et He (5875) étudiées au paragraphe (III.4.1.) à celles de la densité des métastables He (2^3S), on remarque une grande similitude de variation. Ce résultat suggère qu'il existe un couplage entre les niveaux $3^1P - 3^3D$ et le niveau 2^3S .

Notons enfin que les meilleures propriétés électriques du a-Si:H sont obtenues lorsque la densité des métastables He (2^3S) est minimum.

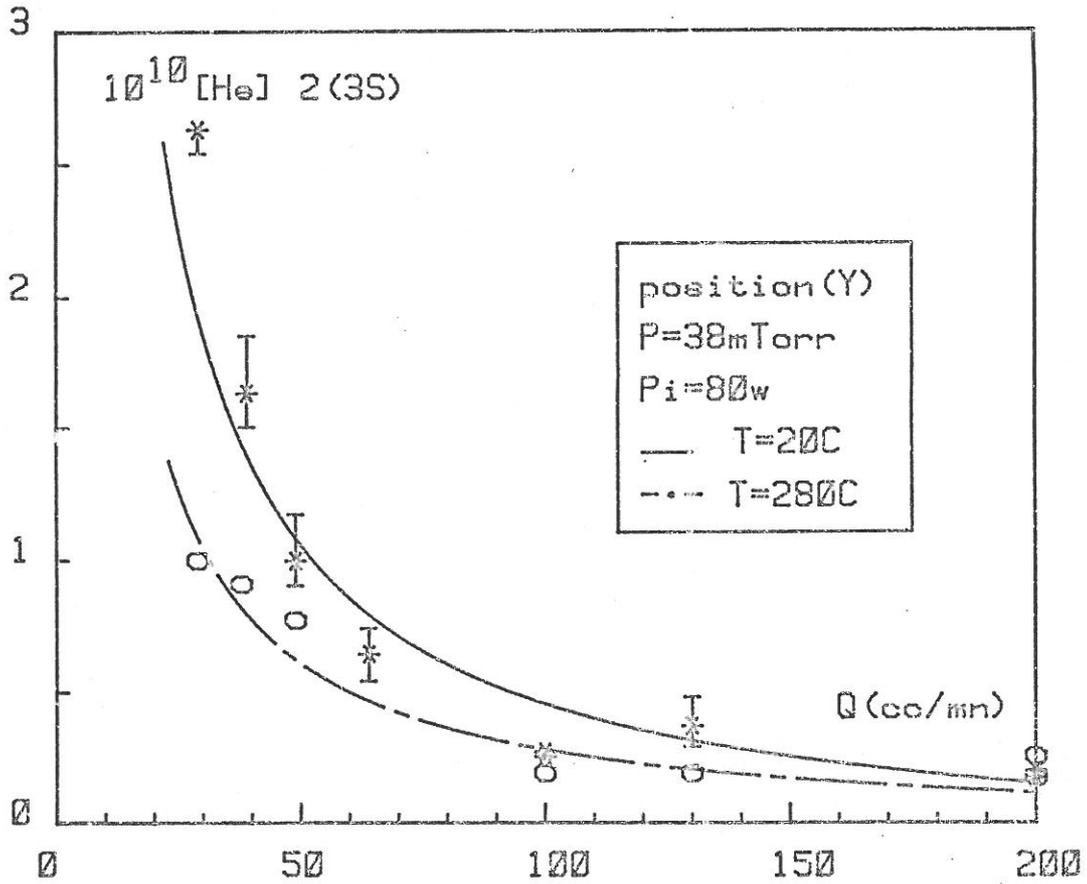


FIGURE III.8.4. - Variation de la densité des métastables He (2^3S) en fonction du débit.

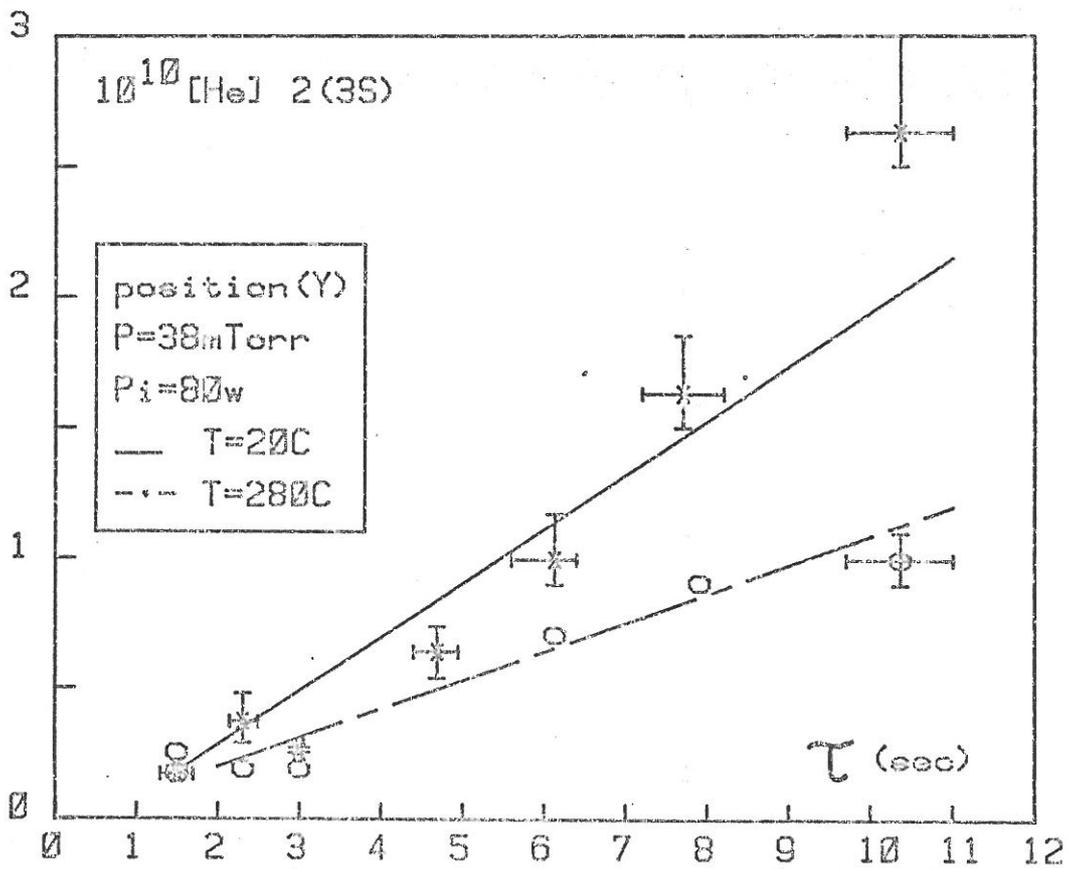


FIGURE III.8.5. - Variation de la densité des métastables He (2^3S) en fonction du temps de séjour.

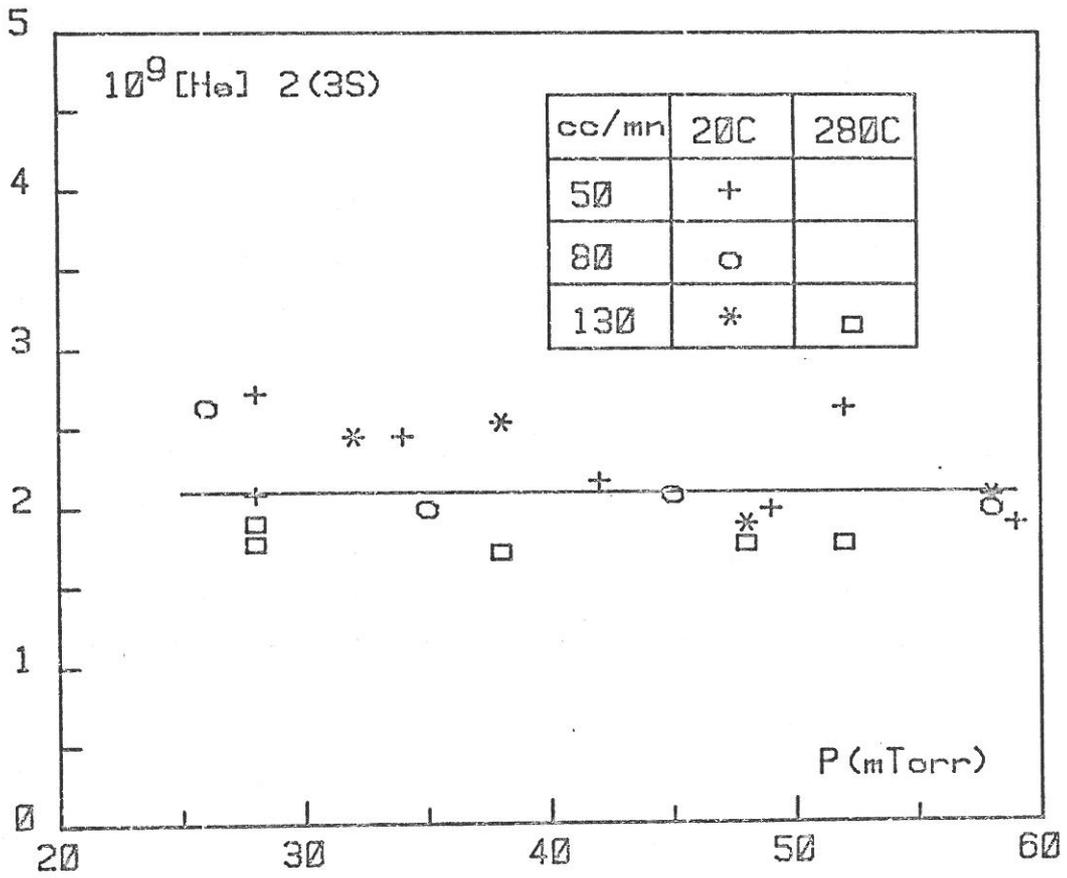


FIGURE III.8.6. - Densité des métastables He (2^3S) en fonction de la pression pour différents débits maintenus constants.

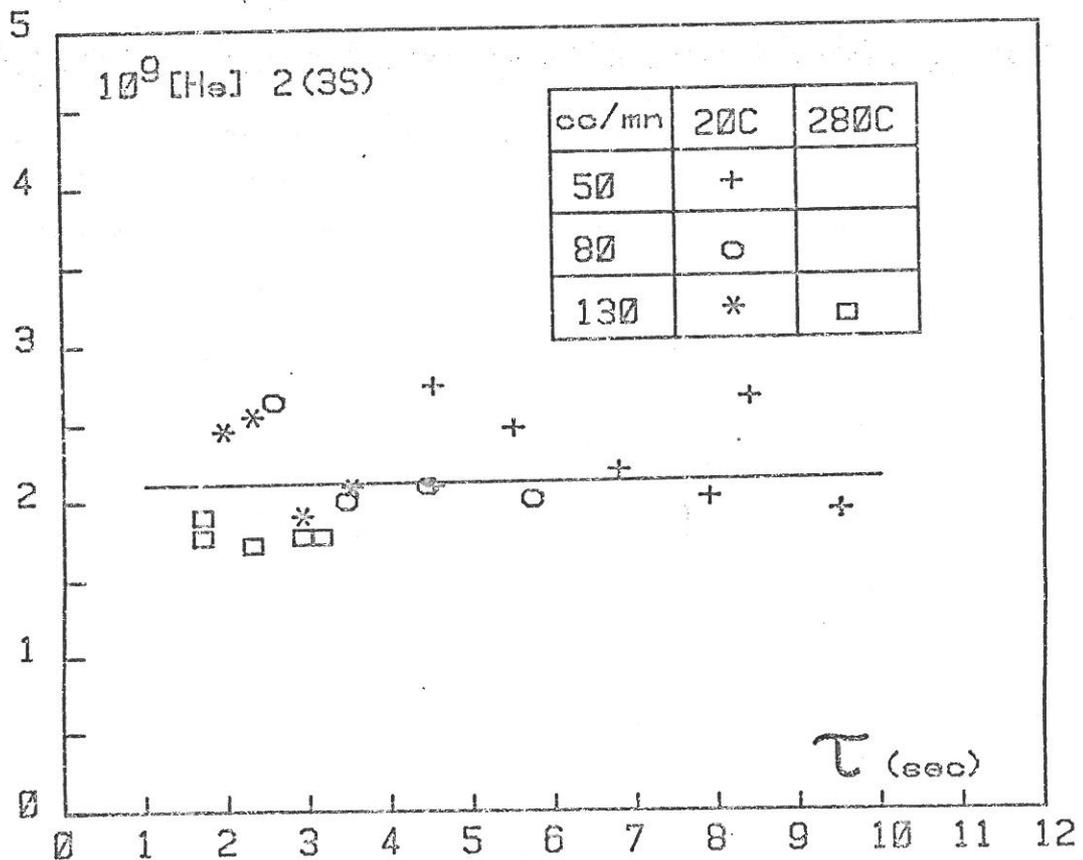


FIGURE III.8.7. - Densité des métastables He (2^3S) en fonction du temps de séjour et pour différents débits maintenus constants.

III.9. - CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous n'avons pas cherché à expliciter de façon rigoureuse les phénomènes régissant la décharge, mais à déterminer les paramètres spectroscopiques les plus sensibles aux conditions expérimentales, et pouvant servir de guide à la fabrication des couches minces de a-Si:H.

Pour ce faire, nous avons tout d'abord déterminé en fonction des conditions expérimentales les domaines de fonctionnement où la décharge est en régime stable, et montré notamment l'influence importante de la température du substrat et du temps de séjour du gaz dans l'enceinte, sur la variation de l'intensité lumineuse totale émise par le plasma.

Nous avons ensuite démontré en fonction des conditions expérimentales que la variation de l'intensité des raies d'émission entre la cible et le substrat était semblable à l'exception des raies d'émission de l'hélium dont les variations ont pu être reliées aux coefficients d'excitation.

Les mesures de l'intensité des raies He (5015 Å) et He (5875 Å) et de la densité des métastables He (2^3S) se sont révélées les plus sensibles aux conditions expérimentales. Ce sont donc elles, avec en complément les mesures de température d'excitation de l'hélium et de rotation du radical SiH, que nous corrélons à la composition des couches minces déposées.

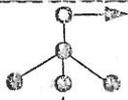
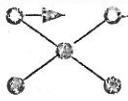
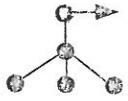
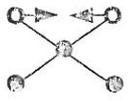
IV - DEPOT ET CARACTERISATION DU a-Si:H

IV.1. - ANALYSE DES COUCHES MINCES

IV.1.1. - Spectrométrie infra-rouge

Nous avons déterminé la nature des liaisons contenues dans les couches en étudiant leur spectre de transmission infra-rouge entre 400 et 4000 cm^{-1} . (*)

Un spectre de transmission, typique d'une couche de a-Si:H, est donné sur la figure (IV.1.1.). Il présente plusieurs pics correspondant à l'excitation vibrationnelle des liaisons Si:H. D'après les références (24) et (28) nous résumons, dans le tableau suivant les modes de vibration de chacun de ces pics.

Groupement	Fréquence (cm^{-1})	Mode de vibration	●(Si) ○(H)
SiH	630	mouvement de bascule	
	2000	allongement des liaisons SiH	
SiH ₂ et (SiH ₂) _n	630	mouvement de bascule	
	890	mouvement de flexion	
	2100	allongement des liaisons Si-H ₂	
SiH ₃	630	mouvement de bascule	
	850	mouvement de flexion	
	890	mouvement de flexion	

(*) Les spectres ont été enregistrés par J.Y. MOISAN (CNET-LAD) à l'aide d'un spectrophotomètre infra-rouge à transformation de Fourier (Brücker).

Pour mesurer avec précision l'évolution des bandes SiH et SiH₂ en fonction des conditions de dépôts, nous avons étudié plus particulièrement les bandes situées à 2000 et 2100 cm⁻¹. Pour déterminer la contribution de chacune de ces bandes dans l'intensité totale du spectre, nous avons estimé qu'elles avaient chacune un profil Gaussien et déterminé par approximations successives à l'aide d'un ordinateur, quel était le couple des raies (centrées à 2000 et 2100 cm⁻¹) dont la somme simule au mieux le profil du spectre. La figure (IV.1.2.) montre un spectre approximé de cette manière.

Notre choix s'est fixé sur l'étude de ces fréquences, car suivant la référence (29), en calculant la surface de la Gaussienne représentant la bande SiH (2000 cm⁻¹) il est possible de déterminer le nombre d'atomes d'hydrogène liés dans les couches.

IV.1.2. - Absorption optique (visible et proche IR)

L'absorption des couches de a-SiH est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre. Beckmann du type DK 2A. Le faisceau d'une lampe à filament de tungstène est dédoublé en un faisceau d'analyse traversant l'échantillon et en un faisceau de référence. Le rapport des énergies de ces deux faisceaux, en fonction de la longueur d'onde (0,4 - 2,5 μ) donne le pourcentage de transmission (figure IV.1.3.).

Le calcul du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) est effectué suivant la méthode décrite dans la référence (30). Dans la zone de plus forte absorption ($\alpha > 10^5$ cm⁻¹) l'expression de (α) fait intervenir le gap optique E_0 du matériau suivant l'expression :

$$\alpha \propto (h\nu - E_0)^2 / h\nu$$

La variation linéaire obtenue dans un repère $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ en fonction de ($h\nu$) permet de déterminer la valeur de E_0 .

IV.1.3. - Conductivité électrique

L'hydrogène contenu dans les couches de a-SiH ayant pour effet de guérir les défauts de liaison du silicium amorphe, la conductivité à l'obscurité σ en fonction de la température T suit la loi d'Arrhénius définie par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \frac{(E_c - E_F)}{k_T}$$

où E_c et E_F représentent l'énergie de la bande de conduction et du niveau de Fermi, et σ_0 la conductivité à la température ambiante.

Dans un repère $\text{Log } \sigma$ en fonction de $\frac{1}{T}$ on obtient une variation linéaire dont la mesure de la pente permet de déterminer l'énergie d'activation E_a (telle que $E_a = E_c - E_F$) qui caractérise le semi-conducteur.

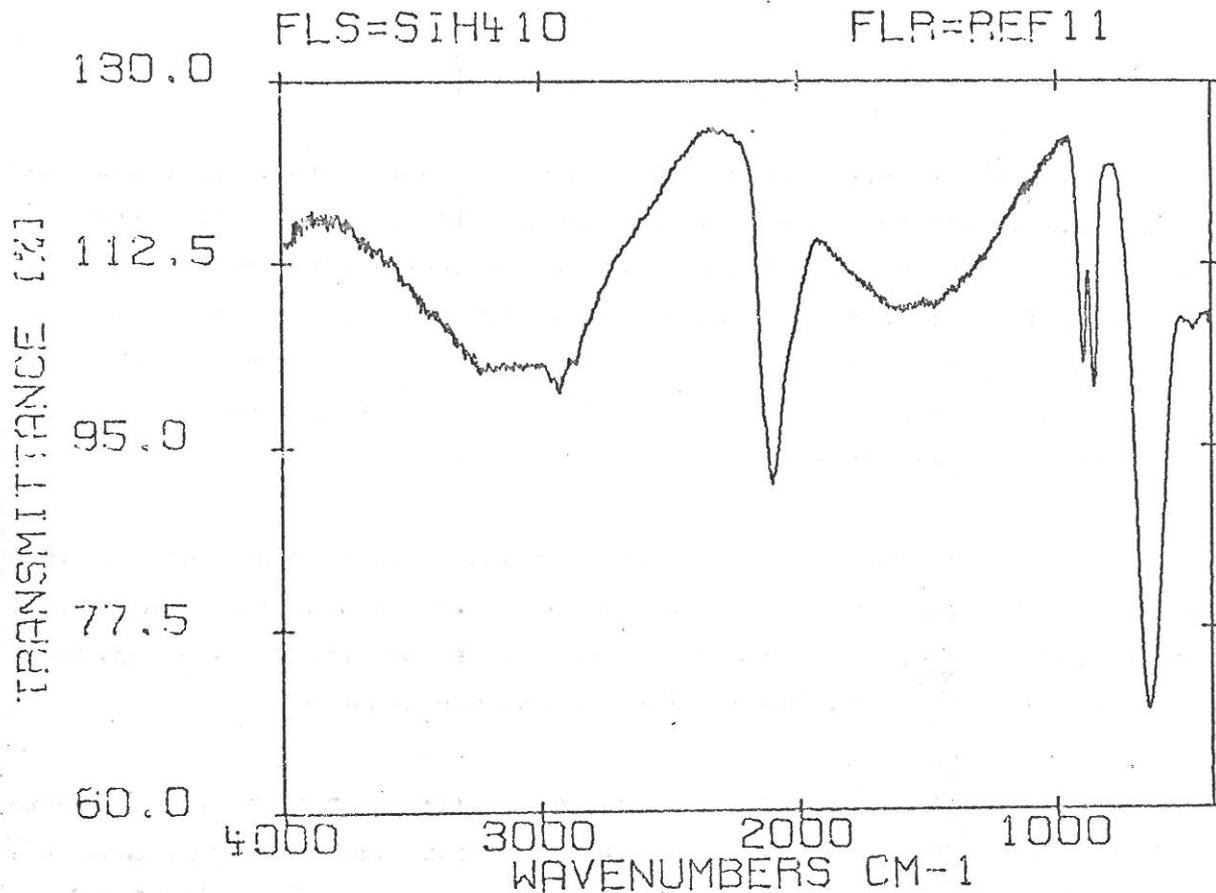


FIGURE IV.1.1. - Spectre de transmission infra-rouge d'une couche de a-Si:H

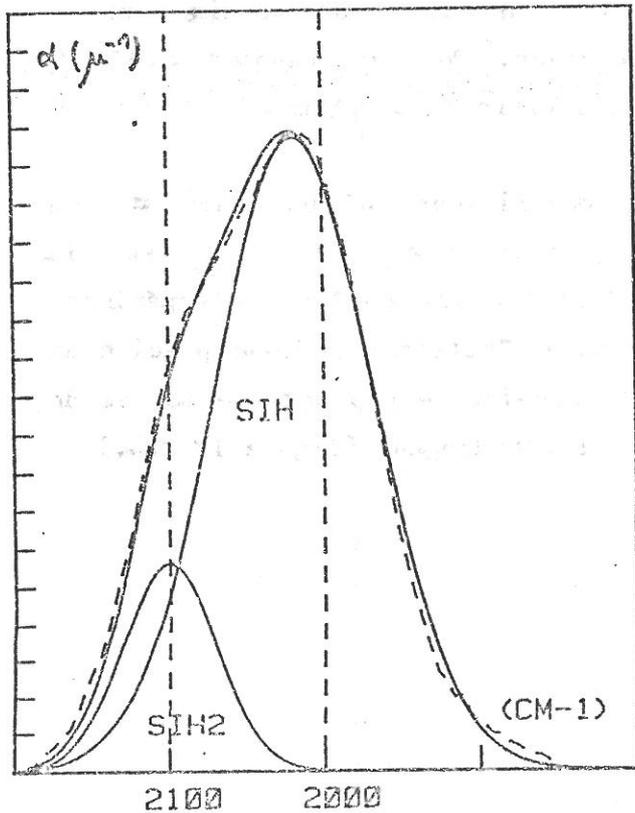


Figure IV.1.2. - Approximation du spectre IR expérimental par la somme de deux gaussiennes centrées à 2000 et 2100 cm^{-1}

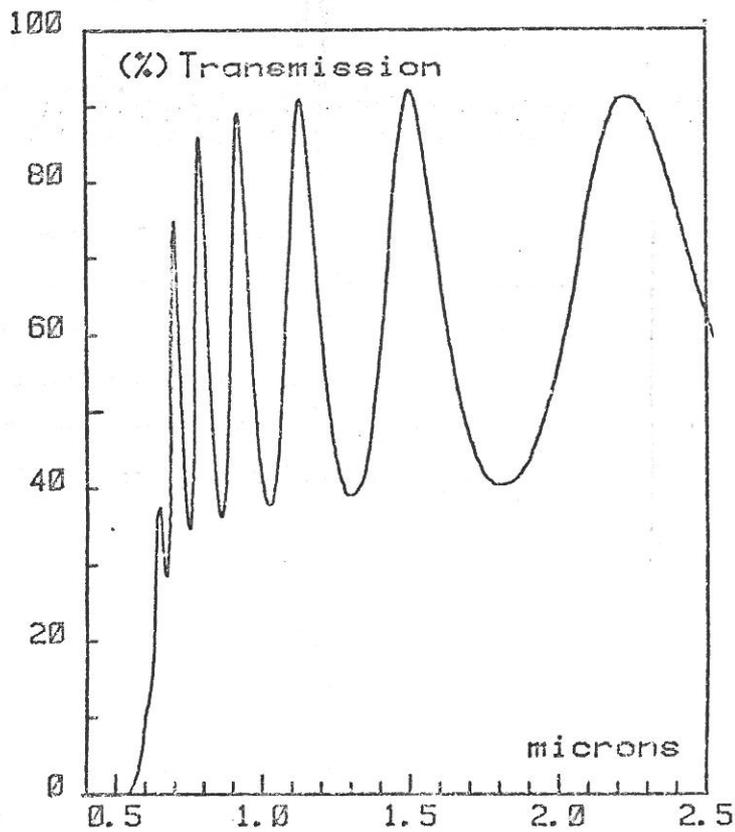


Figure IV.1.3. - Spectre d'absorption d'une couche de a-Si:H

IV.2. - CARACTERISATION DU a-Si:H PULVERISE

Les défauts créés dans les couches minces obtenues par pulvérisation cathodique est un facteur pénalisant pour cette technique de dépôt. En effet, comme nous l'avons démontré au paragraphe (II.7.), l'énergie des électrons mise en jeu dans ces décharges est importante ce qui crée des défauts dans les dépôts. Ces défauts en dégradant la qualité des interfaces, limitent les performances des dispositifs réalisés par cette méthode.

Sachant que de meilleurs résultats (interface) sont obtenus par des techniques de PECVD, nous n'avons caractérisé que sommairement le a-Si:H pulvérisé. Toutefois nous avons pu relier une grandeur physique du plasma à la composition des couches déposées.

Sur la figure (IV.2.1.) on montre que le rapport des liaisons SiH/SiH₂ dans les couches croît linéairement avec la pression. Une corrélation encore plus fine est obtenue sur la figure (IV.2.2.) en reliant ce même rapport à l'élargissement de la composante large de la raie H_α de la série de Balmer. Ainsi à l'augmentation de l'énergie des atomes d'hydrogène éjectés de la cible correspond une diminution du nombre des liaisons SiH₂ dans les couches. Pour un rapport SiH/SiH₂ voisin de 1, la vitesse de dépôt est de l'ordre de 650 Å/mn.

La variation typique du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie des photons exprimée en eV est donnée sur la figure (IV.2.3.). Dans les domaines étudiés, les conditions expérimentales ont peu d'influence sur cette mesure. Toutefois l'étude précise de la zone de forte absorption permet de calculer le gap optique E₀, et de montrer sa variation en fonction du débit d'hydrogène (figure IV.2.4.).

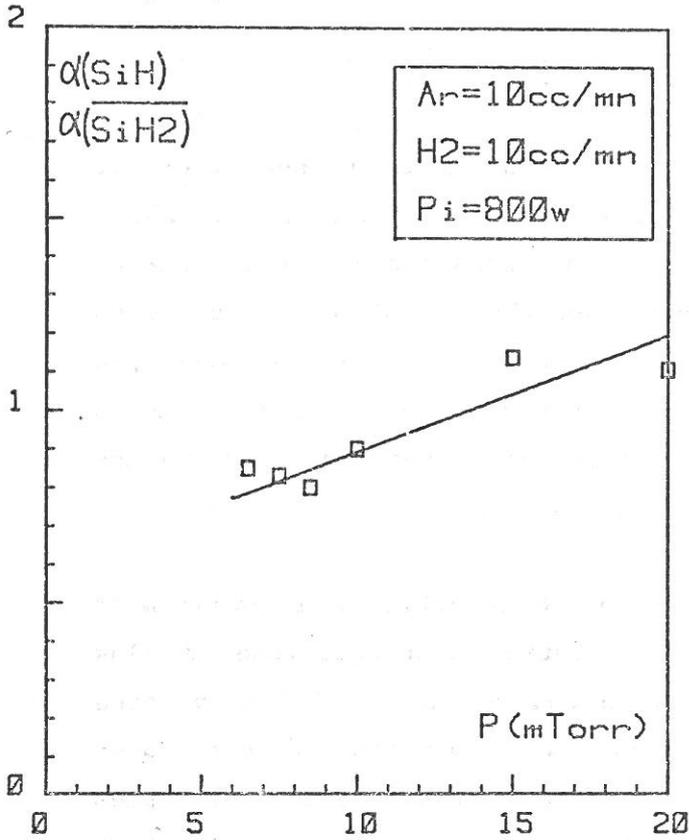


FIGURE IV.2.1. - Variation du rapport des liaisons SiH/SiH₂ en fonction de la pression

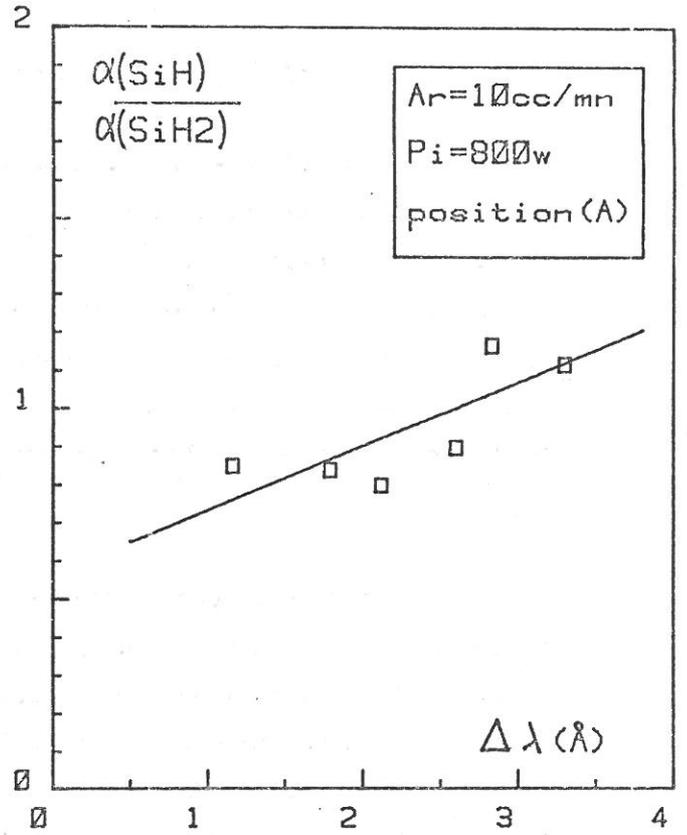


FIGURE IV.2.2. - Variation du rapport des liaisons SiH/SiH₂ en fonction de la largeur à mi-hauteur de la composante large de H α .

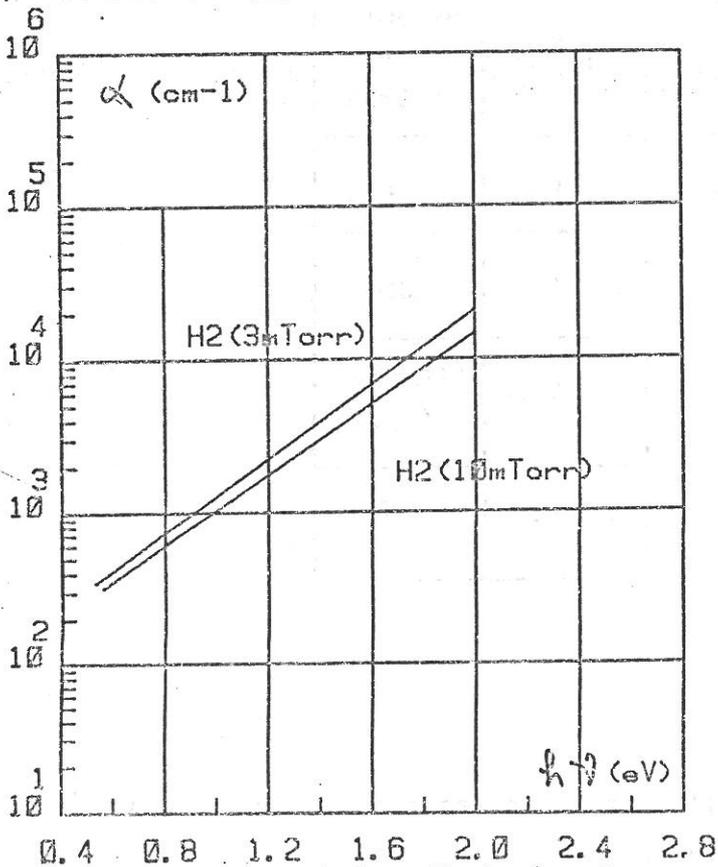


FIGURE IV.2.3. - Variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie des photons.

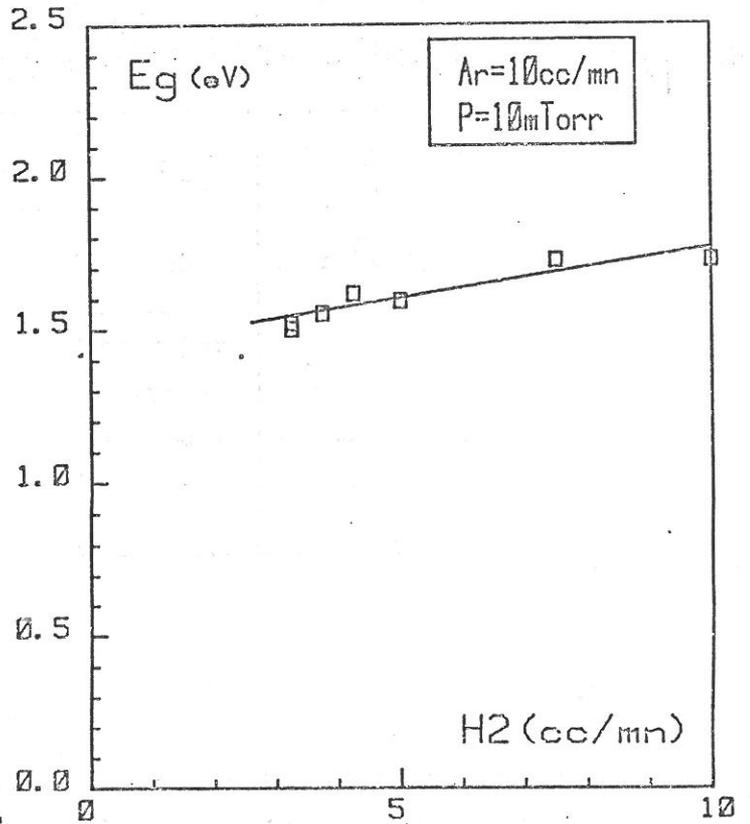


FIGURE IV.2.4. - Variation du gap optique en fonction du débit de H₂.

IV.3. - DÉPOT ET CARACTÉRISATION DU a-Si:H OBTENU EN PHASE VAPEUR

Sachant que les meilleures propriétés électroniques du a-Si:H sont toujours obtenues lorsque les liaisons SiH₂ sont minimisées (23) - (24), nous avons cherché à déterminer des conditions expérimentales conduisant à ce résultat. De plus, comme les vitesses de dépôts publiées sont généralement assez faibles (20-100 Å/mn) (23) (36) et donc peu compatibles avec les contraintes d'un process industriel, nous avons également opté pour les paramètres conduisant à réduire le temps de dépôt.

Pour atteindre rapidement ce double objectif, nous avons pour un paramètre de dépôt donné, corrélié la mesure spectroscopique la plus sensible à ce paramètre, à la composition des couches et à leur vitesse de dépôt. Les tableaux (IV.3.1) et (IV.3.2) suivants résument pour chaque paramètre de dépôt étudié les corrélations les plus significatives.

	He (2 ³ S)	Tex (He)	T _R (SiH)	He 5015 et He 5875
Ts ↗	↓	↓	~ Cte	↓
P(m Torr) ↗	Cte	?	?	Cte
Q ↗	variation (1/Q)	?	?	variation (1/Q)
Pi ↗	↗	?	↓	↗

TABLEAU IV.3.1. - Variations de différentes mesures spectroscopiques en fonction des conditions expérimentales.

	α (SiH)	α (SiH ₂)	Å/mn
T _S ↗	↗	↘	↘
P(m Torr) ↗	↘	↗	↗
Q ↗	~ Cte	~ Cte	↗
Pi ↗	>20 w ↗	>20 w ↗	↗

Tableau IV.3.2. - Variations du nombre des liaisons SiH - SiH₂ et de la vitesse de dépôt en fonction des conditions expérimentales.

* * *

Dans les résultats que nous allons présenter par la suite, nous avons cherché uniquement à dégager des sens de variations devant nous guider dans le choix des paramètres à étudier. C'est ainsi que le dépôt et l'analyse d'un très petit nombre de couches a suffi à cerner l'influence de chaque paramètre expérimental puis à optimiser les valeurs de chacun d'eux pour réaliser à une vitesse de 150 Å /mn des dépôts de a-Si:H sans liaisons SiH₂ décelables. Ces dépôts ont permis la réalisation de transistors en films minces caractérisés au paragraphe (IV.3.4.).

IV.3.1. - Spectrométrie infra-rouge

IV.3.1.1. - Influence de la température du substrat et de la pression

La figure (IV.3.1.) donne pour une puissance de 20 w, une pression de 38 m Torr et un débit de 130 cc/mn, la variation du coefficient d'absorption (α) des bandes SiH (2000 cm^{-1}) et SiH₂ (2100 cm^{-1}) en fonction de la température du substrat T_s . Lorsque T_s augmente, on observe un léger accroissement de α_{SiH} et une décroissance linéaire de α_{SiH_2} qui s'annule pour $T_s = 280^\circ \text{ C}$. Pour ces conditions expérimentales, il suffit donc d'élever suffisamment la température du substrat pour annuler les liaisons SiH₂ dans les couches. Ceci correspond à une densité des métastables He (2^3S) et à une température d'excitation de l'hélium minimum.

Sur cette même figure, on constate qu'à une augmentation de la pression (48 m Torr) correspond une augmentation de α_{SiH_2} ; il faudra donc atteindre une température de substrat plus élevée ($T_s > 300^\circ \text{ C}$) pour éliminer à nouveau cette composante. En revanche, aux températures élevées α_{SiH} décroît avec la pression et comme l'absorption de cette raie est proportionnelle au nombre d'atomes liés dans la couche (29), on détermine ainsi un paramètre permettant de contrôler la concentration d'hydrogène dans les couches.

Sur la figure (IV.3.2.) on constate que la vitesse de dépôt est proportionnelle au rapport des coefficients d'absorption $\alpha_{\text{SiH}_2} / \alpha_{\text{SiH}}$ et voisine de $150 \text{ \AA} / \text{mn}$ lorsque α_{SiH_2} s'annule. Elle croît avec la pression, mais comme nous venons de le voir, la concentration d'hydrogène varie avec ce paramètre, il faut donc établir un compromis entre les propriétés électroniques du matériau et sa vitesse de dépôt.

En conclusion, nous venons donc de définir deux paramètres importants (pression et température du substrat) pour le contrôle des dépôts de a-Si:H. Le premier permet d'ajuster la concentration d'hydrogène atomique, le second de minimiser le nombre des liaisons SiH₂ et la combinaison des deux d'optimiser la vitesse de dépôt.

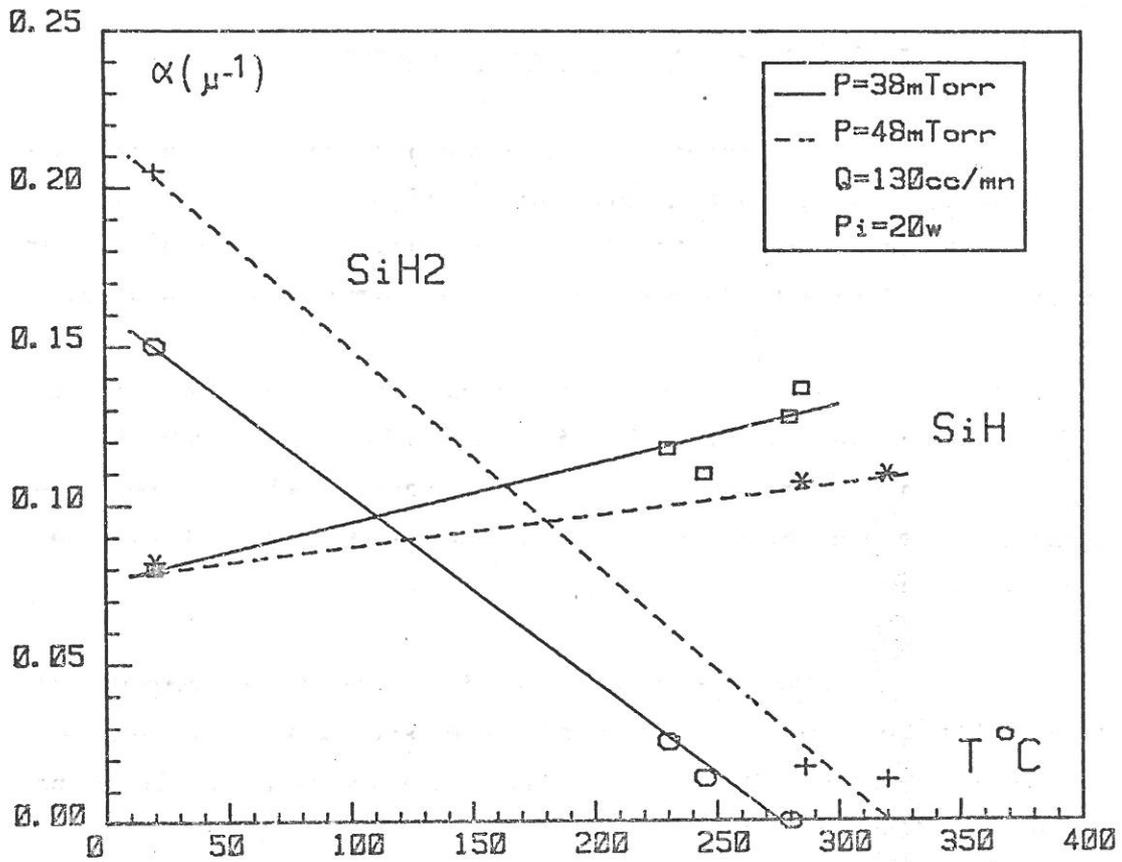


FIGURE IV.3.1. - Influence de la température du substrat sur le nombre des liaisons SiH et SiH_2 .

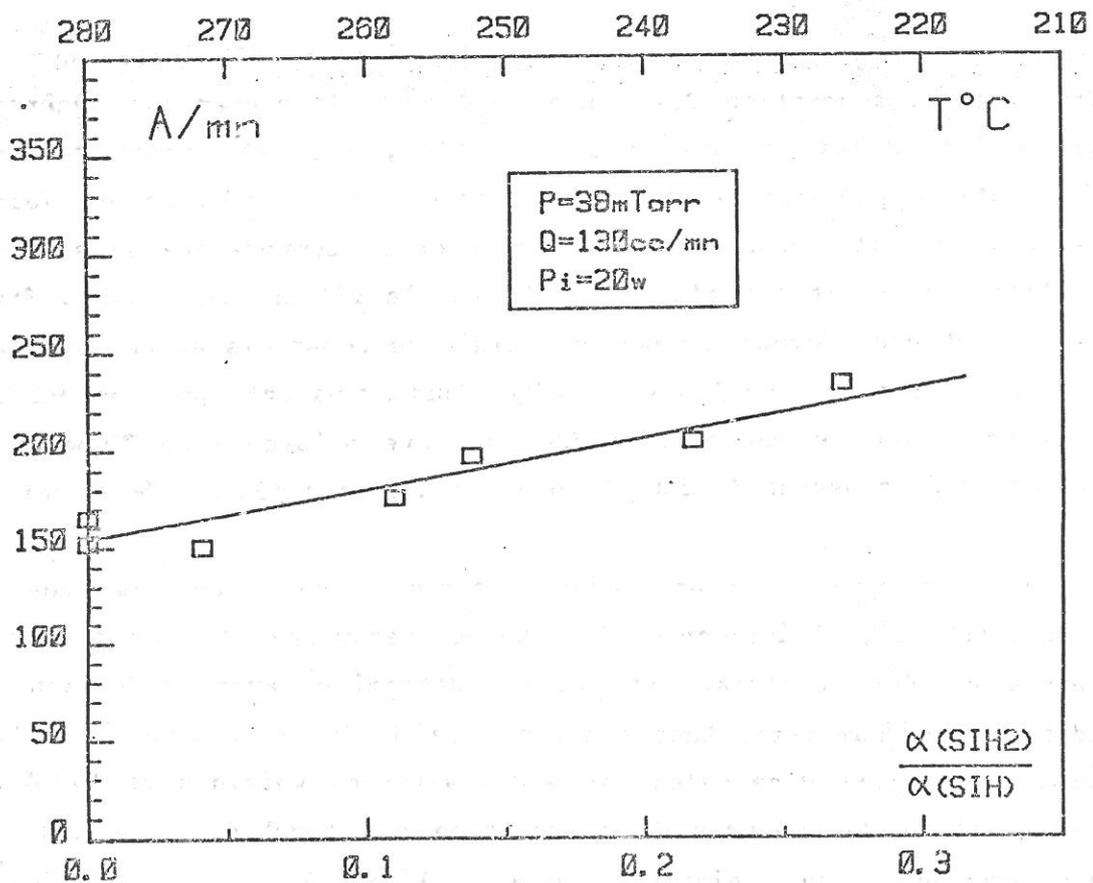


FIGURE IV.3.2. - Influence de la température du substrat sur la vitesse de dépôt et la composition des couches.

IV.3.1.2. - Influence de la puissance

L'influence de la puissance de la décharge sur la composition des couches est donnée sur la figure (IV.3.3.). Nous avons fait cette étude pour une température de substrat de 245° C afin de conserver un coefficient d'absorption α SiH₂ facilement mesurable.

Bien que les sens de variations des coefficients α ne soient déterminés que par 3 points (plusieurs fois vérifiés) nous confirmons les résultats cités dans la référence (24) indiquant que les liaisons SiH₂ ne pourraient être minimisées que dans des plasmas de très faibles puissances.

Comme la vitesse de dépôt varie rapidement avec la puissance (figure IV.3.4.) il aurait été souhaitable d'optimiser ce paramètre entre 20 et 40 w. Les dépôts que nous avons réalisés par la suite ont été déposés à 20 w.

IV.3.1.3. - Influence du débit

On constate sur la figure (IV.3.5.) que les coefficients d'absorption des bandes SiH et SiH₂ augmentent légèrement avec le débit. Les variations sont faibles, mais il serait toutefois souhaitable de préciser ces résultats car si α SiH₂ décroît aux faibles débits, il serait alors possible d'abaisser la température du substrat. L'influence du débit est plus sensible sur la vitesse de dépôt : figure (IV.3.6.) et nous devons à nouveau définir un compromis entre la vitesse de dépôt et le nombre de liaisons SiH₂. Nous avons opté pour un débit de 130 cc/mn ce qui permet d'atteindre pour une puissance de 20 w et une température de substrat de 280° C, une vitesse de dépôt de 150 Å /mn.

En conclusion, nous avons défini par des mesures de spectrométrie IR, l'influence de chaque paramètre de dépôt sur la composition des couches, et ainsi déterminé avec précision des conditions optimum permettant d'obtenir le dépôt de couches de a-Si:H, sans liaisons SiH₂ décelables, et à des vitesses voisines de 150 Å /mn. La conjonction des mesures de composition des couches et de l'analyse spectroscopique du plasma montre l'intérêt et l'efficacité d'entreprendre conjointement ces mesures.

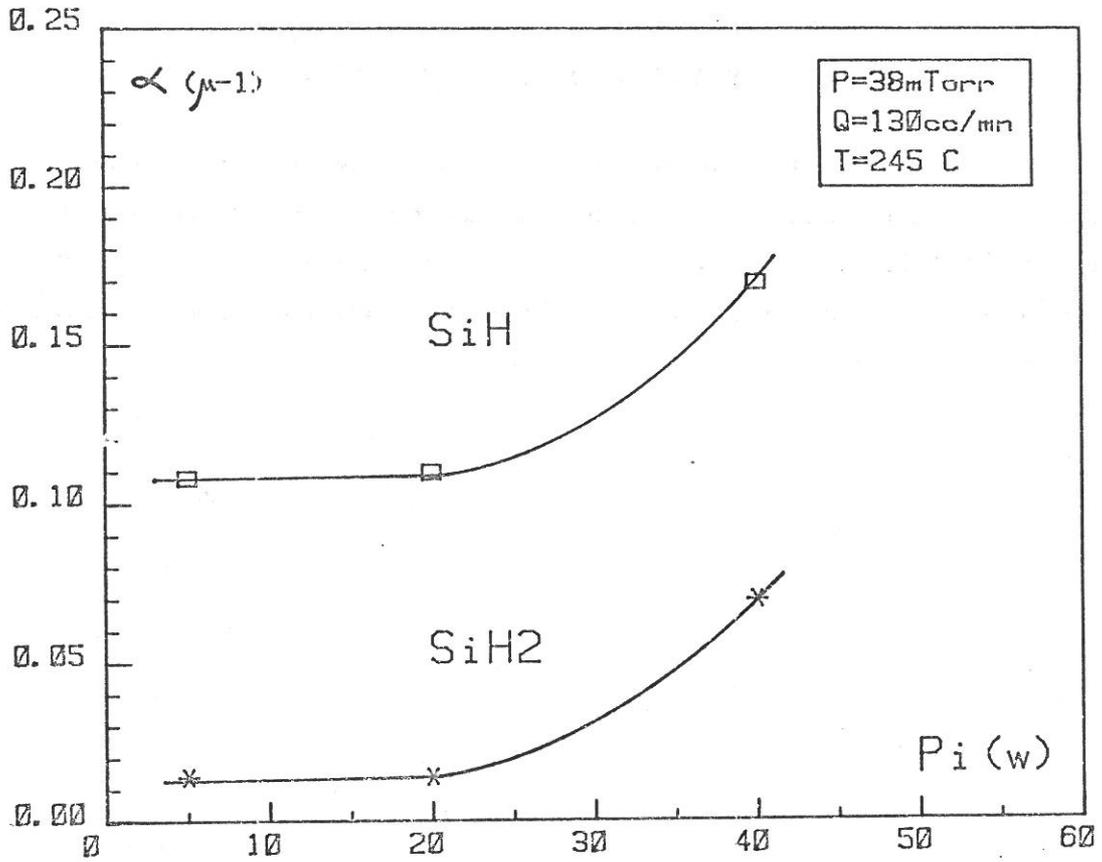


FIGURE IV.3.3. - Influence de la puissance sur le nombre des liaisons SiH et SiH₂.

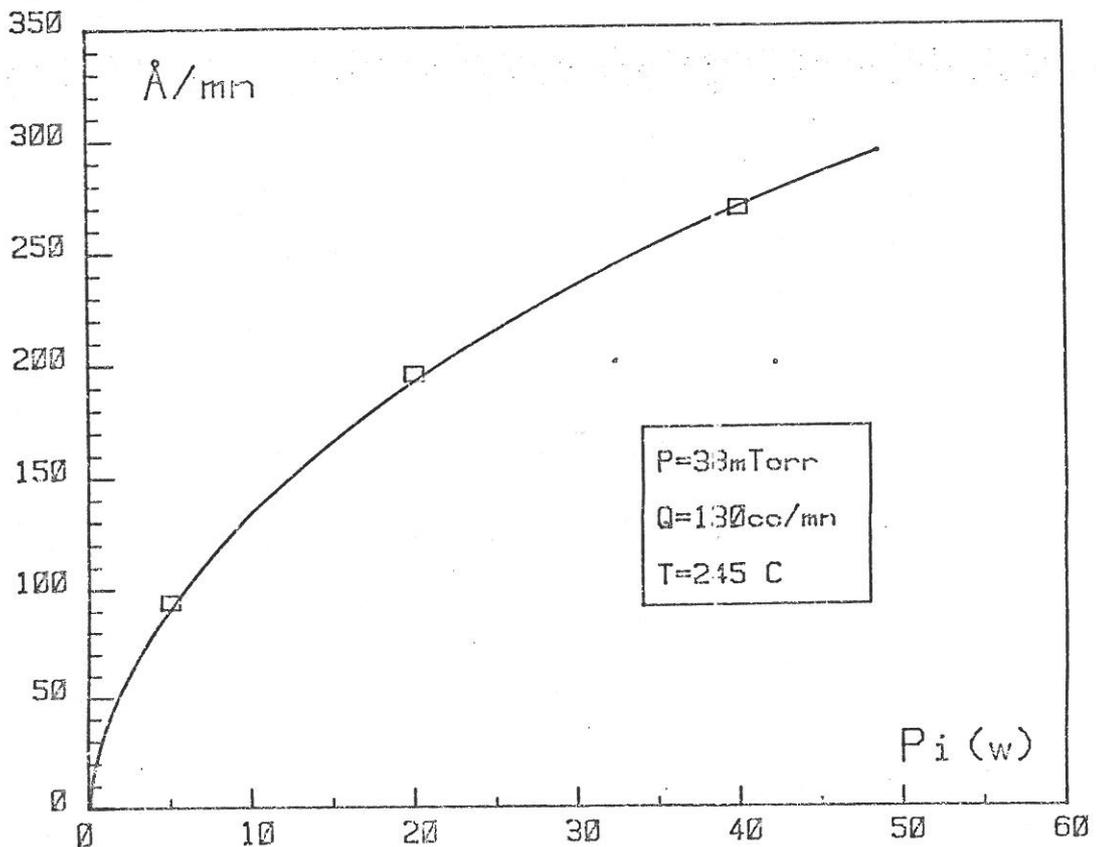


FIGURE IV.3.4. - Vitesse de dépôt en fonction de la puissance.

IV.3.2. - Absorption optique (visible et proche IR)

Dans les domaines étudiés, les mesures d'absorption optique sont peu sensibles aux conditions du dépôt et au rapport des liaisons SiH/SiH₂ dans les couches. La variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie lumineuse est semblable à celle obtenue en pulvérisation cathodique.

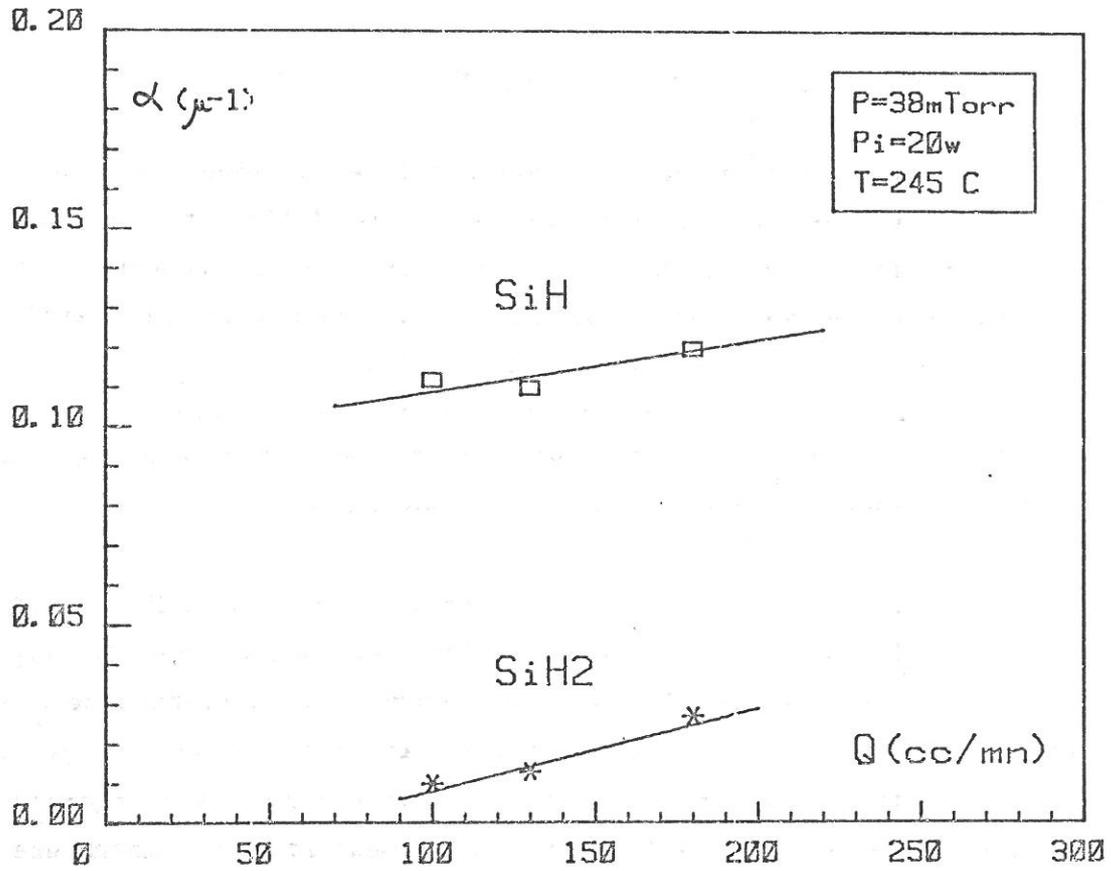


FIGURE IV.3.5. - Influence du débit sur le nombre des liaisons SiH et SiH₂.

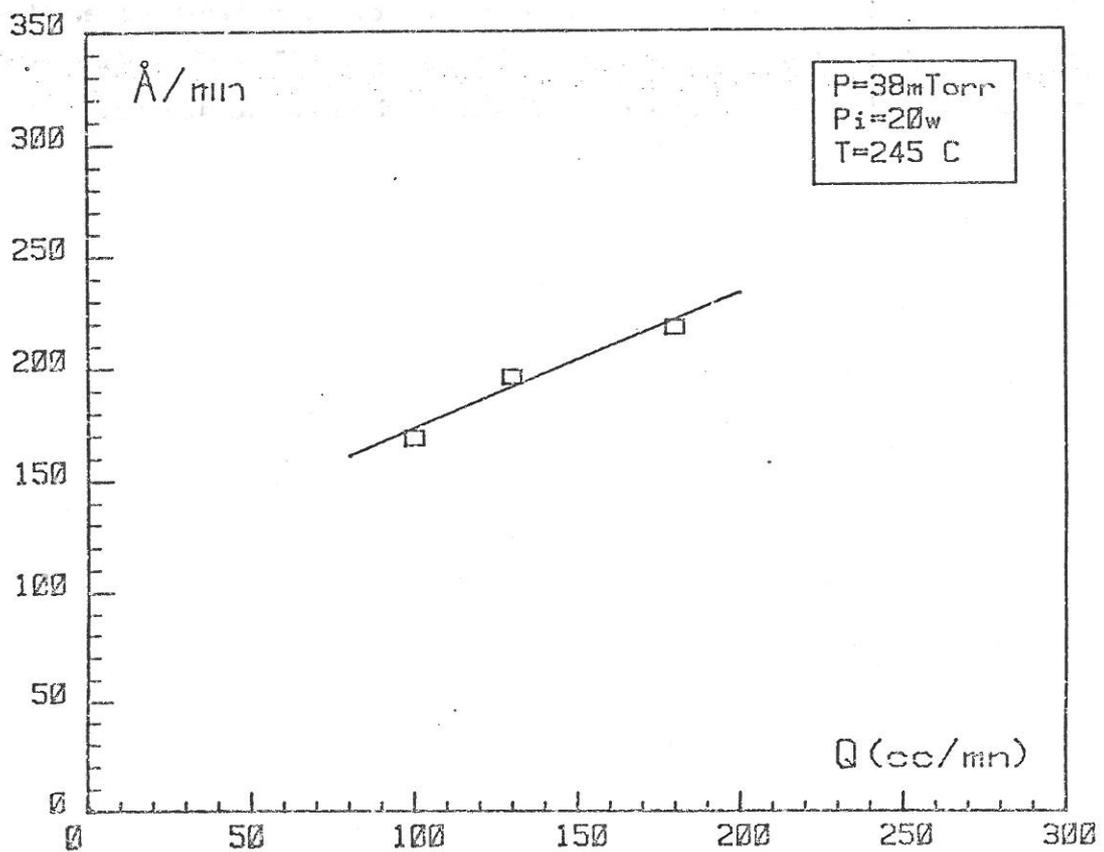


FIGURE IV.3.6. - Vitesse de dépôt en fonction du débit.

IV.3.3. - Conductivité électrique

La variation de la conductivité électrique (σ) dans le noir, en fonction de la température est très différente suivant le nombre de liaisons SiH_2 (2100 cm^{-1}) contenu dans la couche. Sur la figure (IV.3.7.), on donne la variation de (σ) dans deux cas extrêmes. La courbe (a) est obtenue lorsque le nombre de liaisons SiH_2 est minimisé, la mesure de la pente détermine alors une énergie d'activation $E_a \sim 0,65 \text{ eV}$. Dans le cas où le nombre de liaisons SiH_2 est important, (courbe (b)), la conductivité diminue et on mesure $E_a \sim 1 \text{ eV}$.

Lorsque le rapport des coefficients $\alpha(\text{SiH}_2) / \alpha(\text{SiH})$ est voisin de 0,1 on observe la variation représentée sur la figure (IV.3.8.). Lors de la montée en température, la variation de σ est linéaire ($E_a \sim 1 \text{ eV}$) de la température ambiante (point A) jusqu'à $T \sim 435^\circ \text{ K}$ (point B). A partir de ce point on observe un changement de pente ($E_a \sim 0,65 \text{ eV}$), jusqu'à $T = 580^\circ \text{ K}$. La descente en température se fait sans changement de pente jusqu'à la température ambiante (point C). En éclairant la couche de a-Si:H sous une lumière blanche, la conductivité retrouve sa valeur initiale en passant du point C au point A. Cet effet a été observé pour la première fois par Staebler et Wronski (31) et est cité dans différentes publications (32)-(33). Nous n'avons pu relier les mécanismes mis en cause aux conditions de dépôts.

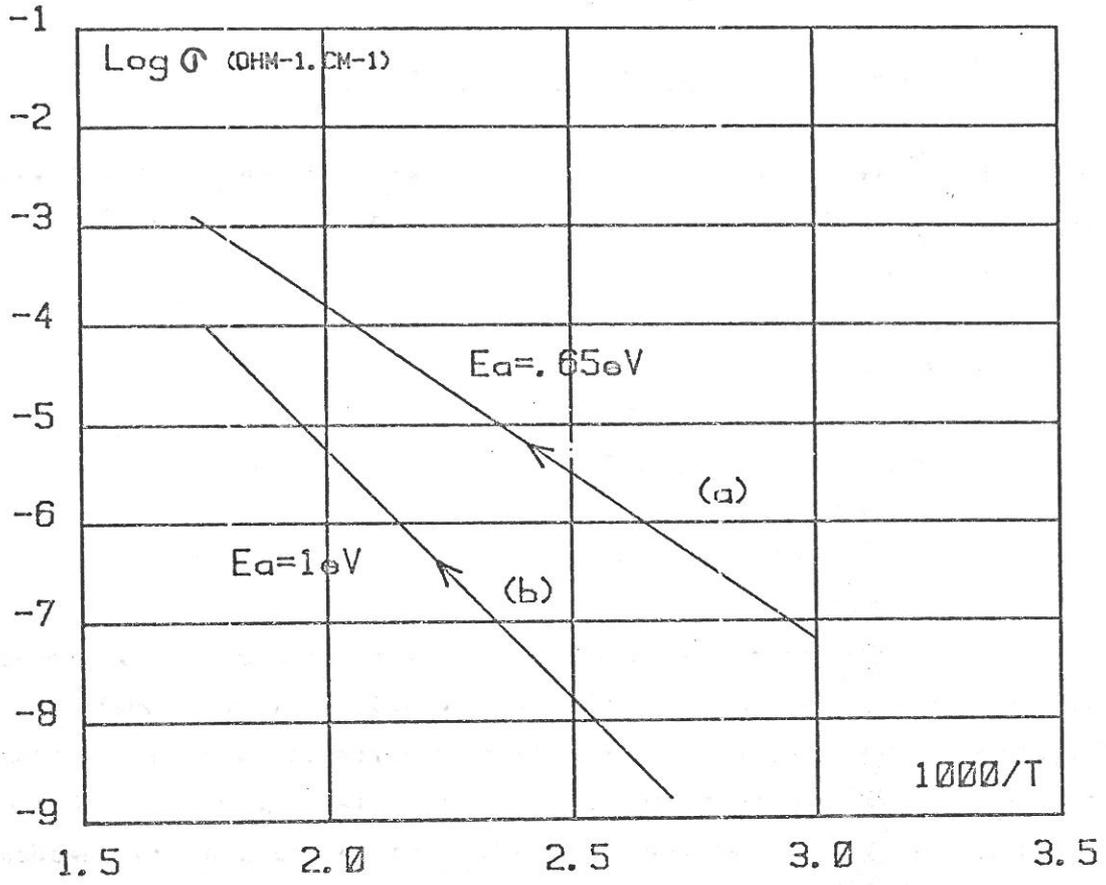


FIGURE IV.3.7. - Variations de la conductivité à l'obscurité en fonction de l'inverse de la température.

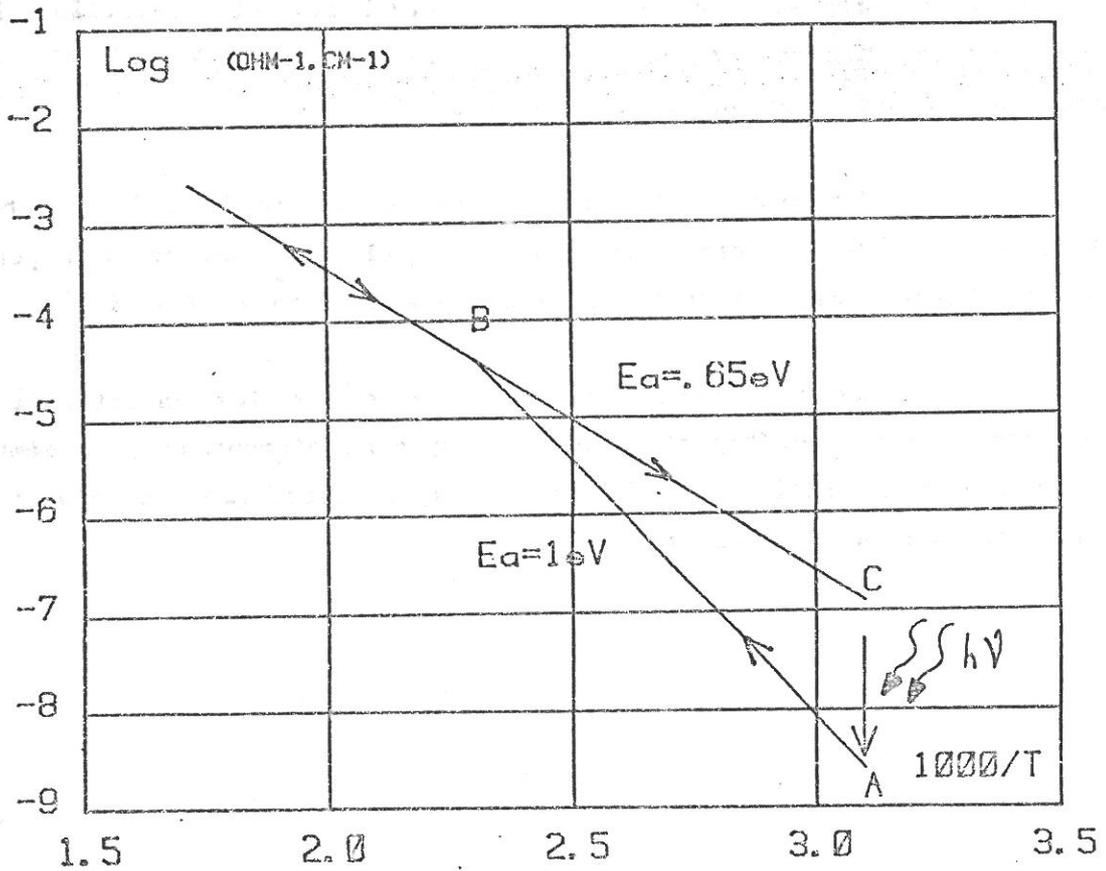


FIGURE IV.3.8. - Mise en évidence de l'effet Staebler-Wronski.

IV.3.4. - Caractéristiques d'un transistor

Les conditions expérimentales que nous avons utilisées pour réaliser les dépôts de films minces de a-Si:H des transistors sont les suivantes :

Pression : 38 m Torr
Puissance : 20 watts
Débit : 130 cc/mn
T substrat : 280° C
Vitesse dépôt: 150 Å /mn

La structure du transistor est définie dans la référence (34) et représentée sur la figure (IV.3.9.). Afin d'améliorer les interfaces et donc les caractéristiques du transistor, il est nécessaire d'effectuer un recuit sous atmosphère neutre. La figure (IV.3.10.) donne l'évolution du courant source-drain (I_{SD}) en fonction de la température de recuit.

Les caractéristiques statiques obtenues après recuit à 270° C sont données sur les figures (IV.3.11) et (IV.3.12). Elles permettent de déterminer une mobilité voisine de $0,2 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ comparable à celle obtenue au laboratoire.

Une mesure de vieillissement accéléré (35) effectuée à 60° C et 100° C a montré une dérive rapide du courant I_{SD} pendant quelques heures puis une stabilisation au-delà (figure IV.3. 13.).

Les résultats probants obtenus sur les caractéristiques des transistors concrétisent jusqu'au composant élémentaire, la démarche entreprise pour relier le diagnostic spectroscopique du plasma aux propriétés semi-conductrices du a-Si:H.

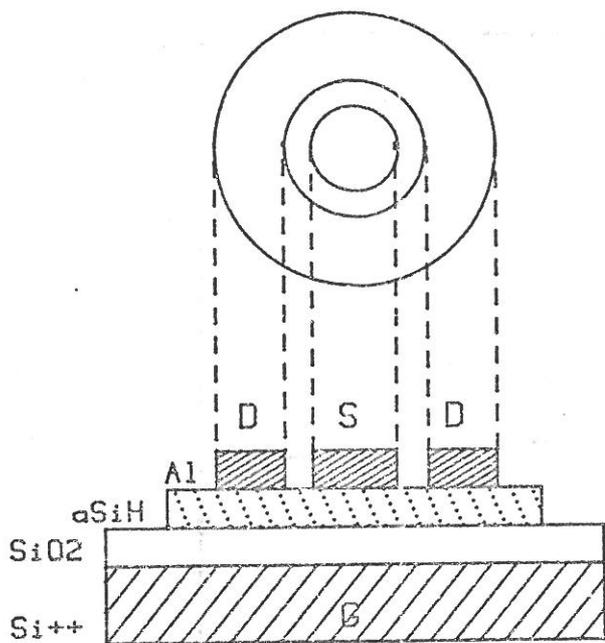


FIGURE IV.3.9. - Structure d'un transistor en couches minces

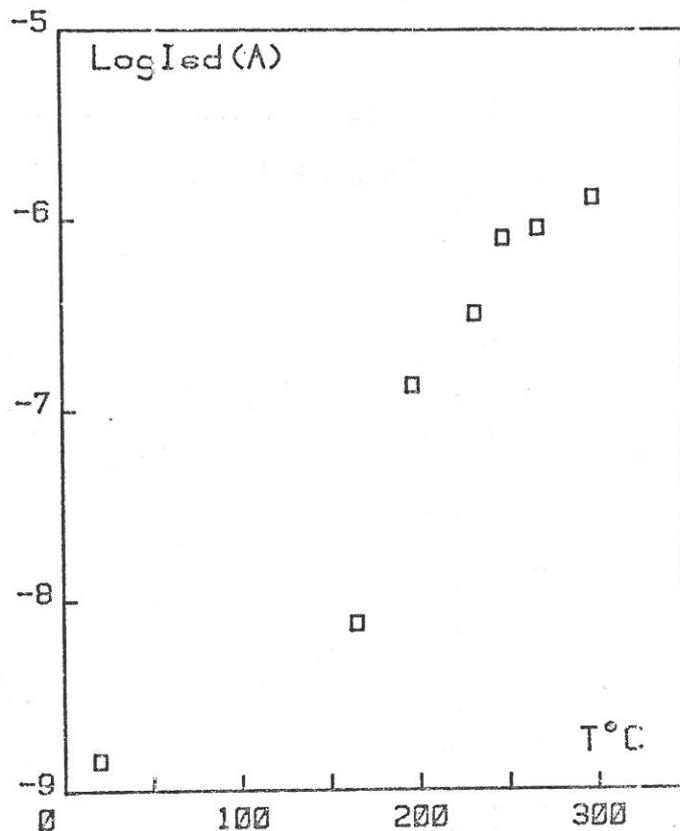


FIGURE IV.3.10. - Evolution du courant de source I_{sd} en fonction de la température de recuit.

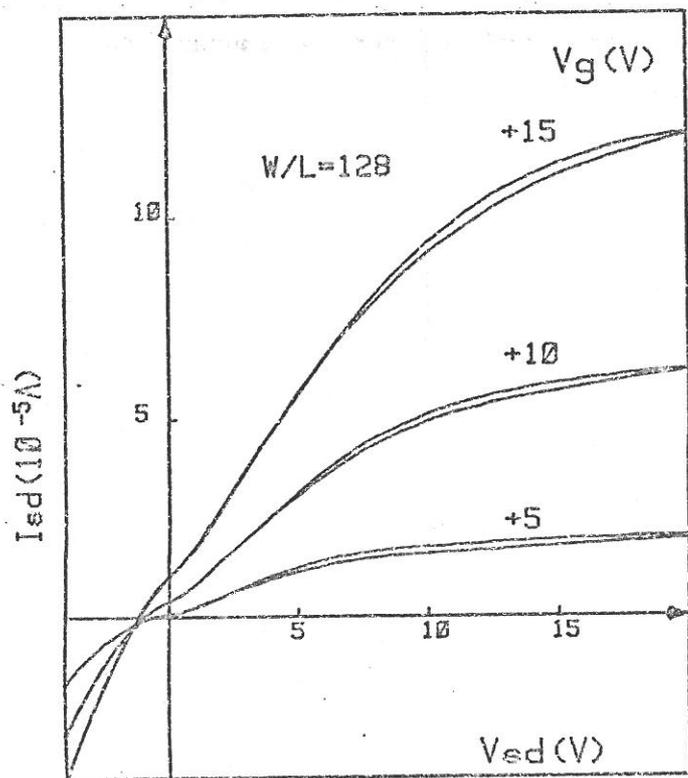


FIGURE IV.3.11. -

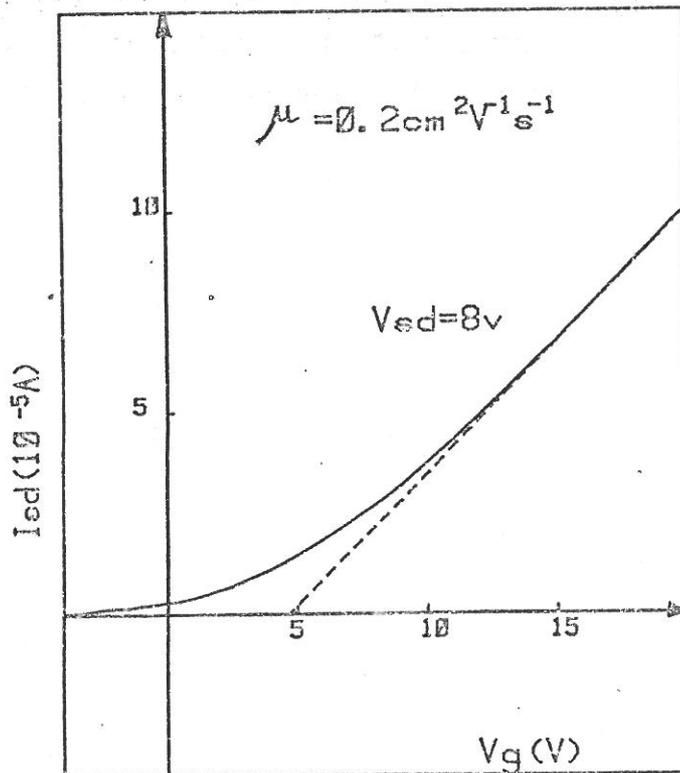


FIGURE IV.3.12. -

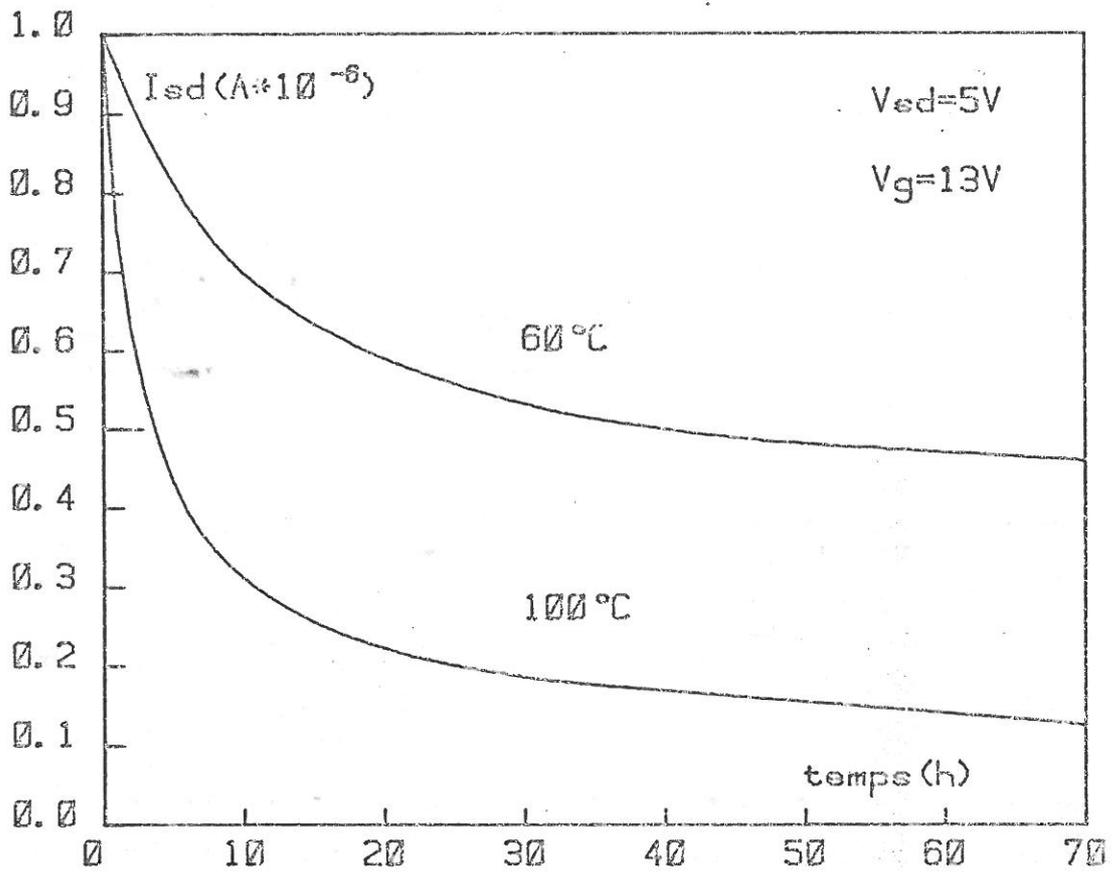


FIGURE IV.3.13. - Effet d'un vieillissement accéléré sur le courant de source d'un transistor en couches minces.

V - CONCLUSIONS

Ce travail nous a permis de mettre en évidence un phénomène d'ordre général à la pulvérisation cathodique réactive lié à une modification de la nature de la surface de la cible en fonction de la pression partielle du gaz réactif. Ce changement de nature de la surface de la cible a été mis en évidence en corrélant pour deux plasmas de pulvérisation cathodique réactive d'une cible de silicium, des mesures électriques et de spectroscopie, à la mesure de la composition des couches minces déposées. En déterminant que tous ces résultats de mesures sont étroitement liés les uns aux autres, nous avons montré qu'en ajustant l'intensité d'une raie d'émission ou d'absorption du plasma, il était possible de contrôler la composition des couches minces au cours du dépôt.

Par des mesures d'impact sur des films de phosphore, nous avons mis en évidence dans ces décharges la présence d'électrons secondaires émis par la cible. Ces électrons très énergétiques bombardent la surface des couches en cours de dépôt, ce qui a pour conséquence de dégrader notablement la qualité des interfaces des composants réalisés par ces techniques de dépôt. L'émission de ces électrons inhérente au principe même de la pulvérisation cathodique nous a conduits pour obtenir des dépôts sans charge, à étudier la décomposition du silane en phase vapeur et le dépôt de couches minces de a-Si:H dans une décharge où l'énergie des électrons est plus faible.

Pour cela, nous avons effectué sur un plasma He-SiH₄ différentes mesures de caractérisation (raies d'émission et d'absorption - Température d'excitation et de rotation) en fonction des conditions expérimentales. Nous avons ainsi déterminé une grande sensibilité du plasma à la température du substrat, au débit et au temps de séjour du gaz dans l'enceinte. Les raies d'émission et d'absorption de l'hélium étant sensibles à tous les paramètres de la décharge, nous les avons corrélées à des mesures de caractérisation électrique et optique des couches minces déposées. Nous avons pu ainsi obtenir rapidement, grâce à cette corrélation plasma-couches, un matériau semi-conducteur possédant les propriétés électroniques requises à la réalisation d'un transistor en couches minces.

Nous pensons que les résultats probants obtenus sur les caractéristiques statiques des transistors en couches minces, concrétisent jusqu'au composant élémentaire la démarche entreprise pour relier le diagnostic spectroscopique du plasma aux propriétés semi-conductrices du silicium amorphe hydrogéné.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Cinétique des états excités - application à l'argon et
à l'hélium

ANNEXE 2 : Mesure de la densité des atomes métastables

Annexe 1 : Cinétique des états excités - Application à l'argon et à l'hélium

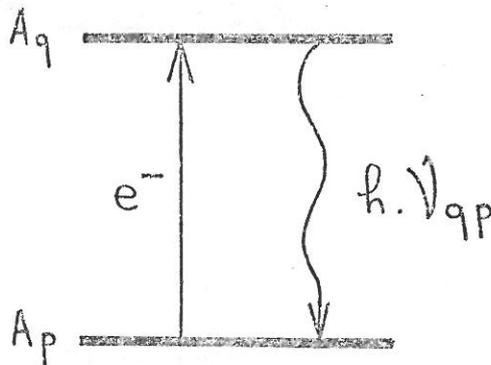
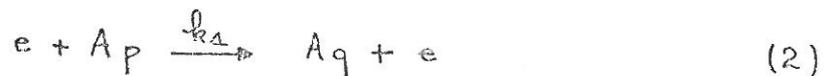


Figure A1-1

L'intensité totale d'émission, mesurée à l'aide du monochromateur autour d'une fréquence ν_{qp} (figure A1-1) est reliée à la probabilité de transition A_{qp} par émission spontanée d'un niveau supérieur q vers un niveau inférieur p suivant la relation :

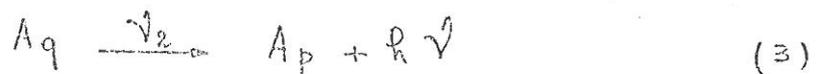
$$I_{qp} = \frac{1}{4\pi} \cdot A_{qp} \cdot h \nu_{qp} \cdot [A_{qp}] \quad (1)$$

où h représente la constante de Planck et $[A_{qp}]$ la densité des atomes dans l'état excité q . Dans les plasmas que nous étudions, les états (q) sont principalement excités par collisions électroniques à partir de l'état fondamental (p). La réaction d'excitation s'écrit :



où k_1 est le coefficient d'excitation (en $\text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$).

Le retour à l'état fondamental peut s'effectuer par une désexcitation radiative suivant la réaction de perte :



où ν_2 est la fréquence d'émission spontanée des photons $h\nu$ (en sec^{-1}).

De ces réactions et par définition :

$$\frac{d[A_q]}{dt} = n_e \cdot k_1 \cdot [A_p]$$

et

$$\frac{d[A_p]}{dt} = \nu_2 \cdot [A_q]$$

où n_e représente la densité électronique et $[A_p]$, $[A_q]$ la densité des atomes respectivement dans l'état fondamental (p) et dans l'état excité (q).

A l'équilibre, nous aurons en égalant les réactions de création et de perte :

$$\frac{d[A_q]}{dt} = \frac{d[A_p]}{dt}$$

soit $n_e \cdot k_1 \cdot [A_p] = \nu_2 [A_q]$

d'où $[A_q] = \frac{n_e \cdot k_1 \cdot [A_p]}{\nu_2}$ (4)

On en déduit d'après l'expression (1) :

$$I_{qp} = \frac{1}{4\pi} \cdot h \nu_{qp} \cdot n_e k_1 \cdot [A_p] \quad (5)$$

avec $\nu_2 = A_{qp}$

La constante de réaction k_1 égale à la valeur moyenne de la section efficace d'excitation (σ) prise sur la fonction de distribution en énergie des électrons $f(v)$ s'écrit par définition :

$$k_1 = \langle \sigma \cdot v \rangle = \int_0^{\infty} \sigma \cdot v \cdot f(v) \cdot 4\pi v^2 \cdot dv \quad (6)$$

avec en supposant une distribution maxwellienne des vitesses (v) des électrons :

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k T_e} \right)^{3/2} \cdot \exp - \frac{mv^2}{2 k T_e}$$

1) Cas de l'argon

Nous allons étudier en particulier le cas du niveau Ar(6d) dont l'excitation électronique à partir de l'état fondamental est privilégié (12). La population de cet état s'écrit suivant la relation (4) :

$$[Ar]_{6d} = \frac{m_e \cdot k_1 \cdot [Ar]}{\gamma_2} \quad (7)$$

Nous donnons maintenant l'expression analytique du coefficient k_1 .

En se reportant à la figure (A1-2), σ peut être approximé par trois droites d'équation :

$$\sigma_1 = \alpha_1 (E - E_a) \quad 15,3 < E_{ev} < 20$$

$$\sigma_2 = -\alpha_2 (E - E_d) \quad 20 < E_{ev} < 36$$

$$\sigma_3 = -\alpha_3 (E - E_e) \quad 36 < E_{ev} < 90$$

Dans l'expression (6) si on pose :

$$X = \frac{eE}{kT} = \frac{E}{T_{ev}} = \frac{mv^2}{2kT}$$

$$dX = \frac{m \cdot v \cdot dv}{kT} = \frac{dE}{T_{ev}}$$

alors k_1 s'écrit :

$$k_1 = A + B + C$$

avec :

$$A = \int_{x_a}^{x_b} \alpha_1 (x - x_a) \cdot \frac{kT}{e} \cdot m_e \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-x} \cdot 4\pi \cdot \frac{2kT}{m} \cdot (x) \cdot \frac{kT}{m} \cdot dx \quad (8)$$

$$B = \int_{x_c}^{x_b} \alpha_2 (x - x_d) \cdot \frac{kT}{e} \cdot m_e \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-x} \cdot 4\pi \cdot \frac{2kT}{m} \cdot (x) \cdot \frac{kT}{m} \cdot dx \quad (9)$$

$$C = \int_{x_e}^{x_e} \alpha_3 (x - x_e) \cdot \frac{kT}{e} \cdot m_e \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-x} \cdot 4\pi \cdot \frac{2kT}{m} \cdot (x) \cdot \frac{kT}{m} \cdot dx \quad (10)$$

On remarque que l'expression de A est semblable à celle de C si on remplace x_b par x_c , x_a par x_e et α_1 par α_3 .

Calcul de A :

Par définition, la vitesse moyenne des électrons $\overline{v_e}$ s'écrit :

$$\overline{v_e} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

k représentant la constante de Boltzmann et m la masse d'un électron.

En introduisant cette expression dans la relation (8), A s'écrit alors :

$$A = \sqrt{n_e} m_e \alpha_1 T_{ev} \int_{x_a}^{x_b} (x) (x - x_a) \cdot e^{-x} \cdot dx \quad (11)$$

Posons

$$J = \int_{x_a}^{x_b} (x) (x - x_a) \cdot e^{-x} \cdot dx$$

$$J = \int_{x_a}^{x_b} x^2 \cdot e^{-x} \cdot dx - \int_{x_a}^{x_b} (x) (x_a) \cdot e^{-x} \cdot dx$$

après intégration par parties, J s'écrit :

$$J = e^{-x_a} (2 + x_a) - e^{-x_b} [(1 + x_b)(2 - x_a) + x_b^2]$$

en reportant dans l'expression (11) :

$$A = \sqrt{n_e} m_e \alpha_1 T_{ev} \left\{ e^{-x_a} (2 + x_a) - e^{-x_b} [(1 + x_b)(2 - x_a) + x_b^2] \right\} \quad (12)$$

Nous aurons de même pour C :

$$C = \sqrt{n_e} m_e \alpha_3 T_{ev} \left\{ e^{-x_c} (2 + x_c) - e^{-x_c} [(1 + x_c)(2 - x_c) + x_c^2] \right\} \quad (13)$$

Calcul de E :

En introduisant l'expression de la vitesse moyenne des électrons dans la relation (9), l'expression de B devient :

$$B = \bar{v}_e m_e \alpha_2 T_{ev} \int_{X_c}^{X_b} (X) (X - X_d) \cdot e^{-X} \cdot dX$$

en intégrant par parties comme précédemment B s'écrit :

$$B = \bar{v}_e m_e \alpha_2 T_{ev} \left\{ e^{-X_c} [(1+X_c)(2-X_d) + X_c^2] - e^{-X_b} [(1+X_b)(2-X_d) + X_b^2] \right\} \quad (14)$$

Finalement, k_1 s'écrit :

$$\begin{aligned} k_1 = & \bar{v}_e \alpha_1 T_{ev} \left\{ e^{-X_a} (2+X_a) - e^{-X_b} [(1+X_b)(2-X_a) + X_b^2] \right\} \\ & + \bar{v}_e \alpha_2 T_{ev} \left\{ e^{-X_c} [(1+X_c)(2-X_d) + X_c^2] - e^{-X_b} [(1+X_b)(2-X_d) + X_b^2] \right\} \\ & + \bar{v}_e \alpha_3 T_{ev} \left\{ e^{-X_e} (2+X_e) - e^{-X_c} [(1+X_c)(2-X_e) + X_c^2] \right\} \end{aligned}$$

A l'aide d'un calculateur, nous avons représenté sur la figure (A1-3), l'évolution de k_1 en fonction de l'énergie des électrons.

Sachant que dans une telle décharge, l'énergie des électrons décroît avec la pression, du fait de l'augmentation du nombre des collisions, nous avons schématisé sur la figure (A1-4), ce qui pourrait être le sens de variation de k_1 avec la pression (P).

Si on admet que, comme dans le cas des décharges luminescentes à faible courant (38), la densité électronique augmente avec la pression à puissance constante, nous aurons :

$$n_e \propto P$$

$n_e k_1$ variant avec P comme indiqué sur la figure (A1-5). La partie croissante de la courbe correspond aux électrons de forte énergie ($T_e > 30$ ev) et la partie décroissante aux électrons de faible énergie. Pour que cette démonstration soit rigoureuse, il serait bien sûr nécessaire de connaître la relation qui lie la température des électrons à la pression. Nous n'avons voulu ici nous intéresser qu'au sens de variation de $n_e k_1$ avec la pression pour discuter les résultats expérimentaux.

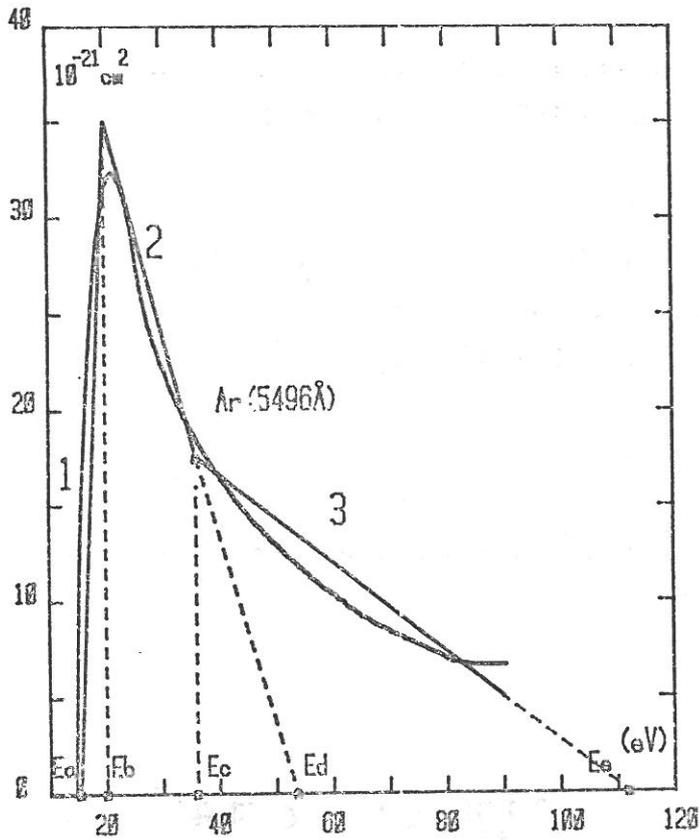


FIGURE A1.2. - Section efficace de Ar I (5496 Å) d'après LABORIE (37)

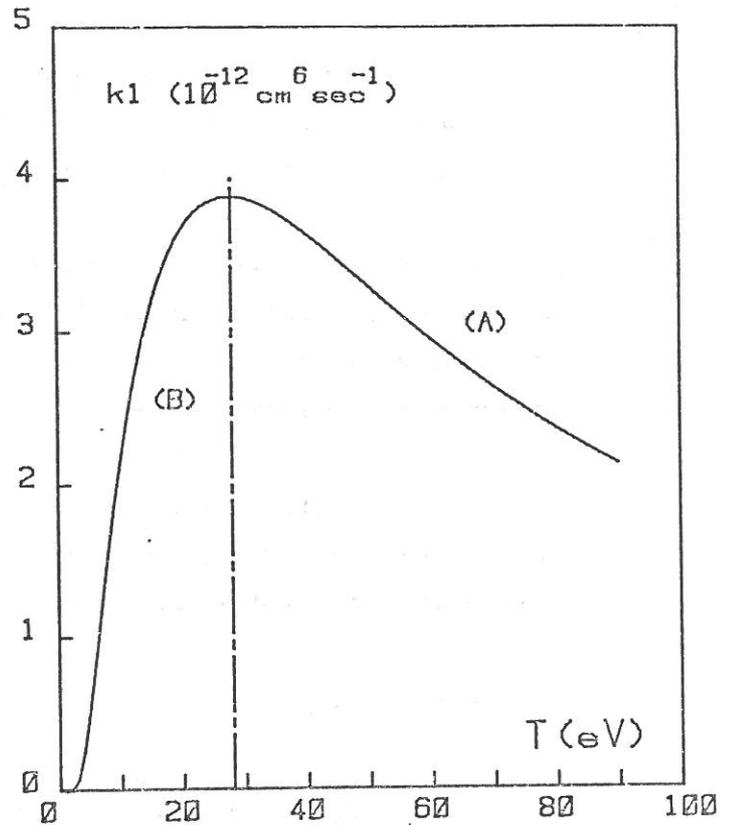


FIGURE A1.3. - Variation de k_1 en fonction de la température des électrons

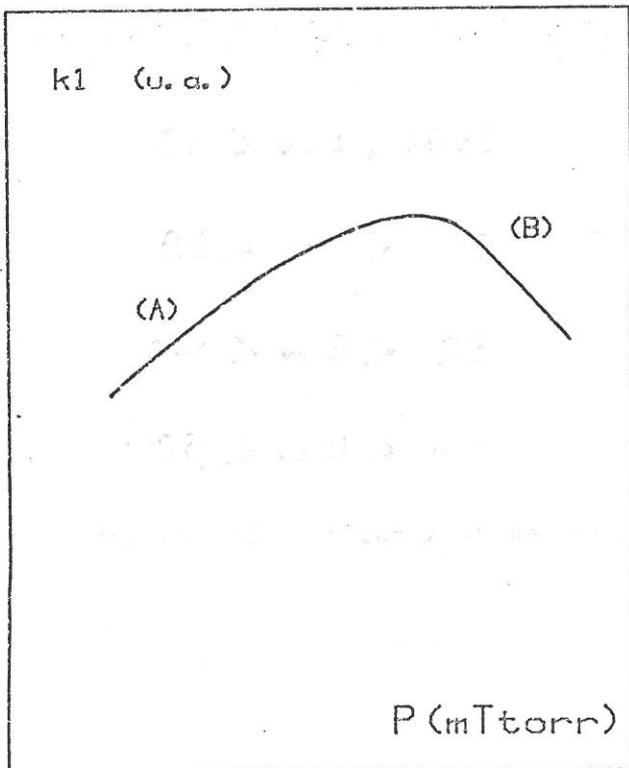


FIGURE A1.4. - Approximation de la variation de k_1 en fonction de la pression

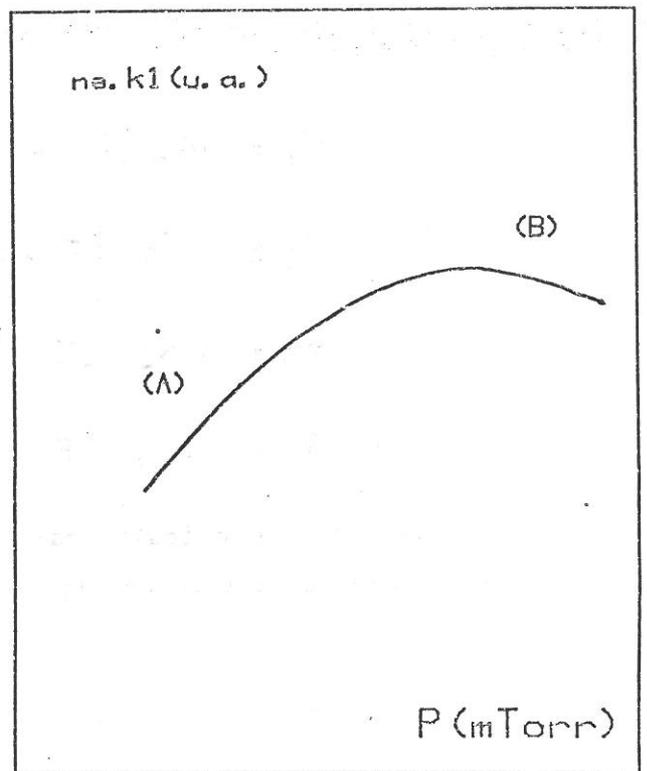


FIGURE A1.5. - Variation de la fréquence d'excitation $n_e.k_1$ en fonction de la pression

2) Cas de l'hélium

Suivant la référence (37), les sections efficaces d'excitation des raies HeI(3965Å) - HeI(4471Å) - HeI(5015Å) - HeI(5875Å) sont reproduites sur la figure (A1-6).

On constate que les raies de l'hélium singulet HeI(3965Å) et HeI(5015Å) ont des maximums de sections efficaces situés vers 100 ev, tandis que les raies de l'hélium triplet HeI(4471Å) et HeI(5875Å) ont un maximum situé vers 20-30 eV.

Nous allons étudier en particulier les raies HeI(5015Å) et HeI(5875Å). Sur la figure (A1-7), nous avons approximé leurs sections efficaces par des droites d'équation :

HeI(5015Å) :

$$\sigma_1 = \alpha_1 (E - E_g) \quad 23,08 < E_{ev} < 78$$

$$\sigma_2 = -\alpha_2 (E - E_g) \quad 78 < E_{ev} < 500$$

HeI(5875Å) :

$$\sigma_1 = \alpha_1 (E - E_f) \quad 23,07 < E_{ev} < 37$$

$$\sigma_2 = -\alpha_2 (E - E_H) \quad 37 < E_{ev} < 58$$

$$\sigma_3 = -\alpha_3 (E - E_j) \quad 58 < E_{ev} < 110$$

$$\sigma_4 = -\alpha_4 (E - E_e) \quad 110 < E_{ev} < 500$$

Nous allons calculer maintenant pour ces deux raies, l'expression analytique du coefficient k_1 .

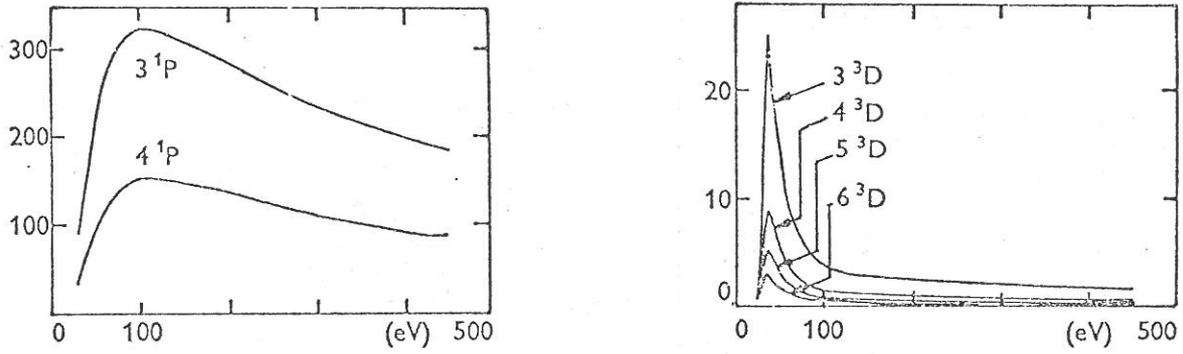


FIGURE A1.6. - Sections efficaces d'excitation de divers niveaux de l'hélium (10^{-20} cm^2), suivant la référence (37)

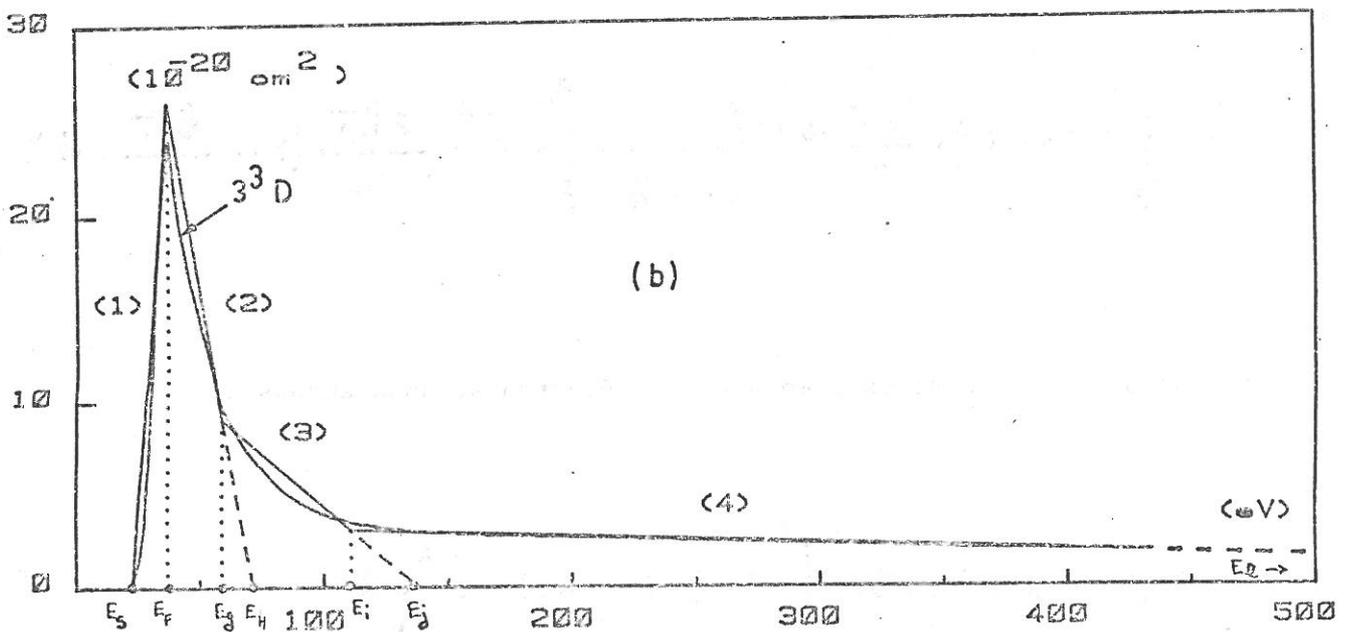
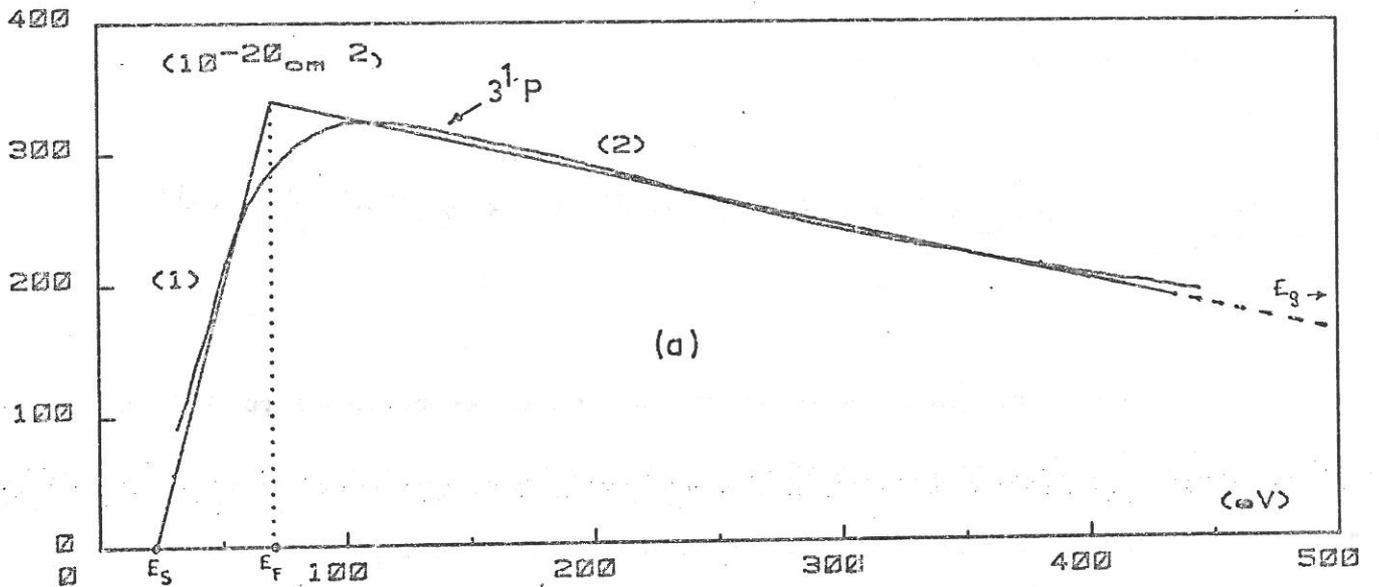


FIGURE A1.7. - Approximation des sections efficaces des raies HeI(5015Å) et HeI(5875Å) suivant la référence (37)

a - Calcul de $k(5015)$

En se reportant à la figure (A1-7a) et en posant :

$$X = \frac{eE}{kT} = \frac{E}{T_{ev}} = \frac{m v^2}{2kT}$$

$$dX = \frac{dE}{T_{ev}} = \frac{m \cdot v \cdot dv}{kT}$$

Nous pouvons écrire :

$$k_{(5015)} = k_1 + k_2 = \int_{X_s}^{X_F} \alpha_1 (X - X_s) \dots dX + \int_{X_g}^{X_F} \alpha_2 (X - X_g) \dots dX$$

Ces deux intégrales sont identiques si on remplace α_1 par α_2 et X_s par X_g .

. Dans le domaine (1) où $\sigma_1 = \alpha_1(E - E_s)$, k_1 s'écrit :

$$k_1 = \int_{X_s}^{X_F} \alpha_1 (X - X_s) \cdot \frac{kT}{e} \cdot 4\pi \left(\frac{m_e}{2\pi kT_e} \right)^{3/2} \cdot e^{-X} \cdot \frac{2kT}{m} \cdot (X) \cdot \frac{kT}{m} \cdot dX$$

en introduisant la vitesse moyenne des électrons, nous aurons :

$$k_1 = \alpha_1 \cdot T_{ev} \cdot \bar{v}_e \int_{X_s}^{X_F} (X) (X - X_s) \cdot e^{-X} \cdot dX \quad (15)$$

Posons

$$J = \int_{X_s}^{X_F} (X) (X - X_s) \cdot e^{-X} \cdot dX$$

$$J = \int_{X_s}^{X_F} X^2 \cdot e^{-X} \cdot dX - \int_{X_s}^{X_F} (X)(X_s) \cdot e^{-X} \cdot dX$$

après intégration par parties, J s'écrit :

$$J = (2 + X_s) e^{-X_s} - [(1 + X_F)(2 - X_s) + X_F^2] e^{-X_F}$$

en reportant dans l'expression (15), k_1 s'écrit :

$$k_1 = \alpha_1 \cdot T_{ev} \cdot \bar{v}_e \left\{ (2 + X_s) e^{-X_s} - [(1 + X_F)(2 - X_s) + X_F^2] e^{-X_F} \right\} \quad (16)$$

. Dans le domaine (2) où $\sigma_2 = -\alpha_2(E - E_g)$, k_2 s'écrit :

$$k_2 = \alpha_2 \cdot T_{ev} \cdot \bar{v}_e \left\{ (2 + X_g) e^{-X_g} - [(1 + X_F)(2 - X_g) + X_F^2] e^{-X_F} \right\} \quad (17)$$

Finalement, nous aurons :

$$\begin{aligned} k_{(5015)} = k_1 + k_2 = & \alpha_1 \cdot T_{(ev)} \cdot \bar{v}_e \left\{ (2 + X_s) e^{-X_s} - [(1 + X_F)(2 - X_s) + X_F^2] e^{-X_F} \right\} \\ & + \alpha_2 \cdot T_{(ev)} \cdot \bar{v}_e \left\{ (2 + X_g) e^{-X_g} - [(1 + X_F)(2 - X_g) + X_F^2] e^{-X_F} \right\} \end{aligned}$$

b - Calcul de k(5875)

En se reportant à la figure (A1-7b), nous écrirons :

$$k_{(5875)} = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$$

$$k_{(5875)} = \int_{X_S}^{X_F} \alpha_1 (X - X_S) \dots dX + \int_{X_g}^{X_F} \alpha_2 (X - X_H) \dots dX$$
$$+ \int_{X_i}^{X_g} \alpha_3 (X - X_i) \dots dX + \int_{X_e}^{X_i} \alpha_4 (X - X_e) \dots dX \quad (18)$$

On remarque que l'expression de k_1 et k_4 est semblable à celle de $k_1(5015)$ (relation 16) calculée précédemment. Nous remplacerons donc dans cette expression les bornes et les coefficients considérés :

$$k_1 = \alpha_1 \cdot T_{ev} \cdot \bar{n}_e \left\{ (2 + X_S) e^{-X_S} - [(1 + X_F)(2 - X_S) + X_F^2] \cdot e^{-X_F} \right\}$$

$$k_4 = \alpha_4 \cdot T_{ev} \cdot \bar{n}_e \left\{ (2 + X_e) e^{-X_e} - [(1 + X_i)(2 - X_e) + X_i^2] \cdot e^{-X_i} \right\}$$

. Dans le domaine (2) où $\sigma_2 = -\alpha_2(E-E_h)$, k_2 s'écrit :

$$k_2 = \int_{X_g}^{X_F} \alpha_2 (X - X_H) \cdot \frac{kT}{e} \cdot 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-X} \cdot \frac{2kT}{m} \cdot (X) \cdot \frac{kT}{m} \cdot dX$$

$$k_2 = \alpha_2 \cdot T_{ev} \cdot \sqrt{e} \int_{X_g}^{X_F} (X) (X - X_H) \cdot e^{-X} \cdot dX$$

Comme précédemment après intégration par parties, nous aurons :

$$k_2 = \alpha_2 \cdot T_{ev} \cdot \sqrt{e} \left\{ [(1+X_g)(2-X_H) + X_g^2] e^{-X_g} - [(1+X_F)(2-X_H) + X_F^2] e^{-X_F} \right\}$$

d'après l'équation (18) k_2 et k_3 ont des expressions semblables et nous aurons, en remplaçant α_2 par α_3 , X_f par X_g , X_g par X_i et X_h par X_j :

$$k_3 = \alpha_3 \cdot T_{ev} \cdot \sqrt{e} \left\{ [(1+X_i)(2-X_j) + X_i^2] e^{-X_i} - [(1+X_g)(2-X_j) + X_g^2] e^{-X_g} \right\}$$

finalement, $k(5875)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} k_{(5875)} = & \alpha_1 \cdot T_{ev} \cdot \sqrt{e} \left\{ (2+X_s) e^{-X_s} - [(1+X_F)(2-X_s) + X_F^2] e^{-X_F} \right\} \\ & + \alpha_2 \cdot T_{ev} \cdot \sqrt{e} \left\{ [(1+X_g)(2-X_H) + X_g^2] e^{-X_g} - [(1+X_F)(2-X_H) + X_F^2] e^{-X_F} \right\} \\ & + \alpha_3 \cdot T_{ev} \cdot \sqrt{e} \left\{ [(1+X_i)(2-X_j) + X_i^2] e^{-X_i} - [(1+X_g)(2-X_j) + X_g^2] e^{-X_g} \right\} \\ & + \alpha_4 \cdot T_{ev} \cdot \sqrt{e} \left\{ (2+X_e) e^{-X_e} - [(1+X_i)(2-X_e) + X_i^2] e^{-X_i} \right\} \end{aligned}$$

La variation de l'expression analytique du rapport k_{5015}/k_{5875} est donnée au paragraphe (III.4).

ANNEXE 2 : Mesure de la densité des atomes métastables

1 - Principe

La méthode de MITCHELL et ZEMANSKY (39) que nous utilisons, nous permet de déterminer la densité des atomes métastables en mesurant l'absorption optique par le plasma d'un faisceau lumineux non cohérent. L'énergie des photons incidents correspond à l'énergie d'une transition permise qui amène l'atome de l'état dont on veut connaître la population vers un état d'énergie supérieure.

Nous mesurerons par cette méthode la densité des atomes métastables $\text{Ar}(4^3\text{P}_2)$ dans le cas de la pulvérisation cathodique et celles des atomes $\text{He}(2^3\text{S}_1)$ en PECVD.

Le faisceau incident issu d'une lampe spectrale Philips (Ar ou He) est modulé, avant de traverser le plasma, par un diapason à 110 Hz. Une mesure synchrone de l'intensité de la raie transmise permet d'éliminer de la mesure toutes les autres sources rayonnant à cette longueur d'onde.

Un système périscopique (cf § II.2.2) permet d'explorer le plasma entre la cible et le substrat, la précision de la visée permet d'analyser une "tranche" de plasma de 1 à 2 mm d'épaisseur. En revanche, la diffusion du plasma ne permet pas de déterminer avec précision la profondeur d'absorption dans un plan parallèle à la cible, le plasma est beaucoup plus dense sous la cible que dans le reste du volume de l'enceinte. La figure (A2-1), ci-dessous, schématise ces 2 zones de plasma dont les dimensions sont d'environ 12 cm pour la zone 1 située sous la cible et de 38 cm pour la zone 2. Un compromis est réalisé en adoptant une longueur d'absorption de 16 cm pour les calculs.

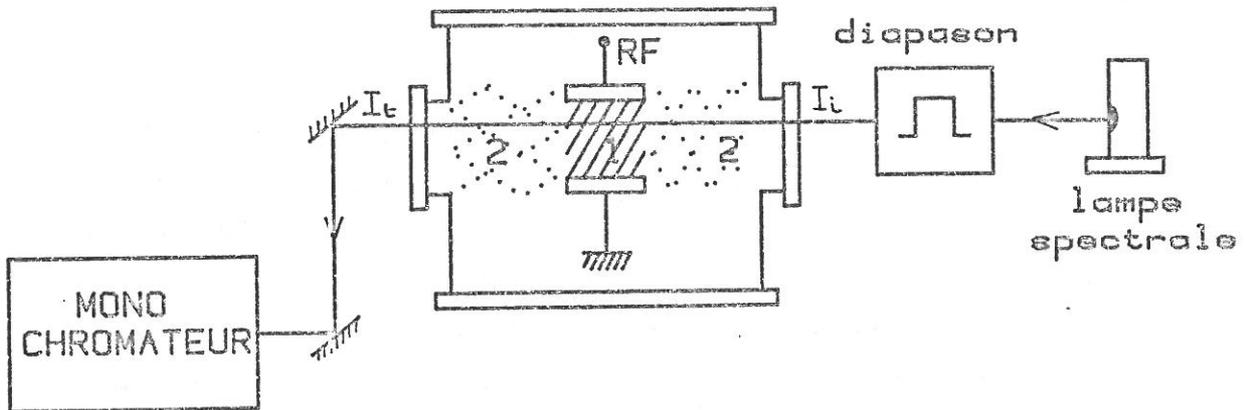


FIGURE A2.1. - Montage expérimental

L'absorption subie par le faisceau incident est fonction du nombre d'atomes absorbants et est définie par la relation :

$$A_L = 1 - \frac{I_t}{I_i}$$

avec I_i : intensité du faisceau incident de référence autour d'une longueur d'onde .

I_t : intensité de la raie transmise (la résolution du monochromateur doit être telle que la raie soit prise sur toute sa largeur pour en mesurer l'intensité intégrée).

La forme et la largeur des raies d'émission et d'absorption influencent la mesure d'absorption. Dans les plasmas étudiés, l'élargissement provoqué par les collisions et par effet Stark est négligeable ($P < 0,1 \text{ Torr}$ et $n_e < 10^{12} \text{ cm}^{-3}$), seul l'élargissement Doppler créé par le mouvement thermique des atomes est important. Dans ce cas, le profil des raies est Gaussien et caractérisé par sa largeur à mi-hauteur .

Nous avons :

$$\Delta \sigma_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot \sigma_0 \cdot (T/M)^{1/2} \quad (1)$$

où σ_0 est le nombre d'onde au centre de la raie (cm^{-1})
 T la température du gaz en degrés Kelvin
 M la masse moléculaire relative à celle de l'hydrogène.

Le profil des raies incidentes a été mesuré par A. RICARD à l'aide d'un spectromètre Fabry-Perot à balayage piezo-électrique (TROPEL 350). L'élargissement des raies d'absorption est calculé à partir de la mesure de la température des neutres. Cette température est déterminée à partir de la structure rotationnelle des raies ioniques de l'azote introduit en impureté. La méthode de mesure est décrite dans le paragraphe (2) de l'annexe.

L'intensité transmise pour un nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ de coefficient de prélèvement associé K_σ et une longueur d'absorption L , s'écrit :

$$I_t(\sigma) = I_i(\sigma) \exp(-K_\sigma L) \quad (2)$$

avec
$$K_\sigma = K_{\sigma_0} \exp \left[- \left(\frac{2(\sigma - \sigma_0) \sqrt{L_m 2}}{\Delta \sigma_0} \right)^2 \right] \quad (3)$$

Le coefficient de prélèvement au centre de la raie est donné par :

$$K_{\sigma_0} = \frac{2}{\Delta \sigma_D} \cdot \left(\frac{L_m 2}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \frac{\pi e^2}{m c^2} \cdot [M] \cdot \frac{\rho}{T} \quad (\text{C.G.S}) \quad (4)$$

où $[M]$ représente la densité des métastables et f la force d'oscillateur de la transition considérée (f est une grandeur sans dimension, liée à la probabilité de transition du niveau), soit en unités pratiques :

$$K_{\sigma_0} L = 8,4 \cdot 10^{-13} \cdot f \cdot L_{(cm)} \cdot \frac{[M (cm^{-3})]}{\Delta \sigma_D (cm^{-1})} \quad (5)$$

L'intensité incidente pour un profil Gaussien s'écrit :

$$I_{i(\sigma)} = I_{i(\sigma_0)} \exp \left\{ - \left[2(\sigma - \sigma_0) \cdot \frac{\sqrt{Lm2}}{\Delta \sigma_i} \right]^2 \right\} \quad (6)$$

la sommation étant effectuée sur le profil de la raie, l'expression de A_L peut alors s'écrire :

$$A_L = 1 - \frac{\int I_e(\sigma) d\sigma}{\int I_i(\sigma) d\sigma} \quad (7)$$

Dans ces conditions, Mitchell et Zémansky (39) ont montré que l'expression de A_L pouvait s'exprimer par la série suivante :

$$A_L = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1} (K_{\sigma_0} L)^m}{m! \sqrt{1 + m \alpha^2}} \quad (8)$$

Cette somme se réduit à son premier terme lorsque l'absorption est inférieure à 0,1 et si $\alpha < 3$:

$$A_L = \frac{K_{\sigma_0} L}{\sqrt{1 + \alpha^2}} \quad (9)$$

Le coefficient α est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{\Delta \sigma_i}{\Delta \sigma_e} = \frac{1/2 \text{ largeur raie incidente}}{1/2 \text{ largeur raie transmise}}$$

Pour les 2 plasmas considérés (pulvérisation cathodique et PECVD), nous avons déterminé $\alpha_1 = 1,67$ (Argon) et $\alpha_2 = 2,8$ (hélium). La figure (A2-2) représente pour les 2 valeurs de α la variation de $K_{\sigma_0} L$ en fonction de A_L , d'après la relation (8).

La mesure de α et de A_L permet donc de calculer la valeur de $K_{\sigma_0} L$. Cette dernière valeur reportée dans la relation (5) permet de calculer la densité des atomes métastables [$M(\text{cm}^{-3})$].

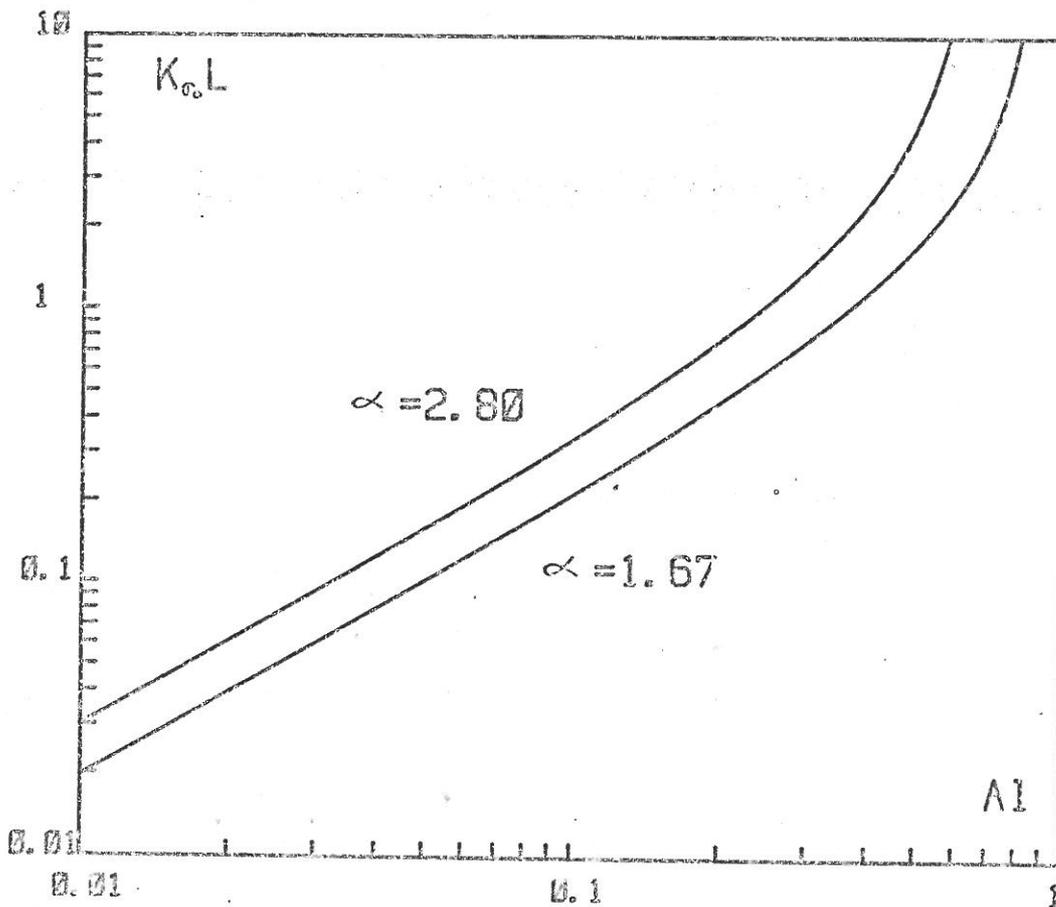


FIGURE A2.2. - Variation de $K_{\sigma_0} L$ en fonction de l'absorption optique suivant la relation (8)

2 - Mesure de la température de rotation de N_2^+

Afin de déterminer la température des atomes neutres, nous ferons l'étude de la structure rotationnelle des bandes moléculaires de l'azote introduit en impureté dans le plasma d'argon.

Deux systèmes positif et négatif caractérisent l'émission spectrale de l'azote, nous avons résumé dans le tableau (A2-1) quelques-unes de leurs caractéristiques utiles pour la mesure de la température de rotation. Les bandes de la molécule neutre sont à rejeter car elles caractérisent un transfert d'excitation à partir des atomes métastables d'argon suivant la réaction :



Nous avons choisi d'étudier la structure rotationnelle de l'ion N_2^+ ($B^3\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$) à l'abri de tout transfert. La bande $v' = 0 - v = 0$. ($\lambda = 3914,4\text{\AA}$) est la plus intense.

Chaque système est constitué de bandes de vibrations présentant chacune une structure de raies rotationnelles. La mesure des intensités relatives de ces différentes raies émises permet de déterminer la température rotationnelle T_R .

La résolution du monochromateur étant fixée à $0,4\text{\AA}$, la structure fine due au couplage du moment angulaire de rotation avec le spin du nuage électronique de la molécule N_2^+ , n'est pas résolue. On désigne alors par convention les raies rotationnelles par le nombre quantique K du niveau inférieur de la transition.

	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ 1er negatif	$C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ 2e negatif	$B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ 1er positif	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ 2e positif
lambda (Å)	3914.4 $v'=0 \quad v''=0$	U.V.	visible	3371 $v'=0 \quad v''=0$
N_2^+ (ion)	×	×	—	—
N_2 (neutre)	—	—	×	×
lueur negative	intense dans le visible → bleu	×	—	—
colonne positive	—	—	intense dans le visible → jaune	×
structure rotationnelle bien separee	×	—	—	×
mesure Ir possible	×	—	—	×
resolution monochromateur	0.1 à 0.4 Å		0.01Å	0.1 à 0.2 Å

TABLEAU : A2.1.

Dans le cas d'une distribution de Boltzmann des niveaux rotationnels, on peut montrer que les intensités I_k des différentes raies s'écrivent :

$$I_k = (k+1) \exp - \frac{B (k+1) (k+2) h c}{k T} \quad (1)$$

où B est une constante rotationnelle tabulée.

Le graphique de Boltzmann s'exprime sous la forme :

$$\text{Log} \frac{I_k}{(k+1)} = - \frac{B \cdot h \cdot c}{k T_R} \cdot (k+1) (k+2) \quad (2)$$

La variation linéaire obtenue pour les 2 groupes de raies K pair et K impair, permet en mesurant la pente négative $a = \frac{B \cdot h \cdot c}{k T_R} = \frac{3}{T_R(K)}$ de déterminer la température de rotation de N_2^+ .

Les mesures ont été effectuées dans 2 mélanges Ar (10^{-2} Torr) + N_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ Torr) et Ar (10^{-2} Torr) + N_2 ($1,2 \cdot 10^{-3}$ Torr) suivant les 2 plans de visée correspondant aux positions A et B.

La figure (A2-3) représente la variation d'intensité de la raie ArI(5496Å) en fonction du pourcentage d'azote. Le plasma n'est pas perturbé jusqu'à $N_2 = 1,5 \%$; en revanche pour $N_2 = 12 \%$, l'intensité de la raie ArI(5496Å) a chuté d'environ 25 %.

La figure (A2-4) représente le spectre de rotation de $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+)$ dans la position B pour un mélange Ar - N_2 (1,5 %), à une puissance de 800 w. On y observe une alternance des intensités des raies rotationnelles, cet effet est dû au spin nucléaire qui double la population des niveaux symétriques par rapport à celle des niveaux

antisymétriques. Les composantes $K = 5$ et $K = 6$ sont perturbées par la raie SiI(3905Å) tandis que pour $K \geq 15$ c'est la raie $N_2(3894\text{Å})$ du 2^e positif qui perturbe. La figure (A2-5) représente le graphique de Boltzmann issu de ce spectre, la mesure de la pente permet de déterminer $T_r = 580^\circ\text{K}$.

Le tableau A2-2 ci-dessous résume les différentes mesures effectuées et indique pour chacune d'elles les valeurs de T_r .

$T_r(K)$	Ar + (1,5%) N_2		Ar + (12%) N_2	
	A	B	A	B
200	320	340	375	390
400	345	370	390	405
800	450	580	435	470

Tableau A2.2. - Température de rotation de N_2^+ pour différentes puissances et concentrations.

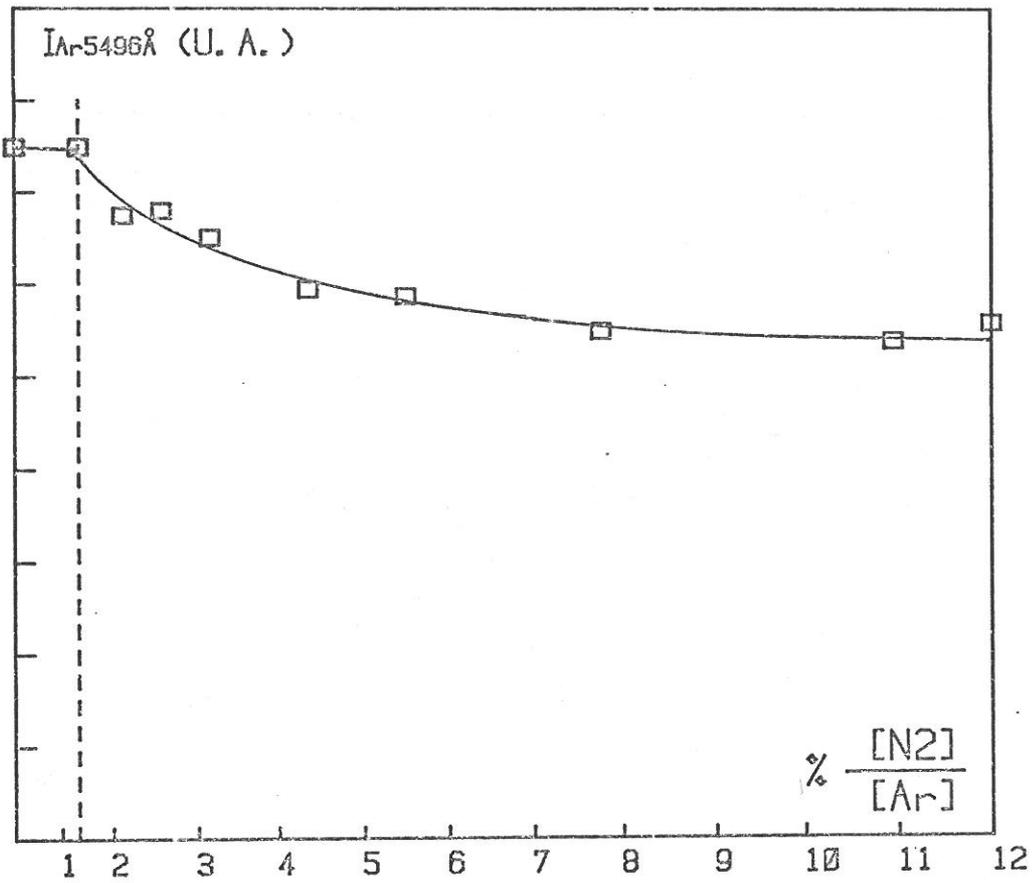


FIGURE A2.3. - Variation de l'intensité de la raie ArI(5496Å) en fonction du rapport $[\text{N}_2] / [\text{Ar}]$.

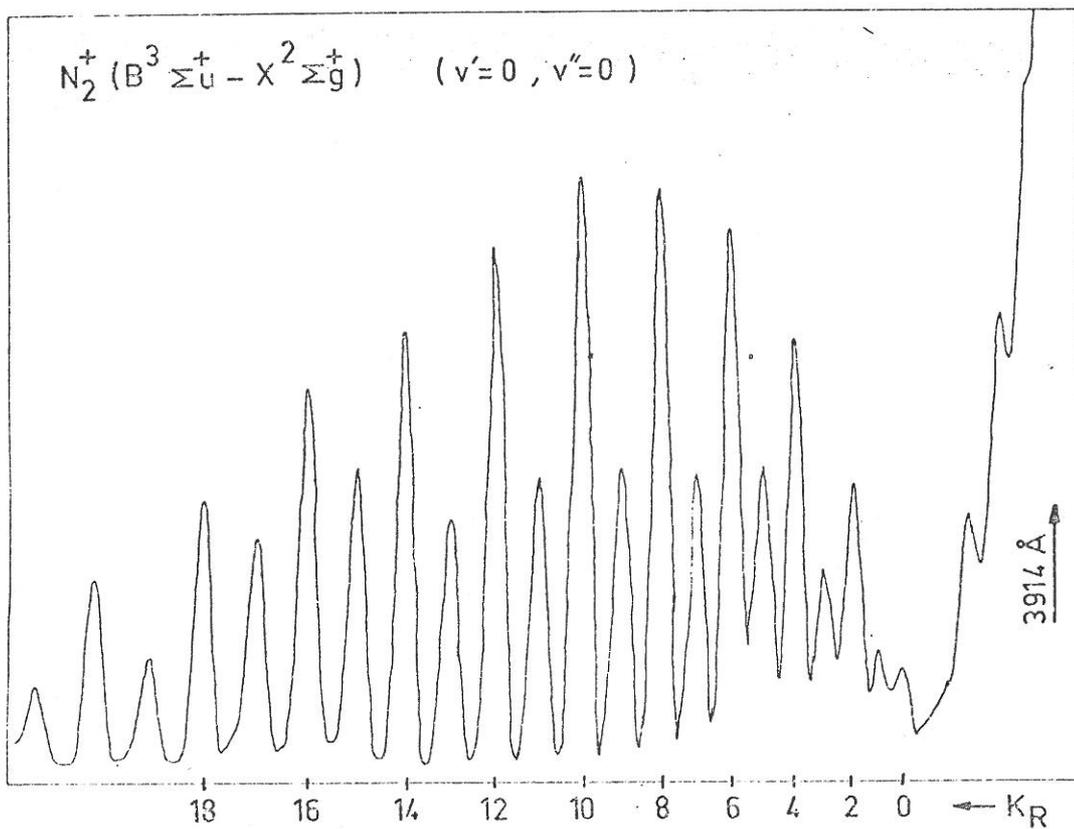


FIGURE A2.4. - Spectre de rotation de l'ion N_2^+ - $[\text{N}_2] / [\text{Ar}] = 1,5\%$ -
Position B -

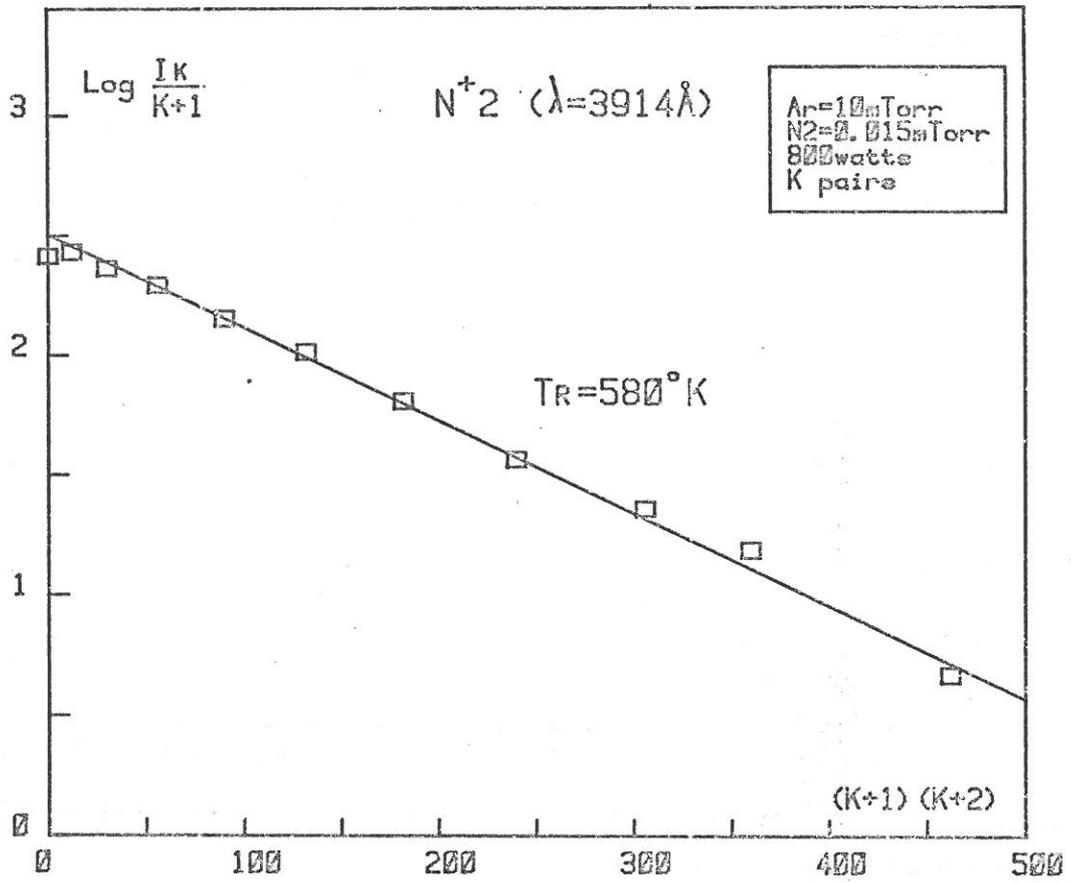


FIGURE A2.5. - Détermination de la température de rotation de N_2^+ .

REFERENCES.

- (1) R.C. CHITTICK - J.H. ALEXANDER - H.F. STERLING
The preparation and properties of amorphous silicon.
J. ELECTROCHEM. Soc. 116, (1), p.77 , (1969)

- (2) W.E. SPEAR - P.G. LE COMBER
Substitutional doping of amorphous silicon.
Solid state communications 17, p, 1193, (1975)

- (3) W. PAUL . A.J. LEWIS - G.A.N. CONNELL - T.D. MOUTAKAS
Doping, Schottky Barrier and p-n Junction Formation in Amorphous Germanium and Silicon by RF.Sputtering.
Solid state communication 20 , p 969 , (1976)

- (4) D. KAPLAN - N. SOL - G. VELASCO - P.A. THOMAS
Hydrogenation of evaporated amorphous silicon films by plasma treatment.
Appl . Phys . Lett. 33, (5), p. 440 , (1978)

- (5) A. CATALANO et al.
16th IEEE Photovoltaic specialists conference.
SAN DIEGO (1982) , p. 1421.1422

- (6) J. RICHARD - M. BONNEL - J.L. FAVENNEC - F. MORIN - B. VINOUBE
Réalisation d'un écran plat à cristaux liquides sur matrice active de transistors couches minces.
Journées nationales d'études sur les technologies d'affichage et les besoins en visualisation.
NANTES - (1983) -

- (7) H.S. BUTLER - G.S. KINO
Plasma Sheath Formation by - Radio Frequency Fields.
The physics of fluids . 6, (9), p. 1346 , (1963)
- (8) D. COLLOBERT - H. PRIGENT - J.P. TREGUIER
Note interne
C.P.M. /P.M.T. / 37 - CNET
- (9) D. COLLOBERT - Y. CHOUAN
A new hypothesis about sputtered tantalum.
Thin solid films . 55 , L 15 - L 17 , (1978)
- (10) D. COLLOBERT
Influence du plasma sur la structure des couches minces de tantale obtenues par pulvérisation cathodique.
Thèse n° 2596 - ORSAY - (1975)
- (11) Y. CHOUAN - D. COLLOBERT
Plasma influence in tantalum sputtering
Journal of Appl. Phys . 48 , (6) , p. 2274 , (1977)
- (12) M. MOISAN - R. PLANTEL - A. RICARD - V.M.M. GLAUDE
P. LEPRINCE - W.P. ALLIS
Distribution radiale de la densité électronique et de la densité des atomes excités dans une colonne de plasma produite par une onde de surface.
Revue . Phys . Appl. 15, p. 1383 , (1980)
- (13) A. RICARD
Etude des plasmas réactifs Ar - CH₄ - H₂ utilisés dans les dépôts de silicium carburés et/ou hydrogénés.
Convention 82 - 35 - 067

(14) R. S. FREUND - J. A. SCHIAVONE - D. F. BRADER

Dissociative excitation of H_2 : Spectral line shapes and electron impact cross sections of the Balmer lines.

The journal of chem. phys . 64, (3), p. 1122 , (1976)

(15) K. ITO - N. ODA - Y. HATANO - T. TSUBOI

The electron energie dependance of the doppler profiles of the balmer α emission from H_2 , D_2 , CH_4 and other simple hydrocarbons by electron impact.

Chemical Physics 21 , p. 203 , (1977)

(16) J. PERRIN

Physico-chimie d'un plasma multipolaire de silane et processus de déposition du silicium amorphe hydrogéné.

Thèse - LPNHE / X 11 / 83 - Université PARIS VII - (1983)

(17) E. ELLIS - N. D. TWIDDY

Time - resolved optical absorption measurements of excited atom concentrations in the argon afterglow.

J. Phys - B - série 2 , vol. 2 , p. 1366 , (1969)

(18) J. E. VELAZCO - J. H. KOLTS - D. W. SETSER

Rate constants and quenching mechanisms for the metastable states of argon, krypton, and xenon.

J. CHEM . Phys . 69, (10), p. 4357 , (1978)

(19) B. N. CHAPMAN - D. DOWNER - L. J. M. GUIMARAES

Electron effects in sputtering and cosputtering

J. Appl. Phys - 45, (5), p. 2115 , (1974)

(20) J. W. COBURN

A system for determining the mass and energy of particles incident on a substrate in a planar diode sputtering system.

The review of scientific instruments , 41 , (8) , p. 1219 , (1970)

- (21) J.W. COBURN - E. KAY
Plasma diagnostic of an RF. - sputtering glow discharge
Appl. Phys Lett. - 18, (10) , p. 435 , (1971)
- (22) D.J. BALL
*Plasma diagnostics and energy transport of a DC. discharge
Used for sputtering.*
J. Appl. Phys . 43, (7) , p. 3047 , (1972)
- (23) J.C. KNIGHTS - R.A. LUJAN - M.P. ROSENBLUM - R.A. STREET
D.K. BIEGLESEN - J.A. REIMER
*Effects of inert gas dilution of silane on plasma -
deposited a - Si : H films*
Appl. Phys . Lett. , 38, (5) , p. 331 , (1981)
- (24) G. LUCOVSKY - R.J. NEMANICH - J.C. KNIGHTS
*Structural interpretation of the vibrational spectra of
a - Si : H alloys*
Phys. Rev. B - 19 , (4) , p; 2064 , (1979)
- (25) G. HERZBERG
Molecular spectra. and molecular structure
VAN NOSTRAND REINHOLD COMPANY . NEW YORK
- (26) D. COLLOBERT
*Contribution à l'étude des processus atomiques et moléculaires
dans des plasmas de pulvérisation réactive.*
Thèse n° 2596 - Université de PARIS Sud - (1982)
- (27) A. RICARD - Y. CHOUAN - D. COLLOBERT
*Correlation between plasma excited states and thin film
characteristics.*
Congrès MRS. BOSTON 26.30 Nov. 1984

- (28) M. CARDONA
Vibrational spectra of hydrogen in silicon and germanium
Phys. Stat. Sol. (b) , 118 , p. (483) , (1983)
- (29) E.C. FREEMAN - W. PAUL
Infrared vibrational spectra of rf - sputtered hydrogenated amorphous silicon.
Phys. Rev. B - 18 , (8), p. 4288 , (1978)
- (30) J. PERRIN
Caractérisation optique du silicium amorphe hydrogéné semi-conducteur
LPNHE / X / T 78 . Université de PARIS VII - (1978)
- (31) D.L. STAEBLER - C.R. WRONSKI
Reversible conductivity changes in discharge - produced amorphous Si.
Appl. Phys. Lett. - 31 , (4) , p. 292 , (1977)
- (32) M. AKHTAR - V.L. DALAL - K.R. RAMAPRASAD - S. GAU
J.A. CAMERIDGE
Electronic and optical properties of amorphous Si : H films deposited by chemical vapor deposition.
Appl. Phys. Lett. - 41 , (12) , p. 1146 , (1982)
- (33) H. OKUSHI - M. MIYAGAWA - Y. TOKUMARU - S. YAMASAKI
H. OHEDA - K. TANAKA
Reversible photoinduced modification of electron - capture cross section at localized states in a - Si : H
Appl. Phys. Lett. - 42 , (10) , p. 895 , (1983)
- (34) D. CAFFIER
Etude des états localisés dans la bande "interdite" et modèle de structure du a - Si : H et a - Si_x C_{1-x} : H
Thèse 703 / B / 331 . Université de RENNES I - 1981

(35) M.J. POWELL and all

Stability of amorphous - silicon thin - films transistors

IEE. PROC , vol. 130 , Pt I , N° 1 (feb. 1983)

(36) B. DREVILLON - J. PERRIN

Croissance de couches de silicium amorphe produites à partir d'un bombardement ionique contrôlé provenant d'un plasma de silane.

ANN. CHIM . Fr , 8 , p. 335 , (1983)

(37) P. LABORIE - J.M. ROCARD - J.A. REES

Tables de sections efficaces électroniques et coefficients macroscopiques.

Edition DUNOD - PARIS (1968)

(38) A. RICARD

Evolution de la densité des atomes métastables du néon formés dans une décharge à courant continu de faible intensité.

Le Journal de Physique , 30 , p. 556 , (1969)

(39) A.L.G. MITCHELL - M.W. ZEMANSKY

Résonance radiation and excited atoms.

CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS . (NEW YORK) - 1961